İYONİK SIVI - CO₂ TUTAN ORGANİK SIVI HİBRİT ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN KARBON DİOKSİT ABSORPLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

THE INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION PERFORMANCE OF IONIC LIQUID - CO₂ BINDING ORGANIC LIQUID HYBRID SOLVENT SYSTEMS

BARAN ARSLAN

Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Taner TOĞRUL
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Erdoğan ALPER
Üye	Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
Üye	Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Üye	Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Biricik Ayça'ma

İYONİK SIVI - CO₂ TUTAN ORGANİK SIVI HİBRİT ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN KARBON DİOKSİT ABSORPLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Baran ARSLAN

ÖΖ

Karbon dioksit yakalanması için geleneksel olarak kullanılan sulu amin çözeltilerinin yüksek enerji gereksinimleri, çözücü kayıpları ve düşük CO₂ yükleme kapasiteleri gibi önemli dezavantajları vardır. Son yıllarda geliştirilen iyonik sıvılar ve karbon dioksit tutan organik sıvılar 'CO₂-TOS' amin sistemlerine bir alternatif teşkil etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, iyonik sıvı ve CO₂-TOS'lardan oluşan hibrit sistemlerin CO₂ absorpsiyon performansları ve absorpsiyon hızları incelenmiştir.

Daha önce literatürde hiçbir çalışma yapılmamış bu hibrit sistemlerin endüstriye uygulanması absorpsiyon performanslarının durumunda, ve başlangıç absorpsiyon hızlarının incelenmesi önemli bilgiler sağlamış olacaktır. Bu kapsamda, iyonik SIVI olarak 1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid $([emim][Tf_2N])$ ile organik baz olarak 1.8diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG) içeren çözeltiler 1-hekzanol ortamında hazırlanmıştır. Farklı kütlece yüzdelere sahip iyonik sıvı, TMG ve DBU içeren hibrit sistemlerin CO₂ yakalama kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmış, kütlece yüzde değişiminin bu hesaplamalara etkisi tartışılmıştır.

Çalışmanın bir diğer kapsamında bu hibrit sistemlerin tekrarlanabilir kullanımları için döngüsel absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve olası performans kayıpları tartışılmıştır. İyonik sıvılar, döngüsel performans kayıplarını azaltmış ve çözeltilerin tekrar tekrar kullanılabilirliğini sağlamıştır. Bu analizin yanında, başlangıç absorpsiyon hızlarının birinci derecemsi kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon eşitliğine uygunluğu tartışılmıştır. Artan DBU ve TMG yüzdesinin absorpsiyon hızını arttırdığı tespit edilmiştir.

Bu çalışma sonunda iyonik sıvıların termal kararlıkları sayesinde bu sistemdeki çözelti kayıplarına azaltmaya yönelik katkıda bulunduğu tespit edilmiş, TMG ve DBU'nun ise absorpsiyon kapasitesini ve hızını arttırdığı bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Karbon dioksit tutma, DBU, TMG, CO₂-TOS, İyonik sıvılar, Absorpsiyon başlangıç hızı, CO₂ kapasitesi, Hibrit çözeltiler

Danışman: Prof.Dr. Erdoğan ALPER, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

THE INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION PERFORMANCE OF IONIC LIQUID - CO₂ BINDING ORGANIC LIQUID HYBRID SOLVENT SYSTEMS

Baran ARSLAN

ABSTRACT

Traditional sour gas absorber agents like aqueous amine solutions for carbon capture have many inherent drawbacks such as high energy demand, solvent losses, low CO_2 loading capacity and corrosion. In recent years, development of novel solutions such as ionic liquids and carbon dioxide binding organic liquids ' CO_2 -BOLs' provided alternatives to amine based scrubbing. In this work, carbon dioxide absorption performance and absorption rate of hybrid solutions consisting of ionic liquids and CO_2 -BOLs have been investigated.

Those findings will provide supportive information for potential implementation of this novel solvent technology to current carbon capture industry. In this scope, as an ionic liquid, 1-ethly-3-methlyimidazolium bis(trifluorosulfonly)imide and as an organic base 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) and 1,1,3,3-tetramethlyguanidine (TMG) have been blended in 1-hexanol medium. In order to evaluate the effect of DBU, TMG and the ionic liquid, the hybrid solutions containing 4 different concentrations of organic base and ionic liquid mixtures were prepared and the absorption capacities and initial absorption rates have been calculated.

Also, reusability and performance loss of hybrid solutions were investigated under sequential absorption-desorption cycles. Ionic liquids have reduced performance losses during these cycles and increased the reusability of hybrid solutions. Beyond these analyses, the coherence of the initial absorption rates and pseudo first order chemical absorption equation has been assessed and it was reported that the hybrid solutions agreed with this equation.

Finally, thanks to high thermal stabilities of ionic liquids, that reduced the solvent losses greatly. On the other hand, TMG and DBU increased the absorption capacity and initial absorption rate.

Keywords: Carbon dioxide capture, DBU, TMG, CO₂BOLs, Ionic liquids, Initial absorption rate, CO₂ capacity, Hybrid solutions

Advisor: Prof. Dr. Erdoğan ALPER, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Ankara, Turkey.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde doğrudan ya da dolaylı katkıları olan,

Mühendislik vizyonumun gelişmesine Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince yardımcı olan değerli tez danışmanım Prof.Dr. Erdoğan Alper'e;

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

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen araştırma grubu ve laboratuvar arkadaşlarım Cyril, Özge, Gamze, Banu'ya ve her an yardımıma koşan Çağdaş'a;

Meslektaşım, hayat arkadaşım, en büyük destekçim ve dayanağım 4 yıldır bir saniyemizin bile ayrı geçmediği biriciğim Ayça'ya;

Hacettepe'deki eğitim hayatım boyunca her türlü çalışmada beraber olduğumuz Serkan ve Gizem'e;

Yüksek lisans çalışmalarıma neşesiyle renk katan Gözde'ye, sundukları destek ve fikirleriyle yardımcı olan tüm bölüm arkadaşlarıma,

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

Deneyimi ve tecrübesiyle beni bu noktalara getiren minnettar olduğum sevgili babam Reşat Arslan'a;

Benim için her zaman en iyisini isteyen, beni büyüten, çalışmalarıma destek olan hakkını asla ödeyemeyeceğim canım annem Neziha Arslan'a;

Her zor anımda yanımda olan, hiçbir zaman beni ihmal etmeyen, hayatta hem en güzel hem de en zor zamanları paylaştığım çok değerli abim Rojhat Arslan'a ve eşi sevgili yengem Gönül Arslan'a.

Doğduğu ilk andan itibaren hayatımı şenlendiren minik Havin'e;

Bu tez çalışması için geçen iki yıllık süreçte destekçim olup beni yalnız bırakmayarak bu tez çalışmasının başarıyla tamamlanmasına katkıda bulundukları için teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ		i
ABSTRACT		ii
TEŞEKKÜR		iii
İÇİNDEKİLER	R DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER	Dizini	.vii
SIMGELER ve	e KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER Dİ	zini	х
1. GİRİŞ		1
2. GENEL BİL 2.1. Karbon	- GİLER Dioksit Kaynakları	5
2.2. Karbon	Dioksit Depolama	6
2.3. Karbon	Dioksit Yakalanması	6
2.3.1. Kriy	yojenik İşlemler	7
2.3.2. Me	mbranlarla Ayırma	7
2.3.3. Fizi	iksel Adsorpsiyon	8
2.3.4. Fizi	iksel Absorpsiyon	9
2.3.5. Kim	nyasal Absorpsiyon	9
2.4. İyonik S	Sıvılar	.10
2.4.1.	Yapısal Özellikler	.11
2.4.2. k	Kaynama Noktası ve Termal Kararlılık	.12
2.4.3.	Viskozite	.12
2.4.4. H	Karbon Dioksit Çözünürlüğü	.13
2.5. Özellikl	i İyonik Sıvılar (Task specific lonic Liqudis(TSILs))	.14
2.6. Karbon	Dioksit Tutan Organik Sıvılar (CO ₂ -TOS)	.16
2.7. Karbon	Dioksit Yakalamada Hibrit Çözücüler	.18
2.7.1. İyoı	nik Sıvı - Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemleri	.19

2.8. İyonik Sıvı - Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemler Absorpsiyon Performansının İncelenmesi	nin .19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	.21
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	.22
3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar	.22
3.2.1. Gaz-Sıvı temas sistemi ve bileşenleri	.22
3.2.2. Karbon Dioksit Tutma Kapasitesin ve Başlangıç Absorpsiyon Hızları Hesaplanması	nın .31
3.2.3. Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Birinci Derecemsi Reaksiy Eşitliğine Uygunluğunun Tartışılması	/on .34
3.3. Diğer Analizler	.35
3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizleri	.35
3.3.2. Termal Gravimetrik Analizler	.36
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	.37
4.1. Gaz-Sıvı Temas Sistemi Deney Sonuçları	.37
4.1.1. İyonik Sıvı - DBU - Hekzanol Hibrit Sistemlerinin Performans Analizi .	.37
4.1.1.1. Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemi Absorpsiyon Performansı	nin .38
4.1.1.2. Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .44
4.1.1.3. Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .48
4.1.1.4. Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .52
4.1.1.5. Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .57
4.1.1.6. Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .61
4.1.1.7. Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .66
4.1.2. İyonik Sıvı - TMG - Hekzanol Hibrit Sistemlerinin Performans Analizi.	.70
4.1.2.1. Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .70
4.1.2.2. Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistem Absorpsiyon Performansı	nin .74

4.1.2.3. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı
4.1.2.4. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı
4.1.2.5. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı
4.1.2.6. Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı91
4.1.2.7. Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı95
4.1.3. Farklı Organik Baz ve İyonik Sıvı Yüzdelerinin CO ₂ Yükleme Davranışına Etkisinin Tartışılması99
4.1.3.1. Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan Organik Baz Yüzdesinin CO ₂ Yükleme Davranışına Etkisi100
4.1.3.2. Sabit Organik Baz Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı Yüzdesinin CO ₂ Yükleme Davranışına Etkisi103
4.1.4. Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Birinci Derecemsi Reaksiyon Eşitliğine Uygunluğunun Tartışılması105
4.1.5. Organik Baz İçeren Hibrit Sistemlerin Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Sulu MDEA ve İyonik Sıvı'dan Oluşan Hibrit Sistemlerle Karşılaştırılması107
5. SONUÇLAR
KAYNAKLAR DİZİNİ112
EK AÇIKLAMALAR118
EKLER123
ÖZGEÇMİŞ157

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.15 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.16 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları
Çizelge 4.17 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.18 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları
Çizelge 4.19 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.20 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları 82
Çizelge 4.21 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.22 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları
Çizelge 4.23. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.24 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları 91
Çizelge 4.25 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.26 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları
Çizelge 4.27 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri
Çizelge 4.28 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları
Çizelge 4.29 MDEA İçeren Hibrit Sistemler İle Organik Baz İçeren Hibrit Sistemlerin Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Karşılaştırılması

SIMGELER ve KISALTMALAR DIZINI

В	Ortamda bulunan bir baz: amin, su, hidroksil iyonu, hekzanol veya propanol gibi bir çözücü	
[emim][Tf ₂ N]	1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid	
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en	
k (m³/kmol.s)	İleri Yöndeki Tepkime Hız Sabiti	
Da	CO ₂ Yayınırlık Hız Sabiti (m ² /s)	
A [*]	CO ₂ Arayüzey Derişimi (kmol/m ³)	
IPCC	Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli	
MEA	Monoetanolamin	
KAD	Kütlesel Akış Denetleyici (Mass Flow Controller)	
KAÖ	Kütlesel Akış Ölçer (Mass Flow Meter)	
TMG	1,1,3,3-tetrametilguanidin	
Barg	Bar Gauge	
is	İyonik Sıvı	
PSA	Pressure Swing Adsorption (Basınç Salınımlı Adsorpsiyon)	
TSIL	Task Specific Ionic Liquid (Özellikli İyonik Sıvı)	
MDEA	Metildietanolamin	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Birincil ve ikincil aminlerin CO ₂ ile reaksiyon mekanizması 10
Şekil 2.2 Çeşitli İyonik sıvı Katyon Grupları 11
Şekil 2.3 CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₄ , Ar ve O ₂ 'nin [bmim][PF ₆] daki çözünürlüğü 13
Şekil 2.4 CO ₂ 'nin [emim][Tf ₂ N] ve [emim][PF ₆] daki çözünürlüğü 13
Şekil 2.5 [EMIM][TFSI] ve EM(Zn)TFSI 1-1' in sıcaklığa karşı viskozite değişimi. 15
Şekil 2.6 Karbon dioksitin, DBU ve birincil alkol ile olası tersinir tepkimesi 16
Şekil 2.7 . I) 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en, II) 1,1,3,3-Tetrametilguanidin 17
Şekil 3.1 Gaz-Sıvı temas sisteminin toplu görünümü 23
Şekil 3.2 I) Kütlesel Akış Ölçer (KAÖ) II) Kütlesel akış denetleyici (KAD) 25
Şekil 3.3 Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin absorpsiyonu için tasarlanan ekipman dizilimi
Şekil 4.1 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.2 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^\circ$ C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi
Şekil 4.3 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.4 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.5 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.6 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^\circ$ C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.7 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.8 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.9 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.10 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.11 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.12 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)51
Şekil 4.13 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO_2 absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.14 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.15 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.16 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)55
Şekil 4.17 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO_2 Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.18 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.19 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.20 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 ^o C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.21 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.22 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.23 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.24 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 ^o C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)64
Şekil 4.25 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.26 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.27 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.28 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 ^o C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)68
Şekil 4.29 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Şekil 4.30 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.31 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.32 Kütlece %5 TMG - %10İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.33 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.34 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.35 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.36 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.37 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.38 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.39 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.40 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.41 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 $^{\circ}$ C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.42 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.43 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.44 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.45 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.46 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.47 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.48 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.49 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.50 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.51 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.52 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.53 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)
Şekil 4.54 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO ₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)
Şekil 4.55 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
Şekil 4.56 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 ^o C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)
Şekil 4.57 Kütlece % 10 İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan DBU yüzdesinin CO ₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi
Şekil 4.58 Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde 1. absorpsiyon İçin DBU molünün CO ₂ Kapasitesine etkisi 101
Şekil 4.59 Kütlece % 10 İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan TMG yüzdesinin CO ₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi
Şekil 4.60 Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde 1. absorpsiyon İçin TMG molünün CO ₂ Kapasitesine etkisi 103
Şekil 4.61 Kütlece % 10 DBU Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı yüzdesinin CO ₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi
Şekil 4.62 Kütlece % 10 TMG Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı yüzdesinin CO ₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi
Şekil 4.63 1. Başlangıç absorpsiyon hızının DBU derişiminin kareköküne göre değişimi
Şekil 4.64 1.Başlangıç absorpsiyon hızının TMG derişiminin kareköküne göre değişimi

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun gelişimi ve ilerlemesi zamanla çevresel koşullarda değişime sebep olmaya başlamıştır. İnsanların kültürel ve yaşamsal koşullarını belirli bir düzende devam ettirebilmesi için doğal kaynakların sürekli kullanımı bir gerekliliktir. Endüstriyelleşme beraberinde yükselen enerji ihtiyacını da getirmiştir [1]. Bu planlanamayan ilerleme, yenilenemeyen kaynakların kullanımı veya verimsiz kullanılması sonucu insanoğlunun toprağı, suyu ve havayı kirletmesine sebep olmuştur. Karbon dioksit, metan, azot oksitler, florokarbonlar, sülfür oksitler, karbon monoksit gibi ciddi miktarda kirlenmeye sebep olan gazlar ve tüm uçucu organik hidrokarbonlar endüstriyelleşmenin başlangıcından beri doğaya salınmıştır [1;2].

Ulaşım ve enerji üretim sektörleri bu kirliliğe sebep olan en büyük endüstriyel sektörlerdir. Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) küresel iklim değişikliğinin önüne geçebilmek için sera gazı emisyonlarının % 60'dan fazlasının azaltılmasına ihtiyaç olduğunu tahmin etmektedir [3;4]. Yenilenebilir ve temiz enerji mühendisliği temellerini uygulayarak, endüstriyel sektörler uygun ve ekonomik emisyon azaltma yoluna gidebilirler. Ekonomik ve çevresel performanslar, prosesten çıkan atıkları azaltarak, ayrıca ayırma ve saflaştırma operasyonlarını enerji ve malzeme kullanımını azaltacak yönde tasarlayarak da geliştirilebilir [5;6].

Endüstrideki enerji verimliliğini geliştirmek ve sera gazı etkisini azaltmak için en kritik operasyon gaz ayırma işlemidir. Operasyon basıncına ve sıcaklığına, ayırma derecesine, gaz hacmine ve ekstra ihtiyaç olan operasyonlara bağlı olarak gaz ayırma işlemleri yüksek enerjiye ihtiyaç duyan işlemlerdir. Bu yüzden diğer ayırma işlemlerine göre daha pahalıdır [7]. Genellikle, sabit yatırım maliyetinin % 25'nin ayırma işlemlerine, bu ayırma işlemleri maliyetinin %25'inin de gaz absorpsiyon ve desorpsiyon operasyonlarına harcandığı tahmin edilir. Buna bağlı olarak 2004 yılında Avrupa endüstrisi absorpsiyonla ilgili proseslere 1,9 milyar avro harcama yapmıştır. Rafineri endüstrisi, petrol ve doğalgaz üretimi, kimya sanayi ve enerji üretim sektörleri gaz ayırma işlemlerine ciddi miktarlar harcayan sektörlerdir.

Karbon dioksit, rafineri ve kimya sektöründe üretim sürecinde yan ürün olarak, çimento, alçıtaşı, hidrojen, etilen oksit üretiminde ve enerji üretimi (proses ısısı veya elektrik) için fosil yakıt tüketiminde son ürün olarak üretilir [5]. Kimyasal tesislerden veya rafinerilerden asit gazlarını iyi ayırmak, hem ürün kalitesini arttırır hem de geri kazanılan karbon dioksitin gıda endüstrisinde, CO₂ bazlı kimyasal üretiminde, üre sentezinde, sentez gazı üretiminde ve süperkritik ekstraksiyon için hammadde kaynağı olarak kullanılmasını sağlar [5;8].

Fosil yakıtlardan kaynaklanan bu karbon dioksit emisyonları ekonomiyi ve çevreyi tehdit eden iklim değişikliklerine sebep olması açısından Dünyanın ilgisini çekmektedir. Buna bağlı olarak, fosil yakıtların yanması sonucu oluşan CO₂'yi yakalamak için etkili, ekonomik ve potansiyel enerji kazanımı olan yeni materyallerin geliştirilmesi bir ihtiyaç olmuştur. Endüstrideki geleneksel CO₂ yakalama tekniği düşük maliyete sahip, iyi reaksiyon veren ve düşük kapasiteye sahip sulu amin çözeltileri ile kimyasal absorpsiyondur [9]. Fakat bu CO₂ yakalama prosesi suyun termodinamik özellikleri ve yüksek absorpsiyon entalpileri nedeniyle yoğun enerji ihtiyacı olan bir prosestir [10]. Bu yöntemi kullanan termik santrallerde üretilen enerjide %30'luk düşüş olduğu ve bu yöntemin üretilen enerji maliyetini ciddi miktarda arttırdığı tahmin edilmektedir [11]. Günümüzde araştırmacıların amacı yüksek kapasiteye sahip, enerji kazanımı sağlayan ve endüstriye entegre edilebilecek yeni sorbent malzemelerin geliştirilmesidir.

2009 yılında alkanolaminlere alternatif olabilmesi için önerilen sorbentlerden biri karbon dioksit tutan organik sıvılar (Carbon dioxide binding organic liquids (CO₂-BOLs)) kısa adıyla CO₂- TOS sistemleridir. Bu organik çözeltiler bir organik baz ve doğrusal birincil veya ikincil alkollerden oluşur. Bu sistem bileşenlerinden organik bazların sulu amin çözeltilerine göre yüksek kaynama noktasına sahip olması, öz ısılarının düşük olması önemli avantajlarından birkaçıdır. CO₂-TOS'ların CO₂ yakalanması sonucu oluşan iyonik yapıların kararsız yapısı sayesinde yüksek verimlerde ve kolayca rejenere edilmesi mümkündür [12]. Fakat maalesef, alkollerin uçucu doğası sebebiyle desorpsiyon sırasında organik çözücülerin kayıp olması hem CO₂ geri kazanım hızını azaltmakta hem de operasyon maliyetini arttırmaktadır. Bu yüzden, CO₂ yakalama teknolojisinde uçucu çözelti kayıplarını engellemek için yeni alternatiflerin ve yaklaşımların geliştirilmesi ciddi bir ihtiyaç olmuştur [13].

Son yıllarda CO₂ yakalama için potansiyel bir alternatif olan oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar '(room temperature ionic liquids(RTILs)) araştırmacıların dikkatini üzerine çekmiştir [14;15]. İyonik sıvıların, ihmal edilebilecek kadar düşük buhar basınçlarının olması, yüksek termal kararlılıkta olmaları, yanıcı olmamaları ve iyi CO₂ çözünürlüğüne sahip olmaları gibi özgün özelliklerinden dolayı çok miktarda teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır [16;17].

İyonik sıvılardan imidazoliyum bazlı iyonik sıvılar en çok ilgi çeken grup olmuştur. Yapılan çalışmalar bu sıvıların yüksek basınçlarda iyi absorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu göstermiştir [18;19]. CO₂'nin iyonik sıvılardaki fiziksel çözünürlüğünü güçlendirmek için gerekli olan yüksek basınç bu sıvıların endüstriye adaptasyonunu zorlaştırmaktadır. Davis ve arkadaşları, özgün bir strateji olan amino-fonksiyonlu özellikli iyonik sıvıların '(task-specific ionic liqudis(TSILs)) kimyasal olarak CO₂'yi tuttuğunu sunmuştur. Yapılan analiz sonuçlarına göre 3 saatlik bir sürede, atmosferik basınçta, iyonik sıvının molü başına 0.5 mol CO₂ yakalandığı gözlemlenmiştir [20].

Noble ve arkadaşları iyonik sıvıların alkanolamin çözeltileri ile karışımlarının CO₂'yi yakalayabildiğini ve molce %50 monoetanolamin(MEA) karışımının etkili ve tersinir olarak MEA'nın 1 molüne karşılık 0,5 mol CO₂ tuttuğunu raporlamıştır. Bu sistemlerde çözünmeyen karbamat çökeltileri oluşmuş ve reaksiyonun CO₂'yi tutma yönünde ilerlemesini tetiklemiştir [21].

Tüm bu yaklaşımlar önemli gelişmeler sağlamasına rağmen maksimum absorpsiyon kapasitesi iyonik sıvının 1 molü başına 0.5 mol CO₂ limitini aşamamıştır. CO₂ yakalama sırasında yüksek viskoziteye sahip jel veya katıların oluşması dolayısıyla CO₂ tutma ve difüzyon hızını arttırmak için ek solventlere ihtiyaç duyulmaktadır [10;22;23].

Bu tez çalışmasında iyonik sıvıların yüksek viskozite, düşük CO₂ tutma hızı ve difüzyon hız problemlerini çözmek, ayrıca CO₂-TOS'daki yüksek buhar basıncına sahip alkollerin kayıplarını azaltmak için yeni hibrit çözücülerin tasarlanması ve döngüsel olarak absorpsiyon-desorpsiyon performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, CO₂-TOS'lardan olarak baz 1,8diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG), alkol

3

olarak 1-hekzanol ile imidazoliyum bazlı iyonik sıvı olan 1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid ([emim][Tf₂N])'in farklı kütlece yüzdelerindeki hibrit çözeltileri hazırlanmıştır. Bu hibrit çözeltiler, kütlesel akış ölçerlere bağlı ve karıştırmalı bir gaz-sıvı reaktöründe, sıcaklık ve basınç kontrolü altında döngüsel olarak absorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerine maruz bırakılmış ve her aşamada ilgili işlemin performansı gözlemlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Çevresel sorunlar günümüz dünyasının çözüm bekleyen en önemli konularından biridir. Sera gazları emisyonları, özellikle de CO₂ emisyonları, çevresel koşullar açısından giderek daha fazla öneme sahip olmaktadır. CO₂ emisyonları fosil yakıtların yanması sonucu oluşur. Ortaya çıkan bu CO₂, doğal dengeyle elimine edilenden fazla olduğu için çeşitli sorunlara, özellikle de küresel ısınmaya, sebep olmaktadır. Dünyanın sürekli endüstriyelleşmesinin sonucu olarak her yıl atmosferdeki CO₂ derişimi artmaktadır. Son zamanlarda endüstriler, emisyon gaz akımlarından CO₂'yi ayırmak için ciddi çalışmalar yürütmektedirler.

2.1. Karbon Dioksit Kaynakları

Dünyada CO₂ emisyonları 2003 yılında 25 milyar metrik tonu aşmıştır. Amerika Birleşik Devletleri(ABD) tek başına toplam CO₂ emisyonunun %23,1'ine ulaşmıştır. Buna en yakın bir diğer emisyona sahip ülke %14,1'lik pay ile Çin'dir. ABD'nin 5,8 milyar metrik tonluk bu CO₂ salınımı yaklaşık olarak İngiltere, Kanada, Rusya, Almanya ve Japonya'nın toplam emisyon miktarına eşittir. ABD'de güç santralleri arasında en büyük salınıma sahip tesis termik santrallerdir. Termik santraller fosil yakıtlardan kaynaklanan CO₂'nin %80'ini kapsamaktadır [24]

Çizelge 2.1 CO₂ Emisyon Değerleri 0,1Mtondan Fazla Olan Proses Ve Endüstrilerin Profilleri

Proses	Kaynak Miktarı	Emisyonlar (MtCO ₂ / yıl)	
Fosil Yakıtlar			
Güç	4,942	10,539	
Çimento Üretimi	1,175	932	
Rafineriler	638	798	
Demir - Çelik Endüstrisi	269	646	
Petrokimya Endüstrisi	470	379	
Ham Petrol ve Gaz Prosesleri	-	50	
Diğer Kaynaklar	90	33	
Biyokütle			
Biyoetanol ve Biyoenerji	303	91	
Toplam	7,887	13,466	

2.2. Karbon Dioksit Depolama

Atmosfere yayılan karbon dioksit miktarını azaltmak için karbon dioksit tutulmalı, depolanmalı veya gömülmelidir. Devasa miktarlarda CO₂ sürekli üretildiği için gazı hapsedebilecek çok geniş depolama alanlarının da olması gerekmektedir. Okyanusa depolama, jeolojik depolama ve inorganik karbonatlara dönüştürme bazı mümkün görünen seçeneklerdir [25]. Okyanusların karbon dioksiti fazla absorplama kapasitesi sayesinde derinlere depolanabilir; fakat bu teknik muhtemel sorunlara yol açabilir. Okyanusa ciddi miktarlarda karbon dioksit eklenmesi okyanusların pH'ının değişmesine ve absorplanan bölgedeki ekolojinin değişmesine zemin hazırlayabilir. Potansiyel zararlar ve politik sebeplerden dolayı CO₂'nin depolanması için tek başına en iyi seçenek olmadığı görülmektedir.

