



**BACA GAZINDAN KARBONDİOKSİTİN ABSORPSİYON YÖNTEMİYLE
GİDERİLMESİ**

Ayşe GÜL

Eskişehir,2020

**BACA GAZINDAN KARBONDİOKSİTİN ABSORPSİYON YÖNTEMİYLE
GİDERİLMESİ**

Ayşe GÜL

DOKTORA TEZİ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Şubat 2020**

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1706F386no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

BACA GAZINDAN KARBONDİOKSİTİN ABSORPSİYON YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ

Ayşe GÜL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Şubat 2020

Danışman: Prof. Dr.Ümran TEZCAN ÜN

Bu çalışmada, küresel ısınmaya büyük miktarda katkısı olan karbon dioksitin absorpsiyon yöntemi kullanılarak emisyon miktarının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla dolgulu ve kabarcık kolan reaktörler ve farklı çözücüler kullanılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde sürekli beslemeli sistemde kabarcık kolon reaktörde Box-Behnken deneysel tasarımı Cevap Yüzey Metodolojisi (RSM) uygulanmıştır. RSM kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada çözücü olarak monoetanolamin (MEA) kullanılmış ve farklı MEA derişimi, difüzör gözenek çapı ve sıcaklık parametreleri için optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda 5 L/dk gaz akış hızı, %30 çözücü derişimi, 1,5 mm difüzör gözenek çapı, 30°C sıcaklık şartları altında 119 g CO₂/kg MEA absorplama kapasitesi elde edilmiştir. Model sonucuna göre absorpsiyon kapasitesi sıcaklık azaldıkça ve çözücü derişimi arttıkça artarken, gaz akış hızından ve difüzör gözenek çapından belirgin şekilde etkilenmemektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde karşılıklı akım rejimli kabarcık kolon reaktör ve farklı çözücüler (MEA, NaOH, KOH, Mg(OH)₂) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı çözücüler için çözücü derişimi, gaz akış hızı, sıvı akış hızı, başlangıç CO₂ derişiminin etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda CO₂ gideriminde Mg(OH)₂'in etkin olmadığı, KOH, NaOH ve MEA'in ise etkin olduğu görülmüştür. 2,5 L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk NaOH sıvı akış hızı ve 0,25 M NaOH derişimi şartlarında başlangıç 50.000 ppm CO₂ derişimi %78 giderim verimi ile arıtılmış, 0,369 mol CO₂/mol NaOH absorpsiyon kapasitesi, 0,19x10³ mol/L.s absorpsiyon hızı ve 1,55 l/dk kütle transfer katsayısı elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde dolgulu kolonda MEA ve NaOH çözücülerıyla CO₂ giderimi çalışılmıştır. Absorpsiyon kolonu, rashing halkaları ve cam küreler ile doldurularak gaz ve sıvı akışı karşılıklı akım rejimi ile deneyler gerçekleştirilmiş, dolgu yapısının giderim üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Çalışmada farklı çözücü derişimi, sıvı akış hızı ve gaz akış hızı kullanılarak dolgulu kolonunu performansı belirlenmiştir. Cam küre ile doldurulmuş kolonda, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk NaOH sıvı akış hızı ve 0,25 M NaOH derişimi şartlarında 50.000 ppm CO₂ derişimine sahip gaz, %94 verimle arıtılmış ve 7,294 l/dk kütle transfer katsayısı, 0,048 mol CO₂/mol NaOH absorpsiyon

kapasitesi ve $0,2 \times 10^3 \text{ mol/L.s}$ absorpsiyon hızı elde edilmiştir. Aynı şartlar altında Raschig halkası ile doldurulmuş kolonda CO_2 giderim verimi %90,4, kütle transfer katsayısı 5,99 1/dk, absorpsiyon kapasitesi 0,038 mol $\text{CO}_2/\text{mol NaOH}$ ve absorpsiyon hızı $0,159 \times 10^3 \text{ mol/L.s}$ olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde rashing halkaları ile doldurulmuş karşılıklı akım rejimindeki kolonda MEA, PZ ve NMP çözücüleri ve karışımları kullanılmıştır. Yapılan deneylerde; en yüksek CO_2 giderim verimi %57,5 ve en yüksek kütle transfer katsayısı 2,178 1/dk ile 0,03 MEA/0,07 PZ amin karışımıyla elde edilirken, en yüksek absorpsiyon kapasitesi 0,217 mol CO_2/mol çözücü ile 0,05M PZ çözücüsü ile elde edilmiştir. En yüksek absorpsiyon hızı ise 0,265 (10^3 mol/Ls) ile 0,1 M PZ ile elde edilmiştir.

Bu tez sonucunda 50000 ppm CO_2 içeren baca gazının kabarcıklı kolon reaktörde ve dolgulu kolon reaktörde başarı ile arıtılabileceği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: CO_2 absorpsiyonu, dolgulu ve kabarcık kolon,amin çözeltileri, alkali çözücüler, cam küre, Raschig halkası

ABSTRACT

REMOVAL OF CARBONDIOXIDE FROM FLUE GAS BY ABSORPTION

Ayşe GÜL

Department of Environmental Engineering

Eskişehir Technical University, The Institute for Graduate Education,

February, 2020

Supervisor: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

The objective of this study was to reduce the amount of emission by using the absorption method of carbondioxide, which has a large contribution to global warming. For this purpose, packed and bubble column reactors and different solvents were used. In the first part of the study Box-Behnken experimental design Response Surface Methodology (RSM) was applied in a bubble column reactor with a semi-batch system.

In an experimental study that using RSM, monoethanolamine (MEA) was used as solvent and optimization was performed for different MEA concentration, gas flow rate, diffuser pore diameter and temperature parameters. As a result of the study, 119 g CO₂ / kg MEA absorption capacity was obtained under 5 L / min gas flow rate, 30% solvent concentration, 1.5 mm diffuser pore diameter and 30°C temperature conditions. According to the model result, while the absorption capacity increases as the temperature decreases and the solvent concentration increases, it is not significantly affected by the gas flow rate and the diffuser pore diameter.

In the second part of the study, experiments were carried out by using counter current flow regime in the bubble column reactors and different solvents (MEA, NaOH, KOH, Mg(OH)₂). In the study, the effect of solvent concentration, gas flow rate, liquid flow rate, initial CO₂ concentration for different solvents were investigated. As a result of the study, it was observed that Mg(OH)₂ was not effective in CO₂ removal, while KOH, NaOH and MEA were effective. 50.000 ppm initial CO₂ concentration was reduced with 78% removal efficiency under the conditions of 2.5 L / min gas flow rate, 500 mL / min NaOH liquid flow rate and 0.25 M NaOH concentration. 0,369 mol CO₂ / mol NaOH Absorption capacity, 0,19x10³ mol / Ls absorption rate and 1.55 1/min mass transfer coefficient were obtained.

In the third part of the study, absorption of CO₂ with MEA and NaOH solvents in the packed column reactor was investigated. The absorption column was filled with Raschig rings and glass spheres, and experiments were carried out by the counter current flow regime of gas and liquid, and the effects of the filling packing materials on the CO₂ removal were determined. In the study, performance of packed column was determined by using different solvent concentration, liquid flow rate and gas flow rate.

In the glass-filled column, 50.000 ppm initial CO₂ concentration was reduced with 94% removal efficiency under the conditions of 2.5 L / min gas flow rate, 500 mL / min. Under the same conditions, the CO₂ removal efficiency of the column filled with Raschig ring was 90.4% and 5.99 1 / min mass transfer coefficient, 0.038 mol CO₂ / mol NaOH absorption capacity, 0.159 x10³ mol / L.s absorption rate were obtained.

In the last part of the study, MEA, PZ and NMP solvents and mixtures were used in the column by counter-current flow filled with rashing rings. In the experiments; The highest CO₂ removal efficiency is achieved with 57.5% and the 2.178 1 / min highest mass transfer coefficient with an amine mixture of 0.03 MEA / 0.07 PZ amine, while the 0.217 mol CO₂ / mol solvent highest absorption capacity was obtained with 0.05M PZ solvent. The highest 0.265 (10³mol / Ls) absorption rate was obtained with 0.1 M PZ.

As a result of this thesis, it has been observed that flue gas containing 50.000 ppm CO₂ can be successfully removed in bubble column reactor and packed column reactor.

Keywords: CO₂ absorption, packed bed and bubble column, amine solvents, alkali solvents, glass spheres, Raschig ring.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e, kıymetli görüşlerini benimle paylaşıp çalışmama katkıda bulunan Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Hocalarım Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK, Prof. Dr. Funda ATEŞ ve Doç. Dr. Serdar GÖNCÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hiç bir zaman maddi manevi desteğini ve güler yüzünü esirgememiş olan eşim Hüseyin GÜL'eve hayatımın anlamı oğlum Mehmet GÜL'e çok teşekkür ederim.

İyi ya da kötü gün gözetmeksizin her durumda yanımda olan, desteklerini hiç esirgemeyen, doktora sürecimde oğluma bakarak büyük yardımda bulunan annem Nurten ve babam Hasan VANLI'ya çok teşekkür ederim.

Yanyana olamasakta bir telefon kadar yakınımda olup desteğini esirgemeyen kardeşim Merve KURT'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamı fikir ve destekleriyle daha iyi hale getiren Dr. Öğretim Üyesi Masoud DERAKHSHANDEH'e emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

1706F386No'lu proje kapsamında gerçekleşen bu tez çalışmasına verdikleri destek ve sağladıkları imkanlardan dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ayşe Gül

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Ayşe GÜL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	viii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. CO ₂ ve ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	3
2.1. CO ₂ Kaynakları.....	3
2.2. Atmosferde CO ₂	3
2.3. İklim Değişikliği Ve Sera Gazı Emisyonları	6
2.4. CO ₂ Tutma Sistemleri.....	8
2.5. CO ₂ İle İlgili Yasal Düzenlemeler	10
2.6.CO ₂ Giderim Yöntemleri.....	14
2.6.1.Absorpsiyon.....	15
2.6.2.Fiziksel absorpsiyon	16
2.6.3.Kimyasal absorpsiyon	17
2.6.4.Kriyojenik Ayırma	27
2.6.5.Adsorpsiyon.....	28
2.6.6.Membran Ayırma	29
2.6.7.Mikrobiyal/Algal Sistemler.....	30
3. KONUS İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	32
4. KABARCIK KOLON REAKTÖRDE MEA İLE KARBONDİOKSİT ABSORPSİYONUNUN OPTİMİZASYONU	46
4.1.Materyal Ve Yöntem.....	47
4.1.1.Çalışmada kullanılan kimyasallar	47
4.1.2.Çalışmada kullanılan ekipmanlar ve deneysel düzenek	48
4.1.3.Deneysel Tasarım.....	50
4.1.4.Çalışmada Kullanılan Hesaplamalar.....	53

	<u>Sayfa</u>
4.2. Deneysel Sonuçlar	56
4.2.1. Gaz akış hızının etkileri	61
4.2.2. Çözücü derişiminin etkileri	63
4.2.3. Difüzör gözenek boyutunun etkileri	65
4.2.4. Sıcaklığın etkileri	67
4.5.5. Optimizasyon sonuçları	70
5. SÜREKLİ BESLEMELİ KABARCIK KOLON REAKTÖRDE MEA VE ALKALİ ÇÖZÜCÜLERİN KARBONDİOKSİT ABSORPSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI	72
5.1. Materyal Ve Yöntem	72
5.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	72
5.1.2. Absorpsiyon deney düzeneği	72
5.2. Deneysel Sonuçları	76
5.2.1. NaOH çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	76
5.5.2. KOH çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	85
5.5.3. Mg(OH) ₂ çözücüsü ile karbondioksit absorpsiyonu	89
5.5.4. MEA çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	94
5.6. Farklı Çözücülerin Karşılaştırılması	96
5.6.1. Farklı Gaz Akış Hızlarında Alkali Çözücülerin Karşılaştırılması	99
5.6.2. Maliyet Analizi	101
6. CO ₂ 'İN ZİT AKIŞLI VE DOLGULU ABSORPSİYON KOLONUNDA MEA VE NAOH ÇÖZÜCÜLERİ İLE ABSORPSİYONU	103
6.1. Materyal Ve Yöntem	103
6.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	103
6.1.2. Deneysel düzenek	103
6.2. Deney Sonuçları	109
6.2.1. Cam küre dolu kolonda NaOH çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	109
6.2.2. Cam küre dolu kolonda MEA çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	114
6.2.3. Raschig halkası ile dolgulu kolonda NaOH çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	117
6.2.4. Raschig halkası ile dolgulu kolonda MEA çözücüsü ile CO ₂ absorpsiyonu	121
6.3. Dolgu Malzeme Tipinin Etkisinin Belirlenmesi	126
6.3.1. Farklı gaz akış hızlarında etkinin belirlenmesi	126
6.3.3. Basınç düşüşü hesabı	134

6.4. Dolgulu Absorpsiyon Kolonunda Karşılıklı Akım Rejimi İle MEA, PZ ve NMP Çözücüler ve Karışımları Kullanılarak CO₂ Absorpsiyonu.....	135
6.4.1.Maaliyet analizi.....	138
7.SONUÇ VE TARTIŞMA	140
KAYNAKÇA	144



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Mauna Loa gözleminde karbondioksit derişimi-Keeling Eğrisi.....	4
Şekil 2. 2. Dünyadaki sektörlere göre fosil CO ₂ emisyonları.....	5
Şekil 2. 3. Türkiye'deki sektörlere göre fosil CO ₂ emisyonları.....	5
Şekil 2. 4. Dünyadaki sera gazı emisyonları(1970-2012)	7
Şekil 2. 5. Türkiye'deki seragazı emisyonları(1970-2012)	8
Şekil 2. 6. Karbondioksit tutum sistemleri	8
Şekil 2. 7. Amin çözücüsü kullanılarak yakma sonrası karbondioksit yakalama yöntemi.....	9
Şekil 2. 8. Dünya çapında ki ticari karbon yakalama teknolojileri.....	10
Şekil 2. 9. Karbon dioksit tutma teknikleri.....	15
Şekil 2. 10. Alkolaminlerin moleküler yapıları	19
Şekil 2. 11. Primer sekonder tersiyer ve sterik engelli amin reaksiyon yolları	20
Şekil 2. 12. PZ moleküler yapısı.....	23
Şekil 2. 13. NMP moleküler yapısı.....	24
Şekil 4. 1. Kabarcık kolon reaktörü	46
Şekil 4. 2. Monoethanolamin moleküler yapısı	48
Şekil 4. 3. Kabarcık kolon CO ₂ absorpsiyonu deney düzeneği akış şeması.....	49
Şekil 4. 4. CO ₂ absorpsiyonu deney düzeneği	50
Şekil 4. 5. Box-Behnken tasarımı	51
Şekil 4. 6. Çıkıştaki CO ₂ konsantrasyon profili örneği	54
Şekil 4. 7. MEA ile CO ₂ absorpsiyon için iki film teorisinin şematik gösterimi	55
Şekil 4. 8. Tahmin edilen deney sonuçları ile gerçek sonuçların karşılaştırılması.....	60
Şekil 4. 9. Tahmin edilen değer ve gerçek değer grafiği	61

Şekil 4. 10. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısına etkisi (1,0 mm difüzör gözenek boyutu ve 25 °C sıcaklık).....	62
Şekil 4. 11. Gaz akış hızı,difüzör boyutu ve MEA konsantrasyonunun koşullarında hold up.....	64
Şekil 4.12. Absorbsiyon kapasitesi ve kütle transferine karşı difüzör gözenek boyutu ve gaz akış hızı grafiği (% 20 çözücü derişiminde ve 25 °C sıcaklıkta)	66
Şekil 4.13. Kolondaki kabarcık görüntüleri (%10 MEA derişimi).....	67
Şekil 4.14. Karbondioksitin sudaki çözünürlüğü.....	69
Şekil 4.15. Sıcaklık difüzör boyutu ve çözücü derişimine karşı absorplama kapasitesi	69
Şekil 4. 16. Farklı gaz akış hızlarında sıcaklığın K_G üzerindeki etkisi.....	70
Şekil 5. 1. Deney Akış Şeması	73
Şekil 5. 2. İki film teorisinin şematik gösterimi	74
Şekil 5. 3. NaOH derişiminin CO_2 giderim verimine etkisi (Sıvı akış hızı 500 mL/dk, %5 CO_2)	76
Şekil 5.4. NaOH derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (Sıvı akış hızı 500 mL/dk,%5 CO_2)	77
Şekil 5.5. NaOH derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (Sıvı akış hızı 500 mL/dk,%5 CO_2)	77
Şekil 5.6. NaOH derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (Sıvı akış hızı 500 mL/dk,%5 CO_2)	78
Şekil 5.7. Gaz akış hızının CO_2 giderim verimine etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk,% 5 CO_2)	79
Şekil 5.8. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk,% 5 CO_2)	79
Şekil 5.9. Gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk,% 5 CO_2)	80
Şekil 5.10. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M NaOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı,% 5 CO_2)	80

Şekil 5.11. Sıvı akış hızının CO ₂ giderim verimine etkisi (0,05 M NaOH, 4 L/dk gaz akış hızı, % 5 CO ₂)	81
Şekil 5.12. Sıvı akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 4 L/dk, % 5 CO ₂)	81
Şekil 5.13. Sıvı akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 4 L/dk, % 5 CO ₂)	82
Şekil 5.14. Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 4 L/dk, % 5 CO ₂)	82
Şekil 5.15. Başlangıç CO ₂ derişiminin CO ₂ giderim verimine etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500 ml/dk).....	83
Şekil 5.16. Başlangıç CO ₂ derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500 ml/dk).....	84
Şekil 5.17. Başlangıç CO ₂ derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (0,05 M NaOH, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 500ml/dk sıvı akış hızı).....	84
Şekil 5.18. Başlangıç CO ₂ derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500ml/dk).....	85
Şekil 5.19. Gaz akış hızının CO ₂ giderim verimine etkisi (KOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO ₂).....	86
Şekil 5.20. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (KOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO ₂).....	86
Şekil 5.21. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi (0,05 M KOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).....	86
Şekil 5.22. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M KOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).....	87
Şekil 5.23. KOH derişiminin CO ₂ giderim verimine etkisi (500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂ , 4L/dk gaz akış hızı)	88
Şekil 5.24. KOH derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, % 5 CO ₂ , gaz akış hızı 4L/dk)	88
Şekil 5.25. KOH derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, % 5 CO ₂ , gaz akış hızı 4L/dk)	89

Şekil 5.26. KOH derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂ , 4L/dk gaz akış hızı)	89
Şekil 5.27. Gaz akış hızının CO ₂ giderim verimine etkisi (0,05 M Mg(OH) ₂ , 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂)	90
Şekil 5.28. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (0,05 M Mg(OH) ₂ , 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂)	91
Şekil 5.29. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi (0,05 M Mg(OH) ₂ , 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂)	91
Şekil 5.30. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0.05 M Mg(OH) ₂ , 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂)	91
Şekil 5.31. Mg(OH) ₂ derişiminin CO ₂ giderim verimine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	92
Şekil 5.32. Mg(OH) ₂ derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	93
Şekil 5.33. Mg(OH) ₂ derişiminin absorplama hızına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	93
Şekil 5.34. Mg(OH) ₂ derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	93
Şekil 5.35. MEA derişiminin CO ₂ giderim verimine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	94
Şekil 5.36. MEA derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	95
Şekil 5.37. MEA derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	95
Şekil 5.38. MEA derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO ₂).	96
Şekil 5.39. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin CO ₂ giderim verimine etkileri.....	97
Şekil 5.40. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin CO ₂ absorplama kapasitesine etkileri	97

Şekil 5.41. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin absorplama hızına etkileri	98
Şekil 5.42. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin kütle transfer katsayısına etkileri	98
Şekil 5.43. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızının alkali çözücülerin CO ₂ giderim verimi üzerine etkileri.....	100
Şekil 5.44. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızında alkali çözücülerin CO ₂ absorplama kapasitesi üzerine etkileri	100
Şekil 5.45. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızında alkali çözücülerin CO ₂ absorplama hızı üzerine etkileri	101
Şekil 5.46. 1-2,5-4 L/ dk gaz akış hızında alkali çözücülerin kütle transfer katsayısı üzerine etkileri	101
Şekil 5. 47. Farklı çözücüler için %CO ₂ giderim/£ oranı	102
Şekil 5. 48. Farklı çözücüler için absorpsiyon kapasitesi/£ oranı	102
Şekil 6. 1. Deney akış şeması	104
Şekil 6. 2. Kullanılan dolgu malzemeleri, a) 4 mm cam küre, b) 4 mm raschig halkası	104
Şekil 6.3. İki film teorisine dayanarak CO ₂ ile amin çözeltisi arasındaki kimyasal absorpsiyon[Afkhamipoura ve Mofarahi, 2017].....	106
Şekil 6. 4. İki film teorisinin şematik gösterimi	107
Şekil 6.5. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO ₂)	109
Şekil 6.6. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO ₂).....	110
Şekil 6.7. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO ₂).....	110
Şekil 6.8. Çözücü derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO ₂)	111
Şekil 6.9. Sıvı akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO ₂).....	112

Şekil 6.10. Sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000 ppm CO ₂)	113
Şekil 6.11. Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (gaz akış hızı:2.5 L/dk, 50000 ppm CO ₂)	113
Şekil 6.12. Sıvı akış hızının absorplama hızına etkisi(gaz akış hızı:2.5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	113
Şekil 6.13. Sıvı akış hızının farklı MEA derişimlerinde karbondioksit giderim verimine etkisi(gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	114
Şekil 6.14. Sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi(gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	116
Şekil 6.15. Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi(2,5 L/dk gaz akış hızı,50000ppm CO ₂)	116
Şekil 6.16. Sıvı akış hızının absorplama hızına etkisi(2,5 L/dk gaz akış hızı, 50000ppm CO ₂)	116
Şekil 6.17. Gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (0,05 M NaOH derişimi, 500 mL/dk çözücü derişimi, 50000ppm CO ₂).....	118
Şekil 6.18. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi(sıvı akış hızı:500mL/dk, 50000ppm CO ₂ , 0,05 M NaOH)	118
Şekil 6.19. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi(sıvı akış hızı:500mL/dk, 50000ppm CO ₂ ,0,05 M NaOH)	118
Şekil 6.20. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi(sıvı akış hızı:500mL/dk, 50000 CO ₂ ppm,0,05 M NaOH)	119
Şekil 6.21. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi(gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000 ppm CO ₂)	120
Şekil 6.22. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	120
Şekil 6.23. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	121
Şekil 6.24. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının absorplama hızına etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000 ppm CO ₂)	121
Şekil 6.25. Gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi(0,05 M MEA derişimi, 500mL/dk sıvı akış hızı,50000ppm CO ₂)	122

Şekil 6.26. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi(sıvı akış hızı:500mL/dk, 50000ppm CO ₂ , 0,05 M MEA).....	123
Şekil 6.27. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M MEA derişimi, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 50000ppm CO ₂)	123
Şekil 6.28. Gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi(0,05 M MEA derişimi, 500 mL/dk sıvı akış hızı,50000ppm CO ₂)	123
Şekil 6.29. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin karbondioksit giderim verimine etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk,50000ppm CO ₂)	125
Şekil 6.30. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk,50000ppm CO ₂)	125
Şekil 6.31. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (2,5 L/dk gaz akış hızı,%5 CO ₂ ppm).....	126
Şekil 6.32. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000ppm CO ₂)	126
Şekil 6.33. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin CO ₂ giderim verimi üzerine etkisi (0,05 M NaOH;500 mL/dk sıvı akış hızı; 50000ppm CO ₂).....	127
Şekil 6.34. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin CO ₂ absorplama kapasitesi üzerine etkisi (0,05 M NaOH;50000ppm CO ₂)	128
Şekil 6.35. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (0,05 M NaOH;50000ppm CO ₂).....	128
Şekil 6.36. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (0,05 M NaOH;50000ppm CO ₂).....	129
Şekil 6.37. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin CO ₂ giderimi üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında	130
Şekil 6. 38. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında	130
Şekil 6. 39. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında.....	131

Şekil 6. 40. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında,(c) 500 mL/dk sıvı akış hızında.....	131
Şekil 6.41. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin CO ₂ giderimi üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında	132
Şekil 6.42. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin absorplama kapasitesi üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında.....	132
Şekil 6.43. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin absorplama hızı üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında,(c) 500 mL/dk sıvı akış hızında.....	133
Şekil 6.44. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (a)200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında.....	133
Şekil 6. 45. Farklı dolgu malzemeleri için basınç düşüşü	134
Şekil 6. 46. Çözücü derişimlerinin karbondioksit giderim verimi üzerine etkisi(gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk, 50000ppm CO ₂)	136
Şekil 6. 47. Çözücü derişiminin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk,50000ppm CO ₂)	137
Şekil 6. 48. Çözücü derişiminin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk,50000ppm CO ₂)	137
Şekil 6. 49. Çözücü derişiminin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı:200 ml/dk,50000 CO ₂)	137
Şekil 6. 50. Çözücülerin maliyet karşılaştırması; %CO ₂ giderim/£ oranı	139
Şekil 6. 51. Çözücü karışımlarının maliyet karşılaştırması; %CO ₂ giderim/£ oranı	139

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2. 1. İklim değişikliği yasal düzenlemeler	13
Tablo 2. 2. Farklı çözücülerle gerçekleşen absorpsiyon tepkimeleri	19
Tablo 4.1. Deney parametreleri.....	52
Tablo 4.2. Box-Behnken design.....	52
Tablo 4.3. Yanıtlar ve uygulanan modeller.....	53
Tablo 4.4. Deney sonuçları	56
Tablo 4.5. Absorpsiyon kapasitesi için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA testi sonuçları(R1)	58
Tablo 4.6. Kütle Transfer katsayısı için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA testi sonuçları(R2)	58
Tablo 4.7. Optimizasyon sonuçları	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CO ₂ :	Karbondioksit
CH ₄	: Metan
N ₂ O:	Diazotmonoksit
CCS:	Karbon tutma depolama
MEA:	Monoethanolamin
NaOH:	Sodyumhidroksit
KOH :	Potasyumhidroksit
Mg(OH) ₂ :	Magnezyumhidroksit
PZ :	Piperazin
NMP:	N-Metil-2-Pirrolidon

1. GİRİŞ

İnsan aktiviteleri, fosil yakıtların kullanımı gibi faaliyetler sanayi devrimi ile birlikte metan (CH₄), karbondioksit (CO₂), diazotmonoksit (N₂O) gibi sera gazları emisyonlarının artışına neden olmuştur. CO₂, esas olarak fosil yakıtların yanmasından veya kullanımından yayılan, küresel ısınmaya ve diğer çevresel sorunlara neden olan ana sera gazı emisyonudur. Çağımızın en önemli çevresel kaygılarından biri, fosil yakıt, enerji santralleri, kimyasal işlem ve ormansızlaşma nedeniyle artan atmosferik CO₂ derişimidir. Küresel iklim değışikliğı ve sera gazı etkisine neden olan insan kaynaklı CO₂ emisyonları enerji ekonomi ve çevre ile ilgili önemli bir olgu olmaya başlamıştır. İstatistikler atmosferik CO₂ derişiminin endüstriyel öncesi zamanlara göre % 40 arttığını göstermektedir. Kuzey Kutbunda iki ila üç kat daha fazla olmak üzere birçok kara bölgesinde küresel ısınma yaşanmaktadır. Isınma genellikle kara üzerinde okyanus üzerinde olduğundan daha fazladır [IPCC,2018].

İnsan faaliyetlerinin, sanayi öncesi seviyelerin üzerinde yaklaşık 1,0 °C küresel ısınmaya neden olduğu tahmin edilmektedir. Küresel ısınmanın 2030 ve 2052 yılları arasında mevcut oranda artmaya devam ederse 1,5 °C'ye ulaşmasının muhtemel olduğu Hükümetlerarası iklim değışimi panelinde raporlanmıştır. Sera gazı emisyonu büyüme eğilimi değışmediğı takdirde, 2100 yılında küresel sıcaklığın 1,4-5,8 ° C artabileceğı belirtilmiştir [Wang ve ark.,2018].

Sera etkisi nedeniyle CO₂'in gaz akımından uzaklaştırılması için karbon tutma ve depolama (Carbon Capture Storage ,CCS) gibi kararlı, güvenli ve çevresel olarak kabul edilebilir yaklaşımlar ve teknolojilerin devreye sokulması gereklidir. Yakma sonrası çözücü ile CO₂ yakalama (Post Combustion Capture) diğer karbon yakalama yaklaşımlarıyla karşılaştırıldığında en bilinen karbon yakalama teknolojilerinden biridir [Wang ve ark.,2015].