Karbon dioksit çeşitli jeolojik formasyonlarda da depolanabilir. Bunlar tükenmiş petrol ve gaz yatakları, madencilik işlemlerinin mümkün olmadığı kömür yatakları ve derin tuzlu su yataklarıdır. Çok derin ve ince olan kömür yataklarına CO₂'nin pompalanması sonucu kömürün karbon dioksiti adsorplaması ile depolama gerçekleşir. Tuzlu su yatakları yerkabuğunun derinlerinde yüksek tuz derişimine sahip su birikintileridir. Bu birikintiler insanoğlu için kullanılabilir olmayıp yüksek miktarda karbon dioksiti tutabilirler. Başka bir enjeksiyon seçeneği de tükenmekte olan petrol ve gaz yataklarına pompalamadır. Karbon dioksitin yüksek basınçta pompalanıp depolanması geleneksel tekniklerle elde edilemeyen petrolün ve doğal gazın elde edilmesini sağlar. Bu depolama yöntemi yeni bir ekonomik kaynak oluşturduğu için CO₂ depolama masraflarını azalmaktadır.

2.3. Karbon Dioksit Yakalanması

Karbon dioksitin depolanabilmesi için atmosfere salınmadan önce yakalanması gerekir. Günümüzde CO₂ yakalanması enerji açısından pahalı bir tekniktir. Kömür bazlı çalışan bir tesis eğer amin bazlı karbon dioksit yakalama yöntemi kullanırsa enerji açısından yaklaşık %30'luk bir verim kaybına uğramaktadır [25;26]. Bu kayıp 0,4 kWsaat/kg CO₂ yakalanması ile oluşur [26]. Tesislerin kendine has özelliklerine bağlı olarak CO₂ yakalanması için ek enerji maliyetleri gerekebilir. Bu yüzden CO₂ yakalanmasının ekonomik olarak uygulanabilir olabilmesi için, yeni sistemlerin mevcut kullanılan teknolojilerde çok fazla ekipman değiştirmeden CO₂'yi verimli yakalaması gerekir. CO₂ yakalanmasında bir diğer ekonomik kayıp da çözücülerin

rejenerasyonudur. Amin sistemlerindeki yakalama maliyeti 77 Amerikan Doları/ ton CO₂'dir [27]. Bu ek maliyet CO₂'ce zengin olan çözücünün (absorban sıvı) düşük basınçta yüksek sıcaklıklara ısıtılmasından gelir. Bu sıvı sistemlerin, ki çoğu MEA bazlıdır, yüksek ısı kapasitelerine sahip olması CO₂'yi bırakmak için büyük miktarlarda enerjiye ihtiyaç duymasına neden olur [28]. Yüksek ısı kapasitesinde büyük pay sahibi sudur. Tipik bir amin prosesi güç santrallerindeki enerji çıktısının %37'sini kullanır [29]. Bu enerji kaybının % 80'i, absorban sıvısını rejenere etmek için gerekli olan buhar üretiminden kaynaklanır.

Proses gaz akımlarından CO₂'yi ayırmak için yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. CO₂ yakalamada birçok potansiyel metot vardır. Bunlar kimyasal absorpsiyon, fiziksel absorpsiyon, mebranla ayırma ve kriyojenik metotlardır. Bazı metotlar zeolit gibi katı adsorban; bazıları da sıvı absorbanlar kullanır. Bu metotları performanslarına göre de sıralamak mümkündür. Genellikle bu yöntemler CO₂'yi CO₂, N₂, O₂, H₂O karışımlarından seçici olarak ayırmayı amaçlar.

2.3.1. Kriyojenik İşlemler

Kriyojenik metot yüksek saflıkta CO₂'nin direk olarak sıvılaştırılması için kullanılır. Bu metot depolama veya gömülme sahasına boru hatlarıyla direk gönderimi sağlar [30]. Krivojenik vöntem en fazla enerjive ihtivaç duvan prosestir. Bu tip vakalama tekniği kullanmak için yüksek saflıkta CO₂ gerekir ve endüstriyel ölçekte henüz uygulamaya geçememiştir [31]. Yakalanacak gazın saflığı ve kuruluğu çok önemlidir. Çünkü büyük miktarlarda su, buz veya hidrat oluşturabilir ve bu da boru hatlarında tıkanmalara yol açabilir. Ayrıca bu metot CO₂'yi sıvılaştırmak ve gaz karışımlarından ayırmak için birçok sıkıştırma ve soğutma basamaklarından oluşur [32]. Enerji ihtiyaçları genelde 0,6 ile 1,0 kWsaat/kg CO₂ arasındadır ki bu değerlerde kimyasal absorpsiyonlu ayırma işleminin yaklaşık 2 katı seviyelerindedir [30].

2.3.2. Membranlarla Ayırma

Kaldis vd. (2004) [33] baca gazlarından CO₂'yi ayırmak için membranların kullanılabileceğini göstermiştir. Entegre kömür gazlaştırma sisteminde yaptıkları çalışmada CO₂'yi ayırmak için bir membran kullanmışlardır. Bu membranlar yüksek sıcaklıkta çalışabilmek için porlu seramik, düşük sıcaklıkta çalışabilmek için ise polimer membranlardır. Tek basamak ve çoklu basamak olmak üzere farklı

teknikler de denenmiştir. Çoklu basamak formasyonları CO₂'nin saflığını arttırmış; fakat son geri kazanımını azaltmıştır. Çizelge 2.2'de CO₂'nin geri kazanım değerleri gösterilmiştir.

Çizelge	2.2	Membranla	ayırma	sistemi	için	$\rm CO_2$	saflığı	ve	geri	kazanımı(16
bar)[33]										

	Polimer	Membran	Seramik Membran			
	Tek	Çoklu	Tek	Çoklu		
	Basamak	Basamak	Basamak	Basamak		
CO ₂ Saflığı(%)	64	91	47	65		
CO ₂ Geri Kazanımı(%)	85	45	33	4		

Çizelge 2.2'den seramik membran kullanımının düşük verime sahip olduğu; fakat polimerik membran kullanımının yüksek CO₂ geri kazanımı sağladığı görülmektedir. Membranlarla ayırma tekniği kullanan tesiste basınç ve reaktör koşullarına göre verim %8 ile %14 arasında düşmektedir [33]. Bu düşüsün sebebi gaz akımlarını sıkıştırma maliyetlerinden dolayıdır [32]. Membranlarla ayırma işlemlerinde zararlı kimyasal veya çözücüler kullanılmadığından diğer tipteki yakalama işlemlerine göre daha çevrecidir.

2.3.3. Fiziksel Adsorpsiyon

CO2'nin fiziksel adsorpsiyonu kimyasal cözücüler veya katı destek sistemleri ile yapılabilir. Bu katı destekler aktif karbon, zeolit ve karbon moleküler delikli plakalar olan porlu malzemelerdir [34;35;36]. Bu teknik çok basit anlamda yüksek basınç altında CO2'nin porlara sahip bu malzemelere tutunması ve etkiyen basıncın kaldırılması sonucu CO₂'yi geri bırakmasına dayanır(Pressure swing adsorption(PSA)). Fiziksel adsorban malzemeler tüm yakalama teknikleri içinde en az enerjiye ihtiyaç duyan sistemlerdir. Besleme akımı ile ürün akımı arasında yaklaşık aynı basınçlarda çalışıldığında bu adsorbanların sadece 0,09 kWsaat/kg CO2'lik bir maliyeti vardır [31]. Bu da kimyasal absorbanlara göre daha düşük bir değerdir. Fiziksel adsorbanlar muhtemel CO₂ yakalama sistemleri olabilirler. Bu sistemler düşük maliyetlerinin yanında yüksek CO₂ bağlama özelliklerine sahiptir;

fakat bu bağlanan CO₂'nin geri kazanımı amin sistemleri kadar başarılı değildir. Aktif karbonlar çok iyi CO₂ bağlama özelliğine sahiptir ve %90'lık bir geri kazanım sağlarlar. Bu geri kazanımla beraber CO₂'nin akımdaki saflığı da %75-%80 aralığındadır. Sulu amin sistemlerinde ise bu geri kazanım %99 civarında olup daha yüksek CO₂ saflığına sahiptirler [35].

2.3.4. Fiziksel Absorpsiyon

Sıvı fiziksel absorban sistemleri, katı adsorbanlar kadar etkili çalışmamaktadır. Bu sistemlerde kullanılan en yaygın solventler sülfolan (TMS) ve n-metil 2pirolidindir(PZ) [37;38]. Fiziksel absorpsiyon, kimyasal absorban malzemelerle beraber kullanıldığında daha etkili olur. Sülfolan ve PZ, az miktarda %15'lik MEA ile kombine edildiğinde bağlanmada daha etkilidir ve aynı zamanda rejenerasyon maliyetini azaltmada başarılıdır [38]. Yüksek CO₂ kısmi basınçlarında (50 kPa) PZ ve MEA karışımları sulu alkanolamin sistemlerine göre CO₂'Yi daha etkili yakalar; fakat aynı performansı düşük CO₂ basınçlarında gösterememektedirler [38]. Bu sistemlerin amin sistemleri kadar etkili çalışabilmesi için baca gazı akımlarının yüksek CO₂ derişimine sahip olması gerekir.

2.3.5. Kimyasal Absorpsiyon

Karbon dioksit yakalamada en yaygın kullanılan metot kimyasal absorpsiyondur [31]. Caplow (1968)[39], CO₂'nin aminlerle reaksiyonu sonucu karbamat tuzunun oluştuğunu yayınlamıştır. Bu yaklaşımı Danckwerts(1979)[40] genişletmiş ve mekanizmanın baz katalizli olduğunu belirtmiştir. Bunun sadece daha fazla aminle değil, çözeltide aminle beraber olan başka bazların da pH'ı arttırmasıyla olabileceğini belirtmiştir. Bu durumda baz zwiteriyondan protonu koparır [40]. Versteeg [41] reaksiyon dereceleri ve birincil ve ikincil aminlerin kinetikleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu sistemlerde CO₂ ile aminler reaksiyona girer ve ikinci bir amin ilk kompleksin protonunu tekrar koparır. Bu durumda ikinci amine CO₂ bağlanır. Bu mekanizma dolayısıyla amin CO₂ oranı 2:1 olur. Bu mekanizma Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

$$R_1 \longrightarrow NH_2 + CO_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow N_2 CO_2 \\ \oplus \Theta$$

$$R_1 \xrightarrow{H_2} CO_2 \xrightarrow{+} R_2 \xrightarrow{-} NH_2 \xrightarrow{-} R_1 \xrightarrow{-} NH_2 \xrightarrow{-} R_1 \xrightarrow{-} NH_2 \xrightarrow{-} R_2$$

Şekil 2.1 Birincil ve ikincil aminlerin CO2 ile reaksiyon mekanizması

Bu reaksiyon mekanizması günümüzde kullanılan CO₂ yakalama sistemlerinin baz aldığı mekanizmadır. Bu mekanizmaya uyan, üzerinde çalışılmış birçok amin bileşiği vardır. Bunlar Monoetanolamin (MEA), dietanolamin(DEA), diisopropanolamin(DIPA), trietanolamin(TEA) ve n-metildietanolamin(MDEA) 'dir. MDEA ve TEA tersiyer aminler olup diğer bileşikler kadar sık kullanılmamaktadır ve bunlar genellikle amin sistemlerinde karışım halinde kullanılırlar [42;43].

Amin karışım sistemleri de CO₂ yakalamada sıkça kullanılır. Bu karışımlar birincil veya ikincil bir amin ile tersiyer bir aminden oluşur [41]. Bu karışımlar her bir aminin kendine has özelliklerinden faydalanabilmek için geliştirilmiştir. Tersiyer aminler CO₂ ile birincil veya ikincil aminlere göre daha yavaş reaksiyona girer. Bu amin karışımları tersiyer aminlerin rejenerasyon sırasında gerçekleşen desorpsiyonun daha hızlı olmasını sağladığı için kullanışlıdırlar. Birincil veya ikincil aminlerde reaksiyonun hızını arttırmaya yardımcı olurlar [42.]

2.4. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, düşük erime sıcaklıklarına sahip yarı organik tuzlar veya tuz karışımları olarak adlandırılan geniş sıvı faz aralıklarına sahip özgün sıvılardır. Genellikle iyonik sıvıların erime sıcaklığı 100 °C'nin altındadır. Fakat çoğu iyonik sıvının erime noktası oda sıcaklığının da altındadır. Bu yüzden bu sıvılar genellikle oda sıcaklığında iyonik sıvılar(RTILs) olarak bilinirler [44].

İyonik sıvıların birçok özgün özelliği vardır. Bu özelliklerinden en önemlisi çok düşük buhar basınçlarına sahip olması ve bu sayede geleneksel çözücülere göre daha çevreci olmasıdır. Diğer ilgi çeken özellikleri ise birçok polar organik ve inorganik kimyasallarla iyi karışabilmesi, yüksek iyonik iletkenliği, yanıcı olmamaları, termal kararlılık, oksidasyona karşı kararlılık ve mükemmel ısı transfer özellikleridir [45]. İyonik sıvılar genellikle polar ve apolar sıvılarla karışabilirler [46].Örnek olarak; alkoller, ketonlar, diklorometan ve tetrahidrofuran, toluen ve dietileter verilebilir. İyonik sıvıların çok sayıda organik ve inorganik bileşikleri çözebilmesinden dolayı birçok reaksiyon için çözücü olabilen çözücülerin yerini alması mümkün olabilir.

2.4.1. Yapısal Özellikler

İyonik sıvılar geleneksel çözücülerden farklıdır. Geleneksel çözücüler yüksüz moleküllerden oluşurken, iyonik sıvılar yüksek iç-iyonik uzaklıklara yani düşük elektrostatik etkileşimlere sahip olan büyük çaplara sahip katyon ve küçük çaplı anyonlardan oluşur. Bu da onlara oda sıcaklıklarında bile sıvı halde olmaları özelliğini sağlamaktadır.

İyonik sıvıların katyonları genellikle yığın bir organik yapıya ve düşük bir simetriye sahiptir. Organik katyonlar genellikle iki gruba ayrılır. Bunlar; onyum(onium) ve aromatiklerdir. Onyum gruplarındaki katyonlar; amonyum, sülfonyum veya fosfonyumdur. Aromatikler ise; imidazoliyum, piridinyum, pikolinyum, pirolidyum, tiazoliyum ve pridazoliyumdur [47;48;49;50].



triazolium thiazolium Şekil 2.2 Çeşitli İyonik sıvı Katyon Grupları

Anyonlar iyonik sıvıların özelliklerinde büyük öneme sahiptir. Genellikle iyonik sıvılarda kullanılan anyon grupları iki kategoriye ayrılan poliatomik inorganik türlerdir. Bunlar florlu ve florlu olmayan anyonlardır. Florlu anyonlar; PF_{6} , BF_{4} , $CF_{3}SO_{3}$ ve ($CF_{3}SO_{3})_{2}N$; florlu olmayanlar ise alkil sülfat iyonları içerenlerdir [50;51].

2.4.2. Kaynama Noktası ve Termal Kararlılık

İyonik sıvıların kaynama noktaları ve termal kararlılıkları sıvı çözücü olabilecekleri sıcaklık aralığını belirler. İyonik sıvıların kaynama noktalarını etkiyebilecek birçok intermoleküler etki mevcuttur. Genellikle bu etkiler kristal yapıdaki atomların organizasyonları ve iyon etkileşimleridir. Diğer inorganik tuzlarla karşılaştırıldığında kaynama noktasına etkiyen bu intermoleküler kuvvetler iyonik sıvılarda çok daha azdır [52].

Birçok iyonik sıvı yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlıdır. Bozunma sıcaklıkları genellikle 400 °C'nin üzerinde olup bu sıcaklıklara ulaşana kadar neredeyse yok denecek kadar az buhar basınçları vardır. Termal bozunma, katyon gruplarının değişiminden pek fazla etkilenmez; fakat anyon gruplarının hidrofobitesinin artmasıyla artar. Anyon gruplarının stabilitesi bu şekilde sıralanmıştır: $PF_6 > (CF_3SO_3)_2N \sim BF_4 >$ halidler [53].

2.4.3. Viskozite

İyonik sıvıların uygulamalarında karşılaşılan en büyük sorunlardan biri iyonik sıvıların yüksek viskozitelere sahip olmalarıdır. Yüksek viskozite, kütle transfer hızını yavaşlattığından reaksiyon hızının da düşmesine yol açmaktadır. Bu yüzden, düşük viskoziteye sahip iyonik sıvılar geliştirilme aşamasındadır. İyonik sıvıların viskozitesi suyun viskozitesinden çok yüksektir. Sıcaklık artışıyla beraber viskoziteleri düşer. İyonik sıvıların kendi arasındaki van der Waals kuvvetleri viskozitelerini etkiler. Ayrıca anyon-katyon kombinasyonlarındaki değişikler de viskoziteyi değiştirir. İnorganik anyonların viskoziteye etkisi şu şekildedir: $CI^- > PF_6 > BF_4 > (CF_3SO_3)_2N$ [54].

2.4.4. Karbon Dioksit Çözünürlüğü

Pek çok araştırma grubu, özellikle de Brennecke vd.[18], CO₂'nin iyonik sıvılardaki çözünürlüğü üzerinde çok başarılı araştırmalar yapmıştır. CO₂'nin imidazoliyumlu iyonik sıvılarda çözünürlüğünün çok olduğu bulunmuştur. Şekil 2.3'te farklı gazların [bmim][PF₆]daki çözünürlüğü görülmektedir.



Şekil 2.3 CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, Ar ve O₂'nin [bmim][PF₆] daki çözünürlüğü (25 °C)[55]

Bu çözünürlük, artan basınçla ve azalan sıcaklıkla artmaktadır. Şekil 2.4'te sabit sıcaklıkta artan basıncın çözünen CO₂'nin mol kesrine olan artışını nasıl etkilediği gösterilmiştir.



Şekil 2.4 CO₂'nin [emim][Tf₂N] ve [emim][PF₆] daki çözünürlüğü[56]

Bunun yanında katyonların alkil zincir uzunluğunun artması da CO₂ absorpsiyonunu arttırıcı etki yapmıştır. Anyon gruplarının CO₂ absorpsiyonundaki rolü de azımsanmayacak kadar önemlidir [57]. İyonik sıvıların CO₂ çözünürlüğü, anyonlarında floroalkil grubu içerenlerde daha yüksektir [58]. Çizelge 2.3'te çeşitli iyonik sıvıların farklı sıcaklıklardaki Henry sabitleri verilmiştir.

İyonik sıvı	Henry sabiti (bar)							
	10 ° C	20 ° C	25 ° C	30 ° C	40 ° C	50 ° C		
[bmim][Tf ₂ N]	28	30,7	34,3	42	45	51		
[pmmim][Tf ₂ N]	29,6	34,3	38,5	40,4	46	53		
[bmpy][Tf ₂ N]	26	31,2	33	35	41	46		
[perfloro-hmim][Tf ₂ N]	25,5	29,2	31	32	36	42		
[bmim]BF ₄]	41,9	52,2	56	63	73	84		

Çizelge 2.3 CO2'nin İyonik sıvılardaki Henry Sabiti [60]

İyonik sıvıların CO₂ problemlerine çözüm olabilmesi için üzerinde daha çok çalışmaların yapılması gerekir. İyonik sıvılarda fiziksel absorpsiyon gerçekleşmesinden dolayı absorpsiyonun çok yüksek basınçlarda (yaklaşık 90 bar) gerçekleşmesi gerekmektedir. Dengeye ulaşmak için çok uzun sürelere (yaklaşık 24 saat) ihtiyaç duyan iyonik sıvıların bu özelliği geliştirilmesi gereken özelliklerinden bazılarıdır [59;60].

2.5. Özellikli İyonik Sıvılar (Task specific Ionic Liqudis(TSILs))

Genellikle, test edilen iyonik sıvıların CO₂ tutabilme kapasitesi amin bazlı çözücülerle karşılaştırıldığında daha azdır [61]. Bu amaçla araştırmacılar, iyonik sıvıların karakteristik özelliklerinden ve aminlerin reaktif özelliklerinden faydalanabilmek için özellikli iyonik sıvıları sentezlemek gibi başka alternatiflere yönelmiştir [62;63;64]. Özellikli iyonik sıvılar, bilinen iyonik sıvılara reaktif bir amin grubunun katyon gruplarına eklenmesiyle oluşturulmuştur. Bu reaktif yapı iyonik sıvıların CO₂ absorpsiyon performansında artırıcı etki yapmasının yanında bazı dezavantajlar da getirmiştir.

Bates vd. amino fonksiyonlu iyonik sıvıların CO₂ absorpsiyonu için iyi bir seçenek olduğunu göstermiş ve absorpsiyon mekanizmasını sunmuştur [65]. CO₂ absorpsiyonu için genellikle iki tür amino fonksiyonlu iyonik sıvı vardır. Bunlara

fosfonyum kadar kararlı olmayan, katyon grubu fonksiyonlandırılan 1-(3aminopropil))-3-bütilimidazolİyum ([aPbim][BF₄]) [65] ve anyon grubu fonksiyonlandırılan tetrabutilfosfonyum aminoetanik asit ([P₄₄₄][Gly]) [66] örnek verilebilir. Bu tip özellikli iyonik sıvılar 1 mol iyonik sıvıya karşılık 0,5 mol CO₂ oranında CO₂'yi absorplayabilmektedir.

Soutullo vd. deneysel olarak yaptıkları çalışmada amin fonksiyonlu iyonik sıvıların diğer organik sıvılara ve hatta iyonik sıvılara göre çok yüksek viskozitelere sahip olduğunu göstermiştir. Daha dramatik olan ise CO₂ ile teması sonucunda viskozitede beklenmedik derecede bir artış olması ve neredeyse jel kıvamında bir maddenin oluşmasıdır [67]. Yu vd. yalın haldeki iyonik sıvıların yüksek viskozitelerini açıklayan moleküler simülasyonlarını yayınlamıştır [68]. Amin grubunun hidrojen atomuyla, anyon gruplarının iyi bir etkileşimde olduğunu ve hidrojen bağı oluşturduğunu bulmuşlardır. Özellikli iyonik sıvıların CO₂ ile teması sonucu artan viskozitenin, bu sıvıların CO₂ yakalama işlemlerinde kullanılması sürecinde ciddi dezavantajlara sebep olacağı düşünülmektedir. İyonik sıvılara fonksiyonel grup eklenmesi sonucu artan viskozitenin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.5' te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 [EMIM][TFSI] ve EM(Zn)TFSI 1-1' in sıcaklığa karşı viskozite değişimi [69]

Bir başka açıdan dikkate alınması gereken dezavantaj ise, amin fonksiyonlu iyonik sıvıların sentezlenmesi ve saflaştırılmasının birçok adımdan oluşması ve

15

geleneksel olarak kullanılan amin bazlı sistemlerle fiyat bazında karşılaştırma yapılamayacak kadar yüksek maliyetlere sahip olmasıdır [70].

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

CO₂-TOS'lar karbon dioksitle kimyasal reaksiyonu sonucu sıvı alkilkarbonat tuzları oluşturan, çeşitli alkol ve kuvvetli organik baz karışımlarıdır. Bu sıvılar yüksek hacimsel ve kütlesel CO₂ tutma kapasitesine sahiptir. Bu özelliklerinin en büyük sebebi, CO₂ taşıyıcı bileşiklerin CO₂ ile reaksiyonu öncesinde ve sonrasında sıvı fazda bulunur olmasıdır. Bu da akışkanlığı sağlayacak ek bir çözücüye ihtiyaç duyulmaması anlamına gelir. Ek bir çözücünün kullanılmaması ise hacimsel ve kütlesel kapasitedeki düşüşü önler. İlk CO₂-TOS (DBU:1-hekzanol) 2005 yılında yapılmış ve 1 barg basınçta DBU'nun 1 molü başına 1,3 mol CO₂ tutmuş ve %19'luk kütlesel ve 147 g CO₂/L sıvı hacimsel kapasiteye kadar çıkabilmiştir [71]. CO₂-TOS'ların kapasitesi alkanolamin sistemlerin hesaplanan kapasitesinin 2-3 katı kadardır. CO₂-TOS'ların kimyasal dengeye ulaşması sonucu oluşan iyonik sıvıların, CO₂'yi fiziksel olarak çözebildiği ve kütlesel kapasiteyi %25'e kadar çıkarabildiği gösterilmiştir. CO₂ organik sıvılarda sudan daha iyi çözündüğünden bu fiziksel absorpsiyonu yüksek basınçla arttırmak da mümkün olabilir [10]. Şekil 2.6'da CO₂'nin DBU ve birincil alkolle olan tepkimesi gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Karbon dioksitin, DBU ve birincil alkol ile olası tersinir tepkimesi

CO₂ kimyasal olarak CO₂-TOS'lara bağlandığı zaman konvansiyonel aminlerde olduğu gibi bikarbonat veya karbamat tuzu yerine alkil karbonat tuzu oluşturur [12]. Karbamat ve bikarbonat tuzları CO₂ ile kuvvetli hidrojen bağı kurar. CO₂'nin alkil karbonatlarla daha zayıf bağ kurması, en azından daha az hidrojen bağı kurması, termal sıyırma sırasında daha az enerji harcanmasını da beraberinde getirmektedir. Hatta oda sıcaklıklarında bile bu sıyırmanın gerçekleşmesine şans tanımaktadır. Ancak, bu sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşme hızının çok yavaş olacağı beklenmektedir [10].