CO₂ yakalama prosesleri içerisinde; kimyasal absorpsiyon, fiziksel absorpsiyon, fizikokimyasal adsorpsiyon, membran ayırma, kriyojeni, kimyasal döngüsel yanma vb. gibi çeşitli teknikler sayılabilir. Bu yöntemler arasında, kimyasal absorpsiyon, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve bilinen bir teknoloji olması avantajları nedeniyle yaygın

olarak uygulanmaktadır. Yöntemde amonyak, sodyum hidroksit ve amin çözeltileri gibi çeşitli kimyasal çözücüler kullanılmaktadır. Gaz ve petrol endüstrilerinde monoetanolamin gibi amin çözeltileri yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu alkanolamin çözeltileri ile kimyasal absorpsiyon, CO₂ yakalama için en uygun teknoloji olarak önerilmektedir [Yu ve ark.,2012; Pakzad ve ark.,2018].

Monoethanolamin (MEA), yüksek reaktivitesi ve düşük maliyeti nedeniyle çeşitli amin çözeltileri arasında CO₂ yakalama için en çok çalışılan ve bol deneysel verinin mevcut olduğu çözücüdür. Bu çalışmada MEA ve farklı çözücüler, absorpsiyon performans karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit gibi kostik çözücüler amin solüsyonlarından sonra CO₂'nin kimyasal absorpsiyonunda çok kullanılan ikinci çözücülerdir.

Kimyasal absorpsiyonda dolgulu ve kabarcık kolon reaktörleri kullanılmaktadır. Gaz-sıvı reaktörleri olarak kabarcık kolon reaktörleri basit konstrüksiyonları, daha iyi sıvı alıkoyma süresinin kontrolü, daha yüksek ısı ve kütle transferi, ve etkin gaz absorpsiyonlarının olması nedeniyle CO₂ absorpsiyonunda tercih edilirler [Sreedhara,ve ark.,2017]. Yine kimyasal absorpsiyonda kullanılan dolgulu kolonlar gaz sıvı arasındaki etkin temas alanı, yüksek kütle transfer katsayısı, düşük sermaye, işletme ve bakım maliyeti gibi özelliklerinden dolayı karbondioksit absorpsiyonunda tercih edilirler.

Bu tez çalışmasının ;

- İlk bölümünde öncelikle kabarcık kolon reaktörde sürekli beslemeli sistemde MEA kullanılarak CO₂ absorpsiyonunun optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- İkinci bölümde ise kabarcık kolon reaktörde karşılıklı akım rejimi ile MEA ve alkali çözücülerin (NaOH, KOH, Mg(OH)₂) CO₂ absorpsiyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır.
- Üçüncü kısımda ise cam küre ve Raschig halkası olmak üzere iki farklı dolgu malzemesi kullanılarak dolgulu kolon reaktörde karşılıklı akım rejimi ile MEA ve NaOH kullanılarak CO₂ absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.
- Son kısımda raschig halkası ile doldurulmuş dolgulu kolon reaktörde karşılıklı akım rejimi ile MEA, PZ (Piperazin) ve NMP (N-Metil-2-Pirrolidon) amin çözeltileri ve karışımlarının CO₂ absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür.

2. CO₂ ve ÇEVRESEL ETKİLERİ

2.1. CO₂ Kaynakları

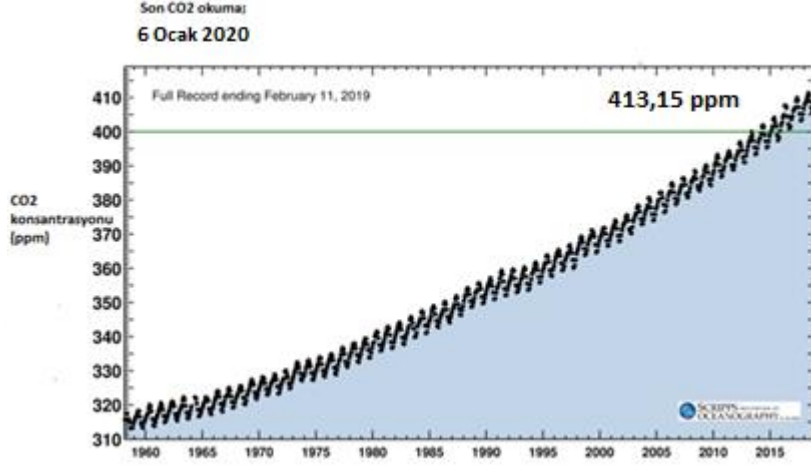
Karbondioksit (CO₂) yaşam için gerekli bir gazdır. Dünya'nın atmosferinde nispeten küçük derişimlerde olmasına rağmen yaşamı sürdürmek için hayati öneme sahiptir. CO₂ aynı zamanda termal radyasyonu emen ve yayan ve 'sera etkisi' yaratan bir sera gazı (GHG) olarak da bilinir. Azotoksit ve metan gibi diğer sera gazları ile birlikte, CO₂ gezegen için yaşanabilir bir sıcaklığın sürdürülmesinde önemlidir, sera gazı olmasaydı gezegenimiz çok soğuk olurdu. Bununla birlikte, Sanayi Devrimi'nden beri, enerji kaynaklı fosil yakıt tüketimi, CO₂ emisyonlarında hızlı bir artışa neden olmuş, küresel karbon döngüsünü bozmuş ve gezegenin ısınmasına neden olmuştur. Karbondioksitin hem doğal hem de insan kaynaklı emisyon kaynakları vardır. Doğal kaynaklar arasında ayrışma, okyanus salınımı, volkanik püskürme ve solunum yer alır. İnsan kaynaklı emisyonlar çimento üretimi, ormansızlaşma, ulaşım, tarım, deniz taşımacılığı ve kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yakılması gibi faaliyetler sayılabilir. Petrol, kömür ve gazın yanması, ormansızlaşma gibi insan faaliyetleri atmosferdeki karbondioksit derişiminin artmasının başlıca nedenidir [https-1].

Güç santralleri mevcut karbon dioksit emisyonunun üçte birinden fazlasından tek başına sorumludur. Küresel olarak, enerji santrallerinden salınan CO₂, toplam CO₂ emisyonunun yaklaşık % 40'ını oluşturur ve bu yüzyılın sonunda % 60'a kadar çıkması beklenmektedir. Ulaştırma sektörü, toplam küresel CO₂ emisyonlarının yaklaşık % 20'sinden, inşaat ve tarım sektörleri ise yaklaşık % 17'sinden sorumludur. Tüm ormanlık alanın geri kazanılması küresel CO₂ emisyonlarının sadece %11'ini azaltacakken, fosil yakıt yakılmasıyla oluşan %65'lik emisyonlar birincil stratejik sorun olmaya devam edecektir. Bu nedenle, küresel ısınmayla mücadelede atmosferden CO₂'nin hızla uzaklaştırılması için CCS (CarbonCapture Storage) gibi yeni ve verimli teknolojiler son yıllarda büyük ilgi kazanmıştır [Anwar ve ark., 2018].

2.2. Atmosferde CO₂

Karbondioksitin (CO₂) endüstrilerden, enerji santralleri ve diğer kaynaklardan aşırı salınımı, küresel iklim ve Dünya'nın yaşam döngüsünde kritik bir rol oynamaktadır. Son

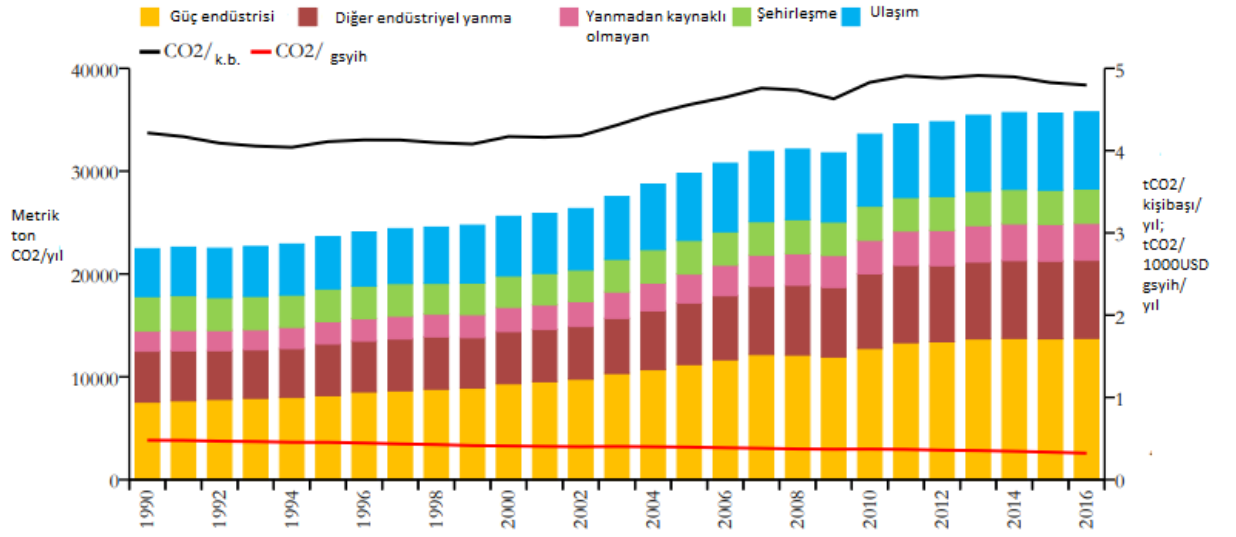
zamanlarda Şekil 2.1’de gösterildiği gibi Mauna Loa Gözlemevinde yapılan araştırmaya göre CO₂ derişimi 413,15ppm’e yükselmiştir, bu yüzyılın sonunda 600-700 ppm’e ulaşacağı bunun da ortalama 4,5–5 °C’lik sıcaklık artışına neden olacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 2. 1.Mauna Loa gözleminde karbondioksit derişimi-Keeling Eğrisi(1970-2020) [[http-2](http://2)].

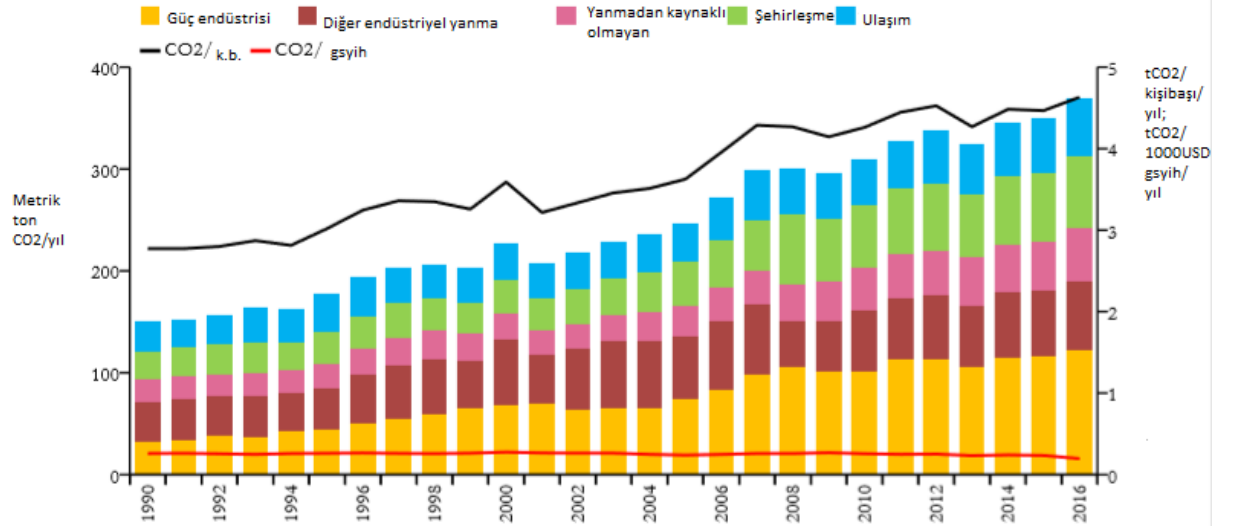
Sürdürülebilir bir çevre arayışı ve küresel iklim değişikliği ile mücadele için karbon yakalama ve depolama (CCS) birincil çare haline gelmiştir. Yenilenemeyen kaynaklardan yenilenebilir kaynaklara tam geçiş, yenilenemeyen kaynakların enerji üretimindeki büyük payı nedeniyle imkansızdır. Bu nedenle karbon yakalama ve depolama bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır. CCS esas olarak yanma sürecinin türüne, CO₂ hacmine ve CO₂’nin absorpsiyonu, ayrılması ve depolanması veya tekrar kullanılması için nakliyesine bağlıdır. CCS teknolojileri, farklı enerji tesislerinden kaynaklanan CO₂ emisyonlarını azaltmaya yardımcı olarak küresel ortalama sıcaklık artışını 2 °C indirebilecektir. Endüstriyel baca gazının tutulması için, yanma sonrası (post), yanma öncesi (pre) ve oksiyakıt (oksifuel) yanmayı içeren çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [Anwar ve ark., 2018].

Küresel Atmosferik Araştırma Emisyonları Veri Tabanı (EDGAR)’na göre Dünyadaki ve Türkiye’deki sektörler göre fosil CO₂ emisyonları Şekil 2.2-2.3’de gösterilmektedir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli Dördüncü Değerlendirme Raporu’na göre Türkiye, iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinden en çok etkilenecek bölgeler arasında bulunan Akdeniz Havzası’nda yer almaktadır.



Yıl	Metrik ton CO ₂ /yıl	Ton CO ₂ /kişibaşı/yıl	Ton CO ₂ /USD/yıl	Nüfus
2016	35753,306	4,796	0,321	7461900000
1990	22450,442	4,215	0,479	5328680000

Şekil 2. 2. Dünyadaki sektörlere göre fosil CO₂ emisyonları [http-3].