CO₂-TOS'ların kimyasal ve fiziksel özellikleri alkol/baz çiftlerinin değiştirilmesiyle mümkün olabilir. Alkol olarak, birçok birincil ve bazı ikincil alkoller kullanılabilir. Uygun kullanılabilecek bazlar amidinler, guanidinler, fosfozinler ve bazı aminlerdir. Şekil 2.7'de amidinlere örnek olarak DBU ve guanidinlere örnek olarak TMG şematize edilmiştir.



Şekil 2.7 . I) 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en, II) 1,1,3,3-Tetrametilguanidin

Bu farklı alkol ve baz çiftleri sayesinde düzinelerce CO₂-TOS hazırlanabilir ve istenen özellikler; öz ağırlıkça kapasite, kütlesel ve hacimsel kapasite, rejenerasyon sıcaklığı ve bunlara benzer fiziksel özellikler ayarlanabilir.

Mevcut kullanılan amin sistemleriyle CO₂-TOS'ların enerji verimliliği de karşılaştırılmalıdır. Sulu amin sistemlerinin CO₂ yakalaması sırasında ihtiyaç duyduğu enerjinin %60'ı termal sıyırma sırasında harcanır [72]. Bu yüksek enerji ihtiyacının en büyük sebebi suyun yüksek ısı kapasitesidir (4,18 J/ g °C) [18]. CO₂-TOS'ların ısı kapasiteleri henüz ölçülmemiştir fakat diğer iyonik sıvıların [emim] [BF₄] ve [bmim] [BF₄]'ün ısı kapasitelerinin sırasıyla 1,28 ve 1,66 J/ g °C olduğu gösterilmiştir [73]. CO₂-TOS'ların ısı kapasitelerinin 1,2-2,0 J/ g °C aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Diğer iyonik sıvıların termal sıyırma sırasında en azından %50 enerji kazanımı sağlayabilecekleri öngörülmektedir.

Alkanolaminlerin bir diğer problemi, termal sıyırma işleminin çözücülerin kaynama noktasından yüksekte gerçekleşmesi ve bunun sonucunda çözelti kayıpların artmasıdır [72]. CO₂-TOS'ların sıyırma işlemlerinin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (90 °C) ve kullanılan sıvıların yüksek kaynama noktasına sahip olması (DBU için 256 °C, 1-hekzanol için 159 °C) CO₂-TOS'ların bu sorunun önüne geçilebilme ihtimaline sahip olduğunu göstermiştir. Fakat kullanılan

alkollerin uçucu doğasından dolayı her ne kadar yüksek kaynama noktasına sahip olan alkoller seçilse bile çözücü kayıplarını minimuma indirmek için ileri çalışmaların yapılması bir ihtiyaç olmuştur.

2.7. Karbon Dioksit Yakalamada Hibrit Çözücüler

İyonik sıvıların performansının arttırılması için bir başka strateji ise iyonik sıvıları aminlerle karıştırmak olabilir. Bu karışımların CO₂ yakalamada özellikli iyonik sıvıların (TSIL) istenen özelliklerini sağlayabileceği düşünülmektedir [74]. Yakın zamanda Noble vd.(2008) CO₂'nin hızlı ve tersinir olarak tutulması için iyonik sıvı ve amin karışımları fikrini ortaya atmıştır. Çalışmalarında 2 mol çözünen amin başına 1 mol CO₂ yakalamayı başarmışlardır [74]. İyonik sıvı-amin karışımlarının enerji verimliliği açısından önemli avantajlarının olabileceğini belirtmişler, bunu da iyonik sıvıların ısı kapasitesinin suyun ısı kapasitesinden önemli miktarda daha az olmasına bağlamışlardır. Bu yeni fikir konvansiyonel aminlerin kullanılması sebebiyle endüstrinin de ilgisini çekmiştir. 'ION Engineering' bu yöntemi endüstriyelleştiren ilk şirket olmuştur. Bu şirket proses çözeltilerine bu karışım çözücülerinin eklenmesinin hem sabit yatırım hem de işletme maliyetlerini azalttığını kanıtlamıştır. Ayrıca gaz çıkışını arttırırken korozyonu da azaltmıştır. Bu çalışmada görülen en büyük problem ise reaksiyon sonucu oluşan karbamat iyonların iyonik sıvıda çözünememesidir. Her ne kadar bu olay çözeltideki karbamat derişimini düşürüp reaksiyonu ileri yönde tetiklese bile bu çözünmeyen katı karbamatlar için ekstra bir ayırma maliyeti gerekecek ve absorpsiyon kolonlarında tıkanmalara bile sebep olabilecektir.

Büyük miktarlarda iyonik sıvı üretimi birçok saflaştırma ve sentez aşamasından oluşur. Bu yüzden fiyat açısından aminler kadar ucuz değildirler. Bir diğer açıdan sürekli çalışan absorpsiyon kulelerinin operasyonunda yüksek viskozitelere sahip çözücü/sorbentlerin kullanılması yüksek enerji ve maliyet getirmektedir. Bu sebeplerden dolayı endüstrinin ilgisini çekebilecek, CO₂ yakalamada etkili iyonik sıvıların kendine özgü özelliklerini taşıyan yeni hibrit çözücülerin geliştirilmesi bir ihtiyaç olmuştur [75].

Ahmady vd. (2010) yaptıkları çalışmada 1-bütil-3-metilimidazoliyum tetrafloroborat([bmim][BF₄]) ile sulu MDEA ve MEA karışımlarından hibrit sistemler oluşturmuş ve CO₂ yakalama performansını incelemiştir. İyonik sıvıların başlangıç

reaksiyon hızını arttırdığını; fakat CO₂ yükleme miktarına bir etkisi olmadığını belirtmiştir. CO₂ yakalamada en önemli kısım olan çözelti rejenerasyonu ile ilgili bilgi verilmemiştir ve yine önemli bir nokta ise bu sistemlerde suyun kullanılmış olmasıdır. Konvansiyel sistemlere göre daha az su kullanılsa bile enerji maliyetini yeterince azaltamayacağı görülmektedir [76].

2.7.1. İyonik Sıvı - Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemleri

Noble vd. (2008) 'in iyonik sıvılarla aminleri karıştırma ve Ahmady vd.(2010)'nun iyonik sıvılarla sulu aminleri karıştırma yaklaşımı CO₂ yakalamada önemli gelişmelere kapı açsa da bu yaklaşımların kendine özgü sorunları vardır. İyonik sıvı-amin karışımlarında oluşan çözünmeyen katı karbamat oluşumu ve iyonik sıvı-sulu amin karışımlarında muhtemel rejenerasyon sırasındaki yüksek enerji maliyeti bunlardan bazılarıdır.

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan iyonik sıvı - CO₂-TOS hibrit sistemlerinin, bu yaklaşımlarda karşılaşılan sorunların çözülmesinde öncü olacağı düşünülmektedir. CO₂-TOS'ların CO₂ ile reaksiyonu sonucu oluşan sıvı alkil karbonat tuzlarının iyonik sıvıda çözünmesi Noble vd.'nin karşılaştığı yeni bir katı faz oluşumunu önlemiş olacaktır. Ayrıca diğer hibrit sistemlerde kullanılan sulu aminler yerine CO₂-TOS gibi kendine has düşük rejenerasyon maliyeti sağlayabilecek çözücülerin kullanılması CO₂ yakalamada en önemli sorun olan bu dezavantajı minimuma indirebilecektir. İyonik sıvıların CO₂-TOS'lara eklenerek oluşturulan bu hibrit sistemler, iyonik sıvıların özgün termal kararlılık özelliği sayesinde CO₂-TOS'larda kullanılan uçucu potansiyeli olan alkollerin kaybını da minimuma indirecektir. Bu yeni hibrit sistemlerinin geliştirilmesi ve CO₂ absorpsiyon performansının incelenmesi, CO₂ yakalamada yeni araştırma kapıları açacak ve mevcut alkanol aminlere alternatif olabilecek özgün sistemlerin geliştirilmesine önemli katkı sağlayacaktır.

2.8. İyonik Sıvı - Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemlerinin Absorpsiyon Performansının İncelenmesi

Literatürde absorpsiyon performansını ölçmek için çeşitli aparatlar ve yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler genel olarak bir mikro tartı düzeneği ile absorplanan CO₂ miktarını kesikli olarak tartmak ve bir mikro hücre yardımıyla kesikli olarak çalışan bir reaktöre önceden beslenen CO₂'nin basınç düşüşüne dayalı ölçme

yöntemleridir. Özellikle kütle artışına dayalı olarak çalışan mikro tartı düzeneklerinde absorplanan gaz kütlesini ölçme konusunda önemli hatalar yapılma ihtimali yüksektir. Bunun yanında, basınç düşüşünden yola çıkılarak yapılan ölçümler sonucunda ideal gaz kabulü ile yapılan hesaplamalarda çeşitli hatalar yapılması muhtemeldir ve yeterince pratik değildir. Bu tez kapsamında kullanılan özel olarak tasarlanan ve imal edilen sürekli karıştırmalı mikro reaktöre bağlı olan yüksek kesinlikte ölçüm yapan kütlesel akış ölçerler yardımıyla anlık olarak absorplanan CO₂ miktarını ölçmek mümkün olmuştur.

Bu yöntemden yola çıkarak hesaplanabilen absorpsiyon hızı Alper (1984)[77]'e göre belirlenen varsayım ve şartların altında ölçülmesi durumunda, sisteme ait farklı parametrelerin ölçülmesi ve çeşitli diferansiyel denklemlerin çözülmesiyle tepkime hız sabiti elde edilebilir. Karbon dioksit ile bir amin arasındaki ikinci dereceden tepkimede, yüksek amin derişimi ve düşük karbon dioksit kısmi basıncı şartları mevcutsa, tepkime birinci derecemsi kabul edilebilmektedir. Danckwerts (1979)'e göre, söz konusu şartlarda absorpsiyon oranı Eşitlik 2.1'den faydalanılarak hesaplanabilir.

$$R a = a [A^*] \sqrt{k_2 D_A B^\circ}$$
(2.1)

Bu eşitlikte R (kmol/m²s) absorpsiyon oranını, [A*] (kmol/m³) karbon dioksit gazının gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimini, k₂ (m³/kmol s) tepkime hız sabitini, D_A (m²/s) karbon dioksitin yayınma hızı sabitini ve B^o (kmol/m³) da çözeltideki aminin derişimini ifade etmektedir. Tepkime hız sabitinin ölçülebilmesi için uygun şartlar altında ve farklı B^o değerlerinde deney yapılarak absorpsiyon oranı ölçülebilir. Bu veriler kullanılarak Eşitlik 2.1 yardımıyla tepkime hız sabiti hesaplanabilir.

Fakat burada önemli bir parametre CO₂'nin hibrit çözeltilerdeki yayınırlığının ve ara yüzey derişimin bilinmemesinden dolayı tepkime hız sabitlerinin nicel olarak hesaplanamamış olmasıdır. İleri zamanlarda araştırmacılar tarafından bu verilerin saptanması tez çalışması kapsamında hazırlanan hibrit çözeltilerin kinetiği hakkında önemli bilgiler verecektir.
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, iyonik sıvılardan [emim][Tf₂N] ile organik bazlardan DBU ve TMG' nin 1-hekzanol ortamında çözdürülmesiyle CO₂ tutmada özgün olan yeni hibrit çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı organik bazların kullanımının çözelti performansına etkisi tartışılmıştır.

Hibrit çözeltilerin CO₂ tutma performansı karıştırmalı mikro reaktöre bağlı yüksek kesinlikte ölçüm yapan akış ölçerler yardımıyla incelenmiştir. Farklı organik baz ve iyonik sıvı kütlece yüzdelerinin CO₂ tutma hızına etkisi tartışılmıştır. Mikro reaktöre bağlı akış ölçerler ile ölçülen anlık standart hacimsel akış hızlarının denge anına ulaşana kadarki miktarlarından yararlanarak deney süresi boyunca yakalanan CO₂'nin miktarı sayısal integrasyon metoduyla hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

Hesaplanan bu hacimsel miktar gerekli birim değişiklikleri yardımıyla molce tutulan CO₂'ye çevrilmiştir. Molce tutulan CO₂'nin zamana karşı çizilen grafiklerinde deney süresinin başlangıç kısmına uydurulan doğrusal eğriler yardımıyla başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır. Başlangıç absorpsiyon hızlarının Danckwerts (1979)'da belirtilen birinci derecemsi reaksiyon hız eşitliğine uygunluğu tartışılmıştır.

Hibrit çözeltilerin tekrar tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, çözeltiler döngüsel olarak 10 kere absorpsiyon-desorpsiyon işlemine maruz bırakılmış ve çözeltilerin tekrarlanabilirlik performansı tartışılmıştır.

Yapılan bu çalışmalara ek olarak hibrit çözeltilerinin tekrarlanabilir olarak kullanıldığını kanıtlamak için FT-IR analizleri yapılmış ve rejenerasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği tartışılmıştır.

Son olarak CO₂'ye maruz kalmış hibrit çözeltilerin optimum desorpsiyon sıcaklığının hesaplanması için termal gravimetrik (TGA) analizler yapılmış, hem çözeltiden uzaklaştırılan CO₂'nin kütle kayıp süresi hem de uygun rejenerasyon şartları bulunmaya çalışılmıştır.

21

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.

Madde	Üretici Firma	Saflık	CAS No.
1-Hekzanol	Aldrich	%98	111-27-3
1-Etil-3-metilimidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid [emim][Tf ₂ N]	Merck	%99	174899- 82-2
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU)	Fluka	≥%99	6674-22- 2
1,1,3,3-Tetrametilguanidin (TMG)	ACROS Organics	%99	80-70-6
Karbon Dioksit (CO ₂)	Linde	%99.9	124-38-9
Azot (N ₂)	Linde	%99.9	7727-37- 9

Çizelge 3.1 Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar

3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

3.2.1. Gaz-Sıvı temas sistemi ve bileşenleri

Gaz-sıvı temas reaktör sistemi yerel bir firmaya özel olarak imal ettirilen ve gaz absorpsiyon analizi yapabilen ideal bir sistemdir. Literatürde kullanılan birçok cihazdan farklı olarak direk olarak absorplanan gaz akışını ölçmeye dayanan bir yöntemdir. Özellikle uygulamadaki kolaylıkları ve anlık olarak akış ölçme kapasitesi açısından özgün bir deneysel yöntemdir.

Gaz- sıvı temas sistemi, 54 mm iç çapa ve 200 ml hacme sahip paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktör, bu reaktöre ait sıcaklık kontrollü ısıtmalı ceket ve ısıtma ile karıştırmanın beraber kontrol edilebildiği bir güç ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Aynı zamanda, bu güç ünitesi denetleyici sayesinde PID kontrol yapma kabiliyetine sahiptir ve reaktör sıcaklığını on/off kontrol ile denetler. Bu sistem toplu olarak Şekil 3.1.'de görülebilir.



Şekil 3.1 Gaz-Sıvı temas sisteminin toplu görünümü

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

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)

Çizelge 3.2 Gaz-Sıvı reaktörüne dair teknik bilgiler

Karıştırıcının Hız Kontrolü	50 - 500 rpm
Kütlesel Akış Ölçerler	1 - 100 cm ³ /dak
Akış Kontrolü	1% to 100% (Tam kontrol)
Reaktör Desteği	Tezgâh üstü
Basınç	0 - 10 bar
Basınç Ölçümü	Dijital ölçüm (basıç sensörü ile)
Sıcaklık Kontrolü	PID Denetleyici, 20 - 90 °C
Reaktör Malzemesi	AISI 316 L

Gaz sıvı reaktör sisteminin diğer bileşenleri ise akış ölçerlerdir. Bu akış ölçerler anlık olarak hacimsel akış hızlarını ölçerek hafızasında bulunan veri tabanından yararlanarak standart hacimsel akış hızına dönüştürebilmektedir. Bu standart hacimsel hızın deneysel koşullara (sıcaklık ve basınç) bağlı olmadığını vurgulamak amacıyla akış ölçerler, kütlesel akış ölçer (KAÖ) olarak adlandırılacaktır. Ayrıca reaktöre bağlı bir de PID kontrollü kütlesel akış denetleyicisi (KAD) bulunmaktadır. Bu denetleyici sayesinde reaktöre beslenen veya reaktörden çıkan gaz akımının miktarı kontrol edilebilmekte ve bu sayede diğer akımdaki değişiklikler KAÖ vasıtasıyla ölçülebilmektedir. Bu akış ölçerler Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 I) Kütlesel Akış Ölçer (KAÖ) II) Kütlesel akış denetleyici (KAD)

Kütlesel akış ölçerlerin çalışma prensibine dair detaylı bilgiler ve hesaplamalar ek açıklamalar kısmında sunulmuştur.

İyonik sıvı-(CO₂-TOS) hibrit sistemlerinin performansı gaz-sıvı temas sisteminde incelenirken, karbon dioksit absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için farklı donanım dizilimleri kullanılmıştır. Karbon dioksit absorpsiyon işlemi sırasında kullanılan dizilim Şekil 3.3'te görülmektedir.

Bu dizilime göre CO₂ silindirinden beslenen yüksek saflıktaki karbon dioksit gazının miktarının ölçülmesi için KAÖ'ye girer 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 absorplanan karbon dioksit miktarını vermiş olur. Tüm bu süreç boyunca sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur.



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

İki akış ölçer arasında oluşan farkın anlık absorpsiyon hacimsel hızının vermesinden yola çıkarak gerekli birim değişiklikleri yapılmasıyla molce absorpsiyon hızı hesaplanabilir. Bu absorpsiyon hızının bilinen CO₂ yayınırlık ve ara yüzey derişim değerleri ile reaksiyon hız sabiti teorik olarak hesaplanabilir. Bu yöntem Eşitlik 3.1.'de gösterilmiştir. (Danckwerts, 1979)

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

Burada R (kmol/m²s) absorpsiyon hızını, [A*] (kmol/m³) karbon dioksit gazının gazsıvı arayüzeyindeki derişimini, k₂ (m³/kmol s) tepkime hız sabitini, D_A (m²/s) karbon dioksitin yayınma hızı sabitini, a (m²) kütle transferinin gerçekleştiği yüzey alanını, B^o (kmol/m³) da çözeltideki reaktant maddenin derişimini (İyonik sıvı-(CO₂-TOS) hibrit sistemlerinde DBU ya da TMG'nin 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 yola çıkılarak ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak absorpsiyon hızı elde edilebilir.

Özel olarak tasarlanan ve imal edilen gaz-sıvı temas sisteminin performans denemeleri sırasında farklı kütlece yüzdelere sahip [emin][Tf₂N]:DBU:1-hekzanol çözeltisi gibi hibrit sistemler karbon dioksit absorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu denemelerde reaktör tank basıncı 1 barg'da, sıcaklık 30 °C'de tutulmuş, KAD 10 standart cm³/dk'ya ayarlanmıştır. Absorpsiyon işlemi sabit basınç altında gerçekleştiğinden çözeltiye absorplanan karbon dioksit miktarı kadar sisteme sürekli karbon dioksit girdisi olacaktır. Zamanla çözeltinin CO₂ tutma kapasitesi azalacak ve çözelti dengeye geldiğinden reaktöre sadece kontrol edilen çıkış

akımı kadar yani 10 standart cm³/dk hızında karbon dioksit girdisi olabilecektir. Tüm deney süresi boyunca ölçülen akış miktarları Şekil 3.4'teki gibi bir deneysel çıktı ile örneklendirilmiştir.



Şekil 3.4. Kütlece %15'lik DBU: %10'luk İyonik sıvı:1-Hekzanol sistemi için örnek gaz-sıvı temas sistemi çıktısı

Bu örnekte, çözeltinin taze olduğu andaki deney başlangıç hızının zamanla çözeltinin doygunluğa ulaşmasıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir. Bu grafikte KAD ile KAÖ eğrisi arasındaki alan deney süresi boyunca absorplanan CO₂ miktarını vermektedir. Bu alanın miktarının hesaplanışı ilerleyen bölümlerde anlatılmıştır.

Yapılan bu analizde absorpsiyonun başlangıç akış hızı önemli olmakla birlikte dengeye gelme süresi de bir o kadar önemlidir. KAÖ'deki akış değeri sürekli değişirken KAD'deki akış değeri Şekil 3.4'te de görüldüğü üzere hemen hemen sabittir. Dolayısıyla deneyin dengeye gelmesi KAÖ'deki akış hızının KAD'ye eşitlenmesiyle gerçekleşmektedir. Bunlara ek olarak çözeltilerin hem tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi hem de desorpsiyon performansının incelenmesi için aynı deneysel sistemin farklı dizilimleri kullanılmıştır.

Desorpsiyon işlemine CO₂'ye doymuş ve tam kapasiteye ulaşmış olan çözeltinin 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 CO₂'yi salmaya başlamasıdır.

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 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.5. Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin desorpsiyonu 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 girmesi sağlanır. Bu sistemde azot gazı kullanılmasının amacı desorpsiyon sırasında çıkan CO₂'nin gaz-sıvı ara yüzeyinden uzaklaştırılması ve yerel dengenin bozulmasıdır. Ayrıca azot gazının süpürücü etkisiyle CO₂ reaktörde birikmeden sistemi terk edebilecek ve sistemde basınç artışı olmayacaktır. CO₂'nin çözeltiden daha hızlı uzaklaştırılması için azot gazına ek olarak ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkarak en uygun desorpsiyon sıcaklığı 90 °C olduğu belirlenmiş ve deneyler bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Reaktöre beslenen azot gazının hızı önemlidir. Azot gazı akış hızının artması desorpsiyon performansını arttıracaktır; fakat akış ölçerlerin çalışma aralıkları 0-128 standart cm³/dk olduğundan çok yüksek azot gazı akış hızlarında çıkış akımını analiz etmek mümkün olmayacaktır. Bu çalışma kapsamında desorpsiyon analizleri için KAD'nin akış hızı için en uygun hız 50 standart cm³/dk olarak belirlenmiştir. Akış ölçerin kısaca çalışma prensibi geçen gazın viskozitesinden yararlanarak Poiseuille eşitliği kullanılarak hacimsel akış hızını hesaplamaktır. Mevcut deney koşullarında akış ölçerler azot gazının viskozitesini ölçmek üzere ayarlanmıştır. Her ne kadar çıkış akımındaki gaz kompozisyonu sürekli değişse de yüksek miktarda olması ölçümlerde çok fazla bir hata azot çıkışı

gerçekleştirmeyecektir. Bu yaklaşımın doğruluğunu kanıtlamak için kısa bir örnek hesaplama yapılmıştır. Buna göre:

Azot gazının reaktöre giriş sıcaklığı(akış ölçerlerde gözlenen) = 20 °C (3.2) Çözeltiden ayrılan karbon dioksitin sıcaklığı = ~90 °C (3.3) Bu gazların reaktördeki çözelti üzerinde eşit hacimde karıştıkları varsayılırsa;

Reaktörü terk eden ortalama gaz sıcaklığı: $(90 \degree C + 20 \degree C) / 2 = 55 \degree C$ (3.4)

Her ne kadar çözelti üzerindeki gaz karışımının sıcaklığı bu şekilde hesaplansa da gaz karışımı akış ölçere (KAÖ) ulaşana kadar ısı kaybeder ve akış ölçerler gaz akım sıcaklığını 30 °C olarak göstermektedir. Dolayısıyla viskozite değerleri bu sıcaklıktaki değerlere göre kullanılmıştır. 30 °C'deki saf azotun ve karbon dioksitin sırasıyla viskoziteleri 1,79 p ve 1,53 p'dir. Saf azotun ve saf karbon dioksitin eşit hacimde karıştığı varsayıldığında karışımın 30 °C'deki viskozite değeri:

$$\frac{1.79 \text{ p} + 1.53 \text{ p}}{2} = 1,66 \text{ p} \tag{3.5}$$

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 yapmaktadır. Dolayısıyla deneyin bu anı için, akış hızında oluşacak hata:

$$\frac{1.79 \text{ p} - 1.66 \text{ p}}{1.79 \text{ p}} \times \%100 = \%7.8 \tag{3.6}$$

olacaktır. Burada önemli olan bir diğer husus çözeltiden çıkan karbon dioksit miktarının deneyin başlangıç aşaması kadar yoğun olmamasıdır. Deney süresi boyunca karbon dioksit çıkışı azalacak ve azot gazıyla karışım oranı giderek azalacaktır. Tüm bu deney süresince gelecek hata payı da ciddi miktarda azalmış olacaktır. Kaldı ki desorpsiyon deneylerin asıl amacı matematiksel hesaplamalardan çok çözeltilerin tersinir olarak kullanılabilirliğinin test edilmesidir.

Desorpsiyon işlemi için kurulan ekipman dizilime göre zamana karşı beklenen kütlesel akış hızı grafiği Şekil 3.6'daki gibidir.





Şekil 3.6'da görüldüğü üzere, desorpsiyon işleminin başında reaktöre saf azot beslenmektedir. Artan sıcaklık ile çözeltide tutulmuş karbon dioksit gazı çözeltiden ayrılır ve azot gazına karışır. Sıcaklığın en yükseğe ulaştığı noktada en yüksek karbon dioksit çıkışı olacağından toplam gaz akımı maksimuma ulaşır. Zamanla çözeltideki karbon dioksit miktarı azalır ve çıkış akımında sadece ihmal edilecek miktarda çözelti buharı ve azot gazı kalır. Yapılan desorpsiyon deneylerinde Şekil 3.6'da görülen grafikteki davranışa oldukça benzer sonuçlar gözlenmiştir. Örneğin kütlece %15'lik DBU:%10'luk iyonik sıvı:1-hekzanol sistemi için gerçekleştirilen birinci desorpsiyon işleminin grafiği Şekil 3.7'de görülebilir.



Şekil 3.7. Kütlece %15'lik DBU:%10'luk İyonik sıvı:1-Hekzanol sisteminin desorpsiyon işlemindeki örnek deney çıktısı

Gaz sıvı temas sisteminde arka arkaya yapılan absorpsiyon-desorpsiyon döngüsel işlemleri değerlendirilmiş, çözeltilerin muhtemel performans kayıpları tartışılmış ve iyonik sıvı- CO₂TOS hibrit sistemlerinin endüstriye uygulanabilirlikleri test edilmiştir.