Yıl	Metrik ton CO ₂ /yıl	Ton CO ₂ /kişibaşı/yıl	Ton CO ₂ /USD/yıl	Nüfus
2016	368,123	4,630	0,196	79512426
1990	149,477	2,773	0,260	53921699

Şekil 2. 3. Türkiye'deki sektörlere göre fosil CO₂ emisyonları [http-3]

2.3.İklim Değişikliği Ve Sera Gazı Emisyonları

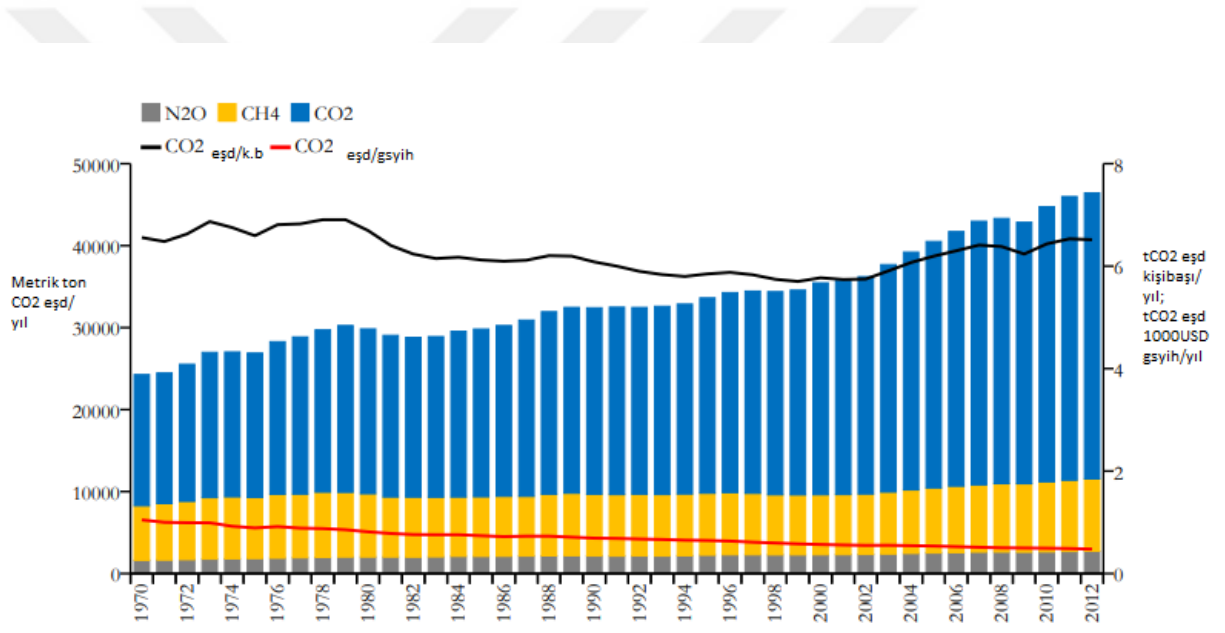
İklim, Yerküre'nin yaklaşık 4,6 milyar yıl öncesine dayanan oluşumundan bu zamana kadar doğal bir değişim göstermektedir. 18. Yüzyılın sonları ve 19. Yüzyılın başında meydana gelen Sanayi devrimiyle birlikte iklimin doğal değişimine ek olarak insan kaynaklı etmenlerin de iklimi etkilediği yeni bir döneme girilmiş olup atmosfere sera gazı salınımları başlamıştır. Son birkaç on yılda CO₂ dahil, metan (CH₄), azoroksit (N₂O), hidroflorokarbon (HFC), perfluorokarbonlar ve sülfür heksaflorür (SF₆) gibi diğer sera gazı emisyonları (GHG) da büyük ölçüde artmıştır [Anwar ve ark., 2018]. Sera gazı olarak ifade edilmelerinin nedeni atmosferin altında bir sera gibi ısı tutmalarından kaynaklanmaktadır. Bu gazlar atmosfere atıldıklarından uzun bir süre atmosferde kalmakta ve artan gaz salınımı ile daha çok ısı tutulmaktadır. Tutulan bu ısı yeryüzünde hava sıcaklığının artmasına ve bu da iklim değişikliğine neden olmaktadır. Yalnızca fosil yakıtların ve endüstriyel proseslerin yakılmasından kaynaklanan CO₂ emisyonları, küresel sera gazı emisyonlarına (2010 yılında %62 lik bir oranda) en çok katkıda bulunan kirleticidir [Kahraman ve Şenol,2018; Feron,2016].

1990 yılından bu yana Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) insan kaynaklı iklim değişikliğinin yaratacağı risklerin bilimsel temelini anlamaya yönelik bilimsel, teknik ve sosyo-ekonomik verileri kapsamlı, objektif, açık ve şeffaf bir şekilde değerlendirmektedir. Bu bilgiler ışığında iklim değişikliğinin yaratacağı etkileri adaptasyon ve azaltma süreçlerini de incelemektedir. IPCC'in yayımladığı beşinci değerlendirme raporu, iklim değişikliğinin nedenlerine ve etkilerine ilişkin kapsamlı bir bakış sağlamaktadır. İklim değişikliği nedeniyle meydana gelmesi beklenen küresel ve yerel çevresel etkiler arasında biyoçeşitlilik kaybı, aşırı hava olayları, azalan tarımsal üretim, okyanus asitlenmesi ve daha az ulaşılan içme suyu bulunmaktadır. IPCC'nin beşinci değerlendirme raporunda, insan kaynaklı sera gazı emisyonlarının endüstri çağından beri artmakta olduğu, ekonomi ve nüfusun artışı ile bu artışın her zamankinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [Feron,2016].

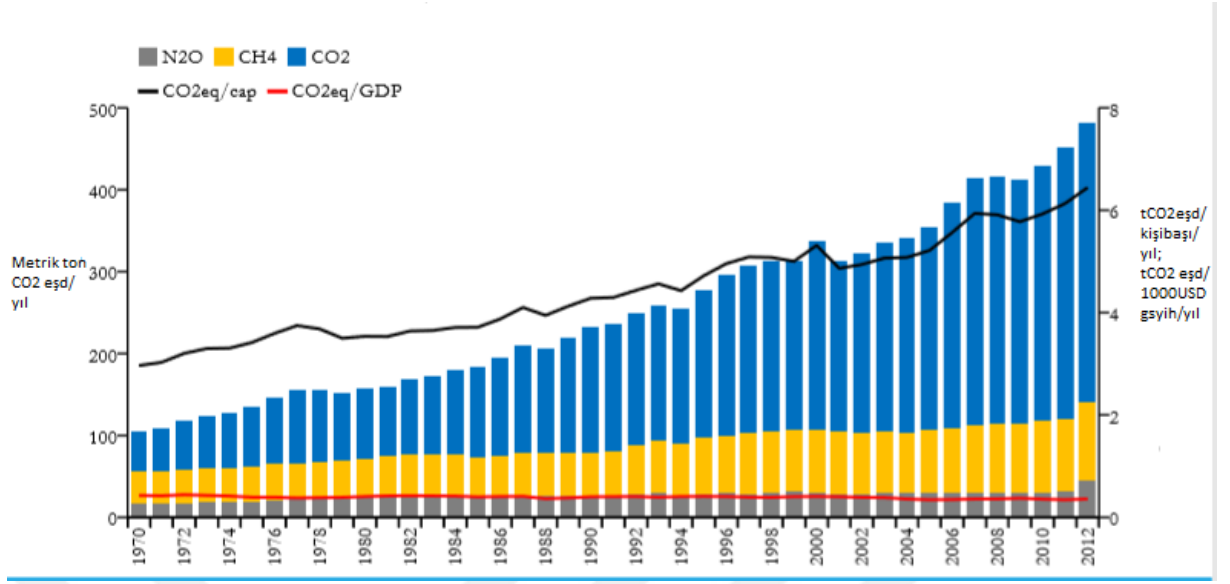
Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC), gezegenimizi felakete yol açacak bir çöküşten korumak için, 2050 yılına kadar sera gazı emisyonlarında % 50-80 azalma gerektiğini belirtmektedir. CO₂ derişimini sınırlamak amacıyla, Aralık 2015'te Paris'te

yaklaşık 190 ülke konferansta bir araya gelmiştir (Conference of Parties-COP 21). COP 21 sonucunda önerilen stratejiler arasında, enerji tasarrufu ve verimliliğinin desteklenmesi, yenilenebilir ve düşük karbonlu yakıtların kullanılması, ağaçlandırma ve en önemlisi CO₂ yakalama ve depolama (CCS) teknikleri yer almaktadır. Sonuç olarak, küresel CO₂ emisyonlarını düşürmek için CCS umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir [Anwar ve ark., 2018].

Dünyadaki ve Türkiye'deki sera gazı emisyonları Küresel Atmosferik Araştırma Emisyonları Veri Tabanı'na(EDGAR) göre Şekil 2.4-2.5'de gösterilmektedir. Şekil 2.4 ve 2.5'de görüldüğü gibi sera gazları 1970 yılından itibaren sürekli artmaktadır.



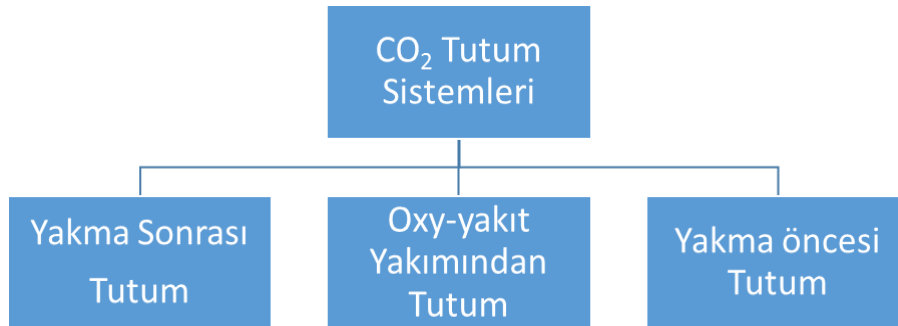
Şekil 2. 4. Dünyadaki sera gazı emisyonları(1970-2012)[<http-3>]



Şekil 2. 5. Türkiye'deki sera gazı emisyonları (1970-2012) [http-3]

2.4. CO₂ Tutma Sistemleri

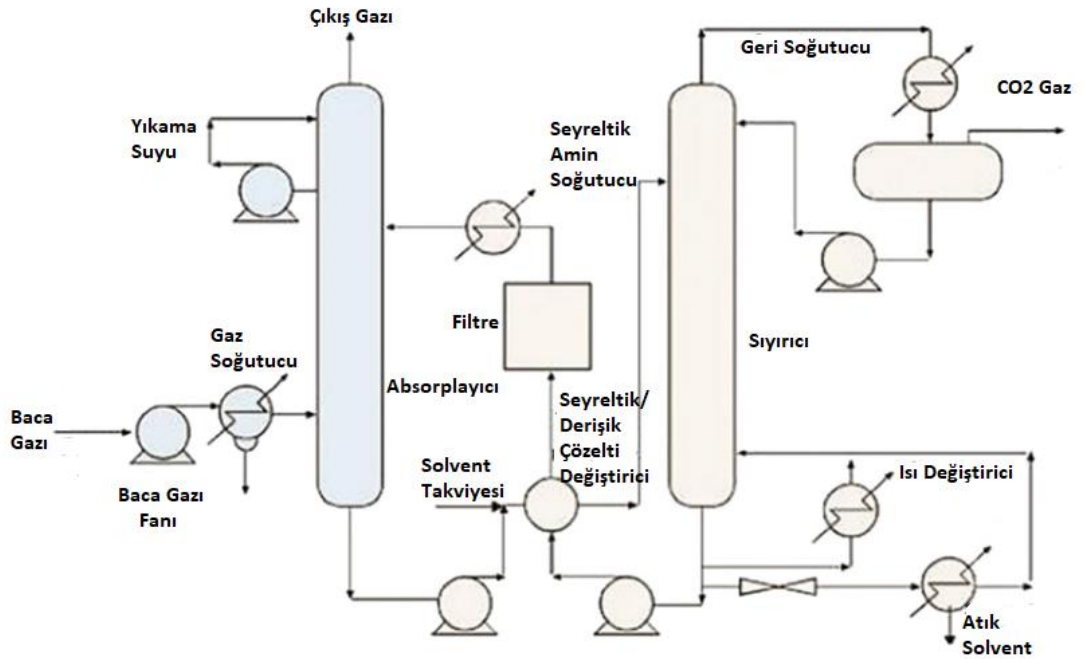
Nüfus artışı ve ekonomik gelişme nedeniyle, küresel enerji talebi de sürekli artış göstermektedir. Birçok ülkede, büyük ölçekli enerji üretimi ve kullanımı düşük maliyeti nedeniyle fosil yakıt kaynaklarından sağlanmaktadır. Sanayi ve enerji santrallerinde üretilen sera gazı emisyonları iklim değişikliğinin neden olduğu için CO₂'nin baca gazından uzaklaştırılması ve atmosferdeki emisyonlarının azaltılması gereklidir. Santrallerde üretilen karbondioksitin (CO₂) %90'ından fazlasını yakalayabilen modern Karbon Yakalama ve Depolama (CCS) teknolojisi emisyonların azaltılmasında etkili bir yoldur. Elektrik üretim tesisi gibi güç üretim tesislerinde CO₂ emisyonları azaltmak için genel olarak üç farklı uygulama kullanılmaktadır. Bu uygulamalar Şekil 2.6' da gösterilmektedir.