3.2.2. Karbon Dioksit Tutma Kapasitesin ve Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Hesaplanması

Bu tez çalışmasının bir diğer kapsamı da iyonik sıvı- karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin karbon dioksit yakalama kapasitesinin belirlenmesi, karşılaştırılması ve başlangıç absorpsiyon hızlarının hesaplanmasıdır. Bu kapsamda 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 ölçerin her bir veri alma aralığı olan 10 s zaman aralıklarındaki küçük dikdörtgen alanların toplanmasıyla çözeltinin absorpladığı toplam CO₂ miktarı hesaplanabilmektedir. Örnek bir absorpsiyon grafiği üzerinde bu küçük dikdörtgenlerin altında kalan alanı temsil biçimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 KAD ve KAÖ arasındaki alanın dikdörtgen alanlarına parçalanması

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, zaman aralıklarının (10 s) tüm deney süresine göre çok kısa olması bu küçük dikdörtgen alanlarının toplamının eğrinin altında kalan alana çok yakın olduğunu göstermektedir. Bu alanın miktarını hesaplamak için deneysel olarak elde edilen bu eğriye denklem uydurulması ile ulaşılan matematiksel ifadenin integralini alma yönteminin tercih edilmemiştir. Bunun sebebi, absorpsiyon eğrilerinin karakteristik olması ve buna uydurulacak denklemin gerçek değerleri tam olarak yansıtmayacak olmasıdır. Bir başka deyişle gelebilecek hatanın daha fazla olmasıdır. Genel olarak bakıldığında, uygulanan bu küçük dikdörtgen alanlarının toplanması yöntemi deneysel olarak elde edilen gerçek verilerin birebir integralini alma metodudur.

Belirlenmiş bu zaman aralıklarındaki alanların her biri o süre boyunca tutulan karbon dioksit miktarını vermektedir. Bu yöntem deneyin başlangıcından itibaren istenilen herhangi bir zamandaki CO₂ yükleme miktarının hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Akış ölçerlerin standart hacimsel akış hızında (cm³/dk) ölçüm yapmasından dolayı CO₂'nin standart koşullardaki fiziksel özelliklerinden yararlanılmış ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak 10 s zaman aralığındaki yüklenen molce CO₂ miktarı hesaplanmıştır. Molce yüklenen bu karbon dioksitin zamana karşı değişimi önemli bilgiler sunmaktadır; hem çözelti kapasitesinin belirlenmesi hem de başlangıç absorpsiyon hızının bulunmasına olanak sağlamaktadır. Örnek bir CO₂ yükleme grafiği Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. %10 DBU: %10 İyonik Sıvı: 1-Hekzanol çözeltisinin CO₂ yükleme grafiği

Şekil 3.9'da görüldüğü üzere denge anına kadarki CO₂ yükleme miktarı belirlenmiştir. Bunun yanında absorpsiyon başlangıcından belli bir süre zarfına kadarki yükleme hızının aynı olduğu grafiğin başlangıcının doğrusal olmasından anlaşılabilmektedir. Bu doğrusal bölgenin eğimi başlangıç CO₂ yükleme hızını verecektir. Bu yükleme hızı (mol/s) bilinen reaktör kesit alanına bölünerek genel absorpsiyon başlangıç hızı olan (mol/m².s) ifadesine ulaşılmıştır. Şekil 3.10'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması için yükleme grafiğine doğru uydurma yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 3.10. CO₂ yükleme grafiğine doğru uydurulması ve eğim hesaplanması

Tüm bu analizler kapsamında çözeltilerin dengeye ulaşma süreleri arasındaki farklar gözlemlenmiştir. Dolayısıyla başlangıç hızlarını birbirleri arasında karşılaştırabilmek için eğim hesapları yapılırken doğru uydurulan aralık denge anına ulaşma süresinin %20'si olan zaman aralığında yapılmıştır. İlerideki bölümlerde daha detaylı bahsedileceği üzere genellikle başlangıçtaki hız düşüşü deney başlangıcından yaklaşık olarak deney süresinin %20'sinin geçmesiyle gözlemlenmiştir.

Farklı iyonik sıvı ve organik baz derişimindeki hibrit çözeltilerin Şekil 3.10'da belirtilen yöntem ile hesaplanan başlangıç absorpsiyon hızları, bulgular ve tartışma bölümünde detaylı olarak incelenmiştir.

3.2.3. Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Birinci Derecemsi Reaksiyon Eşitliğine Uygunluğunun Tartışılması

Önceki bölümlerde belirtildiği üzere, hesaplanan başlangıç absorpsiyon hızlarının Danckwerts (1979) tarafından öne sürülen birinci derecemsi reaksiyon eşitliğine uygunluğunu tartışabilmek için öncelikle deney koşulları Eşitlik 3.1'in geçerli olduğu koşullara ayarlanmıştır. Eğer çözeltide çözünen CO₂ derişimi sistemde bulunan reaktant (DBU veya TMG) derişiminden çok az ve reaktördeki CO₂'nin kısmi basıncı düşük ise uygun deneysel koşulları elde edilmiş olur (Alper 1984).

CO₂'nin hibrit sistemlerdeki çözünürlüğünün yanında çözeltide bulunan reaktant derişiminin çok yüksek olduğu varsayımı yapılmıştır ve elde edilen absorpsiyon başlangıç hızlarına karşı farklı reaktant derişimi değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen deneylerde fiziksel parametreler olan CO₂ yayınırlığı ve arayüzey derişiminin değişmediği varsayılmıştır. Bu şartlar altında absorpsiyon hız değişimine karşı reaktant derişiminin karekökü ifadesi grafiğe geçirildiğinde bu verilerin bir doğru vermesi Danckwerts (1979)'in aminler için türettiği Eşitlik 3.1'in hibrit sistemler için de geçerli olduğu sonucuna varılabilecektir. Ayrıca bu doğrunun eğimi ise $[A^*]\sqrt{k_2D_a}$ ifadesini verecektir. Bu ifade bilinen yayınırlık ve arayüzey derişim değerlerinde ileri yöndeki reaksiyon hız sabitinin teorik olarak hesaplanmasına olanak sağlayacaktır.

Literatürde hibrit sistemlerle ilgili henüz bir çalışma olmadığından yayınırlık ve arayüzey derişim verilerine ulaşılamamış ve hız sabitleri nicel olarak bulunamamıştır. Fakat burada önemli olan konu reaktant derişiminin absorpsiyon hızına olan etkisinin tartışılmasıdır. Başlangıç absorpsiyon hızının reaktant derişiminin karekökü ile değişimini veren örnek grafik Şekil 3.11'de verilmiştir



Şekil 3.11. Başlangıç absorpsiyon hızının reaktant derişiminin kareköküne göre değişimi

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi absorpsiyon hızı ile reaktant derişimi arasında bir doğru elde edilmesi hibrit sistemlerin Danckwerts (1979)'in aminler için önerdiği birinci derecemsi reaksiyon ifadesine uygun olabileceğini göstermektedir.

3.3. Diğer Analizler

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizleri

İyonik sıvı-karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin tepkime mekanizmaları hakkında detaylı bilgiye sahip olmak ve gerçekleşen reaksiyonların tersinirliğini kanıtlamak amacıyla CO₂'ye maruz bırakılmış ve CO₂ ile temas edilmemiş hibrit sistemlerin FT-IR analizleri Thermo Sceintific marka ve NICOLET 6700 model FT-IR Cihazıyla yapılmıştır.

Bu amaçla %20'lik iyonik sıvı: %10'luk DBU: 1-hekzanol ve %10'luk iyonik sıvı: %10'luk TMG: 1-hekzanol hibrit sistemlerinin analizi Kimya Mühendisliği Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Hibrit çözeltiler hazırlandıktan sonra FT-IR analizi yapılmıştır. Daha sonra gaz-sıvı temas sisteminde CO₂ ile teması sağlanmış ve tekrar analiz edilmiştir. Karakteristik C=O bağının parmak izi pikleri 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Daha sonra ısıl işleme maruz bırakılan CO₂'ce zengin çözeltilerden CO₂'nin uzaklaştığının kanıtlanması için tekrar FT-IR analizleri yapılmış ve parmak izi bölgesinde oluşan C=O bağının piklerinin

kaybolduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu işlemler 2 absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü için tekrarlanmış ve hibrit sistemlerle CO₂ arasında tersinir reaksiyon gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Bu verilerin elde edilmesinde kullanılan FT-IR analiz sonuçları ekler kısmında sunulmuştur.

3.3.2. Termal Gravimetrik Analizler

Çalışma kapsamında, iyonik sıvı-karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin olası desorpsiyon sıcaklıklarının tespit edilebilmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemine de başvurulmuştur. Bu amaçla TGA cihazına karbon dioksit içeren ve içermeyen hibrit çözeltiler verilmiş, azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında analizleri gerçekleştirilmiştir.

SETERAM TG DTA 92 marka ve model TGA cihazı kullanılarak yapılan analizlerde karbon dioksit içeren hibrit çözeltiler ile karbon dioksit içermeyen hibrit çözeltilerin kütle kayıpları kıyaslanmış ve uygun desorpsiyon sıcaklıkları tespit edilmeye çalışılmıştır. En uygun çalışılabilecek desorpsiyon sıcaklığının çözelti kayıplarının da minimuma indirilmesi açısından 90 °C derece olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığından itibaren kütle kaybının başladığı tespit edilmiş ve bu da CO₂'ce zengin çözeltilerde desorpsiyon işleminin kısa sürede başladığını göstermiştir.

Ayrıca iyonik sıvı olan [emim][Tf₂N]'nin hibrit sistemlerin termal kararlılığını arttırdığı ve böylece yüksek sıcaklıklara kadar bozunmanın gerçekleşmediği tespit edilmiştir. [emim][Tf₂N]'nin diğer çözücülere oranla geç bozunduğu tespit edilmiş ve bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 475 °C derece olarak belirlenmiştir.

Bu verilerin elde edilmesinde kullanılan termal gravimetrik analiz sonuçları Ekler kısmında sunulmuştur.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bir önceki bölümde belirtildiği üzere deneysel bulguların analizi birkaç basamakta incelenmektedir. İlk aşamada gaz-sıvı temas sistemi ile elden edilen hacimsel akış hızının zamanla değişim verileri analiz edilmiştir. Bu analizlerden yola çıkarak hibrit çözeltilerin CO₂ tutma kapasiteleri hesaplanmış ve bu kapasiteye bağlı olarak yüklenen karbon dioksitin absorpsiyon hızları elde edilmiştir. Farklı miktarlarda iyonik sıvı ve organik bazların hem kapasiteye hem de absorpsiyon hızlarına etkisi tartışılmıştır. Döngüsel olarak yapılan absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri ile hibrit sistemlerin performans analizi yapılmış, performans kayıplarının olup olmadığı tartışılmıştır. Son aşamada ise daha önce hesaplanan absorpsiyon başlangıç hızından yararlanarak gerçekleşen reaksiyonların birinci derecemsi kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon hız ifadesine uygunluğu tartışılmıştır.

4.1. Gaz-Sıvı Temas Sistemi Deney Sonuçları

Gaz-sıvı temas deneyleri reaktöre önceden hazırlanıp yerleştirilen hibrit çözeltilerin CO₂'yi absorplaması sonucu sisteme giren ve çıkan gaz akımları arasındaki farkın bilgisayar yardımıyla kaydedilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Tüm absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta yapılmış ve bu parametreler sabit tutulmuştur. Bu işlem sonrasında çözeltiler reaktörden çıkarılmadan desorpsiyon işlemine geçilmiş ve 90 °C sıcaklık ve 0,1 barg basınç altında akış hızları kaydedilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda tüm işlemler sırasında yüksek hızda karıştırma (500rpm) uygulanmış ve çözeltilerin çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır.

4.1.1. İyonik Sıvı - DBU - Hekzanol Hibrit Sistemlerinin Performans Analizi

İyonik sıvı ve DBU içeren hibrit sistemlerden; kütlece %5 DBU-%10 iyonik sıvı, %10 DBU-%10 iyonik sıvı, %15 DBU-%10 iyonik sıvı, %20 DBU-%10 iyonik sıvı ve %10 DBU-%5 iyonik sıvı, %10 DBU-%15 iyonik sıvı, %10 DBU-%20 iyonik sıvı olmak üzere 7 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Gerekli analizler yapılarak değişik miktarlarda iyonik sıvı ve DBU kullanımının absorpsiyon performansına etkisi tartışılmıştır. Tüm çözeltiler 50 ml olarak hazırlanmıştır.

4.1.1.1. Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Deneysel çalışmalar bölümünde detaylı anlatıldığı üzere reaktöre yerleştirilen 50 ml hacme sahip 0,014 mol DBU, 0,011 mol iyonik sıvı, 0,360 mol 1-hekzanol içeren kütlece %5 DBU-%10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınç altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide 1-hekzanol miktarının diğer bileşenlere göre yüksek tutulmasının sebebi hem çözeltinin viskozitesini düşürmek hem de belirleyici olan DBU miktarının etkisini inceleyebilmektir. Absorpsiyon işlemi süresince 10 s aralıklarla akış ölçerler tarafından ölçülen standart hacimsel akış hızları kaydedilmiştir. Giriş ve çıkış gaz akımlarının birbirine eşitlenmesi anına yani denge anına kadar beklenilmiş ve kaydedilen standart akış hızlarının zamanla değişimi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.1' de %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminde CO₂ akış hızlarının zamanla değişimi gösterilmiştir.





Şekil 4.1'de görüldüğü üzere başlangıç anında reaktöre yoğun bir CO₂ girişi söz konusudur. Beklendiği üzere hibrit çözeltilere CO₂ yüklendikçe çözelti kapasitesi azalmaya başlamış ve CO₂ girişi yavaşlamaya başlamıştır. Denge anına ulaşıldığında ise giriş ve çıkış akımları eşitlenmiş ve böylece CO₂ yükleme işlemi sona ermiştir. Deneysel çalışmalar bölümünde değinildiği üzere giriş ve çıkış akımları eğrileri arasında kalan alan deney süresince tutulan CO₂ miktarını vermektedir. Bu alan sayısal integrasyon yöntemi yardımıyla hesaplanmış ve denge anına kadarki tutulan CO₂ miktarının zamanla değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi

CO₂ yükleme grafiğinden çözelti kapasitesi 1. absorpsiyon için 0,015 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Bu noktada tabii ki bir diğer önemli husus da bu kapasiteye ne kadar sürede ulaşıldığıdır. Bu da büyük ölçüde başlangıç absorpsiyon hızına bağlıdır. Daha önceden detaylı olarak belirtilen doğru uydurma metoduyla absorpsiyon hızı hesaplanmıştır. Şekil 4.3'te başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması şematize edilmiştir.



Şekil 4.3 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

CO₂ yükleme grafiğinde deney başlarında beklendiği üzere absorpsiyon hızı ilerleyen sürelere göre daha fazla olmuştur. Diğer hibrit sistemlerle karşılaştırabilmek amacıyla referans olarak başlangıç absorpsiyon hızı alınmış ve uydurulan doğrunun eğimi ile bu hız hesaplanmıştır. Bu hızın bilinen reaktör kesit alanına bölünmesiyle genel absorpsiyon hızı 1,879x10⁻⁵ kmol/m².s olarak hesaplanmıştır.

%5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin tekrarlanabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözelti 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Akış ölçerler tarafından kaydedilen standart hacimsel hızlar Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Beklenildiği üzere azot gazının ve ısıtmanın etkisiyle desorpsiyon işlemi hemen başlamıştır. Bir anda gözlenen başlangıçtaki artış desorpsiyonun ne kadar hızlı başladığını göstermektedir. Bunun yanında sıcaklık artışıyla beraber CO₂ çıkışı artmış ve maksimum akış hızı olan 67 std cm³/dk'ya ulaşmıştır. Sıcaklık davranışı dikkate alındığında 90 °C'lik bir ısıtmanın bu sistem için fazla olduğu ve 70 °C civarlarında CO₂ çıkışının yavaşlamaya başladığı görülmüştür. CO₂ çıkışının bitmesiyle birlikte çıkış akımı reaktöre beslenen azot gazı olan 50 std cm³/dk 'ya çok yaklaşmıştır ve deney sonlandırılmıştır.

Desorpsiyon işlemleri sonrası tespit edilen çözelti miktarının başlangıç hacmi olan 50 ml'ye çok yakın olması iyonik sıvıların yalın olarak kullanılan CO₂-TOS sistemlerinde karşılaşılan çözücü kayıplarını minimuna indirdiğini kanıtlamıştır.

Bu döngüsel işlemler birçok kere tekrarlanmış ve toplamda 10 absorpsiyon - 10 desorpsiyon deneyi yapılmıştır. 1. absorpsiyon deneyi için uygulanan hesaplama yöntemlerinin tümü 10 absorpsiyon deneyine için de uygulanmıştır. 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%5DBU - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,0154	15
2. absorpsiyon	0,0079	12
3. absorpsiyon	0,0080	12
4. absorpsiyon	0,0085	12
5. absorpsiyon	0,0070	12
6. absorpsiyon	0,0065	11
7. absorpsiyon	0,0072	12
8. absorpsiyon	0,0075	12
9. absorpsiyon	0,0081	12
10. absorpsiyon	0,0038	9

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi taze %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol çözeltisinin 1. absorpsiyon kapasitesi en yüksek çıkmış ve dengeye en son ulaşan aşama olmuştur. Bunu takip eden diğer absorpsiyon döngülerinde ilk işleme nazaran bir düşüş gözlemlenmiştir. Fakat, bu döngüler kendi aralarında 10. absorpsiyon döngüsüne kadar tutarlı bir davranış göstermiştir. İlk absorpsiyon işleminden sonra görülen bu düşüşün sebebi ilk aşamada çözeltiye bağlanan karbon dioksitin daha kararlı bir şekilde bağlanma ihtimalinin yüksek olmasıdır. Desorpsiyon işleminde ilk bağlanan karbon dioksitin yeterince uzaklaştırılamamış olması da olasıdır.

Fakat diğer işlemlerde CO₂ uzaklaştırılabilmiş ve hibrit sistem eski kapasitesine geri dönmüştür. Bu kapasite düşüşünün bir diğer sebebi de çözeltide bulunan iyonik sıvının ilk işlemde CO₂'yi iyi derecede çözmesi ve reaksiyonun daha kararlı gerçekleşmesi olabilir. Bundan sonraki işlemlerde iyonik sıvıdaki CO₂ çözünürlüğü düşmüş ve çözelti kapasitesi azalmış olabilir.

10. absorpsiyon işleminde meydana gelen diğer döngülere göre bu dramatik azalış çözeltinin kimyasal bozunmaya uğradığını ve %5 DBU - %10 iyonik Sıvı - hekzanol hibrit sistemlerinin tekrarlanabilirliğinin 9 absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile sınırlı olduğunu göstermiştir.

Karbon dioksit yükleme grafiklerine uygulanan doğru uydurma metodu diğer absorpsiyon yükleme grafiklerine de uygulanmış ve rejenere edilen çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları tekrar hesaplanmıştır. 10 döngüsel absorpsiyon sonrası elde edilen hız verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%5DBU - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	1,88	0,0154
2. absorpsiyon	1,24	0,0079
3. absorpsiyon	1,30	0,0080
4. absorpsiyon	1,32	0,0085
5. absorpsiyon	1,24	0,0070
6. absorpsiyon	1,21	0,0065
7. absorpsiyon	1,22	0,0072
8. absorpsiyon	1,24	0,0075
9. absorpsiyon	1,28	0,0081
10. absorpsiyon	0,92	0,0038

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 1. absorpsiyon sonrası kapasitedeki düşüşe bağlı olarak bir hız düşüşü gözlemlenmiştir. Takip eden absorpsiyon işlemlerinde başlangıç absorpsiyon hızı çözelti kapasitesinde azalmalar veya artmalar olmasına rağmen çok büyük değişikliklere uğramamıştır. Bunun bir sebebi, önceki bölümde de belirtildiği üzere taze çözeltideki CO₂ çözünürlüğünün daha yüksek olması ihtimalidir.

İyonik sıvının taze kullanımında başlangıç absorpsiyon hızını arttırdığı düşünülmektedir. Benzer şekilde 10. absorpsiyon işleminde hız ciddi miktarda düşmüş ve kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol hibrit sisteminin 9 absorpsiyon işlemi boyunca kararlı bir şekilde kullanılabildiği görülmüştür.

4.1.1.2. Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

50 ml hacme sahip 0,029 mol DBU, 0,011 mol iyonik sıvı, 0,341 mol 1-hekzanol içeren kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınç altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Reaktant olan DBU miktarının, iyonik sıvı miktarının sabit tutturularak değiştirilmesi ile DBU miktarının CO₂ absorpsiyon performansına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır. Aynı deneysel yöntemle elde edilen standart hacimsel akış hızının zaman karşı değişimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Önceki deney setine benzer olarak başlangıçta reaktöre yoğun miktarda CO₂ girişi söz konusu olup 105 std cm³/dk'lık akış hızıyla absorpsiyon başlamış ve yaklaşık 25 dakika sonunda denge sağlanmıştır. Denge süresinin %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sistemine göre daha uzun olması daha fazla miktarda CO₂ absorplanmasından yani kapasitenin artmış olmasından kaynaklanmıştır. Bir önceki aşamada uygulanan sayısal integrasyon yöntemi yardımıyla iki eğri arasında kalan alan hesaplanmış ve birim değişiklikleri yapılarak molce CO₂'nin zamanla değişimi Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

CO₂ yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon için çözelti kapasitesi 0,028 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Bu değer %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin kapasitesinin yaklaşık iki katıdır. Artan DBU miktarı ile sabit iyonik sıvı yüzdesinde yüklenen CO₂ miktarında ciddi bir artış gözlemlenmiştir. DBU molü ve tutulan CO₂ molü arasındaki ilişki ilerleyen bölümlerde incelenmiştir. CO₂ yükleme grafiğinin başlangıç bölümüne doğru uydurma yöntemi bu sistem için de aynı analoji ile uygulanmış ve hesaplama metodu ile sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Yapılan doğru uydurma ile elde edilen eğim değerinde gerekli birim değişikleri yapılarak ve absorpsiyon alanı olan reaktör kesit alanına bölünerek başlangıç absorpsiyon hızı 2,57x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Bu değer %5 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin başlangıç absorpsiyon hızının yaklaşık iki katıdır. Benzer davranış molce kapasitede de görülmüş ve artan DBU yüzdesinin hem molce kapasiteyi hem de başlangıç absorpsiyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Çözeltinin tekrarlanabilir absorpsiyon performansını gözlemlemek için desorpsiyon işlemleri yapılmış ve 1. desorpsiyon sonrası elde edilen deney çıktısı Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Azot gazının etkisiyle desorpsiyonun hemen başladığı ve ısıtma ile de bu etkinin pekiştirildiği Şekil 4.8'de görülmektedir. %5 DBU - %10 iyonik sıvı sisteminden farklı olarak başlangıçta düzgün ve artan bir çıkış akım hızı görülmüştür. Bu akış hızı, sıcaklık 90 °C olduğu anda en yüksek akış hızı olan 77 cm³/dk'ya ulaşmıştır. Daha fazla karbon dioksit tutmuş olan bu çözeltide bu akış hızına çıkılması beklenen bir davranış olmuştur.

Yapılan bu desorpsiyon işlemi tüm absorpsiyon işlemleri sonrası tekrarlanmış ve çözeltiden karbon dioksit uzaklaştırılarak tekrar edilebilen absorpsiyon işlemleri yapılmıştır. Bu döngüsel işlem sonucu yapılan 10 absorpsiyon deneyi sonrası elde edilen karbon dioksit yükleme kapasiteleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

%10DBU-%10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,0282	25
2. absorpsiyon	0,0214	25
3. absorpsiyon	0,0205	22
4. absorpsiyon	0,0214	22
5. absorpsiyon	0,0190	21
6. absorpsiyon	0,0176	21
7. absorpsiyon	0,0187	21
8. absorpsiyon	0,0218	20
9. absorpsiyon	0,0190	20
10. absorpsiyon	0,0126	15

Çizelge 4.3 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

Çizelge 4.3'te 1. absorpsiyon sonrası kapasite bir düşüş olduğu görülmüş, kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı sistemi ile kıyaslandığında takip eden absorpsiyon kapasiteleri arasında farkın çok fazla olmadığı belirlenmiştir. 9 absorpsiyon boyunca dengeye ulaşma süreleri ve CO₂ kapasiteleri kararlılık göstermiştir. Bu davranış %10 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminin endüstriyel olarak kullanılabilecek potansiyele sahip bir çözücü olması konusunda umut vermiştir.

Benzer şekilde 10. absorpsiyon işleminde önemli bir kapasite kaybı olmuş ve hibrit sistemlerin 9 absorpsiyon boyunca performans kaybetmediği konusundaki fikri kuvvetlendirmiştir.

Absorpsiyon kapasitelerinin yanında absorpsiyon başlangıç hızlarını kıyaslamak amacıyla doğru uydurma yöntemi ile elde edilen hız verileri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

%10DBU - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,57	0,0282
2. absorpsiyon	2,01	0,0214
3. absorpsiyon	2,02	0,0205
4. absorpsiyon	2,06	0,0214
5. absorpsiyon	2,03	0,0190
6. absorpsiyon	1,85	0,0176
7. absorpsiyon	1,88	0,0187
8. absorpsiyon	2,26	0,0218
9. absorpsiyon	2,04	0,0190
10. absorpsiyon	1,57	0,0126

Çizelge 4.4 Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

Bir önceki hibrit sistem olan kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı çözeltisindeki benzer davranışlar Çizelge 4.4'te de gözlemlenmiştir. Tutulan mol kapasitesinin başlangıç absorpsiyon hızına göre değiştiği belirlenmiştir. İlk absorpsiyondan sonra karakteristik olarak bir düşüş gözlemlenmiş ve yaklaşık 7-8 absorpsiyon döngüsü boyunca performans korunmuştur. Kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinde olduğu gibi 10. absorpsiyonda önemli miktarda hız ve kapasite azalması görülmüştür. Bu da hibrit sistemlerin bozunmaya ne zaman başladığı hakkında önemli ipuçları vermiştir.