Şekil 2. 6. Karbondioksit tutum sistemleri

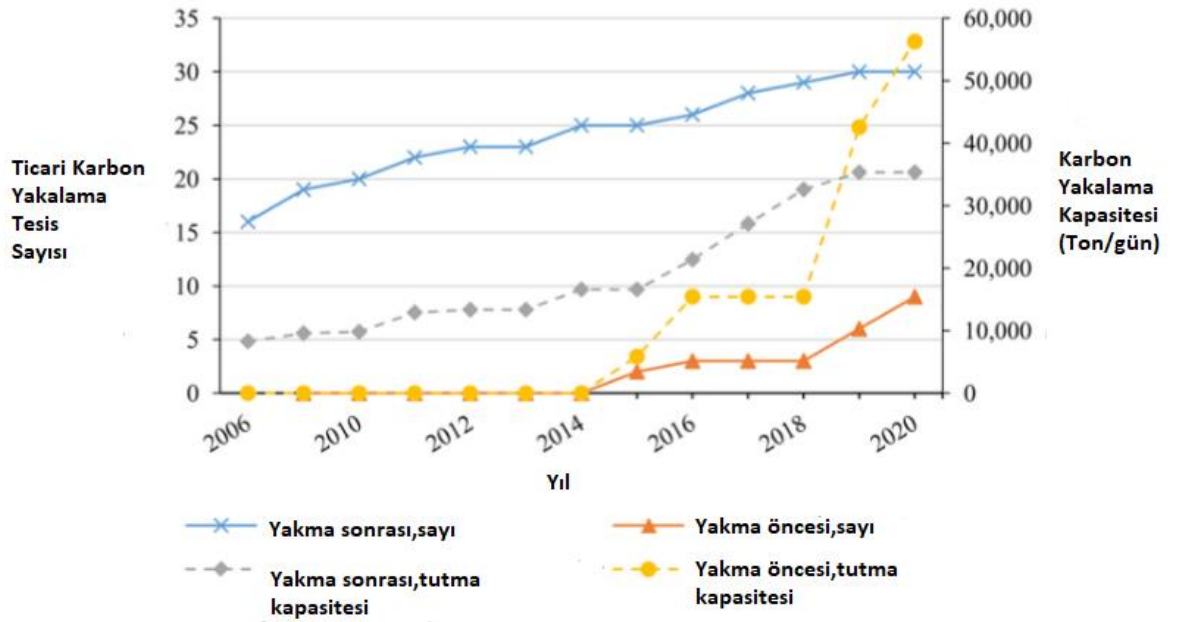
Atık olarak atmosfere salınan baca gazından karbon dioksit tutma işlemi için mevcut tesise entegre bir tutma sistemi gerekmektedir [Şeker, 2013; Feron,2016;Wilberforce ve ark.,2019].

Fosil yakıt veya biyokütle yakımı sonucu oluşan baca gazlarından karbondioksitin tutulması, yakma sonrası tutum olarak ele alınır. Yanma sonrası tutum, termik santrallerde kullanılan baca gazından SO_2 yakalanması tekniği olan baca gazı desülfürizasyonu ile benzerlik göstermektedir. Yanma sonrası tutum metodunda baca gazları, direkt atmosfere salınmak yerine CO_2 'nin diğer baca gazlarından ayrılmasını sağlayan tesisten geçirilir. CO_2 tutulurken geriye kalan baca gazları da atmosfere salınır. Genel olarak CO_2 ayrışımı için kimyasal bir çözücü kullanılır. İşlemden geçen çözücünün rejenerasyonu yapılarak yeniden kullanımı sağlanır. Baca gazı içindeki karbon dioksitin kısmi basıncı düşük olduğu için, yakalama işleminde kimyasal absorpsiyon gerekmektedir. Bu işlemde sonra üretilen CO_2 oldukça deriştir [Şeker,2013; Özkutlu,2014].Yakma sonrası karbon dioksitin yakalanması ile ilgili detaylı bilgi, Şekil 2.7'de gösterilmiştir [Wilberforce ve ark.,2019].



Şekil 2. 7. Amin çözücüsü kullanılarak yakma sonrası karbondioksit yakalama yöntemi [Wilberforce ve ark.,2019].

Dünyada ticari karbon yakalama teknolojilerinin kullanım trendi Şekil 2.8’de gösterilmektedir. 2006 ve 2019 yılları arasında yakma sonrası ticari karbon yakalama tesis sayısının 16’dan 30’a çıktığı ve 2006 yılında karbon tutma kapasitelerinin günde 9.000 tondan, 2019 yılında günde 36.000 tona yükseldiği gözlenmiştir. Bu, yakma öncesi ile karşılaştırıldığında yüksek bir artışa işaret etmektedir [Wilberforce ve ark.,2019]. Mevcut enerji santrallerinin uygulanabilmesi için, yanma sonrası karbon dioksit yakalamamanın en iyi seçenek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. 8. Dünya çapında ticari karbon yakalama teknolojileri [Wilberforce ve ark.,2019].

2.5. CO₂ ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Türkiye, iklim değişikliğinin ne kadar ciddi düzeyde bir sorun olduğu ve etkilerinin gelecek nesillere kadar devam edeceği bilincinde olup, sera gazı emisyonlarının azaltılması ve iklim değişikliği ile mücadele konusunda uluslararası işbirliği yapılması gerektiğinin farkındadır. Bu çerçevede Türkiye İklim Değişikliği Stratejisi 2010-2023 hazırlanmıştır. Bu stratejik plana göre “ortak fakat farklılaştırılmış sorumluluklar” çerçevesinde enerji, sera gazı emisyon kontrolü, ulaştırma, sanayi, atık, arazi kullanımı tarım ve ormancılık, teknoloji geliştirme /teknoloji transferi, finansman, eğitim, kapasite artırımı ve kurumsal altyapı, iklim değişikliğine uyum gibi alanlarda kısa orta ve uzun vadeli politikalar gerçekleştirilmektedir.

Türkiye, Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı üyesi olarak Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesini 1992 yılında kabul ettiğinde gelişmiş ülkeler ile birlikte Sözleşme'nin EK-I ve EK-II listelerine dâhil edilmiştir. 2001 yılında Marekeşte gerçekleştirilen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nin 7.Taraflar Konferansı'nda 26/CP.7 sayılı karar alınarak Türkiye'nin adı Ek-II'listesinden silinmiştir. Türkiye özel koşullarından dolayı Ek-I'de bulunan diğer ülkelerden farklı bir kategoriye getirilerek Ek-I'de yer alacağı kararlaştırılmıştır. Ek-I Tarafı olduğundan dolayı Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne iklim değişikliği ile mücadele etmek için politika geliştirerek uygulamak ve mevcut sera gazı emisyonlarını ve emisyonlarla ilgili verileri bildirme yükümlülüğü bulunmaktadır. Bu karardan sonra Türkiye, 24 Mayıs 2004 tarihinde 189. taraf olmuştur. Bu kapsamda ülkemizde İklim Değişikliği Koordinasyon Kurulu (İDKK) oluşturulmuştur. Kurul kapsamındaki üyelere bakıldığında; Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın başkanlığında; Dışişleri Bakanlığı, Maliye Bakanlığı, Orman ve Su işleri Bakanlığı, Sağlık Bakanlığı, Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Kalkınma Bakanlığı, Hazine Müsteşarlığı ve Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği (TOBB), Türk Sanayici ve İşadamları Derneği (TÜSİAD)'nin üst düzey temsilcilerinden (Müsteşar ve Başkan) oluşmaktadır.

16 Şubat 2005'te yürürlüğe giren Kyoto Protokolü'ne Türkiye 26 Ağustos 2009 tarihinde resmen taraf olmuştur. Protokole göre Türkiye'nin Birinci (2008-2012) ve İkinci (2013-2020) Yükümlülük Döneminde sera gazı emisyon azaltım taahhüdü bulunmamaktadır. Kyoto Protokolü, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nin amaç ve kurumlarını benimsemektedir. Ayrıca bu iki anlaşma arasındaki en önemli farklılık yükümlülüklerin hukuki niteliği ile ilgilidir. Sözleşme; sanayileşmiş ülkelerin sera gazı salınımlarını sabit (dengede) tutmaları şeklinde bağlayıcı olmayan bir yükümlülük tanımlamıştır. Protokol'de ise sanayileşmiş ülkelerin sera gazı salınımlarında sınırlama ve azaltmak şeklinde bağlayıcı yükümlülükler tanımlanmıştır [Türkiye İklim Değişikliği Stratejisi 2010-2023].

2010 yılında Meksika'nın Cancun şehrinde düzenlenen 16. Taraflar Konferansında alınan karar ile Türkiye'nin Ek-I'de bulunan diğer ülkelerden farklı bir kategoriye getirilerek

Ek-I’de yer aldığı ve finansman ve teknoloji transferi sağlama yükümlülüğü bulunmadığı tekrar teyit edilmiştir. 2011 yılında Güney Afrika Cumhuriyeti’nin Durban kentinde düzenlenen 17. Taraflar Konferansı’nda ise Türkiye’nin sera gazı azaltım, iklim değişikliğine uyum, teknoloji geliştirme ve transferi, kapasite geliştirme ve finansman konularında destek verilmesi ile ilgili konuların konuşulmaya devam edildiği bildirilmiştir. 2012 yılında Katar’ın başkenti Doha’da düzenlenen 18. Taraflar Konferansı’nda alınan karar ile 17.Taraflar toplantısında konuşulan konulardaki destek ile ilgili Sekretarya tarafından çalışma yapılmasının önü açılmıştır. 2013 yılında Polonya’nın başkenti Varşova’da düzenlenen 19. Taraflar Konferansında destek ile ilgili sekretarya tarafından teknik bir doküman hazırlanmıştır. 2014 yılında Peru’nun Lima kentinde yapılan 20. Taraflar konferansında da destek çalışmalarının devam etmesi yönünde karar alınmıştır ve mevcut duruma göre Türkiye’nin en az 2020 yılına kadar iklim değişikliği ile mücadele yolunda teknoloji, kapasite geliştirme ve finans desteği alabileceği belirtilmiştir. 2015 yılı Aralık ayında Fransa’nın Paris kentinde düzenlenen 21. Taraflar Konferansı’nda tüm tarafların “Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkılarını” (INDC) Paris Konferansından önce sunmaları kararı alınmıştır. Türkiye sera gazı emisyonlarını “Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkısı” kapsamında 2020-2030 yılları arasında %21’e kadar azaltacağını belirtmiştir. 22 Nisan 2016 tarihinde Türkiye Paris Anlaşmasını imzalamıştır. 2016 yılında Fas’ın Marakeş kentinde düzenlenen 22. Taraflar Konferansı’nda Paris Anlaşması ile çözülemeyen ve eksik kalan konuların görüşülmesi için müzakereler devam etmiştir. 2017 yılında Almanya’nın Bonn Kentinde Fiji Başkanlığı’nda düzenlenen 23. Taraflar Konferansı’nda Paris Anlaşmasının uygulanmasına yönelik konular tartışılmaya devam edilmiştir. 2018 yılında 03-14 Aralık tarihleri arasında Polonya’nın Katowice kentinde düzenlenmiş olan 24. Taraflar Konferansı’nda Paris Anlaşması’nın uygulama kuralları üzerinde uzlaşma sağlanmıştır [https-4]. 25. Taraflar Konferansının 2019 yılında ise 11-22 Kasım tarihlerinde Kosta Rika’da yapılan ön toplantı sonrası Şili’de gerçekleşmiştir. Bu bölümde bahsedilen Türkiye ile ilgili İklim değişikliği hakkında yapılan tüm yasal düzenlemeler Tablo 2.1’de toplu bir şekilde gösterilmektedir.

Tablo 2. 1. *İklim değişikliği yasal düzenlemeler*[http-5].

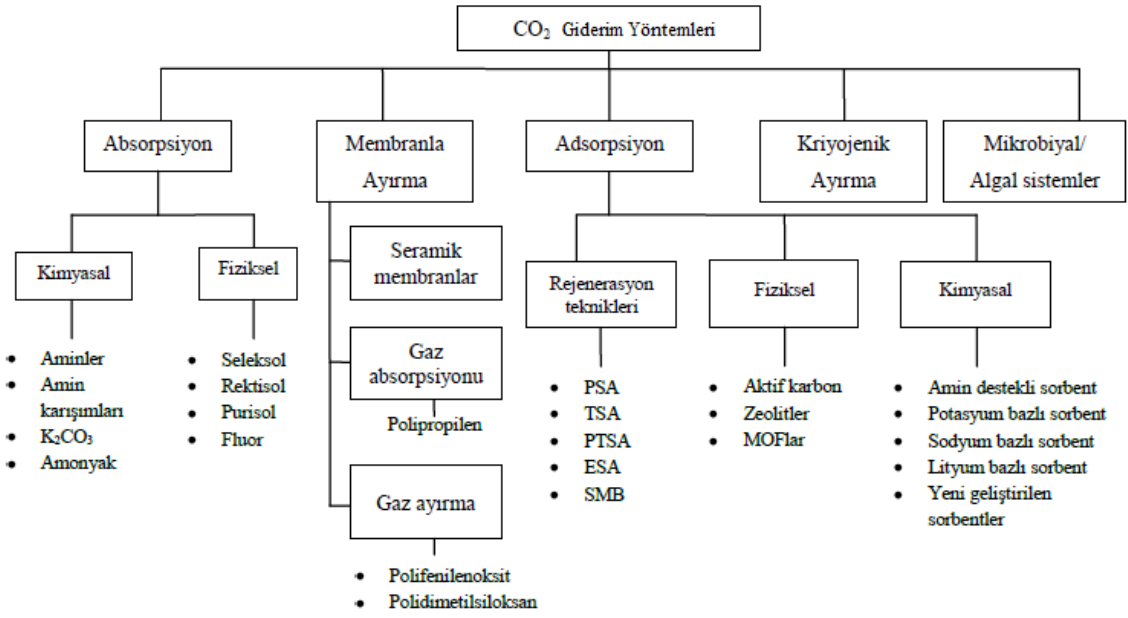
Anlaşma adı	Tarih	Yer	Görüşülen Konu
Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi	1992	-	Atmosferdeki sera gazı birikimlerini, iklim sistemi üzerindeki tehlikeli insan kaynaklı etkiyi önleyecek bir düzeyde tutmayı başarmak. Türkiye EK-I ve EK-II listelerine dâhil edilmiştir.
7.Taraflar Konferansı (COP7)	2001	Fas Marakeş	Türkiye'nin adı Ek-II'listesinden silinmiştir. Türkiye özel koşullarından dolayı Ek-I'de bulunan diğer ülkelerden farklı bir kategoriye getirilerek Ek-I'de yer alacağı kararlaştırılmıştır.
Kyoto Protokolü	2009		Türkiye Kyoto Protokolü'ne resmen taraf olmuştur. Protokole göre Türkiye'nin Birinci (2008-2012) ve İkinci (2013-2020) Yükümlülük Döneminde sera gazı emisyon azaltım taahhüdü bulunmamaktadır.
16.Taraflar Konferansı (COP16)	2010	Meksika Cancun	Türkiye'nin Ek-I'de bulunan diğer ülkelerden farklı bir kategoriye getirilerek Ek-I'de yer aldığı ve finansman ve teknoloji transferi sağlama yükümlülüğü bulunmadığı tekrar teyit edilmiştir.
17.Taraflar Konferansı (COP17)	2011	Güney Afrika Durban	Türkiye'nin sera gazı azaltım, iklim değişikliğine uyum, teknoloji geliştirme ve transferi, kapasite geliştirme ve finansman konularında destek verilmesi ile ilgili konuların konuşulmaya devam edildiği bildirilmiştir.
18.Taraflar Konferansı (COP18)	2012	Katar Doha	Türkiye'ye Sera gazı azaltım, iklim değişikliğine uyum, teknoloji geliştirme ve transferi, kapasite geliştirme ve finansman konularında destek verilmesi amaçlı Sekreteryaya tarafından çalışma yapılmasının önu açılmıştır.
19.Taraflar Konferansı (COP19)	2013	Polonya Varşova	Verilmesi düşünülen destek ile ilgili sekreteryaya tarafından teknik bir doküman hazırlanmıştır.
20.Taraflar Konferansı (COP20)	2014	Peru Lima	Destek çalışmalarının devam etmesi yönünde karar alınmıştır ve mevcut duruma göre Türkiye en az 2020 yılına kadar iklim değişikliği ile mücadele yolunda teknoloji, kapasite geliştirme ve finans desteği alabileceği belirtilmiştir.
21.Taraflar Konferansı	2015	Fransa Paris	Tüm tarafların "Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkılarını" (INDC) Paris Konferansından önce

(COP21)-Paris Antlaşması			sunmaları kararı alınmıştır. Türkiye sera gazı emisyonlarını “Ulusal Olarak Belirlenmiş Katkılarını” (INDC) kapsamında 2020-2030 yılları arasında artıştan azalış yöntemi ile (BAU-Business as Usual) yüzde 21’e kadar azaltacağını sunmuştur.22 Nisan 2016 tarihinde Türkiye Paris Anlaşmasını imzalamıştır.
22.Taraflar Konferansı (COP22)	2016	Fas Marakeş	Paris Anlaşması ile çözilemeyen ve eksik kalan konuların görüşülmesi için müzakereler devam etmiştir.
23.Taraflar Konferansı (COP23)	2017	Almanya Bonn	Paris Anlaşmasının uygulanmasına yönelik konular tartışılmaya devam edilmiştir.
24.Taraflar Konferansı (COP24)	2018	Polonya’nın Katowice	Paris Anlaşması’nın uygulama kuralları üzerinde uzlaşma sağlanmıştır
25.Taraflar Konferansı (COP25)	2019	Kosta Rika’da yapılan ön toplantı sonrası Şili	11-22 Kasım 2019 tarihleri arasında yapılmıştır.

2.6.CO₂ Giderim Yöntemleri

Doğal gazın yanması sırasında önemli miktarda CO₂ üretilir. Atmosferdeki yüksek CO₂ seviyesi, yirmi birinci yüzyılın en uzun süren sorunlarından biri olarak kabul edilen küresel ısınmaya neden olur ve bu nedenle CO₂’nin karbon döngüsüne girmesini engellemek için yoğun çaba sarf edilmesi gerekmektedir.

Petrol, kimya ve geleneksel fosil yakıtla çalışan enerji santrallerinde, baca gazından CO₂’nin giderilmesi için farklı teknolojiler uygulanmaktadır. Bu teknolojiler kimyasal absorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, kriyojenik yöntemler, membran ayrımı ve biyolojik fiksasyonu içerir. Şekil 2.9’da baca gazından CO₂ yakalama için farklı teknik seçenekleri gösterilmektedir.



Şekil 2. 9. Karbon dioksit tutma teknikleri [Mirzaei ve ark.,2015].

Bu teknolojiler arasında, sulu alkanolamin çözeltileri kullanılarak kimyasal absorpsiyonun CO₂ yakalama için en uygun teknoloji olduğu öne sürülmüştür. Bununla birlikte, alkanolamin sulu çözeltileri, yüksek ekipman korozyon hızı, rejenerasyonda yüksek enerji tüketimi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Sonuç olarak, kimyasal absorpsiyonda karşılaşılan problemlerin üstesinden gelmek için katı adsorpsiyon süreçleri önerilmekte ve araştırılmaktadır [HsiuYu ve ark.,2012; Wilberforceve ark.,2019].

2.6.1.Absorpsiyon

Absorpsiyon prosesi, atomların, moleküllerin veya iyonların yığın fazında çözülmesi fiziksel / kimyasal bir işlemdir. Absorpsiyon sürecinde moleküller, yüzey tarafından değil, hacim tarafından emilir. Absorpsiyon işlemi, kimya endüstrisinde yaygın bir süreçtir ve H₂S, NO_x ve CO₂ gibi gazların tutulması için kullanılır.

CO₂ absorpsiyon teknolojisi, yüksek verim, düşük enerji tüketimi çevre dostu olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların arasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler en çok kullanılanlardır. Biyolojik yöntem olarak CO₂, bitkilerin, alglerin ve fotosentetik bakterilerin fotosentezi ile enerji tüketimi olmadan sabitlenir ve

absorplanır. Ancak absorpsiyon verimliliği ve kapasitesi düşüktür. Fiziksel yöntem ise baca gazlarından asit gazlarını (CO_2 , SO_2 , H_2S vb.) organik çözelti ile absorbe etmek ve uzaklaştırmak için kullanılır. Kimyasal reaksiyon olmayan bu yöntemin unsuru çözücü özelliklerini belirlemektir. Biyolojik yöntem ile karşılaştırıldığında; fiziksel yöntem yüksek CO_2 absorpsiyon verimliliğine sahiptir, ancak üretim maliyetleri ve çözücü gereksinimi yüksektir. Kimyasal yöntemde, karbondioksitin bir çözücü ile kimyasal reaksiyonu sonucu giderimi gerçekleştirilir. Bu yöntem, absorpsiyon verimliliğinin yüksek olması, ekonomik uygulanabilir olması, basit kullanımı ve gelişmiş teknoloji gibi avantajlara sahiptir. Kimyasal absorpsiyon yöntemi CCS teknolojisinde önemlidir, ancak absorpsiyon performansının iyileştirilmesi gerekmektedir [Peng ve ark.,2012].

CO_2 'nin fiziksel absorpsiyonu, sıcaklığa ve basınca bağlı iken, CO_2 'nin kimyasal absorpsiyonu bir asit-baz nötralizasyon tepkimesine bağlıdır. Absorpsiyon için kullanılan çözücülerin bazıları, Selexol, Rectisol, florlanmış çözücüler (fiziksel çözücüler) ve amonyak (NH_3) çözeltilerinin yanı sıra MEA (kimyasal çözücüler) gibi aminlerdir [Mirzaei ve ark.,2015]. İyonik sıvılar geri dönüştürülebilirlikleri, yanmazlık, düşük uçuculuk özelliklerinden dolayı çözücü olarak da kullanılabilir. Metanol ve Al_2O_3 ve SiO_2 'nin nanopartikül kompozitleri de absorban olarak kullanılmaktadır [Anwar ve ark., 2018].

2.6.2.Fiziksel absorpsiyon

Henry Kanunu dayanan fiziksel absorpsiyonda CO_2 , yüksek basınç ve düşük sıcaklık altında absorbe edilir; yükselen sıcaklık ve düşen basınçta desorbe olur. Bu teknoloji doğalgaz, sentez gazı ve yüksek CO_2 'li içeriklerden hidrojen elde etmek amaçlı birçok endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Selexol Prosesi, Rectisol Prosesi, Purisol Prosesi, Morphysorb Prosesi ve Flor Prosesi gibi birçok ticari amaçla kullanılan proses bulunmaktadır. Selexol Prosesi için absorban olarak dimetil eter yada propilen glikol, Rectisol Prosesi için metanol, Purisol Prosesi için metilpirolidon, Morphysorb Prosesi için morfolin ve Flor Prosesi için propilen karbonat kullanılmaktadır. Selexol prosesi, hem CO_2 hem de H_2S 'i düşük sıcaklık şartlarında gidermek için kullanılır. Aynı zamanda absorbanın rejenerasyonu düşük basınçta yapılabilir. Bu prosesin avantajları düşük buhar basıncı, düşük toksisite ve daha az aşındırıcı çözücünün

olmasıdır. Rectisol prosesi genelde çıkan gazda sülfür bulunuyorsa tercih edilmektedir. Avantajları arasında daha az aşındırıcı ve daha çok stabil absorban bulunması sayılabilir. Asıl avantajı ise düşük enerji tüketimi olmasıdır. Morphysorb prosesi diğer proseslere göre daha yenidir. İşletme maliyetleri Selexol prosesinden %30-40 arasında daha azdır. Flor prosesi, kısmi basıncı 60 psig'den fazla CO₂ bulunduran gazlar için daha uygundur. CO₂'nin çözücüdeki çözünürlüğü bu proseste daha yüksektir [HsiuYu ve ark.,2012].

Fiziksel absorpsiyon, yakma öncesi proseslerde CO₂ ayrımı için yüksek yanma basıncında (> 2 MPa) ve yüksek CO₂ derişiminde (% 35 ila 40) kullanılabilir. CO₂, çözücü içinde fiziksel olarak absoplanır ve daha sonra ısı ve/veya basınç indirgemesi kullanılarak yeniden üretilir. Bu çözücüler amonyak üretim prosesinde iyi bilinmektedir. Sentez gazı uygulamaları için Selexol süreci sıklıkla kullanılmaktadır. H₂S'nin çözünürlüğünün CO₂'den 9 kat daha fazla olmasına rağmen kükürt bileşiklerinin sentez gazdan uzaklaştırılmasında ve ayrıca CO₂ giderilmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu süreç, yüksek saflıkta hidrojen gerekli olması durumunda membran prosesler ile de kullanılabilir [Ducroux ve Baptiste., 2005].

Fiziksel absorpsiyon genellikle kömürle çalışan elektrik santrallerinde, asitli gaz ayrımında ve doğal gaz arıtma tesislerinde uygulanır. Bu teknikte kimyasal özellikler ve elektrostatik Van der Vals kuvvetleri etkilidir. Düşük sıcaklık ve yüksek basınç, verimli absorpsiyon için ön koşul iken desorpsiyon için, Henry kanununun tam tersi geçerlidir [Anwar ve ark., 2018].

2.6.3.Kimyasal absorbsiyon

Kimyasal absorbsiyon sistemleri, CO₂'nin yanma sonrası yakalanması için tercih edilen bir seçenektir. Enerji santralleri için gerekli ölçekte olmasa da, ticari olarak gerçekleştirilmiş bir teknolojidir. CO₂ giderilmesi için piyasada mevcut olan en iyi bilinen yöntem, monoetanolamin (MEA) gibi amin grubu çözücüler ile kimyasal gaz absorpsiyonudur. Bu teknoloji, 60 yılı aşkın bir süredir, hidrojen sülfürün ve CO₂'nin gaz akımlarından giderilmesinde, kimyasal ve petrol endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bu yöntem düşük basınçlı baca gazları için kullanılabilir (3,5 ila 21 kPa CO₂ kısmi basıncı). CO₂, kimyasal reaksiyonu arttırmak için yüksek spesifik bir yüzey dolgu malzemesi ile

doldurulmuş bir kolonda çözücü tarafından absorbe edilir. CO₂ ile zengin hale gelen çözücü daha sonra CO₂ desorpsiyonu için yüksek ısıya maruz kalacak şekilde ikinci bir kolona geçirilir. Çözücü daha sonra absorpsiyon kolonuna geri döndürülür. Bununla birlikte, yanma sonrası kimyasal absorpsiyonun bazı dezavantajları vardır. Çözücünün baca gazı (O₂, SO_x, NO_x, ...) içindeki safsızlıklar tarafından bozulması, oksijen ile korozyon ve CO₂ salınımı için yüksek enerji gereksinimi başlıca problemlerdir. Daha fazla CO₂ absorpsiyon kapasitesine, daha yüksek CO₂ absorpsiyon oranlarına, daha az korozyon ile daha düşük çözücü bozunmasına sahip yeni çözücüler bulmak için birçok araştırma yürütülmektedir. Çözücü performanslarını arttırmak için fiziksel absorpsiyon veya membranlarla birleştirmiş proseslerin araştırılması da yapılmaktadır [Ducroux ve Baptiste., 2005].

Tipik bir kimyasal absorpsiyon prosesi, bir absorblayıcı ve sıyırıcıdan oluşmaktadır. CO₂ içeren baca gazı, dipten, dolgulu kolon absorblayıcısına girer ve zıt akımlı bir şekilde CO₂ içermeyen absorban ile karşılaşır. Absorpsiyon sonrasında, CO₂ zengini absorban ısıtılarak yenilenme için sıyırıcıya gönderilir. Sıyırıcı çıkışında, CO₂ içermeyen absorban, yeniden kullanım için absorblayıcıya geri pompalanır. Sıyırıcıdan çıkan saf CO₂, sonra paketlenme ve depolanma için sıkıştırılır. İşletme basıncı 1 bar civarında olup, absorblayıcı ve sıyırıcı içindeki sıcaklık genelde sırasıyla 40-60 °C ve 120-140 °C olarak seyreder. Teorik olarak baca gazından CO₂ geri kazanmak ve CO₂'yi 150 bar basınca sıkıştırmak için gerekli minimum enerji, 0,396 GJ/ton CO₂'dir. Normal bir işlem sırasında, 0,72 GJ/ton CO₂ elde edilmesi beklenilir. Kimyasal absorpsiyon teknolojisinin avantajı, on yıllarca CO₂ yakalanması için en olgunlaşmış teknoloji olmasıdır. Fakat, bu teknolojinin geri kaldığı bazı noktalar vardır. Bunlar; düşük CO₂ yükleme kapasitesi, yüksek ekipman aşınma hızı, baca gazındaki SO₂, O₂ ve NO₂'nin amin degradasyonuna sebep olmasına, yüksek sıcaklıkta absorban yenilemesi esnasında yüksek güç tüketimi ve büyük ekipman boyutlarıdır [HsiuYu ve ark.,2012].

Yakma sonrası baca gazlarından CO₂'nin kimyasal yöntemle giderilmesinde çözücü olarak genellikle etanol amin, amonyak ve alkali çözeltiler kullanır. Son yıllarda çözücü olarak amin çözeltisi, amonyak, alkali çözeltiler ve bunların absorpsiyon mekanizmaları, kütle transfer katsayıları, absorpsiyon verimlilikleri araştırılmaktadır. Absorpsiyon verimliliği üzerine çözücü etkileri Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2. 2. Farklı çözücülerle gerçekleşen absorpsiyon tepkimeleri [Peng ve ark.,2012].