4.1.1.3. Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Artan DBU miktarının absorpsiyon performansına olan etkisinin daha iyi incelenebilmesi için 50 ml hacme sahip 0,011 mol iyonik sıvı, 0,043 mol DBU ve 0,341 mol hekzanol içeren hibrit çözeltiler hazırlanmış ve gaz-sıvı temas sisteminde döngüsel performansları analiz edilmiştir. Bu kapsamda absorpsiyon sonrası gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Beklenildiği üzere deney yaklaşık 110 std cm³/ dk'lık yüksek bir akış hızıyla başlamıştır, fakat bu hız diliminde çok fazla kalmadan düşüşün başladığı Şekil 4.9'da gözlemlenmiştir. Akış hızında istikrarlı bir azalış belirlenmiş ve bu azalışın molce CO₂ kapasitesine etkisinin incelenebilmesi için %15 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Çözelti kapasitesi 1.absorpsiyon için 0,033 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Artan DBU miktarı kapasiteyi arttırmış, fakat kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı ile

kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı çözeltisi arasındaki artış kadar yüksek olmamıştır. Bunun yanında bu çözeltilerden daha yüksek kapasiteye ulaşması için geçen süre daha az olmuştur. Buradan absorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiği fikrine varılabilir. Bu düşünceyi doğrulamak amacıyla yükleme grafiğinin başlangıç zamanına doğru uydurularak absorpsiyon hızı hesaplanmış ve bu işlem Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Yapılan doğru uydurma ile elde edilen eğim değerinde gerekli birim değişikleri yapılarak ve absorpsiyon yüzey alanı olan reaktör kesit alanına bölünerek başlangıç absorpsiyon hızı 2,71x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Bu değer %10 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin başlangıç absorpsiyon hızından fazla olmasına rağmen DBU miktarındaki artış dikkate alındığında büyük bir artış gözlemlenmemiştir.

Bu sistemin tekrarlanabilirliğini izlemek için desorpsiyon işlemi yapılmış ve 1. desorpsiyon sonrası gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Şekil 4.12'de önceki desorpsiyon işlemine göre daha belirgin bir şekilde karbon dioksit çıkışı gözlemlenebilmiştir. İlk 20 dakika boyunca yoğun karbon dioksit çıkışı 90 °C'ye ulaşıldığında en yüksek noktaya ulaşmış ve 86 std cm³/dk olan akış hızı tespit edilmiştir. Önceki absorpsiyon deneylerine göre daha hızlı dengeye ulaşan kütlece %15 DBU - %10 iyonik sıvı sistemi desorpsiyonda ise aynı denge performansını gösterememiştir. Çözeltiye yüklenen CO₂ miktarı arttıkça desorpsiyon işlemlerinin daha uzun sürmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu desorpsiyon işlemi birçok kez tekrarlanmış ve döngüsel absorpsiyon performansı Çizelge 4.5'te ve bu performansa bağlı olarak değişen başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kütlece %15 DBU - %10	İyonik Sıvı ve	Hekzanol	30 °C	1	barg'da
Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve D	enge Süreleri				

%15DBU-%10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,033	22
2. absorpsiyon	0,030	28
3. absorpsiyon	0,026	28
4. absorpsiyon	0,025	27
5. absorpsiyon	0,025	27
6. absorpsiyon	0,023	27
7. absorpsiyon	0,018	25

8. absorpsiyon	0,018	25
9. absorpsiyon	0,016	25
10. absorpsiyon	0,014	24

Çizelge 4.6 Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%15DBU - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,71	0,033
2. absorpsiyon	2,29	0,030
3. absorpsiyon	2,05	0,026
4. absorpsiyon	1,98	0,025
5. absorpsiyon	2,04	0,025
6. absorpsiyon	2,02	0,023
7. absorpsiyon	1,65	0,018
8. absorpsiyon	1,57	0,018
9. absorpsiyon	1,48	0,016
10. absorpsiyon	1,39	0,014

Çizelge 4.5 ve 4.6'da görüldüğü üzere birbirini takip eden absorpsiyonlar sonrasında ilk 6 absorpsiyonda önemsiz kabul edilebilecek kapasite kayıpları tespit edilmiştir. En büyük performans kaybı birinci absorpsiyonda gözlemlennmiş olup önceki bölümlerde detaylı belirtilen sebeplerin bu hibrit sistem için de geçerli olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında çözeltilerin dengeye ulaşma süreleri kapasite düşüşlerinin yanında daha stabil bir davranış izlemiştir.

4.1.1.4. Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU yüzdesinin absorpsiyon performansına etkisini incelemek için son olarak, 50 ml hacme sahip 0,011 mol [emim][Tf₂N], 0,058 mol DBU ve 0,310 mol hekzanol içeren hibrit çözelti hazırlanmıştır. Bu aşamada yüzdesi artan DBU'nun absorpsiyon performansına etkisi için gaz-sıvı temas deney çıktısı Şekil 4.13'te analiz edilmiştir.



Şekil 4.13 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Başlangıç anındaki 125 cm³/dk'lık standart hacimsel akış hızı kütlece %20 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminin yüksek miktarlarda CO₂ tutabileceğinin bir işareti olmuştur. İlk birkaç dakika içerisinde akış hızında ani bir düşüş olmuş, daha sonra 120 cm³/dk akış hızında birkaç dakika absorpsiyon devam etmiştir. Daha sonra karakteristik olan akış hızındaki azalma davranışı gözlemlenmiştir. Kütlece %20 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol hibrit sistemi benzer şekilde hazırlanmış diğer çözeltilere göre en geç dengeye ulaşan sistem olmuştur. Bunu artan çözelti kapasitesine bağlamak mümkündür. Bu kapasitenin belirlenmesi amacıyla kullanılan CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.14'te verilmiştir.





Şekil 4.14'te görüldüğü üzere %20 DBU - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin 1. absorpsiyon kapasitesi 0,045 mol olmuştur. Her ne kadar dengeye 35 dakika gibi bir zamanda ulaşmış olsa da 20-25 dakika aralığında bu performansa çok yaklaşmıştır. Dolasıyla önceki çözeltilerin performansı ile karşılaştırılacak olursa ciddi bir kapasite artışının yanında erken bir denge söz konusu olmuştur. Bu kapasitenin hangi genel absorpsiyon başlangıç hızında gerçekleştiğini belirlemek amacıyla doğru uydurma yöntemi kullanılmış ve Şekil 4.15'te elde edilen eğim verilmiştir.



Şekil 4.15 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Deney süresi olan 35 dakikanın %20'si kadar olan 7. dakikaya kadar uydurulan doğrunun eğiminden yola çıkılmış ve birim değişikleri sonucunda %20 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminin 1. başlangıç absorpsiyon hızı 3,13x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç tahmin edildiği üzere daha az DBU yüzdesine sahip çözeltilerden fazla çıkmıştır. Bir kez daha DBU miktarının hem absorpsiyon kapasitesini hem de absorpsiyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun akabinde döngüsel performanslar için desorpsiyon işlemi yapılmış ve gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Bu desorpsiyon işlemi kütlece %15 DBU - %10 iyonik sıvı ile kıyaslandığında daha hızlı bir performans göstermiş ve ilk 15 dakika içinde maksimum akış hızı olan 99 cm³/dk'ya ulaşılmıştır. Çözeltide çok miktarda CO₂ bulunması 90 °C olan en yüksek sıcaklığa ulaşmadan bile akış hızının en yüksek noktaya ulaşmasına sebep olmuştur. 15 dakikalık süre zarfında bu kadar yoğun karbon dioksit çıkışı deneyin bir önceki hibrit sisteme oranla daha erken sonlamasını da sağlamıştır.

Döngüsel absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonrasında her bir aşama için CO₂ yükleme kapasitesi, denge süresi ve başlangıç absorpsiyon hızı Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%20DBU - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,045	32
2. absorpsiyon	0,036	28
3. absorpsiyon	0,037	28
4. absorpsiyon	0,041	28
5. absorpsiyon	0,031	28
6. absorpsiyon	0,027	25
7. absorpsiyon	0,025	26
8. absorpsiyon	0,024	26
9. absorpsiyon	0,023	25
10. absorpsiyon	0,020	25

Çizelge 4.8 Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%20DBU - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	3,13	0,045
2. absorpsiyon	2,47	0,036
3. absorpsiyon	2,70	0,037
4. absorpsiyon	3,29	0,041
5. absorpsiyon	2,32	0,031
6. absorpsiyon	2,17	0,027
7. absorpsiyon	1,95	0,025
8. absorpsiyon	1,91	0,024
9. absorpsiyon	1,85	0,023
10. absorpsiyon	1,55	0,020

Sabit iyonik sıvı yüzdesine göre yapılan karşılaştırmada en yüksek karbon dioksit tutma kapasitesine kütlece %20 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sistemi sahip olmuştur. Bununla beraber en yüksek başlangıç absorpsiyon değeri kütlece %20
DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sistemine aittir. İlk absorpsiyon sonrası performans kaybı gözlemlenmesine rağmen bu bölüme kadar incelenen hibrit sistemlerden farklı olarak 4. absorpsiyonda ilk performansına yakın bir davranış sergilemiştir. Bunun sebebi, 3. absorpsiyon sonrası uygulanan desorpsiyonun daha başarılı gerçekleşmiş olma ihtimalidir. Fakat bunun hemen sonrasında çözelti önemli bir bozunma geçirmiş ve neredeyse %20'lik bir performans kaybı yaşamıştır.

Tüm döngüsel hareketler dikkate alındığında dengeye ulaşma zamanları, başlangıç absorpsiyon hızları ve CO₂ yükleme kapasitelerinde düzenli bir azalış gözlemlenmiştir. Diğer hibrit sistemlere göre yüksek olan bu kapasite ve başlangıç absorpsiyon hız değerlerinin yanında performans kayıpları da daha fazla olmuştur.

4.1.1.5. Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Deneysel bulguların bu kısmında hibrit çözeltilerde sabit DBU kütlece yüzdesinde değişen iyonik sıvı yüzdesinin absorpsiyon performansına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır.

Bu kapsamda 50 ml hacme sahip 0,028 mol DBU, 0,005 mol iyonik sıvı, 0,354 mol hekzanol içeren kütlece %10 DBU - %5 iyonik sıvı hibrit çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda belirtilen tüm analiz metotları uygulanmıştır. İlk olarak gazsıvı temas sisteminden elden edilen deney çıktısı Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

%10 DBU - %10 iyonik sıvı sistemi ile karşılaştırıldığında başlangıç akış hızının, daha düşük olduğu, denge anına ise daha çabuk ulaştığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında akış hızındaki azalma davranışı diğer sistemlere benzer karakteristik bir azalma göstermiştir. Daha iyi bir kıyaslama için karbon dioksit yükleme miktarları hesaplanmış ve zamanla değişiminin incelenebilmesi için Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

CO₂ yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon kapasitesi 0,027 mol olarak tespit edilmiştir. Bu değer %10 DBU - %10 iyonik sıvının kapasitesinden az olmasına rağmen birbirlerine çok yakındır. Azalan iyonik sıvı miktarı, bu iki sistem karşılaştırıldığında kapasitede azaltıcı bir rol oynamıştır.

Bunun yanında denge anına daha çabuk ulaşması açısından %10 DBU - %10 iyonik sıvı sistemine göre daha avantajlı olmuştur. Bununla beraber başlangıç absorpsiyon hızlarını karşılaştırmak amacıyla doğru uydurma metodunun uygulandığı CO₂ yükleme eğrisi Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.19'da elde edilen eğimden yararlanarak başlangıç absorpsiyon hızı 2,48x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Bu sistem, %10 DBU - %10 iyonik sıvı ile kıyaslandığında kapasitenin ve başlangıç absorpsiyon hızının daha az olduğu görülmüştür. Tekrarlanabilirlik analizi için desorpsiyon deneyleri yapılmış ve 1. desorpsiyon için gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Tipik bir desorpsiyon çıktısı Şekil 4.20'de görülmüştür. Kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı sistemine benzer şekilde yaklaşık 70 °C gibi bir sıcaklıkta en yüksek

akış hızına ulaşılmış ve hızlı bir düşüş elde edilmiştir. Bu iki sistemin ortak noktası eş ve en yüksek hekzanol kütlece yüzdesine sahip olmasıdır. İkisinde de gözlemlenen bu davranış, desorpsiyonun tam olarak gerçekleşmediği konusunda çeşitli ipuçları vermektedir. Yüksek hekzanol yüzdesi buharlaşmaya daha müsait olduğundan desorpsiyon için gerekli enerjiyi absorplayıp çözelti kayıplarına neden olabilmektedir.

Bunun doğrulanması amacıyla absorpsiyon kapasitelerinin desorpsiyon sonrası davranışları belirlenmiş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu verileri güçlendirmek doğrultusunda başlangıç absorpsiyon hızları da Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%10DBU - %5İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,027	19
2. absorpsiyon	0,019	17
3. absorpsiyon	0,018	17
4. absorpsiyon	0,018	17
5. absorpsiyon	0,017	16
6. absorpsiyon	0,018	16
7. absorpsiyon	0,016	15
8. absorpsiyon	0,016	15
9. absorpsiyon	0,017	16
10. absorpsiyon	0,014	15

Çizelge 4.10 Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%10DBU - %5İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO₂
1. absorpsiyon	2,48	0,027
2. absorpsiyon	2,02	0,019
3. absorpsiyon	2,00	0,017
4. absorpsiyon	1,96	0,018

5. absorpsiyon	1,91	0,017
6. absorpsiyon	1,99	0,018
7. absorpsiyon	1,91	0,016
8. absorpsiyon	1,86	0,016
9. absorpsiyon	1,91	0,017
10. absorpsiyon	1,82	0,014

Her ne kadar CO₂ yükleme kapasitesinde bu zamana kadar incelenen hibrit sistemlerindeki karakteristik davranışlar gözlemlense de başlangıç absorpsiyon hızındaki kararlı davranış kütlece %10 DBU - %5 iyonik sıvı hibrit sisteminin farklılığını ortaya koymuştur. Bu kararlı davranışa rağmen zamanla yükleme kapasitesinde azalış görülmüştür. Bu azalışın sebebi başlangıçtaki absorpsiyon hızının azalmasından çok; deney süresinin ilerleyen kısımlarındaki ani absorpsiyon performans kayıplarının görülmesidir. Bu durum hem avantaj hem de dezavantaj olarak görülebilir. Bir absorpsiyon kolonunda tepsilerde gerçekleşen temas sürelerinin kısalığı dikkate alındığında başlangıç hızlarının kararlı olması önemli bir bulgu olmuştur.

4.1.1.6. Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

İyonik sıvının yüzde artışının absorpsiyon performansına etkisinin detaylı incelenebilmesi için 50ml hacme sahip 0,029 mol DBU, 0,017 mol [emim][Tf₂N] ve 0,330 mol hekzanol içeren kütlece %10 DBU - %15 iyonik sıvı çözeltisi hazırlanmış ve gaz-sıvı temas deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney çıktısı Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Şekil 4.21'de kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı ve kütlece %10 DBU - %5 iyonik sıvı sistemlerine benzer akış hızı azalmaları görülmüştür. Başlangıç hızı 90 cm³/dk olup DBU miktarının artması ile sağlanan yüksek başlangıç akış hızı, benzer analoji ile iyonik sıvı miktarının artmasıyla artması söz konusu olmamıştır. İyonik sıvıların fiziksel absorpsiyon performansının CO₂-TOS'larda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon performansının yanında çok az kalması dolayısıyla kapasiteye belirgin artışlar getirmemiştir. Fakat burada dikkate alınması gereken bir diğer konu ise desorpsiyon aşamasında detaylı anlatılacağı üzere iyonik sıvıların termal kararlıkları ile çözelti kayıplarının yok denecek kadar az bir seviyeye indirmesidir. Diğer deney setlerinde olduğu gibi CO₂ yükleme eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Çözelti kapasitesi Şekil 4.22'de görüldüğü üzere 0,022 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Bu değer kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı kapasitesinden daha az, kütlece %10 DBU - %5 iyonik sıvı kapasitesinden daha yüksek çıkmıştır. İyonik sıvının etkisinin tam olarak anlaşılabilmesi için bir sonraki bölüm olan kütlece %10 DBU - %20 iyonik sıvı sisteminin analizi gerekmektedir. Başlangıç absorpsiyonu için doğru uydurma yöntemi Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Yapılan doğru uydurma ile elde edilen eğimden yararlanılmış ve başlangıç absorpsiyon hızı 2,43x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Sonraki bölümlerde

bu hız ile diğer iyonik sıvı kütlece yüzdesine sahip hibrit sistemlerde elde edilen hız verileri ile karşılaştırılmıştır. Tekrarlanabilir absorpsiyon deneyleri için desorpsiyon işlemi yapılmış ve gaz sıvı deney sistemi çıktısı Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Diğer desorpsiyon işlemlerine göre daha hızlı bir desorpsiyon performansı Şekil 4.24'te görülmüştür. Yaklaşık 12 dakika içerisinde en yüksek akış hızına ulaşılmış ve 30 dakikada neredeyse tüm CO₂ çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Bu aşamada gazsıvı temas sistemi çıktısıyla anlaşılamamasına karşın deneyler sırasında önemli bir sonuca varılmıştır. Desorpsiyon sonrası her aşamada çözelti hacmi ölçülmüş ve tüm döngü boyunca sadece %2'lik bir hacim kaybı gözlemlenmiştir. Artan iyonik sıvı yüzdesi çözelti kayıplarında ciddi iyileştirmeler sağlamıştır. Burada [emim][Tf₂N]'nin TGA analizlerinde görüldüğü üzere 475 °C gibi yüksek bir bozunma sıcaklığın olmasının büyük etkisi olmuştur. Çözeltide yaşanmayan bu hacimsel kayıplar sayesinde takip eden döngüsel absorpsiyonların daha tutarlı olması beklenmiş ve bu varsayımın doğruluğu göstermek amacıyla çözelti kapasitelerini ve başlangıç absorpsiyon hızlarının 10 absorpsiyon boyunca davranışları Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de sırasıyla verilmiştir. Çizelge 4.11 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%10DBU - %15İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,022	19
2. absorpsiyon	0,016	15
3. absorpsiyon	0,017	18
4. absorpsiyon	0,018	18
5. absorpsiyon	0,015	16
6. absorpsiyon	0,016	17
7. absorpsiyon	0,014	16
8. absorpsiyon	0,015	16
9. absorpsiyon	0,016	16
10. absorpsiyon	0,015	16

Çizelge 4.12 Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%10DBU - %15İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,16	0,022
2. absorpsiyon	1,74	0,016
3. absorpsiyon	1,84	0,017
4. absorpsiyon	1,93	0,018
5. absorpsiyon	1,77	0,015
6. absorpsiyon	1,84	0,016
7. absorpsiyon	1,65	0,014
8. absorpsiyon	1,75	0,015
9. absorpsiyon	1,86	0,016
10. absorpsiyon	1,83	0,015

Bu noktaya kadar incelenen hibrit çözeltilerden farklı olarak 2.absoprsiyon kapasitesiyle 10. absorpsiyon kapasitesi arasında neredeyse hiçbir fark gözlemlenmemiştir. Karakteristik 1. absorpsiyon sonrası kapasite ve başlangıç

absorpsiyon hızı azalışı bu sistem için de geçerli olmuştur. Bu kapsamda vurgulanması gereken nokta 1. absorpsiyon işleminden sonra neredeyse hiç kapasite kaybının gözlemlenmemesidir. Artan iyonik sıvı miktarının çözeltiye kararlılık getirdiği düşünülmektedir. Bunun sebebi iyonik sıvıların termal kararlılıklarının hem çözelti kaybını azaltması hem de sıcaklığın etkisiyle çözeltilerde görülebilecek bozunmanın engellenmesidir. Bu hipotezin doğruluğu kanıtlamak için daha fazla iyonik sıvı içeren hibrit çözeltilerin analizi gereklidir.

4.1.1.7. Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

İyonik sıvının yüzde artışının absorpsiyon performansına etkisi için 50ml hacme sahip 0,030 mol DBU, 0,023 mol [emim][Tf₂N] ve 0,315 mol hekzanol içeren kütlece %10 DBU - %20 iyonik sıvı hazırlanmış ve gaz-sıvı temas deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney çıktısı Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ Absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Şekil 4.25'te görüldüğü üzere, CO₂ reaktöre 110 std cm³/dk'lık akış hızıyla girmiş ve ilk 12 dakikada bu hız neredeyse denge değerine kadar düşmüştür. Akış hızında düzenli devam eden azalma 8.dakikadan itibaren parabolik bir hızlanma göstermiştir. Bu dakikadan sonra çözelti dengeye ulaşmaya çok yaklaşmıştır. Denge anına kadarki kapasitenin hesaplanması için eğri altında kalan alan hesaplamış ve yüklenen CO₂'nin zamanla değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Absorpsiyon grafiğinden tespit edilen 8. dakikadaki hız değişimi yükleme grafiğinden de net bir şekilde gözlemlenmiştir. Dengeye anına kadarki toplam yüklenen CO₂ miktarı 0,021 mol olarak hesaplanmıştır. Kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı kapasitesinden itibaren bu deney setine kadar artan iyonik sıvı yüzdesine göre düzenli bir azalışın olduğu gözlemlenmiştir. Bu azalışta artan iyonik sıvı miktarı ile çözeltinin viskozitesinde görülen artışın CO₂ difüzyonunu zorlaştırdığı ve absorpsiyon kapasitesini düşürdüğü düşünülmektedir. Kapasite azalışının başlangıç absorpsiyon hızına etkisi gözlemlemek için doğru uydurma yöntemiyle hız hesaplaması yapılmış ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Doğru uydurma yöntemiyle elde edilen başlangıç absorpsiyon hızı 2,43x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvı analizinden itibaren bu deney setine kadar artan iyonik sıvı yüzdesine göre başlangıç absorpsiyon hızında düzenli bir artış veya azalış gözlemlenememiştir. Bu setleri kendi arasında değerlendirecek olursak, bu sistemin hızı kütlece %10 DBU - %15 iyonik sıvının hızından daha yüksek fakat kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvının hızından daha düşük çıkmıştır. Bu tez kapsamındaki iyonik sıvı miktarının etkisinin karşılaştırılması açısından değerlendirildiğinde en yüksek kapasite ve başlangıç hızının kütlece %10 DBU - %10 iyonik sıvının hibrit sisteminde olduğu belirlenmiştir. Benzer kıyaslamaları desorpsiyon işlemi için yapabilmek adına Şekil 4.28'de gaz-sıvı temas sistemi çıktısı verilmiştir.



Şekil 4.28 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Kütlece %10 DBU - %15 iyonik sıvı sistemine çok benzer bir desorpsiyon çıktısı Şekil 4.28'de verilmiştir. Düşen CO₂ kapasitesi ile görülen en yüksek akış hızı değerinin de azaldığı görülmüştür. Hibrit sistemlere yüklenen karbon dioksit miktarının azalması desorpsiyon işlemin daha düşük sıcaklıklarda gerçeklemesini mümkün kılmıştır. Özellikle yüksek iyonik sıvı ve düşük reaktant miktarlarına sahip hibrit sistemlerinin 70 °C'de desorpsiyonun mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgu desorpsiyon işlemi için gerekli olacak enerjinin azaltılmasını sağlamıştır. Bu tür sistemlerin endüstriyelleşmesi durumunda amin sistemlerine göre ciddi maliyet avantajları sağlayacaktır. Birçok döngüsel desorpsiyon işleminden sonra farklı basamaklar için absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları elde edilmiş; Çizelge 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.

%10DBU - %20İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,021	20
2. absorpsiyon	0,014	19
3. absorpsiyon	0,014	21
4. absorpsiyon	0,016	23
5. absorpsiyon	0,014	21
6. absorpsiyon	0,010	20
7. absorpsiyon	0,013	21
8. absorpsiyon	0,012	20
9. absorpsiyon	0,012	19
10. absorpsiyon	0,013	19

Çizelge 4.13 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

Çizelge 4.14 Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%10DBU - %20İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,43	0,021
2. absorpsiyon	1,71	0,014
3. absorpsiyon	1,66	0,014
4. absorpsiyon	1,60	0,016
5. absorpsiyon	1,61	0,014
6. absorpsiyon	1,50	0,010
7. absorpsiyon	1,57	0,013
8. absorpsiyon	1,55	0,012
9. absorpsiyon	1,53	0,012
10. absorpsiyon	1,61	0,013

Çizelge 4.13 ve 4.14'te görüldüğü üzere yüksek iyonik sıvı yüzdesine sahip bu sistemde de kararlı bir kapasite davranışı görülmüştür. 1. absorpsiyon sonrası görülen karakteristik azalışın dışında performans kaybı olmamıştır. Bu davranış iyonik sıvıların getirdiği kararlılık etkisi fikrini doğrular niteliktedir.

4.1.2. İyonik Sıvı - TMG - Hekzanol Hibrit Sistemlerinin Performans Analizi

İyonik sıvı ve TMG içeren hibrit sistemlerinden; kütlece %5 TMG-%10 iyonik sıvı, %10 TMG-%10 iyonik sıvı, %15 TMG-%10 iyonik sıvı, %20 TMG-%10 iyonik sıvı ve %10 TMG-%5 iyonik sıvı, %10 TMG%15 iyonik sıvı, %10 TMG-%20 iyonik sıvı olmak üzere 7 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Gerekli analizler yapılarak değişik miktarlarda iyonik sıvı ve TMG kullanımının absorpsiyon performansına etkisi tartışılmıştır.

Ayrıca bu analizler farklı organik bazların (DBU ve TMG) kullanımının CO₂ absorpsiyon performansına etkisini incelemeye olanak sağlayacaktır. Tüm çözeltiler eşit hacimde ve 50 ml olarak hazırlanmıştır.

4.1.2.1. Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Deneysel çalışmalar bölümünde detaylı anlatıldığı üzere reaktöre yerleştirilen 50 ml hacme sahip 0,019 mol TMG, 0,011 mol iyonik sıvı, 0,357 mol 1-hekzanol içeren kütlece %5 TMG-%10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide 1-hekzanol miktarının diğer bileşenlere göre yüksek tutulmasının sebebi önceden belirtildiği üzere hem çözeltinin viskozitesini düşürmek hem de belirleyici olan TMG miktarının etkisini inceleyebilmektedir.