Solvent Tipi	Reaksiyon	Absorpsiyon Verimi
Amin çözeltisi (MEA,DEA vb.)	$CO_2 + 2R_1R_2N \rightleftharpoons R_1R_2NH^+_2 + R_1R_2NCOO^-$	%61-%90
Amonyak çözeltisi	$NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 + H_2O$ $(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NH_4HCO_3$	%78-%98
Alkali çözeltiler (NaOH,KOH vb.)	$H_2O + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + H^+$ $OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^-$ $HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	%92-%99

2.6.3.1.MEA(Monoetanolamin)

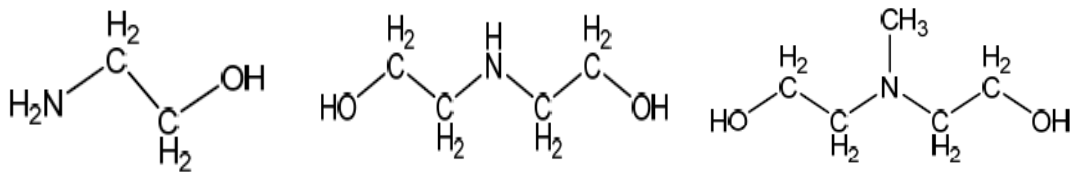
Aminler, endüstri ve enerji sektöründen atmosfere salınan CO₂'yi yakalamak için en umut verici çözücülerden biridir. 1930 yılında ilk defa R. R. Bottoms tarafından karbondioksit gibi asidik bir gazın absorpsiyonu işleminde aminler kullanılmış ve bu absorpsiyon işlemi için patent alınmıştır. Gaz saflaştırma işlemlerinde kullanılan ilk amin trietanolamindir(TEA).

Alkolaminlerin üç temel sınıfı: Monoetanolamin (MEA) – primer amin, dietanolamin (DEA) -sekonder amin ve metildietanolamin (MDEA) -tersiyer amin, olmak üzere en çok kullanılanlardır.

Primer aminler (RNH₂): İki hidrojen atomunun azot atomuna direk bağlı olduğu aminlerdir. En çok bilinen primer amin MEA'dır.

Sekonder aminler (R₂NH): Sadece bir hidrojen atomunun azot atomuna direk bağlı olduğu aminlerdir. En çok bilinen seconer amin DEA'dır.

Tersiyer aminler (R₃N): Azot atomuna bağlı hidrojen atomu bulundurmayan aminlerdir. En çok bilinen tersiyer amin MDEA'dır. Bu üç grubun moleküler yapısı Şekil 2.10'de gösterilmektedir.



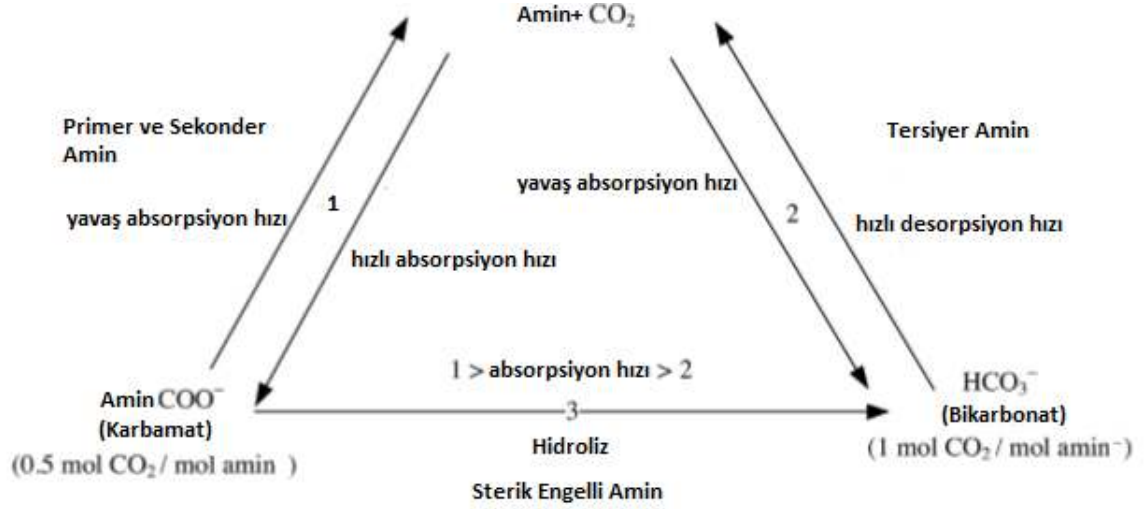
MEA (Monoetanolamin)

DEA (Dietanolamin)

MDEA (Metildietanolamin)

Şekil 2. 10. Alkolaminlerin moleküler yapıları

Bu aminlerin reaksiyon yolları Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



Şekil 2. 11.Primer,sekonder, tersiyer ve sterik engelli amin reaksiyon yolları [Nwaoha ve ark.,2016].

Sulu amin çözeltilerinde, aminler ve CO₂ arasındaki reaksiyonlar çoğunlukla iki ayrı kısımda incelenebilir. İlk kısım H₂O ve CO₂ arasındaki gerçekleşen tepkimelerdir ve bu tepkimenin (2.1) hızı çok yavaştır, genellikle ihmal edilebilir.



İkinci tepkime ise bikarbonat oluşumudur:

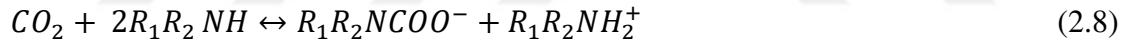
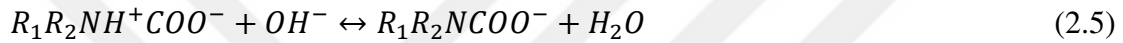


Bu reaksiyon hızlıdır ve hidroksil iyonu derişimini düşük olduğunda bile kütle transferi gerçekleşebilir. İkinci kısımda gerçekleşen tepkimeler ise CO₂'in alkanolaminlerle tepkimeleridir. Burada, CO₂ ile tepkimeye giren birincil ve ikincil aminler aynı reaksiyon sürecine sahipken, üçüncül aminler farklıdır. Birincil ve ikincil alkanolaminlerle CO₂ reaksiyona girdiği zaman karbamatın olduğu reaksiyon gerçekleşir. Zwitterion mekanizması genellikle, CO₂ ile primer ve sekonder alkanolaminler arasındaki karbamat oluşumu için reaksiyon mekanizması olarak kabul edilir. Zwitterion mekanizması sulu alkanolamin solüsyonlarında olduğu gibi organik ve viskoz çözeltilerde de başarıyla kullanılmıştır. Birincil ve ikincil alkanolaminlerin yanısıra zwitterion mekanizmasının

CO₂ absorpsiyonunun modellenmesi için uygun olduğu bulunmuştur. Zwitterion reaksiyon adımları sırasıyla şöyledir;



Burada birincil aminler için R₁ bir alkil, R₂ bir H iken ikincil aminler için ise bir alkildir. Yüksek CO₂ basıncında, karbamat bir serbest amin ve bikarbonat oluşturmak üzere hidrolize olur ve daha sonra serbest amin, yine CO₂ ile reaksiyona girer (2.8).



Teoride primer ve sekonder aminler 1 mol amin başına 0.5 mol karbon dioksit absorplarken, tersiyer ve sterik engelli aminler 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit absorplamaktadırlar. Primer ve sekonder aminlerin reaksiyon hızları yüksek, absorpsiyon kapasiteleri düşük iken; tersiyer aminlerin reaksiyon hızları düşük olup absorpsiyon kapasiteleri yüksektir [Budzianowski, M.W., 2017; Korkmaz, E., 2011].

Sulu çözeltide CO₂ ile üçüncül alkanolaminlerin (R₃N) reaksiyonunda amin yapısında N-H bağı olmadığından, üçüncül aminler doğrudan doğruya CO₂ ile reaksiyona girmez. Reaksiyon mekanizması;

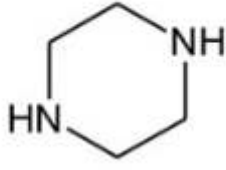


Çok aminli çözeltilerde, farklı karıştırma alternatifleriyle reaksiyon, olası tüm reaksiyonların bir kombinasyonu olabilir.

CO₂ absorpsiyonu için kullanılabilecek etkili, ekonomik ve geleneksel bir çözüm monoethanolamin (MEA) 'dır. Yanma sonrası kimyasal absorpsiyon/desorpsiyon ile CO₂ yakalamada, yüksek reaktivitesi nedeniyle yaygın olarak monoetanolamin (MEA) tercih edilmektedir. MEA ile CO₂ yakalamanın olgun bir teknoloji olarak kabul edilmesinin nedeni bu çözücünün uzun yıllar gaz yıkamasında kullanılmış olması, ticari kullanıma açık olması, nispeten düşük maliyeti, hızlı emilim oranı ve endüstriyel uygulamalardaki yüksek tecrübeye sahip olunmasıdır. MEA sisteminin geliştirilmesi için araştırmalar birçok farklı açıda yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar genellikle absorbant çözeltilerin değiştirilmesine, proses tasarımının geliştirilmesine ve proses işletme koşullarının iyileştirilmesine odaklanmıştır. MEA sıkça kullanılmasına rağmen; düşük CO₂ yükleme kapasitesi, yüksek ekipman korozyon hızı, çözücü rejenerasyonu sırasındaki yüksek enerji sarfıyatı gibi birkaç dezavantaja sahiptir. En ideal çözüm, mükemmel absorpsiyon performansını ve düşük rejenerasyon maliyetini getiren çözeltilerin tasarlanmasıdır. Bunun yanında, düşük korozyon özellikleri, istenmeyen reaksiyonlar sonucu bozulmaya uğramayan ve yüksek buhar basıncı sayesinde ısı işlemler sonrası kayıplara uğramayan çözeltilerin geliştirilmesi önemli kazanımlar sağlayacaktır [Wojciech M. Budzianowski,2017;Şeker,A.,2013].

2.6.3.2.Piperazin (PZ)

İki primer azot içeren piperazin (PZ), amin karışımları içinde ana öneme sahip yeni bir referans çözücüdür. Yüksek reaksiyon hızı, ekipmanlarda düşük korozyon ve düşük uçuculuk nedeniyle umut verici bir çözücüdür. Bununla birlikte, PZ'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olması, soğuk ortamlarda kullanımını sınırlandırır [Wu ve ark.,2017].Şekil 2.12'de görüldüğü gibi Piperazin molekülünde simetrik bir diamino döngüsel yapısı vardır.



Şekil 2. 12. PZ moleküler yapısı [Ramezani ve ark.,2017].

Sıvı fazda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [Ramezani ve ark.,2017].

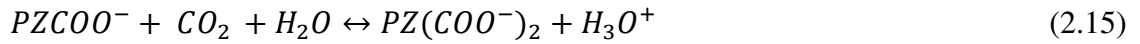
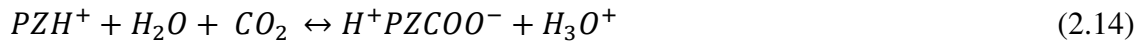
Piperazin bağlanması:



Piperazinden protondan uzaklaşması:



Karbamat oluşumu:

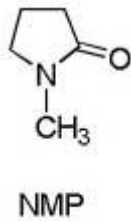


Manokarbamat'a proton bağlanması:



2.6.3.3.N-metil-2-pirolidon (NMP)

N-metil-2-pirolidon karışık solventlerde CO₂ absorpsiyonunu arttırmada çeşitli endüstrilerde uygulanan bir çözücüdür. Şekil 2.13’de moleküler formülü görülen NMP’nin kaynama noktası yüksek (203 °C) ve uçuculuğu düşüktür. NMP petrokimyasal işlemlerde (asetilen, bütadien, madeni yağ), polimerlerin sentezinde (polietersülfonlar, polimidler, poliamidler), agro ve farmasötik ara ürünlerde (örneğin E vitamini) ve solvent olarak kullanılmaktadır. NMP su ile tamamen karışabilen aprotik (protonsuz), polar bir çözücüdür [Marrodan ve ark.,2019].



Şekil 2. 13.NMP moleküler yapısı [Marrodan ve ark.,2019].

NMP Rafineri endüstrisinde (Purisol işleminde) kullanılmaktadır. Ayrıca NMP, geçmişte sulu aminlerin absorplama kapasitesini geliştirmek için fiziksel çözücü olarak da kullanılmaktadır [Bhosale ve ark.,2018].

2.6.3.4.Alkali çözeltiler

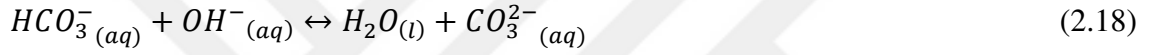
NaOH

Alkali çözelti olarak NaOH, CO₂ ile kolayca reaksiyona girebilme ve yüksek absorpsiyon verimliliği gibi özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ancak, CO₂ ile NaOH arasındaki tepkime geri dönüşümsüzdür, solvent geri kazanılamaz. Ancak buna rağmen MEA’dan daha bol ve ucuz olması, CO₂ absorplama kapasitesinin MEA’ninkinden daha yüksek olması araştırmaların devam etmesine neden olmuştur. Teorik olarak bir ton CO₂ yakalamak için gerekli MEA ve NaOH miktarı sırasıyla 1,39 ve 0,9 tondur. NaOH sulu çözeltisindeki CO₂ absorpsiyon mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir [Yoo ve ark.,2013];

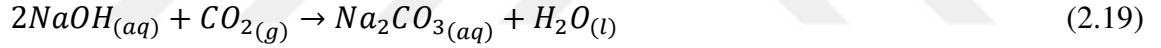
NaOH ilk olarak kuvvetli alkali olması nedeniyle su içinde tamamen iyonize olarak Na^+ ve OH^- iyonlarını oluşturur. Bu çözeltiye gaz CO_2 beslendiğinde, karbondioksit fiziksel olarak suda absorplanır.



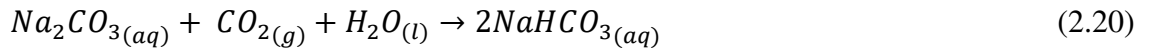
Daha sonra, sulu CO_2 , 2.2 ve 2.18 denklemlerinde ifade edildiği gibi OH^- ile reaksiyona girerek HCO_3^- ve CO_3^{2-} meydana getirir.