Önceki bölümlerde detaylı anlatılmış olan CO₂ yükleme kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızlarının hesaplanması metodu bu sistemler için de aynen kullanılmıştır. İlk olarak gaz-sıvı temas sisteminde absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

75 std cm³/dk akış hızıyla başlayan absorpsiyon işlemi önemli bir süre bu akış hızına yakın değerlerde devam etmiş ve 6.dakikada başlayan ani hız düşüşüyle kısa sürede dengeye gelmiştir. Bu davranışın sonraki bölümlerde karakteristik olarak görülmesi durumunda TMG bazlı hibrit sistemlerin önemli avantajlara sahip olabileceği düşünülmektedir. Önceki sistemlerde olduğu gibi kapasitenin belirlenmesi için CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.30'da verilmiş ve akış hızının sabit olduğu aralıkta yüklenen CO₂ miktarını tespit etmek kolaylaşmıştır.



Şekil 4.30 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Başlangıçta akış hızının bir süre sabit kalması CO₂ yükleme grafiğine yansımış ve yaklaşık 6 dakika boyunca yükleme hızı sabit kalmıştır. Denge anına ulaşınca 0,019 mollük bir CO₂ yüklenmesi söz konusu olmuştur. Benzer şekilde hazırlanan DBU bazlı hibrit sisteme oranla %25'lik bir kapasite artışı gözlemlenmiştir. Bu verilerin geçerliliği için sonraki bölümlerde detaylı bir DBU-TMG karşılaştırılması yapılmıştır. Absorpsiyon hızlarının da karşılaştırılabilmesi için doğru uydurma yöntemiyle elde edilen eğimin hesaplanması Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Doğru uydurma yöntemiyle elde edilen eğimden birim değişiklikleri yapılarak başlangıç absorpsiyon hızı 1,84x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Kütlece %5 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminin hızı 1,88x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak bulunmuştur ve bu değerler birbirine çok yakın olmuştur. TMG bazlı sistemin mol kapasitesinin DBU sisteminden fazla olmasının en önemli sebebi ise bu başlangıç hızının uzun bir süre boyunca korunmuş olmasıdır. Bunun dışında döngüsel performansların araştırılması amacıyla desorpsiyon işlemleri yapılmış ve absorpsiyon kapasitesine etkisini tartışmak amaçlanmıştır. Döngüsel işlemlerin başlangıcı olan 1. desorpsiyon işleminin gaz-sıvı temas sistemi deney çıktısı Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.32 Kütlece %5 TMG - %10İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Şekil 4.32'de en yüksek CO₂ çıkışı yaklaşık 15. dakikada görülmüştür. Nispeten kapasitesi düşük hibrit sistemlerde 70 °C'de görülen en yüksek akış hızı, düşük karbon dioksit kapasitesine sahip çözeltilerin desorpsiyonunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebileceği tezini doğrulamıştır. Döngüsel performanslar için 10 desorpsiyon işlemi sonrası absorpsiyon performansları kaydedilmiş ve Çizelge 4.15 ile Çizelge 4.16'da kapasite ve başlangıç hız değerleri sırasıyla verilmiştir.

Jongusei Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Sureleri			
%5TMG - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)	
1. absorpsiyon	0,019	17	
2. absorpsiyon	0,015	18	
3. absorpsiyon	0,015	20	
4. absorpsiyon	0,013	17	
5. absorpsiyon	0,014	17	
6. absorpsiyon	0,014	17	
7. absorpsiyon	0,014	17	
8. absorpsiyon	0,015	18	

0,014

0,015

9. absorpsiyon

10. absorpsiyon

Çizelge 4.15 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

17

18

%5TMG - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	1,84	0,019
2. absorpsiyon	1,48	0,015
3. absorpsiyon	1,52	0,015
4. absorpsiyon	1,77	0,013
5. absorpsiyon	1,45	0,014
6. absorpsiyon	1,43	0,014
7. absorpsiyon	1,50	0,014
8. absorpsiyon	1,48	0,015
9. absorpsiyon	1,47	0,014
10. absorpsiyon	1,48	0,015

Çizelge 4.16 Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

DBU bazlı sistemlerde iyonik sıvı miktarının artışı ile gelen kararlı absorpsiyon davranışı TMG bazlı sistemde düşük iyonik sıvı miktarında bile gözlemlenmiştir. 1. absorpsiyon sonrası gözlemlenen karakteristik kapasite ve hız azalışı dışında performans kaybı olmamıştır. 10. absorpsiyonda bile gözlenen stabil kapasite ve hız, TMG bazlı sistemlerin amin bazlı konvansiyonel çözeltilere bir alternatif olabileceği konusunda önemli ipuçları vermiştir.

TMG bazlı sistemin, DBU bazlı sistemle aynı şekilde hazırlanan hibrit çözeltiden daha yüksek kapasiteye sahip olması TMG bazlı iyonik sıvı - CO₂-TOS hibrit sistemlerinin daha başarılı olduğu fikrini ortaya atmıştır. Bu düşüncenin doğruluğu için takip eden TMG bazlı hibrit çözeltilerin performansı incelenmiştir.

4.1.2.2. Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

50 ml hacme sahip 0,037 mol TMG, 0,011 mol iyonik sıvı, 0,338 mol 1-hekzanol içeren kütlece %10 TMG-%10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınç altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Reaktant olan TMG miktarının, iyonik sıvı miktarının sabit tutturularak değiştirilmesi ile TMG miktarının CO₂ absorpsiyon performansına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır. Aynı

deneysel yöntemle elde edilen standart hacimsel akış hızının zaman karşı değişimi Şekil 4.33'te gösterilmiştir.



Şekil 4.33 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Tipik bir gaz-sıvı temas sistemi absorpsiyon çıktısı Şekil 4.33'te elde edilmiştir. Kütlece %5 TMG - %10 İyonik sıvı hibrit sisteminden farklı olarak başlangıç akış hızı 90 cm³/dk olup ilerleyen birkaç dakika içerisinde düşüş göstermiştir. Bir önceki sistem olan kütlece %5 TMG - %10 iyonik sıvı sisteminde gözlemlenen stabil başlangıç hacimsel akış hızı gözlemlenemiştir.

Artan TMG miktarı denge süresini de uzatmış, 20 dakika sonunda giriş akış hızı çıkış hızına yaklaşmaya başlamıştır. DBU bazlı hibrit sistemlerde benzer reaktant artışı ile oluşan CO₂ yükleme kapasitesindeki artışı gözlemlemeyebilmek için kütlece %10 TMG-%10 iyonik sıvı hibrit çözeltisinin CO₂ yükleme davranışı Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Denge süresinde kütlece %5 TMG - %10 iyonik sıvı sistemine oranla belirgin bir artış gözlemlenmiş bununla beraber kapasitede de önemli bir artış söz konusu olmuştur. 0,041 mollük bir CO₂ yüklemesi tespit edilmiştir. Reaktant (TMG) miktarındaki 2 katlık artış absorpsiyon kapasitesine de aynı oranda yansımıştır. Bu orantının absorpsiyon başlangıç hızında korunup korunmadığını incelemek amacıyla absorpsiyon hızı Şekil 4.35'te gösterilen yöntemle hesaplanmıştır.



Şekil 4.35 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Doğru uydurma vasıtasıyla elde edilen eğim sonucu başlangıç absorpsiyon hızı 2,24x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. %5 TMG - %10 İyonik sıvı sistemine göre gözlemlenen kapasite artışındaki orantı başlangıç absorpsiyon hızında gözlemlenememiştir. Bunun dışında benzer şekilde hazırlanan DBU bazlı hibrit sistemle kıyaslandığında, kapasitede ciddi derecede artış olmasına rağmen başlangıç hızında düşüş gözlemlenmiştir. TMG bazlı sistemlere DBU bazlı sistemlere göre daha yüksek CO₂ yüklenmesi gözlemlenmiş fakat, bu sistemlerin daha yavaş bir başlangıç hızı gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu tezin doğrulanması için takip eden bölümlerdeki kapasite ve absorpsiyon başlangıç hızı karşılaştırmaları daha ayrıntılı bilgiler verecektir. Absorpsiyonlar sonrası takip eden desorpsiyonlara örnek olan gaz-sıvı temas sistemi 1.desoprsiyon çıktısı Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

En yüksek 95 cm³/dk çıkış akım hızının görüldüğü bu desorpsiyon işleminde, yüksek CO₂ yükleme kapasitesine sahip hibrit sistemlerdeki tipik özellik olan, çözeltinin 90 °C'de en hızlı şekilde karbon dioksiti bırakması kütlece %10 TMG - %10 iyonik sıvı sisteminde de görülmüştür. Desorpsiyon sonrası takip eden 10 döngüsel absorpsiyondan sonra elde edilen CO₂ kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'de sırasıyla verilmiştir.

%10TMG - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,041	34
2. absorpsiyon	0,026	30
3. absorpsiyon	0,027	31
4. absorpsiyon	0,028	31
5. absorpsiyon	0,027	30
6. absorpsiyon	0,024	26
7. absorpsiyon	0,024	27
8. absorpsiyon	0,023	25
9. absorpsiyon	0,023	27
10. absorpsiyon	0,023	28

Çizelge 4.17 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

Çizelge 4.18 Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%10TMG - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,24	0,041
2. absorpsiyon	1,69	0,026
3. absorpsiyon	1,73	0,027
4. absorpsiyon	1,81	0,028
5. absorpsiyon	1,76	0,027
6. absorpsiyon	1,68	0,024
7. absorpsiyon	1,73	0,024
8. absorpsiyon	1,76	0,023
9. absorpsiyon	1,69	0,023
10. absorpsiyon	1,72	0,023

Kütlece %5 TMG - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminde gözlemlenen kararlı absorpsiyon kapasitesi bu sistemde de görülmüştür. İlk absorpsiyon sonrası

gözlemlenen kapasite azalışı dışında diğer tüm döngüler boyunca hem aynı kapasite hem de aynı hız değerleri elde edilmiştir. Bu veriler TMG bazlı hibrit sistemlerin DBU bazlı hibrit sistemlere oranla daha kararlı ve düzenli bir performans gösterdiğini doğrulamıştır.

4.1.2.3. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Artan TMG miktarının absorpsiyon performansına olan etkisinin daha iyi incelenebilmesi için 50 ml hacme sahip 0,011 mol iyonik sıvı, 0,057 mol TMG ve 0,319 mol hekzanol içeren kütlece %15 TMG - %10 iyonik sıvı hibrit çözeltileri hazırlanmış ve gaz-sıvı temas sisteminde döngüsel performansları analiz edilmiştir. Bu kapsamda absorpsiyon sonrası gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.37'de gösterilmiştir.





Beklenildiği üzere deney yaklaşık 120 std cm³/ dk'lık yüksek bir akış hızıyla başlamıştır. Bu hız diliminde diğer DBU bazlı hibrit sistemlere oranla daha fazla kaldığı Şekil 4.37'de gözlemlenmiştir. Bu davranışın TMG bazlı hibrit sistemlerde artık karakteristik bir davranış olduğu kesinleşmiştir. Başlangıçta gözlemlenen sabit giriş akış hızı profilinden sonra akış hızında istikrarlı bir azalış belirlenmiş ve bu azalışın molce CO₂ kapasitesine etkisinin incelebilmesi için %15 TMG - %10 iyonik sıvı ve hekzanol sisteminin CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4.38 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Şekil 4.38'de hibrit sisteme 0,055 mol CO₂ yüklendiği görülmüştür. Benzer şekilde hazırlanan DBU bazlı hibrit sisteme oranla önemli bir artış söz konusu olmuştur. Bunun yanında %5 TMG - %10 iyonik sıvı ile %10 TMG - %10 iyonik sıvı sistemi arasında görülen 2 kata yakın artış %10 TMG - %10 iyonik sıvı ile %15 TMG - %10 iyonik sıvı arasında gözlemlenmemiştir. Her ne kadar TMG artışı kapasiteyi arttırsa da yüksek TMG yüzdelerine çıkıldıkça bu artış performansında azalışlar belirlenmiştir. Kapasitenin yanında absorpsiyon başlangıç hızları doğru uydurma yöntemiyle elde edilmiş ve Şekil 4.39'da gösterilmiştir.



Şekil 4.39 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Doğru uydurma yöntemiyle elde edilen eğimden birim değişiklikleri yapılarak başlangıç absorpsiyon hızı 3,13x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Kütlece %15 DBU - %10 iyonik sıvı hibrit sisteminin hızı 2,71x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak bulunmuştur ki bu değerler arasında önemli fark vardır. TMG bazlı sistemin hem mol kapasitesinde hem de başlangıç absorpsiyon hızında gösterdiği bu performans, DBU bazlı sisteme karşı büyük üstünlük kurmuştur. Bunun dışında döngüsel performansların araştırılması amacıyla desorpsiyon işlemleri yapılmış ve absorpsiyon kapasitesine etkisini tartışmak amaçlanmıştır. Döngüsel işlemlerin başlangıcı olan 1. desorpsiyon işlemi gaz-sıvı temas sistemi deney çıktısı Şekil 4.40'ta verilmiştir.





Şekil 4.40'ta önceki desorpsiyon işlemine göre daha belirgin bir şekilde karbon dioksit çıkışı gözlemlenebilmiştir. İlk 20 dakika boyunca yoğun olan karbon dioksit çıkışı 90 °C'ye ulaşıldığında en yüksek noktaya ulaşmış ve 115 std cm³/dk olan akış hızı kaydedilmiştir. Önceki absorpsiyon deneylerine göre daha hızlı dengeye ulaşan kütlece %15 TMG - %10 iyonik sıvı sistemi desorpsiyonda aynı denge performansını gösterememiştir. Çözeltiye yüklenen CO₂ miktarı arttıkça desorpsiyon işlemlerinin daha uzun sürmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu desorpsiyon işlemi birçok kez tekrarlanmış ve döngüsel absorpsiyon performansı Çizelge 4.19'da verilmiştir. Bu performansa bağlı olarak değişen başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%15TMG - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,055	30
2. absorpsiyon	0,046	25
3. absorpsiyon	0,046	30
4. absorpsiyon	0,044	27
5. absorpsiyon	0,041	30
6. absorpsiyon	0,041	26
7. absorpsiyon	0,039	28
8. absorpsiyon	0,038	27
9. absorpsiyon	0,037	30
10. absorpsiyon	0,036	25

Çizelge 4.20 Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

%15TMG - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	3,13	0,055
2. absorpsiyon	2,82	0,046
3. absorpsiyon	2,79	0,046
4. absorpsiyon	2,65	0,044
5. absorpsiyon	2,57	0,041
6. absorpsiyon	2,57	0,041
7. absorpsiyon	2,51	0,039
8. absorpsiyon	2,55	0,038
9. absorpsiyon	2,45	0,037
10. absorpsiyon	2,43	0,036

TMG bazlı hibrit sistemlerin yüksek kapasitede kararlı davranışları Çizelge 4.19'da görülmüştür. 5. absorpsiyona kadar yüksek kapasite korunmuştur. DBU bazlı sistemlere oranla belirgin derecede yüksek kapasite bu sistemde de gerçekleşmiştir. TMG bazlı sistemlerin DBU bazlı sistemlere olan üstünlüğü bir kez

daha doğrulanmıştır. Bunun yanında kapasitede korunan bu davranış absorpsiyon başlangıç hızında da görülmüştür. Artan TMG miktarının başlangıç absorpsiyon hızını arttırdığı belirlenmiş ve aynı davranışın DBU bazlı sistemlerde de görülmesi çözeltide reaktant derişiminin artışının absorpsiyon performansını arttırdığını kanıtlamıştır. Bu reaktant artışı ile kapasite artışının arasındaki ilişki sonraki bölümlerde daha detaylı incelenmiştir.

4.1.2.4. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Sabit iyonik sıvı miktarında, artan TMG yüzdesinin absorpsiyon performansını incelemek için son olarak, 50 ml hacme sahip 0,011 mol [emim][Tf₂N], 0,076 mol DBU ve 0,300 mol hekzanol içeren hibrit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu aşamada yüzdesi artan TMG'nin absorpsiyon performansına etkisi için gaz-sıvı temas deney çıktısı Şekil 4.41'de analiz edilmiştir.



Şekil 4.41 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

TMG bazlı hibrit sistemler için tipik bir gaz-sıvı temas sistemi çıktısı elde edilmiştir. Bir önceki sistem olan kütlece %15 TMG - %10 iyonik sıvı sistemine çok yakın bir başlangıç akış hızı gözlemlenmiştir. Başlangıç anından sonraki stabil akış hızı davranışı da aynı olmuştur. Kütlece %20 TMG - %10 iyonik sıvı sistemin farkı ise dengeye gelme süresi olmuştur. Daha geç gelen denge anı ile deney süresinde artış gözlemlenmiş ve bunun da absorpsiyon kapasitesini arttırabileceği düşünülmüştür. Bu varsayımın doğruluğunu tartışabilmek için Şekil 4.42'de CO₂ yükleme grafiği verilmiştir.



Şekil 4.42 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Beklendiği üzere bu tez kapsamında tespit edilen en yüksek absorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. 1. absorpsiyon için yüklenen 0,071 mol CO₂, TMG bazlı hibrit sistemlerin başarısını kanıtlamıştır. Her ne kadar deney süresi diğer sistemlerle karşılaştırıldığında daha uzun olsa da bu kapasitenin %90'nına ilk 20 dakikada ulaşmıştır. Aynı koşullarda bu kapasiteye yaklaşabilen başka bir hibrit sistem bu tez kapsamında olmamıştır.

Aynı paralellikte absorpsiyon başlangıç hızının artıp artmadığını tespit edebilmek amacıyla doğru uydurma metodu uygulanmış ve Şekil 4.43'te şematize edilmiştir.



Şekil 4.43 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Doğru uydurma yöntemiyle elde edilen başlangıç absorpsiyon hızı 3,88X10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır.

Kapasitedeki yüksek performans başlangıç absorpsiyon hızında da gözlemlenmiştir. Artan TMG miktarı hem kapasiteyi hem de başlangıç absorpsiyon hızını arttırmıştır. DBU bazlı sistemin yanında TMG bazlı sistemler kendi içinde karşılaştırıldığında en yüksek başlangıç absorpsiyon hızına kütlece %20 TMG - %10 iyonik sıvı hibrit sistemi ulaşmıştır.

Ayrıca, bu doğrultuda artan reaktant miktarının başlangıç absorpsiyon hızını da arttırdığı teorisinin DBU ve TMG bazlı sistemleri için geçerli olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer sistemlerde olduğu gibi döngüsel absorpsiyon işlemi yapılabilmesi için desorpsiyonlar yapılmış ve 1. desorpsiyon için gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.44'te verilmiştir.



Şekil 4.44 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Şekil 4.44'te deney sürecinin başındaki yoğun karbon dioksit çıkışı dikkatleri üzerine çekmektedir. 15 dakika sonunda en yüksek çıkış akım hızına ulaşılmıştır. Bu akış hızı değeri 128 cm³/dk olarak kaydedilmiştir. Bu akış hızında bir süre sabit kalmasının sebebi gaz-sıvı temas sisteminin sahip olduğu akış ölçerlerin maksimum 128 cm³/dk'lık akış hızına kadar ölçüm yapabilmesidir. 128 cm³/dk'lık akış hızına kadar ölçüm yapabilmesidir. 128 cm³/dk'lık akış hızına bu kadar kısa sürede çıkabilmesi bu hibrit sisteme ne kadar çok CO₂ yüklendiğinin de göstergesi olmuştur. Desorpsiyon işlemleri sonucu elde edilen absorpsiyon kapasitesi ve hızları Çizelge 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.

%20TMG - %10İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,071	45
2. absorpsiyon	0,061	49
3. absorpsiyon	0,060	50
4. absorpsiyon	0,056	40
5. absorpsiyon	0,050	45
6. absorpsiyon	0,049	48
7. absorpsiyon	0,051	44
8. absorpsiyon	0,050	42
9. absorpsiyon	0,047	49
10. absorpsiyon	0,044	49

Çizelge 4.21 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%20TMG - %10İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	3,88	0,071
2. absorpsiyon	2,64	0,061
3. absorpsiyon	2,57	0,060
4. absorpsiyon	2,49	0,056
5. absorpsiyon	2,42	0,050
6. absorpsiyon	2,32	0,049
7. absorpsiyon	2,35	0,051
8. absorpsiyon	2,41	0,050
9. absorpsiyon	2,03	0,047
10. absorpsiyon	1,95	0,044

Çizelge 4.22 Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

Bu zamana kadar incelenen TMG bazlı hibrit sistemlere oranla önemli bir kapasite ve absorpsiyon hızı artışı gözlemlenmiştir. Benzer davranış Kütlece %20 DBU - %10 iyonik sıvı sisteminde de tespit edilmiştir. Bu iki sistemin de yüksek CO₂ absorplama kapasitesine sahip olmaları dikkat çekmiştir. DBU bazlı sistemde de belirtildiği gibi kapasite artışının performans kaybını tetiklediği düşünülmektedir. Yüklenen karbon dioksiti miktarı arttıkça desorpsiyon süreleri artmakta ve çözeltiler daha uzun süre yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Bu durumun çözelti bozunmalarına, dolayısıyla performans kayıplarına sebep olduğunu düşünülmektedir.

4.1.2.5. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Deneysel bulguların bu kısmında hibrit çözeltilerdeki sabit TMG kütlece yüzdesinde değişen iyonik sıvı yüzdesinin absorpsiyon performansına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır.

Bu kapsamda 50 ml hacme sahip 0,037 mol TMG, 0,005 mol iyonik sıvı, 0,350 mol hekzanol içeren kütlece %10 TMG - %5 iyonik sıvı hibrit çözeltisi hazırlanmış ve

deneysel çalışmalarda belirtilen tüm analiz metotları uygulanmıştır. İlk olarak gazsıvı temas sisteminden elden edilen deney çıktısı Şekil 4.45'te verilmiştir.





TMG'ye ait tipik bir gaz-sıvı temas sistemi çıktısı elde edilmiş ve 100 cm³/dk başlangıç akış hızıyla stabil devam eden bir davranış sergilenmiştir. İlk 10 dakika boyunca devam eden akış hızı profili, deneyin tamamında gerçekleşen CO₂ absorpsiyonunun bu zaman zarfında olduğu hakkında ipuçları vermiştir. Bu davranışı daha iyi incelemek adına Şekil 4.46'da CO₂ yükleme grafiği verilmiştir.



Şekil 4.46 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

25 dakika süren bu deneyin ilk 10 dakikalık bölümünde yoğun bir CO₂ yüklenmesi görülmüştür ve tüm deney süresi boyunca 0,036 mol CO₂ tutulmuştur. Bu değer benzer şekilde hazırlanan DBU bazlı hibrit sistemden fazla olmasına rağmen, %10 TMG - %10 iyonik sıvı hibrit sistemine çok yakın olmuştur. DBU bazlı sistemde artan iyonik sıvı miktarı ile düşen absorpsiyon kapasitesi davranışının TMG bazlı sistemde görülmeyebileceği konusunda ipuçları vermiştir. Bunun daha kesin bir ifadeyle belirtilebilmesi için sonraki bölümlerde yapılacak analizlere ihtiyaç vardır. Aynı zamanda benzer davranışların absorpsiyon başlangıç hızında da görülüp görülmediğini belirlemek için Şekil 4.47'de absorpsiyon başlangıç hızları hesaplanmıştır.





Doğru uydurma yöntemiyle başlangıç absorpsiyon hızı 2,52x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Kütlece %10 TMG - %10 iyonik sıvı sistemine oranla absorpsiyon hızında az da olsa bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın tüm TMG bazlı sistemlerde olup olmadığının tartışılması için sonraki bölümlerde daha yüksek iyonik sıvı miktarına sahip TMG bazlı hibrit sistemlerinin analizi yapılmıştır. Döngüsel performansın incelenebilmesi için desorpsiyon işlemleri yapılmış ve 1. absorpsiyon sonrası yapılan desorpsiyon deneyinin çıktısı Şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.48 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Karakteristik bir desorpsiyon çıktısı elde edilmiş ve en yüksek akış hızı 95 cm³/dk olarak tespit edilmiştir. Diğer TMG bazlı hibrit sistemlere çok benzeyen bu davranışta iyonik sıvı miktarının etkisi analiz edilememiştir. Takip eden absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonucu döngüler boyunca değişen absorpsiyon kapasite ve başlangıç hızları Çizelge 4.23 ve 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%10TMG - %5İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,036	24
2. absorpsiyon	0,030	24
3. absorpsiyon	0,030	22
4. absorpsiyon	0,030	25
5. absorpsiyon	0,030	23
6. absorpsiyon	0,028	25
7. absorpsiyon	0,027	24
8. absorpsiyon	0,026	24
9. absorpsiyon	0,028	25
10. absorpsiyon	0,026	25

%10TMG - %5İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO ₂
1. absorpsiyon	2,52	0,036
2. absorpsiyon	2,26	0,030
3. absorpsiyon	2,19	0,030
4. absorpsiyon	2,23	0,030
5. absorpsiyon	2,23	0,030
6. absorpsiyon	2,07	0,028
7. absorpsiyon	2,05	0,027
8. absorpsiyon	2,01	0,026
9. absorpsiyon	2,16	0,028
10. absorpsiyon	1,95	0,026

Çizelge 4.24 Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

Önceki TMG bazlı sistemlerde görülen kararlı absorpsiyon kapasitesi bu sistem içinde geçerli olmuştur. Burada dengeye ulaşma sürelerinin hemen hemen aynı olmasının etkisi büyük olmuştur. Her ne kadar benzer şekilde hazırlanan DBU bazlı sisteme oranla absorpsiyon kapasitesinde artış söz konusu olsa da absorpsiyon başlangıç hızları birbirine çok yakın çıkmıştır. Bunun en büyük sebebi, denge sürelerinin TMG bazlı sistemde daha fazla olmasıdır. Buradan bu iki sistem arasında hız açısından bir fark olmadığı; asıl farkın ise TMG bazlı sistemin daha geç dengeye ulaşmış olmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

4.1.2.6. Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

İyonik sıvı yüzde artışının absorpsiyon performansına etkisinin detaylı incelenebilmesi için 50ml hacme sahip 0,038 mol TMG, 0,017 mol [emim][Tf₂N] ve 0,325 mol hekzanol içeren kütlece %10 TMG - %15 iyonik sıvı çözeltisi hazırlanmış ve gaz-sıvı temas deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney çıktısı Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Artan iyonik sıvı miktarı ile başlangıç akış hızında bir miktar artış söz konusu olmuş ve TMG bazlı sistemlerde görülen ilk 5-10 dakika boyunca gerçekleşen stabil akış hızı bu sistemde de görülmüştür.





Kütlece %10 TMG - %15 iyonik sıvı sistemi ve kütlece %10 TMG - %10 iyonik sıvı sistemi kapasite açısından karşılaştırıldığında bir artış gözlemlenmemiş ve kapasite değeri 0,039 mol olarak hesaplanmıştır. DBU sistemlerinde iyonik sıvı artışı ile gelen kapasite azalışı TMG bazlı sistemlerde görülmemiş olup ufak çapta artışlar da sağlamıştır. Şekil 4.51'de başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması
metodu gösterilmiş ve elde edilen sonuçlar diğer hibrit sistemlerle karşılaştırılmıştır.





Başlangıç absorpsiyon hızı 2,36x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. %15'lik iyonik sıvı kütlece yüzdesine çıkıldığında her ne kadar absorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış olmasa da başlangıç absorpsiyon hızında bir miktar artış gözlemlenmiştir. Fakat bu davranış DBU bazlı sistemlerde görülmemiştir.

İyonik sıvı olan [emim][Tf₂N]'nin TMG ortamında daha iyi çözünmesi ile daha homojen bir faz oluşmuştur. Dolayısıyla daha yüksek CO₂ çözünürlüğüne sahip bir hibrit çözelti oluşmuştur. Buna bağlı olarak daha iyi karbon dioksit çözünürlüğü ile daha hızlı bir absorpsiyon hızı elde etmek mümkün olmuştur. TMG bazlı çözeltilerin hazırlanışı sırasında özellikle iyonik sıvının TMG içinde çok hızlı bir şekilde homojen karıştığının tespiti bu düşünceyi doğrular niteliktedir. Bir sonraki sistem olan kütlece %20 iyonik sıvı içeren hibrit sistemdeki davranış benzer şekilde gerçekleşirse bu öngörü doğrulanmış olacaktır. Döngüsel performanslar için desorpsiyon işlemi yapılmış ve deney çıktısı Şekil 4.52'de verilmiştir.



Şekil 4.52 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

TMG bazlı hibrit sistemlerde iyonik sıvı artışıyla önemli derecede kapasite artışı olmadığından diğer kütlece yüzdelere sahip sistemlerle aynı desorpsiyon davranışı Şekil 4.52'de görülmüştür. DBU bazlı sistemlerde kapasitede azalma gözlemlenmiş ve buna paralel olarak da desorpsiyon aşamasında normalde görülen yoğun karbon dioksit çıkışı gözlemlenememiştir. Buna bağlı olarak kapasite azalışı ile desorpsiyon performansının azalışı tezi doğrulanmıştır. Diğer deney setlerinde olduğu gibi döngüsel kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmış, Çizelge 4.25 ve 4.26'da detaylı olarak verilmiştir.

%10TMG - %15İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,039	23
2. absorpsiyon	0,023	21
3. absorpsiyon	0,032	24
4. absorpsiyon	0,028	24
5. absorpsiyon	0,032	26
6. absorpsiyon	0,028	25
7. absorpsiyon	0,028	24
8. absorpsiyon	0,019	17
9. absorpsiyon	0,027	29
10. absorpsiyon	0,028	27

Çizelge 4.25 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%10TMG - %15İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO₂	
1. absorpsiyon	2,36	0,039	
2. absorpsiyon	1,96	0,023	
3. absorpsiyon	2,15	0,032	
4. absorpsiyon	1,69	0,028	
5. absorpsiyon	2,48	0,032	
6. absorpsiyon	1,74	0,028	
7. absorpsiyon	1,68	0,028	
8. absorpsiyon	1,74	0,019	
9. absorpsiyon	1,47	0,027	
10. absorpsiyon	1,52	0,028	

Çizelge 4.26 Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

DBU bazlı sistemlerde görülen artan iyonik sıvı miktarı ile birbirini takip eden döngüsel absorpsiyon arasındaki kararlılık, kütlece %10 TMG - %15 iyonik sıvı sisteminde görülememiştir. Ortalama hız olarak DBU bazlı sistemlere oranla bu sistemin daha hızlı olmasına rağmen döngüler arasındaki dalgalanmalar dikkat çekmiştir. İyonik sıvı artışı TMG bazlı sistemlerde genel olarak başlangıç absorpsiyon hızını arttırmış; fakat döngüler arasındaki kararlılığa olumlu bir etkisi olmamıştır.

4.1.2.7. Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

İyonik sıvının yüzde artışının absorpsiyon performansına etkisi için 50ml hacme sahip 0,039 mol TMG, 0,023 mol [emim][Tf₂N] ve 0,315 mol hekzanol içeren kütlece %10 DBU - %20 iyonik sıvı hazırlanmış ve gaz-sıvı temas deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney çıktısı Şekil 4.53'te verilmiştir.



Şekil 4.53 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (1. absorpsiyon)

Bu zamana kadar incelenen TMG bazlı hibrit sistemlerde gözlemlenen istikrarlı başlangıç akış hızı profili bu sistemde görülememiştir. Giriş akış hızı deneyin ilk başladığı andan itibaren düzenli bir şeklide azalmış ve dengeye ulaşmıştır. Deney kütlece %10 TMG - %15 iyonik sıvı sistemine oranla yaklaşık 10 dakika daha fazla sürmüştür. Bu davranışla beraber gelebilecek kapasite artışının incelenmesi için CO₂ yükleme kapasitesi grafiği Şekil 4.54'te verilmiştir.



Şekil 4.54 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (1. absorpsiyon)

Absorpsiyon kapasitesi 0,042 mol olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber İyonik sıvı artışının TMG bazlı sistemlerde kapasiteyi çok az arttırdığını, hatta ihmal edilebilecek düzeyde bir artış olduğunu söylemek mümkündür.

İyonik sıvıların TMG içinde daha iyi karışması ve çözünebilmesi tespiti daha önceden yapılmıştır. Bu sonucun absorpsiyon kapasitesini arttırması beklenirdi; fakat TMG'nin absorpsiyon kapasitesini önemli miktarda yükseltmesi, iyonik sıvının getirdiği CO₂ artışının ihmal edilecek kadar az olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla artan iyonik sıvı miktarının kapasiteye pek bir etkisi olmadığını söylemek mümkün olmuştur. Bunun yanında absorpsiyon başlangıç hızına iyonik sıvının etkisini gözlemlemek için doğru uydurma metoduyla elde eğimden yola çıkılarak gerçekleştirilen hesaplama Şekil 4.55'te gösterilmiştir.



Şekil 4.55 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Başlangıç absorpsiyon hızı 1. absorpsiyon için 2,72x10⁻⁵ (kmol/m².s) olarak hesaplanmıştır. Sabit TMG kütlece yüzdesinde iyonik sıvı miktarı en fazla bu sistemde, daha az iyonik sıvı kütlece yüzdesine sahip diğer sistemlere göre en yüksek başlangıç hızı görülmüştür. Daha fazla çözünen iyonik sıvı kapasiteyi arttırmasa bile başlangıç absorpsiyon hızını arttırmada önemli etki sağlamıştır. Döngüsel absorpsiyon işlemleri için gerekli olan desorpsiyon deneylerinden ilki olan 1. desorpsiyon gaz-sıvı temas sistemi deney çıktısı Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 90 °C ve 0,1 barg'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

Bu tez kapsamında gözlenen tipik bir desorpsiyon sonucu elde edilmiş ve sıcaklığın en uygun desorpsiyon sıcaklığı olan 90 °C ulaşması ile en yüksek akış hızı elde edilmiştir. İyonik sıvı yüzdesinin artmasıyla çözeltideki muhtemel buharlaşma kayıpları da elimine edilmiştir. Bu bulgular, iyonik sıvıların beklenen yüksek termal kararlılık etkisini hibrit sistemlere entegre edebildiğini doğrulamıştır. Takip eden absorpsiyonlar sonucu elden edilen kapasite ve başlangıç absorpsiyon değerleri Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28'de verilmiştir.

%10TMG - %20İS	Mol CO ₂	Denge Zamanı (dk)
1. absorpsiyon	0,042	33
2. absorpsiyon	0,033	32
3. absorpsiyon	0,026	32
4. absorpsiyon	0,028	33
5. absorpsiyon	0,030	30
6. absorpsiyon	0,029	33
7. absorpsiyon	0,027	32
8. absorpsiyon	0,027	32
9. absorpsiyon	0,024	33
10. absorpsiyon	0,025	32

Çizelge 4.27 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri ve Denge Süreleri

%10TMG - %20İS	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10 ⁵)	Tutulan Mol CO₂	
1. absorpsiyon	2,72	0,042	
2. absorpsiyon	2,08	0,033	
3. absorpsiyon	2,20	0,026	
4. absorpsiyon	2,08	0,028	
5. absorpsiyon	2,22	0,030	
6. absorpsiyon	2,03	0,029	
7. absorpsiyon	2,03	0,027	
8. absorpsiyon	1,87	0,027	
9. absorpsiyon	1,98	0,024	
10. absorpsiyon	2,04	0,025	

Çizelge 4.28 Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol 30 °C 1 barg'da Döngüsel Absorpsiyon Başlangıç Hızları

DBU bazlı sistemlerde görülen iyonik sıvı artışıyla gelen döngüsel kararlılık, yüksek iyonik sıvı miktarına sahip TMG bazlı sistemlerde kapasite açısından görülmemiş; fakat başlangıç absorpsiyon hızı açısından görülmüştür. Bu bulgu TMG bazlı sistemde iyonik sıvının daha çok başlangıç absorpsiyon hızını etkilediği sonucunu doğrulamıştır. İlk absorpsiyon işleminden sonra hem kapasitede hem de başlangıç hızında karakteristik olarak gözlenen azalış bu sistemde de görülmüştür.

4.1.3. Farklı Organik Baz ve İyonik Sıvı Yüzdelerinin CO₂ Yükleme Davranışına Etkisinin Tartışılması

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde, sabit organik baz miktarında değişen iyonik sıvı yüzdesi ile sabit iyonik sıvı yüzdesinde değişen organik baz yüzdesinin CO₂ yüklenmesine etkisi incelenmiştir. Farklı organik baz ve iyonik sıvı yüzdelerine sahip hibrit sistemlerin kıyaslanabilmesi için referans olarak 1. absorpsiyon işlemi alınmış ve karşılaştırılmalar bunun üzerinden yapılmıştır. Genel olarak 1. absorpsiyonda gözlemlenen yükleme davranışı diğer absorpsiyonları da temsil edebileceğinden diğer döngüsel absorpsiyonların karşılaştırılmasına gerek görülmemiştir.

4.1.3.1. Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan Organik Baz Yüzdesinin CO₂ Yükleme Davranışına Etkisi

Bu kapsamda, öncelikle kütlece %10 iyonik sıvı yüzdesinde %5, %10, %15, %20 DBU içeren hibrit sistemlerin CO₂ yüklenmesinin zamana karşı değişimi tespit edilmiştir. Bu sistemlerin daha öncede belirtildiği gibi 1. absorpsiyonları daha kararlı olduğu için kıyaslamalar 1. absorpsiyonlar referans alınarak yapılmıştır. Şekil 4.57'de farklı reaktant yüzdesi (DBU) kullanımının absorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir.





Şekil 4.57'de görüldüğü üzere artan DBU kütlece yüzdesi absorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Bu artmanın sebebi hibrit sistemlerde DBU'nun hekzanol ortamında CO₂'yi kimyasal olarak yakalamasıdır. Benzer paralellikte artan kapasite ile beraber, %10 DBU yüzdesi hariç diğer sistemlerde dengeye ulaşma süreleri de artmıştır. Bu sonuç artan kapasite ile çözeltiye daha fazla karbon dioksit absorplanması için gereken sürenin arttığını göstermiştir. Hibrit sistemlerde bulunan DBU'nun hekzanol ortamında karbon dioksitle gerçekleşen reaksiyon stokiyometrisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için denge anında ulaşılan CO₂ molce kapasitesinin değişen DBU molüne göre davranışı Şekil 4.58'de gösterilmiştir.



Şekil 4.58 Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde 1. absorpsiyon İçin DBU molünün CO₂ Kapasitesine etkisi

Şekil 4.58'de görüldüğü üzere, belirtilen DBU mol aralığında yani 0,060 mol DBU'ya kadar artan DBU molünün CO₂ kapasitesini doğrusal bir şekilde arttırdığı belirlenmiştir. Aralarındaki bu oran elde edilen doğrunun eğiminden yararlanarak 0,81 olarak bulunmuştur. Mevcut en yaygın kullanılan MEA bazlı yakalama teknolojilerinde kullanılan amin başına yakalan karbon dioksit molü 0,5 olarak bilinmektedir. Önerilen bu yeni özgün hibrit sistemlerle, daha az reaktant kullanarak geleneksel amin sistemlerine oranla daha fazla CO₂ yakalamanın mümkün olabileceği görülmektedir. Bu bulgu, hibrit sistemlerin endüstriyelleşmesi durumunda proses ekonomisine önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir. Benzer analoji ile aynı analizler TMG bazlı hibrit sistemler için de yapılmıştır. Şekil 4.59'da sabit kütlece %10 iyonik sıvı içeren %5, %10, %15, %20 TMG yüzdesine sahip hibrit sistemlerin CO₂ yüklenmesi karşılaştırılmış, artan TMG miktarının CO₂ kapasitesine etkisi tartışılmıştır.



Şekil 4.59 Kütlece % 10 İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan TMG yüzdesinin CO₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi

DBU bazlı hibrit sistemlerde görülen davranış, benzer olarak TMG bazlı hibrit sistemlerde de görülmüştür. Artan TMG yüzdesi absorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırmış ve CO₂'nin kimyasal olarak hekzanol ortamında TMG'ye bağlandığını tekrar kanıtlamıştır.

DBU bazlı sisteme benzer olarak, %10 TMG yüzdesi haricinde diğer TMG derişimlerinde kapasite artışının yanında dengeye ulaşma süreleri de artmıştır. %10 TMG sisteminin, diğer sistemlere oranla az da olsa daha geç dengeye ulaştığı görülmüştür. Bunun yanında reaksiyon stokiyometrisinin TMG'ye göre hangi oranda olduğu tespit etmek amacıyla değişen TMG molünün absorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 4.60'ta gösterilmiştir.





Şekil 4.60'ta belirtilen 0,08 mol TMG aralığında, artan TMG molüyle yüklenen CO₂ arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu ilişki doğru orantılı olup eğimi 0,96 olarak hesaplanmıştır. Eğim, kullanılan reaktant başına yakalan CO₂ molünü ifade etmektedir. DBU bazlı sistemle TMG bazlı hibrit sistem karşılaştırdığında yaklaşık %25'lik bir kapasite artışı tespit edilmiştir. Ayrıca bu değer Heldebrant ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada, TMG bazlı CO₂-TOS sistemlerinde önerdiği üzere TMG'nin eşmolar şekilde CO₂ ile reaksiyona girdiğini doğrulamıştır. MEA bazlı konvansiyonel sistemlerle TMG bazlı hibrit sistemler karşılaştırdığında, aminlerde gerçekleşen 0,5 mollük oranın yaklaşık iki katına yani 0,96 mol oranına TMG bazlı hibrit sistemlerin çıkması proses ekonomisinde %50'ye varan bir hammadde maliyet avantajını sağlayabileceği tespit edilmiştir.

4.1.3.2. Sabit Organik Baz Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı Yüzdesinin CO₂ Yükleme Davranışına Etkisi

Bu kapsamda kütlece %10 DBU ve %10 TMG yüzdesinde %5, %10, %15, %20 iyonik sıvı içeren hibrit sistemlerin CO₂ yüklenmesinin zamana karşı değişimi tespit edilmiştir. Bu sistemlerin daha öncede belirtildiği gibi 1. absorpsiyonları daha kararlı olduğu için kıyaslamalar 1. absorpsiyonlar referans alarak yapılmıştır. Şekil 4.61 ve 4.62'de farklı iyonik sıvı yüzdesi ([emim][Tf₂N]) kullanımının DBU ve TMG bazlı hibrit sistemlerindeki absorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.61 Kütlece % 10 DBU Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı yüzdesinin CO₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi



Şekil 4.62 Kütlece % 10 TMG Yüzdesinde Artan İyonik Sıvı yüzdesinin CO₂ Kapasitesine Etkisinin Farklı Hibrit Sistemlerin 1. absorpsiyonları için İncelenmesi

TMG bazlı sistemlerde artan iyonik sıvı miktarı çözelti kapasitesinde çok büyük değişikliklere yol açmamıştır. Bunun yanında, DBU bazlı sistemde özellikle yüksek iyonik sıvı yüzdelerine çıkıldığında kapasitede bir miktar azalış gözlemlenmiştir. Bu iki farklı davranışın görülmesinin bir sebebi, iyonik sıvının farklı organik bazlarda farklı çözünürlük değerlerine sahip olmasıdır.

4.1.4. Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Birinci Derecemsi Reaksiyon Eşitliğine Uygunluğunun Tartışılması

Deneysel bölümünde detaylı olarak belirtildiği üzere, Danckwerts (1979)'in aminler için önerdiği kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon eşitliği, Alper (1984)'in önerdiği deneysel koşullarda gerçekleştiğinde reaksiyon 1.derecemsi davranır ve başlangıç absorpsiyon hızı $[A^*]\sqrt{k_2D_aB^o}$ 'a eşit olur. Bu bilgiler ışığında, deney süresinin başında çözeltide bulunan reaktant derişimi, çözeltide çözünen CO₂ derişiminden çok fazla olduğu için Alper (1984)'in belirlediği koşullar oluşmuştur. Bu koşullar sağlandıktan sonra, hibrit sistemlerde sabit iyonik sıvı yüzdesinde 4 farklı DBU veya TMG derişiminde deneyler gerçekleştirilmiş ve başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır.

Deney süresi boyunca sıcaklık ve basınç sabit tutulduğundan CO₂ yayınırlık hızı, CO₂ arayüzey derişimi ve reaksiyon hız sabitinin değişmediği varsayılmıştır. Bu bağlamda, hibrit çözeltilerde reaktant derişimi artışı ile başlangıç absorpsiyon hızı arasında doğrusal bir ilişkinin olması hibrit sistemlerin 1.derecemsi reaksiyon eşitliğine uygun şekilde absorpsiyon gerçekleştirdiğini doğrulamış olacaktır.

Ayrıca, bu doğrusal ifadenin eğimi reaksiyon hız sabiti, yayınırlık ve CO_2 arayüzey derişiminin çarpımından oluşan $[A^*]\sqrt{k_2D_a}$ ifadesini vermektedir. Bilinen arayüzey derişimi ve yayınırlık değerleri sayesinde reaksiyon hız sabitinin elde edilmesi mümkün olacaktır. Bu tez kapsamında bu değerlere ulaşılamamış; fakat farklı organik baz olarak kullanılan DBU ve TMG arasında bir kıyaslama yapmak mümkün olmuştur.

Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te DBU ve TMG derişimine göre 1. absorpsiyon başlangıç hızının değişimi verilmiş ve birinci derecemsi kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon eşitliğine uygunluğu tartışılmıştır.



Şekil 4.63 1. Başlangıç absorpsiyon hızının DBU derişiminin kareköküne göre değişimi

DBU derişiminin karekökünün başlangıç absorpsiyonuyla değişimi arasındaki doğru orantı, R² değerinin 0.97 çıkmasıyla Şekil 4.63'te doğrulanmıştır. Bu ilişkinin doğrusal olması DBU bazlı hibrit sistemlerin 1.derecemsi reaksiyon eşitliğine uygun olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.64 1.Başlangıç absorpsiyon hızının TMG derişiminin kareköküne göre değişimi

Benzer şekilde TMG bazlı hibrit sistemlerde TMG derişiminin karekökü ile başlangıç absorpsiyon hızı arasında doğrusal bir ilişki, 0,98'lik R² değerinin hesaplanmasıyla kanıtlanmıştır. DBU bazlı sistemde hesaplanan eğime çok yakın değerler elde edilmiştir.

Bu sonuç, farklı fiziksel özelliklere sahip DBU ve TMG bazlı sistemlerin 3 farklı parametre olan; CO₂ yayınırlığı, reaksiyon hız sabiti ve CO₂ çözünürlükleri çarpımının aynı deneysel koşullarda birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. Bu çarpımın birbirine çok yakın olması aynı reaktant derişiminde aynı başlangıç absorpsiyon hızının elde edilmesine sebep olmuştur. Bu durumda, hibrit sistemlerde reaktant olarak farklı baz kullanmanın başlangıç absorpsiyon hızını önemli ölçüde değiştirmek yerine sadece absorpsiyon kapasitesini değiştirdiği sonucuna varılmıştır.

4.1.5. Organik Baz İçeren Hibrit Sistemlerin Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Sulu MDEA ve İyonik Sıvı'dan Oluşan Hibrit Sistemlerle Karşılaştırılması

Ahmady ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada konvansiyonel amin olarak kullanılan aminlerden MDEA'nın sulu çözeltilerine iyonik sıvı olarak 1-bütil 3-metilimidazoliyum tetrafloroborat ([bmim][BF₄]) ekleyerek hibrit sistemler hazırlamış ve başlangıç absorpsiyon hızlarını farklı sıcaklık ve basınç altında incelemiştir.

Ahmady ve arkadaşlarının elde ettikleri bu hızları karşılaştırmak amacıyla bu tez kapsamında incelenen DBU ve TMG bazlı hibrit sistemlerin başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.29 MDEA İçeren Hibrit Sistemler İle Organik Baz İçeren Hibrit Sistemlerin Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Karşılaştırılması

	İyonik Sıvı Derişimi (kmol/m ³)	Başlangıç Absorpsiyon Hızı x(10 ⁵) (kmol/m ² .s)	DBU DERİŞİMİ (kmol/m ³)	TMG DERİŞİMİ (kmol/m ³)	MDEA DERİŞİMİ (kmol/m ³)
	0,00	2,28	0,58		
DBU+	0,11	2,48	0,58	-	-
[emim][Tf ₂ N]	0,22	2,57	0,58	-	-
+Hekzanol**	0,34	2,16	0,58	-	-
	0,47	2,43	0,58	-	-
	0,00	2,46		0,75	
TMG+	0,11	2,52	-	0,75	-
[emim][Tf ₂ N]	0,22	2,24	-	0,75	-
+Hekzanol**	0,34	2,36	-	0,75	-
	0,46	2,72	-	0,75	-
	0,00	0,16			4,0
MDEA+	0,50	0,17	-	-	4,0
[bmim][BF ₄]+	1,01	0,18	-	-	4,0
Su [*]	1,50	0,18	-	-	4,0
	2,02	0,20	-	-	4,0

Çizelge 4.29'da DBU ve TMG bazlı hibrit sistemlerin MDEA bazlı sistemlere göre daha az miktarda reaktant ve iyonik sıvı içermesine rağmen, başlangıç absorpsiyon hızlarında 20 kata kadar bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuç bu tez kapsamında hazırlanan hibrit sistemlerin, amin bazlı sistemlere göre hem daha yüksek bir CO₂ yükleme kapasitesine hem de daha yüksek bir absorpsiyon hızına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca iyonik sıvı içermeyen CO₂-TOS sistemlerine, iyonik sıvı eklenmesiyle başlangıç absorpsiyon hızlarında artış gözlemlenmiştir.

^{*}Ahmady ve ark. (2010).(40 kPa, 30 °C) ^{**} Bu çalışma. (100 kPa, 30 °C)

5. SONUÇLAR

1- DBU:[emim][Tf₂N]:1- hekzanol hibrit sisteminde, %5 DBU:%10 iyonik sıvı, %10 DBU:%10 iyonik sıvı, %15 DBU:%10 iyonik sıvı, %20 DBU:%10 iyonik sıvı olarak hazırlanan 4 farklı DBU kütlece yüzdesindeki 50 ml hacme sahip çözeltilerin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0,015: 0,028: 0,033: 0,045 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır.

2- TMG:[emim][Tf₂N]:1- hekzanol hibrit sisteminde, %5 TMG:%10 iyonik sıvı, %10 TMG:%10 iyonik sıvı, %15 TMG:%10 iyonik sıvı, %20 TMG:%10 iyonik sıvı olarak hazırlanan 4 farklı TMG kütlece yüzdesindeki 50 ml hacme sahip çözeltilerin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0,015: 0,028: 0,033: 0,045 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır.

3- DBU ve TMG bazlı olarak hazırlanan her iki hibrit sistemde de artan reaktant miktarı, çözeltilerin absorpsiyon kapasitelerini belirtilen kütlece yüzde aralığında doğru orantılı olarak arttırmıştır. DBU bazlı hibrit sistemlerde, 1. absorpsiyonlar için çözeltide bulunan DBU birim molüne karşılık 0,80 mol CO₂ absorplanmıştır. TMG bazlı hibrit sistemlerde, aynı kütlece yüzde aralığında yapılan analizlerde çözeltide bulunan TMG birim molüne karşılık 0,96 mol CO₂ absorplanmıştır. Her iki sistem de konvansiyonel olarak kullanılan MEA bazlı sistemlerdeki 0,50 oranından daha fazla orana sahip olmuştur.

4- DBU:[emim][Tf₂N]:1- hekzanol hibrit sisteminin %5 DBU:%10 iyonik sıvı, %10 DBU:%10 iyonik sıvı, %15 DBU:%10 iyonik sıvı, %20 DBU:%10 iyonik sıvı olarak hazırlanan 4 farklı DBU kütlece yüzdesindeki çözeltilerin 1. absorpsiyon başlangıç hızları sırasıyla; 1,88x10⁻⁵, 2,57x10⁻⁵, 2,71x10⁻⁵ ve 3,13x10⁻⁵ kmol/m².s olarak hesaplanmıştır. Aynı kütlece yüzdelerde TMG bazlı hibrit sistemin 1. absorpsiyon başlangıç hızları; 1,84x10⁻⁵, 2,24x10⁻⁵, 3,13x10⁻⁵ ve 3,88x10⁻⁵ kmol/m².s olarak hesaplanmıştır. Artan reaktant miktarının başlangıç absorpsiyon hızlarını arttırdığı TMG ve DBU bazlı sistemlerde tespit edilmiştir.

5- Artan reaktant derişiminin kareköküne göre değişen başlangıç absorpsiyon hızları arasındaki ilişki doğrusal olarak bulunmuş ve DBU bazlı hibrit sistem için R² değeri 0,97; TMG bazlı hibrit sistem için R² değeri 0,98 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar eşliğinde, Danckwerts (1979)'in amin sistemleri için önerdiği birinci

derecemsi kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon eşitliğine hibrit sistemlerin uygun olabileceği tespit edilmiştir. Bu doğrusal ilişkinin eğimi yardımıyla elde edilen $[A^*]\sqrt{k_2D_a}$ ifadesinden yola çıkarak ileri yöndeki reaksiyon hız sabitinin tespit edilmesi için ileri yönde araştırmalara ihtiyaç duyulduğu sonucuna varılmıştır.

6- DBU:[emim][Tf₂N]:1- hekzanol hibrit sisteminde %5 iyonik sıvı: %10 DBU, %10 iyonik sıvı: %10 DBU, %15 iyonik sıvı: %10 DBU, %20 iyonik sıvı: %10 DBU olarak hazırlanan 4 farklı iyonik sıvı kütlece yüzdesindeki 50 ml hacme sahip çözeltilerin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,027: 0,028: 0,022: 0,021 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. DBU bazlı sistemde artan iyonik sıvı yüzdesinin 1. absorpsiyon kapasitesini az da olsa düşürdüğü tespit edilmiştir. Benzer şekilde TMG bazlı sistemde artan iyonik sıvı yüzdesine göre sırasıyla 1. absorpsiyon kapasiteleri 0,036: 0,041: 0,039: 0,042 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. TMG bazlı sistemde iyonik sıvı yüzde artışı absorpsiyon kapasitesini çok fazla etkilememiştir.

7- DBU:[emim][Tf₂N]:1- hekzanol hibrit sisteminin %5 iyonik sıvı: %10 DBU, %10 iyonik sıvı: %10 DBU, %15 iyonik sıvı: %10 DBU, %20 iyonik sıvı: %10 DBU olarak hazırlanan 4 farklı iyonik sıvı kütlece yüzdesindeki çözeltilerin 1. absorpsiyon başlangıç hızları sırasıyla ; $2,48x10^{-5}$, $2,57x10^{-5}$, $2,16x10^{-5}$ ve $2,43x10^{-5}$ kmol/m².s olarak hesaplanmıştır. Aynı iyonik sıvı kütlece yüzdelerinde TMG bazlı hibrit sistemin 1. absorpsiyon başlangıç hızları sırasıyla ; $2,24x10^{-5}$, $2,36x10^{-5}$ ve $2,72x10^{-5}$ kmol/m².s olarak hesaplanmıştır.

8- Hibrit sistemlerin döngüsel absorpsiyon performansları incelendiğinde, 1. absorpsiyon sonrası performans kayıpları gözlemlenmiştir. Bu performans kayıpları TMG bazlı hibrit sistemlerde gözlemlenmemiş olup DBU bazlı sistemlerde performans kayıpları daha fazladır. Artan reaktant miktarı ile CO₂ yükleme kapasitesi arttığından desorpsiyon işlemleri daha uzun sürmüş; bu da çözeltilerin döngüsel performanslarını azalmıştır. İyonik sıvı yüzdesindeki artış döngüsel performans açısından çözeltilere kararlık getirmiş ve 10. absorpsiyon döngüsüne kadar başlangıç performansı korunmuştur.

9- Diğer hibrit sistemlere göre daha düşük kapasiteye sahip %5 DBU ve %5 TMG içeren sistemlerde, desorpsiyon işleminin 70 °C'de gerçekleşebileceği tespit edilmiştir. Düşük karbon dioksit kapasitesine sahip olmasına rağmen düşük

sıcaklıklarda desorpsiyonlarının gerçekleştirebilecek olması hem çözeltilerin bozunmasını geciktirebilecek hem de ısıtma için gerekli olan enerji maliyetlerini azaltacaktır. Düşük kapasite ve düşük enerji maliyeti optimizasyonlarının yapılması bu çözeltilerin endüstriyelleşme süreçlerine fayda sağlayacaktır.

10- Artan iyonik sıvı yüzdesi ile hibrit sistemlerin desorpsiyon sonrası neredeyse yok denecek kadar çözelti kayıplarına uğraması MEA bazlı sistemlerde gözlenen çözelti kayıpları dikkate alındığında, bu prosese göre önemli bir avantaj sağlamıştır.

11- CO₂-TOS'ların ısı kapasitesi 1 ile 2 J/g.°C arasında değişmektedir. Bunun yanında hibrit sistemlerde kullanılan [emim][Tf₂N]'nin ısı kapasitesi 1,66 J/g.°C 'dir. MEA bazlı sistemlerin ısı kapasitesi yaklaşık 4 J/g.°C'dir ve desorpsiyon işlemi yaklaşık 120°C'de gerçekleşmektedir. Hibrit sistemlerin ısı kapasitesi ve desorpsiyon sıcaklığı olan 90 °C dikkate alındığında basit bir enerji hesabıyla amin bazlı sistemlere oranla %60'a varan enerji kazanımlarının muhtemel olduğu belirlenmiştir.

12- Ahmady ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, MDEA bazlı hibrit sistemlere oranla bu tez çalışmasında 2,5 kat yüksek basınçta çalışılmış olmasına rağmen hem iyonik sıvı miktarında hem de reaktant miktarında önemli azalmalar vardır. Buna rağmen başlangıç absorpsiyon hızı DBU ve TMG bazlı hibrit sistemleri, MDEA'lı hibrit sisteme göre başlangıç absorpsiyon hızında 20 kat üstünlük sağlamıştır. Ayrıca iyonik sıvı içermeyen CO₂-TOS sistemlerine, iyonik sıvı eklenmesiyle başlangıç absorpsiyon hızlarında artış gözlemlenmiştir. Bu da iyonik sıvıların Ahmady vd.'nin yaptığı çalışmada olduğu gibi absorpsiyon başlangıç hızlarını arttırdığını doğrulamıştır.

13- Yapılan termal gravimetrik analizler sonucu, hibrit sistemlerin yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiğini ve uygun desorpsiyon sıcaklığının 90 °C olabileceğini göstermiştir. Hibrit sistemlerde iyonik sıvı yüzdesindeki artışın çözeltiyi termal olarak daha kararlı hale getirdiği sonucuna varılmıştır. Bu kapsamda kullanılan [emim][Tf₂N]'nin bozunma sıcaklığının 475 °C olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan FT-IR analizleri ile hibrit sistemlerin CO₂ ile tersinir reaksiyon verdiğini kanıtlamıştır.

111

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Riemer, P. 1996, Greenhouse gas mitigation technologies, and overview of the CO₂ capture and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme. Energy Convers. Mgmt. 37 (No.6-8), 665-670.
- [2] Veawab, A.; Aroonwilas, A.; Chakma, A. and Tontiwachwuthikul, P., 2001, Solvent formulation for CO₂ separation from flue gas streams. Proceedings: First National Conference on Carbon Sequestration,.
- [3] Chakma, A., Mehrotra, A.K. and Nielsen, B. 1995, Comparison of chemical solvents for mitigating CO₂ emission from coal fired power plants. Heat Recovery Systems & CHP 15, (2), 231-240.
- [4] IPPC 2005 Carbon Dioxide Capture and Storage Report
- [5] McDonough, W.; Braungart, M.; Anastas, P.T.; Zimmerman, J.B. 2003, Applying the principles of green engineering to cradle to cradle design. Environ. Sci.Tech., A-Pages, 37 (23) 434- 441.
- [6] Rio, P. del; Hernández, F. and Gual, M. 2005, The implications of the Kyoto Project mechanism for the deployment of renewable electricity in Europe. Energy Policy 33, 2010-2022.
- [7] Kohl, A. and Nielsen, R. 1997, Gas Purification, 5th Edition; Gulf Publishing Company: Houston Texas,
- [8] Song, C. 2002, CO₂ Conversion and Utilization: An Overview. ACS symposium series 809, American Chemical Society, Washington, Chapter 1, 2-30,
- [9] McCann, N., M. Maeder, M. Attalla, 2002, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47,
- [10] Heldebrant, D. J., C. R. Yonker, P. G. Jessop, L. Phan, 2008, 'Organic liquid CO₂ capture agents with high gravimetric CO₂ capacity' Energy Environ. Sci.1, 487.
- [11] Bara, J. E.; Camper, D. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. 2010 "Room-temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture," Acc. Chem. Res., 43 (1), 152–159.
- [12] Heldebrant, D. J., Yonker, C. R., Jessop, P. G., Phan, L., 2009, CO₂-binding organic liquids (CO₂BOLs) for post combustion CO₂ capture, Energy Procedia, 1187-1195.
- [13] Wang, C., Shannon M. Mahurin, Huimin Luo, Baker, A., Li, H., ve Dai, S., 2010 'Reversible and robust CO₂ capture by equimolar task-specific ionic liquid–superbase mixtures' Green Chemistry 12, 870–874

- [14] Zhang, Y. Q., Zhang, S. J., Lu, X. M., Zhou, Q., Fan W., Zhang, X. P. 2009, *Chem.–Eur. J.*, **15**, 3003–3011.
- [15] Voss, B. A., Bara. J. E., Gin, D. L., and Noble, R. D., 2009 Chem. Mater. 21, 3027–3029.
- [16] Welton, T., 1999, Chem. Rev., 99, 2071–2083.
- [17] Baker, G. A., Baker, S. N., Pandey S. and Bright, F. V., 2005, Analyst, 130, 800–808.
- [18] Scurto, A. M., Aki S. and Brennecke, J. F., 2002, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10276–10277.
- [19] Baltus, R. E., B.H.Culbertson, Dai, S., Luo, H. M. and DePaoli, D.W., 2004, *J. Phys. Chem. B*, 108, 721–727.
- [20] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai I. and J. H. Davis, 2002, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926-927.
- [21] Camper, D., Bara, J. E., Gin D. L. and Noble, R. D., 2008 'Room-Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO₂' *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 8496–8498.
- [22] Soutullo, M. D., Odom, C. I., Wicker, B. F., Henderson, C. N., Stenson A. C. and Davis, J. H., 2007, *Chem. Mater.*, 19, 3581–3583
- [23] Zhang, J. M., Zhang, S. J., Dong, K., Zhang, Y. Q., Shen, Y. Q. ve Lv, X. M., 2006, Chem.-Eur. J., 12, 4021–4026.
- [24] Barbour, W., Carner, C., Johnson, M., Morgan, R., Sacquety, R., Scott, S., 2000 'Carbon dioxide emissions from the generation of electric power in the United States'
- [25] Akai, M., Kagalo, T., Inoue, M., 1995, 'Performance evaluation of fossil power plan with CO₂ recovery and sequestering system' Energy Convers. Mgmt. 36, 801-804
- [26] Kosugi, T., Hayashi, A., Matsumoto, T., Akimoto, K., Tokimatsu, K., Yoshida, H., Tomoda, T., Kaya, Y., 2004, 'Time to realization: Evaluation of CO₂ Capture technology R&Ds by GERT (graphical evaluation and review technique) analyses. Energy 29. 1297-1308
- [27] Dijkstra, J.W., Jansen D., 2004 'Novel concepts for CO₂ Capture. Energy. 29. 1249-1257

- [28] Chakma A., 1997, 'CO₂ Capture processes- opportunities for improved energy efficiencies' Energy Convers. Mgmt. 38, 51-56
- [29] Arenillas A., Smith, K.M., Drage, T.C., Snape, C.E. 2005 'CO₂ Capture using some fly ash-derived carbon materials' Fuel. 84, 2204-2210
- [30] Audus, H. 1997 'Greenhouse gas mitigation technology: an overview of the CO₂ Capture and Sequestration studies and further activities on the IEA greenhouse gas R&D programme.' Energy. 22, 217-221
- [31] Göttlicher, G., Pruscheck, R., 1997 'Comparison of CO₂ Removal systems for fossil-fueled power plant processes.' Energy Convers. Mgmt. 38, 173-178
- [32] Meisen, A., Shuai, X., 1997 'Research and development issues in CO₂ Capture' Energy Convers. Mgmt 38. 37-42
- [33] Kaldis, S.P., Skordas, G., Sakellaropoulos, G.P., 2004 'Energy and Capital Cost Analysis of CO₂ Capture in Coal IGCC processes via gas separation membranes.' Fuel Processing Techn. 85, 337-346
- [34] Yang, R.T., Chue, K.T., Kim, J.N., Yoo, Y.J., Cho, S.H., 1995 ' Comparison of activated carbon and zeolite 13X for recovery from flue gas by pressure swing adsorption' Ind. Eng. Chem. Res. 34, 591-598
- [35] Kikkinides E.S., Yang, R.T., Cho, S.H., 1993 'Concentration and recovery of CO₂ from flue gas by pressure swing adsorption' Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2714-2720
- [36] Siriwardane, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P., Poston, J.A., 2001 'Adsorption CO₂ on molecular sieves and activated carbon.' Energy&Fuels 15, 279-284.
- [37] Rivas, O.S., Prausnitz, J.M., 1979 'Sweetening of sour natural gases by mixed-solvent absorption: solubilities of ethane, carbon dioxide and hydrogen sulfide in mixtures of physical and chemical solvents' AICHE Journal. 25, 975-984
- [38] Jenap, M.H., Abdi, M.A., Najibi, S.H., Vahibi, M., Matin, N.S., 2005 'Solubility on carbon dioxide in aqueous mixtures of n-methyldiethanolamine + piperazine + sulfolane' J. Chem. Eng. Data. 50, 583-586.
- [39] Caplow, M. 1968 'Kinetics of carbamate formation and breakdown' J. Am. Chem. Soc. 90, 6795-6803.
- [40] Danckwerts, P.V. 1979 'The reaction of CO₂ with etanolamines' Chemical Eng. Sci. 34, 443-446

- [41] Versteeg, G.F., van Swaaj, W.P.M. 1988 'On the Kinetics between CO₂ and alkanomamines both in aqeous and non-aqeous solutions – Primary and secondary amines' Chemical. Eng. Sci 43, 573-585
- [42]Glasscock, D.A., Critchfield J.E., Rochelle, G.T., 1991 'CO₂ absorption/desoprtion in mixtures of methlydiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine' Chem. Eng. Sci. 46, 2829-2845
- [43] Sartori, G., Ho, W.S., Savage, D.W. 1987 'Sterically-hindered amines for acidgas absorption' Sep.& Purification Methods.' 16, 171-200
- [44] Chiappe C. ve Pieraccini, D. 2005 J. Phys. Org. Chem, 18,275-297
- [45] Baker, G.A., Baker, S.N., Pandey S. ve Bright, F.V., 2005 Analyst 130, 800-808
- [46] Bonhote, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram K. and Grätzel, M. 1996 Inorg. Chem, 35, 1168-1178
- [47] Rogers, R.D, Seddon, K.R., 2002, In Ionic Liquids: Industrial Applications to Green chemistry. ACS Symposium Series 818. American Chemical Society: Washington DC.
- [48] Holbrey, J.D., Seddon, K.R., 1999, Clean Products and Processes, 1,223-236,
- [49] Wasscrschcid P., and Welton, T., 2003 Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH: Weinheim,
- [50] Holbrey, J.D., Reichert, W.M., Swatloski, R.P., Broker, G.A., Pitner, W.R., Seddon K.R. and Rogers, R.D., 2002 Green Chem, 4,407-413
- [51] Brinchi, L., Germani R. and Savelli, G., 2003 Tetrahedron Letter, 44,2027-2029
- [52] Kolle, P. and Dronskowski, R., 2004 Inorg. Chem, 43, 2803-2809
- [53] Ngo, H.L., LeCompte, K., Hargens L. and McEwen, A. B., 2000 Thermochim Acta, 357,97-102
- [54] Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W., Willauer, H.D., Broker, G. A. and Rogers, R. D., 2001, Green Chem, 3,156-165,
- [55] Anthony, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., 2002, Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3methylimidazolium hexafluorophosphate, J. Phys. Chem. B 106 7315– 7320.

- [56] Yokozeki, A., Shiflett, M., 2007 Hydrogen purification using roomtemperature ionic liquids, Appl. Energy 84 351–361.
- [57] Anthony, J. L., Anderson, J. L., Maginn, E. J., Brennecke, J. F.,2005 J. Phys. Chem. B., 109, 6366 – 6374.
- [58] Aki, S., Mellein, B. R., Saurer, E. M., Brennecke, J. F.,2004 J. Phys. Chem. B., 108, 20355 – 20365.
- [59] Zhang, S. J., Chen, Y. H., Ren, R. X. F., Zhang, Y. Q., Zhang, J. M., Zhan, X. P. J., 2005 Chem. Eng. Data, 50, 230 – 233.
- [60] Hou, Y., Baltus R.E., 2007 Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO₂ in room-temperature ionic liquids using a transient thinliquid-film method, Ind. Eng. Chem. Res. 46 8166–8175.
- [61] Keskin, S., Kayrak-Talay, K, D., Akman, U., Hortacsu, O. 2007 J. of Supercritical Fluids 43 150–180.
- [62] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., Davis, J. H., 2002 J. Am. Chem. Soc. 124, 926–927.
- [63] Gutowski, K.E, Maginn, E. J., 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 14690– 14704.
- [64] Hanioka, S., T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto, 2008 J. Membr. Sci. 314 1–2.
- [65] Bates, E. D., R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, 2002, J. Am. Chem. Soc., 124, 926 –927.
- [66] Kagimoto, J., K. Fukumoto, H. Ohno, 2006 Chem. Commun., 2254 –2256.
- [67] Soutullo, M. D.; Odom, C. I.; Wicker, B. F.; Henderson, C. N.; Stenson, A. C.; Davis, J. H, 2007, Jr. Chem. Mater. 19, 3581–3583.
- [68] Yu, G.; Zhang, S.; Zhou, G.; Liu, X.; Chen, X. 2007, AIChE J., 53, 3210–3221.
- [69] Liu, H., Huanga, J., Pendletonb, P. 2011 Energy Procedia 4 59–66
- [70] Rogers, R. D., K. R. Seddon, 2003, Science 302, 792 –793.
- [71] Jessop, P. G., D. J. Heldebrant, X. W. Li, C. A. Eckert and C. L. Liotta, Nature, 2005, 436, 1102–1102.
- [72] Peeters, A. N., Faaij, M. A. P. C. and W. C. Turkenburg, Int. J. Greenhouse Gas Control, 2007, 1, 396–417.

[73] Wilkes, J. S., 2004, J. Mol. Catal. A: Chem., 214, 11–17.

- [74] Camper, D.; Bara, J. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. 2008, Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 8496–8498
- [75] Taib, M.M., Murugesan, T., 2010 Solubilities of CO2 in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from (100 to 1600 kPa), Chemical Engineering Journal
- [76] Ahmady, A., Hasmin A. and Aroua, M. 2010, 'Experimental Investigation on the Solubility and Initial Rate of Absorption of CO₂ in Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate' Fluid Phase Equilibria
- [77] Alper E., 1984, Kinetics of absorption of acetylene into aqueous acidic solutions containing mercuric sulphate, Chemie Ing. Tech. 56, 777

EK AÇIKLAMALAR

Kütlesel Akış Ölçerlerin Çalışma Prensibi

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

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

Burada Q hacimsel akış hızını, P₁ akış ölçerin girişindeki P₂ ise çıkışındaki statik basıncı, r direncin çapını, η akışkanın mutlak viskozitesini ve L de direncin uzunluğunu ifade etmektedir.

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

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

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

Akış ölçerler kullanılarak doğru bir ölçüm alınması için, akış ölçer üzerindeki yazılımdan kullanılacak gazın seçilmesi gerekmektedir. Bunun sebebi ise akış ölçerin hattaki akış hızını gazın sıcaklık değerindeki viskoziteyi kullanarak hesaplamasıdır. Eğer seçilen gaz kullanılan gazdan farklı olacak olursa, akış ölçer, büyüklüğü iki gazın arasındaki viskozite farkıyla doğru orantılı olarak yanlış bir değer gösterecektir. Bu nedenledir ki, gazın viskozitesi ve dolayısıyla da bileşimi akış ölçerin ölçümlerine direkt etki etmektedir. Kullanılan gazın viskozitesine etki

eden, su buharı, safsızlık gibi diğer gazlar bulundukları miktara göre ölçümlere direkt olarak etki edebilirler. Örneğin, akış ölçerlerin üreticisi Alicat Scientific'e göre akış ölçer üzerinden metan gazı seçilip, akış hattından doğal gaz geçirilecek olursa, okunan değer tam doğru olmamakla beraber okuma hatası da %0,6'yı geçmeyecektir. Oluşan hatanın nedeni ise, büyük kısmı metandan ibaret olan doğal gazın çok az miktarda içerdiği bütan ve propan gibi diğer gazlardır.

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

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

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

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

Sıcaklık ve basıncın etkisi göz önüne alınarak düzeltilen ve dolayısıyla gazın kütlesiyle doğrudan ilişkilendirilebilen bu yeni akış hızına düzeltilmiş kütlesel akış denir. Gazın sıcaklık ve basıncı, dolayısıyla da yoğunluğu bilinmeden kütlesinin hesaplanması mümkün değildir. Standart şartlardaki kütlesel akış hızı ve yine bu

şartlardaki yoğunluk belirlendiğinde, kesin kütlesel akış hızı aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi hesaplanabilir.

Helyum gazının geçtiği bir hatta kütlesel akış ölçerin gösterdiği değer, 250 standart cm³/dk olsun. 25 °C ve 101,32 kPa basınçta helyumun yoğunluğu 0,16353 g/L olacaktır. Asıl kütlesel akış Eşitlik E.3 yardımıyla hesaplanabilir.

Dolayısıyla bu örnek için geçerli asıl kütlesel akış;

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

olarak hesaplanır.

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

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

$$\rho_a / \rho_s = T_s / T_a \tag{E.7}$$

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

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

$$\rho_a / \rho_s = P_a / P_s \tag{E.8}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Son olarak, her ne kadar kütlesel akış için genel olarak birimler gram ya da kilogram biçiminde ifade edilse de, standart cm³/dk ya da standart L/s gibi

hacimsel birimler de artık yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun anlamı ise kütlesel akışın, hacimsel akış kullanılarak standart sıcaklık ve basınca göre düzeltilip elde edilmiş olmasıdır. Standart sıcaklık ve basınç değerlerindeki yoğunluk değeri kullanılarak ise kütlesel akış g/dk ya da kg/sa gibi kütlesel birimlerle hesaplanabilir.

EKLER







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



Şekil E4. Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

EK 2. Kütlece %5 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi





(3. absorpsiyon)



(5. absorpsiyon)

EK 3. Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı









İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 ^oC 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

KAD

KAÖ

15

20

25



EK 4. Kütlece %10 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



°C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

EK 5. Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı





KAÖ

KAD

20

25

30

15

Zaman (dk)

5

10



KAÖ

KAD



90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

5

Akış Hızı (std cm³/dk)

Şekil E20. Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

Zaman (dk)

EK 6. Kütlece %15 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi









20

25

30

İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)
EK 7. Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı











İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

EK 8. Kütlece %20 DBU - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 9.Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı











İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

EK 10. Kütlece %10 DBU - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi





Şekil E38. Kutlece % 10 DBU - %5
İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30
°C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi
(3. absorpsiyon)



(5. absorpsiyon)

Ek 11.Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

EK 12. Kütlece %10 DBU - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi





 Şekil E46. Kutlece %10 DBO - %15
İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30
°C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 13.Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

EK 14. Kütlece %10 DBU - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi





İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 15. Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







^oC 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

Ek 16. Kütlece %5 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi









(3. absorpsiyon)



(5. absorpsiyon)

Ek 17. Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı





onik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 3^oC 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (4. absorpsiyon)



^oC 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)



Ek 18. Kütlece %10 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi



jyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 19. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







Şekil E74. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (3. absorpsiyon)



Şekil E76. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

Ek 20. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi



(2. absorpsiyon)





Şekil E78. Kütlece %15 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 21. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







Şekil E82. Kutlece %20 TMG - %10
İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30
°C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu
(3. absorpsiyon)



Şekil E84. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

Ek 22. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi







Şekil E86. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



Şekil E88. Kütlece %20 TMG - %10 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 23. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı







Şekil E90. Kutlece %10 TMG - %5
İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30
°C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu
(3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

Ek 24. Kütlece %10 TMG - %5 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO_2 yüklenmesi







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 25. Kütlece %10 TMG - %15 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı





KAÖ

KAD







İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 °C 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)











jyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

Ek 27. Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansi









İyonik Sıvı ve Hekzanol Sisteminin 30 ^oC 1 barg'da CO₂ absorpsiyonu (5. absorpsiyon)

35

Ek 28. Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO2 yüklenmesi





İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (3. absorpsiyon)



Şekil E112. Kütlece %10 TMG - %20 İyonik Sıvı ve Hekzanol Sistemine 30 °C 1 barg'da CO₂ yüklenmesi (5. absorpsiyon)

30 35



Ek 29. Saf DBU- İyonik sıvı- Hekzaol ile DBU-İyonik sıvı'ya CO₂ yüklenmesi ve CO₂ desorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları



Ek 30. Saf TMG- İyonsik sıvı- Hekzaol ile TMG-İyonik sıvı'ya CO₂ yüklenmesi ve CO₂ desorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları



Ek 31. Saf TMG- İyonsik sıvı- hekzanol hibrit çözeltisi TGA grafiği



Ek 32. Saf DBU- İyonik sıvı- hekzanol hibrit çözeltisi TGA grafiği



Ek 33. CO2 yüklenmiş TMG- iyonik sıvı- hekzanol hibrit çözeltisi TGA grafiği



Ek 34. CO₂ yüklenmiş DBU- iyonsik sıvı- hekzanol hibrit çözeltisi TGA grafiği

ÖZGEÇMİŞ

- Adı Soyadı : Baran ARSLAN
- **Doğum Yeri :** DİYARBAKIR
- Doğum Yılı : 1987
- Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise	:	Çankaya Atatürk Lisesi (2005).
Lisans	:	Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2010)
Yabancı Dil	:	İngilizce

İş Deneyimi:

Mart 2011 -	Proje Asistanı, TÜBİTAK Proje No: 107M594, Hacettepe
Aralık 2011	Üniversitesi, Ankara
Ağustos 2012 -	Araştırma Görevlisi, Washington State University, Pullman, Washington, A.B.D.
Mayıs 2007-	Basketbol Hakemi, Türkiye Basketbol Federasyonu, Ankara