NaOH ile CO_2 absorpsiyonunda gerçekleşen toplam tepkime şudur;



Na_2CO_3 üretilmesine rağmen, iyonlaşmış Na^+ ve CO_3^{2-} olarak solvent içinde bulunur. CO_2 sürekli olarak NaOH çözeltisine beslendiğinden, CO_2 sürekli olarak absorplanır ve OH^- tükenmesine yol açar. Genel absorpsiyon reaksiyonu denklem 2.20'deki gibidir.

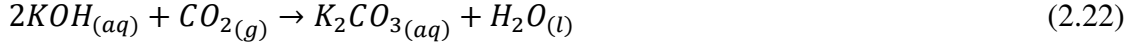


Son olarak, NaOH sınırlayıcı olduğunda, net tepkime denklem 2.21 olarak özetlenebilir [Yoo ve ark.,2013].



KOH

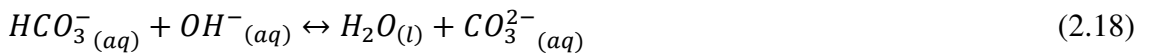
Potasyum hidroksit (KOH), CO₂ gideriminde kullanılan çözücülerden en bol bulunan ikinci kostiktir. Karbondioksit ile reaksiyonu denklem 2.22'deki gibidir.



KOH kullanarak CO₂'in kimyasal absorpsiyon işlemi NaOH kullanılarak uygulanan işlemden farklı değildir ancak KOH, NaOH'dan daha pahalıdır fakat ürün olan K₂CO₃ satılarak KOH maliyeti düşürülebilir [Abdeen ve ark.,2016].

Mg(OH)₂

Magnezyum hidroksit Mg(OH)₂ ile absorpsiyon birkaç aşamada gerçekleşir ve absorpsiyon prosesinde rol oynayan ana reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Sıvı film içindeki katı parçacıkların çözünmesi, absorpsiyon hızını artırır [Li ve ark.,2014].

2.6.4.KriyojenikAyırma

Kriyojenik işlem sıkıştırma, kurutma, soğutma, yoğuşma ve damıtma işlemlerinden oluşur. Kriyojenik süreç için çeşitli olası uygulamalar vardır. Bu teknik, yüksek CO₂ derişimi (>% 90) için uygundur ancak yüksek maliyetlere ve yüksek enerji gereksinimlerine sahiptir. Enerji tüketimini en aza indirmek için çeşitli yaklaşımlar üzerinde çalışılmaktadır. Örneğin CO₂'in üçlü noktasından ve soğuk bir yüzeyde atmosfer basıncında donma olasılığından yararlanır. Bu durumda, sistemin CO₂ yakalaması ve 15 MPa'a sıkıştırılması için gereken toplam enerji 1224 kJ / kgCO₂'dir[Ducroux ve Baptiste., 2005].

Bu süreç, CO₂'i gaz karışımından kaynama noktalarına dayanarak -100 ° C ila -135 ° C arasındaki optimum bir sıcaklıkta ayırmayı amaçlamaktadır. Bu teknik sıvı karbon dioksit üretmek ve yüksek CO₂ derişimlerini yakalamak için idealdir. Bu teknoloji, daha az miktarda su ve ucuz kimyasal maddeler kullandığı, korozyona dayanıklı olduğu ve çevre üzerinde kirlilik açısından daha az etki gösterdiği için amin bazlı absorpsiyon yönteminin yerine de kullanılabilir.

Yüksek basınçta (100-200 atm) sıkıştırılan katılaştırılmış CO₂, çözücü ve sıvılaştırılmış CO₂ üretiminin olmaması, nakliye ve enjeksiyonun daha uygun hale getirilmesi gibi iki önemli avantaj sağlar. Ancak, diğer süreçler gibi, daha fazla araştırmanın gerekli olduğu bazı dezavantajlara sahiptir. Örneğin, buz oluşumu basınçlı ve soğuk nitrojenin bir soğutucu olarak kullanılmasından dolayı aşırı enerji tüketimine bağlı olarak basınçta dalgalanmalar ve boruların tıkanması gibi ekipmanlarda sıkıntıya yol açmaktadır. Bu nedenle, ayırma işleminden önce nem miktarının uzaklaştırılması önem kazanır. Çalışma sıcaklığı aralığının düşük olması ve dolayısıyla yüksek işletme maliyeti olması nedeniyle enerji ihtiyacı çoktur [Anwar ve ark., 2018;Wilberforce ve ark., 2019].

2.6.5.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, fosil yakıt santralleri tarafından üretilen baca gazlarından CO₂'i ayırmak için kullanılan bir süreçtir. Adsorban ve adsorbent moleküller arasındaki etkileşime bağlı olarak, CO₂ molekülleri, yüzey grupları tarafından çekilir ve tutulur. Pek çok katı, belirli sıcaklık ve basınç koşulları altında CO₂'i küçük çatlaklar, gözenekler veya sadece dış yüzeylerine seçici olarak adsorbe etme kabiliyetine sahiptir. Adsorpsiyon kömür gibi doğal maddelerle veya aktif karbon, moleküler elekler ve zeolitler gibi daha karmaşık insan yapımı sorbentler ile gerçekleştirilebilir. Adsorpsiyon için basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ve sıcaklık salınımlı adsorpsiyon (TSA) olmak üzere iki ana yöntem mevcuttur. Her iki durumda da, adsorpsiyon oranları, sıcaklığa, CO₂'in kısmi basıncına, yüzey kuvvetlerine (sorbent ve CO₂ arasındaki etkileşim enerjisi) ve sorbentin gözenek büyüklüğüne veya mevcut yüzey alanına bağlıdır. Düşük enerji talebi ve daha yüksek rejenerasyon oranı nedeniyle PSA'nınTSA'dan daha üstün olduğu tespit edilmiştir [Aaron ve Tsouris.,2011].

Adsorpsiyon prosesinde, sıvı veya gaz halindeki karışımlarda bulunan moleküller, katı adsorbanın yüzeyi üzerinde tutulur. Son yıllarda, CO₂'in zeolitler, metal-organik kafes, aktif karbon ve alümina gibi sorbentlerde tutulması yoğun olarak araştırılan bir konu haline gelmiştir. CO₂ ayrışmasında adsorpsiyonun avantajlarından biri, sorbentlerin birçok kez tekrar kullanılabilmesidir. Adsorpsiyon sürecinin daha düşük enerji gerektirmesine rağmen adsorpsiyon sürecinde bazı önemli dezavantajlar vardır. İlk olarak, baca gazındaki CO₂ derişimi çoğu santralde yaklaşık % 15 civarındadır, ancak adsorpsiyon sistemi %0,04-1,5'ten daha fazla CO₂ derişimlerini tutamaz. Adsorpsiyon kapasitesi, boyut, moleköl ağırlığı ve polarite gibi adsorbe edilen partiküllerin özellikleri ile polarite, gözenek boyutu ve gözenek aralığı gibi adsorban yüzeyi özelliklerine bağlı olarak değişir [Mirzaei ve ark.,2015].

Sulu absorpsiyon süreçleri gaz ve sıvı arasındaki düşük temas alanı, düşük CO₂ yükleme fazla absorban korozyonu gibi bazı dezavantajlar sergilediğinden dolayı katı adsorpsiyon işlemi CO₂ yakalama amacına ulaşmak için bir alternatif olabilir.

Zeolit, mikro gözenekli, yüksek kararlılık ve etkin yüzey alanına sahip kristal alüminosilikat materyalidir. Mikron boyutlu parçacıklara sahip en yaygın kullanılan katalizör ve fiziksel adsorbentlerden biridir. Dolgulu reaktörlerde kullanıldıklarında malzeme kaybı, kütle transferi ve basınç düşüşü gibi belirli sınırlamalar olmakla birlikte, bu dezavantajlar petek, köpükler ve süngerler gibi çeşitli diğer yapılar kullanılarak aşılabılır. Petek daha az basınç düşüşü, daha yüksek geometrik yüzeyler ve daha az difüzyon mesafesi nedeniyle en çok tercih edilen yapıdır. Petek yapının dezavantajı ise katalizör verimini azaltması ve daha az mekanik kapasiteye sahip olmasıdır[Anwar ve ark., 2018].

Adsorbent seçimi, CO₂ kapasitesi, desorpsiyon, adsorpsiyon sıcaklığı ve kinetiği gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Tüm bu nitelikleri içeren bir adsorban hala geliştirilme aşamasındadır. Kömür, aktif karbon ve odun kömürü yüksek basınçlı karbon yakalama uygulamalarında kullanılmaktadır. Adsorbanın gözenek yapısı, boyutu ve yüzey alanı gibi özellikleri, hammaddeye göre değişebilir. Aktif karbon hazırlaması iki aşamalı bir işlemdir. Karbonizasyon sırasında, hammadde inert bir ortamda ısıtılır ve piroliz uygulanır. Bu işlem sırasında N₂, O₂, H₂ gibi karbon içermeyen bileşikler açığa çıkar. Daha sonra karbon içeren bileşiklerin daha fazla yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olması için hem fiziksel hem de kimyasal işlemlerle aktivasyonu gerçekleştirilir. Fiziksel süreçte, kısmi gazlaştırma için 1100 K-1250 K'de CO₂ buharının geçişi sağlanırken kimyasal süreçte, düşük sıcaklıkta, ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH gibi kimyasalların yardımıyla gözenek büyüklüğü ayarlanır. Aktif karbon yüzeyindeki elektriksel yük, yükün homojen (uniformity) olması nedeniyle; düşük basınçta zeolitten daha az adsorpsiyon entalpisine sahiptir [Anwar ve ark., 2018].

2.6.6.Membran Ayırma

Membranlar kullanılarak yapılan gaz absorpsiyonunda gaz akımı ve sıvı çözücü arasındaki temas membranda gerçekleşir. Membranlar kompakttır ve taşmaya, sürüklenmeye, kanallaşmaya ya da köpüklenmeye karşı hassas değildirler. Bu nedenle, dolgulu kolonlar gibi geleneksel cihazlara göre bazı avantajlara sahiptirler. Bununla birlikte, bir membran üzerinden CO₂ taşınması için, sıvı ve gaz taraflarındaki basınçların eşit olması gerekmektedir. Membranın ayırma işlemindeki performansı, CO₂ kısmi

basıncına bağılı olduğunda % 20'den daha fazla olan CO₂ derişimleri için uygundurlar [Mirzaei ve ark.,2015].

Membran ile ayırım gaz difüzyonuna dayanır. Membrandan gaz geçirgenliğı için itici güç besleme tarafında ve süzüntü (permeate) tarafında meydana gelen kimyasal aktiviteler (veya kısmi basınçlar) arasındaki farktır. Ana parametreler, membrandaki geçirgenlik ve basınç oranıdır. Membranlar genellikle bir tür için yüksek seçiciliğı sahiptir. Düz levhalar veya tüpler veya içi boş lifler olarak yapılabilirler. Şu anda bir dizi farklı gaz ayırma membranı mevcuttur. En yaygın olanları organik membranlar (PTFE gibi polimerler) ve metalik membranlardır (H₂ / CO₂ ayırımı için paladyum gibi). Organik membranlar yüksek basınçlı gaz akışlarında kullanılır. Düşük geçirgenliğe sahiptir ve genellikle oldukça kırılgandır. Yaşam süreleri oldukça kısa olsa da, metalik membranlar daha ucuzdurlar. Membranlar kimyasal absorpsiyon gibi diğer yöntemlerle kombine edildiğinde daha verimlidir. Bu membranlar şu anda MEA, DEA, AMP (amino-metil-propanol) gibi aminler ile test edilmektedir [Ducroux ve Baptiste., 2005].

CO₂'nin ayrılması için kullanılan seramik, metalik veya polimerik membranlar yaklaşık %90 giderim sağlayacak kapasitedir. Tabakaların biri ince ve seçici, diğeri ise seçici olmayan, ucuz ve kalın bir zar sağlayan mekanik destek membrandır. Tabakalar, baca gazından diğeri tüm bileşenleri hariç tutarak CO₂'in geçmesine izin verir. Bu yöntem ayrıca doğal gazdan O₂ ve N₂ ayırımı için de kullanılabilir. Bununla birlikte, düşük basınç ve baca gazı derişimi, CO₂ ayırma için membran teknolojisinin kullanımını verimli olmaktan uzaklaştırmaktadır [Anwar ve ark., 2018].

2.6.7.Mikrobiyal/Algal Sistemler

Karbondioksit yakalama da kullanılan son zamanlarda geliştirilmiş teknolojilerden biri de mikrobiyal/algal sistemlerdir. Bu sistemlerin temeli yaşayan organizmalar tarafından doğal olarak gerçekleşen reaksiyonlara bağılıdır. Yapılan araştırmalar karbondioksit yakalama oranının %90'a kadar çıkabildiğı ve ortam koşullarında rejenerasyon yapılabildiğini göstermiştir [Çeliksaş.,2016]. Çeşitli CO₂ tutma teknolojilerinde, biyolojik yöntemlerin, özellikle mikroalglerin kullanılmasının avantajlarından biri doğrudan CO₂ yakalamanın yapılabilmesi, mikroalgal kütleye dönüşerek fiksasyon sonucu faydalı

ürünler elde edilmesidir. Karbondioksit gideriminde kullanılan çeşitli mikroalg türleri şunlardır; *Chlorellakessleri*, *Chlorella sp. T1*, *Chlorella KR-1*, *Chlorellaemersonii*, *Chlorella HA-1*, *Chlorella ZY-1*, *Chlorococcumlittorale*, *Synechococcus PCC7942*, *Stichococcusbacillaris*, *Thermosynechococcus sp. CL-1*, *Nannochloropsisoculata*, *Galdieriapartita*, *Chlorogleopsis sp.*, *Spirulinaplatensis* [Sahoo ve ark.,2012].



3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Khan ve arkadaşları (2016); MEA, MDEA, AMP ve PZ olmak üzere 4 farklı amin çözeltisi ile dolgulu kolonda 10-15 kpa CO₂ kısmi basıncı, 25-40 °C sıcaklık, $1,5-3 \times 10^{-4}$ m³/ dk sıvı akış hızı, $5-8 \times 10^{-3}$ m³/ dk gaz akış hızı ve ağırlıkça %10, 20 ve 30 solvent derişimleri kullanarak gaz akış hızı, sıvı akış hızı, reaksiyon sıcaklığı, CO₂ kısmi basıncı gibi işletme parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Amin solüsyonlarının rejenerasyon çalışmaları 95-110 °C sürdürülmüştür. CO₂'in kısmi basıncı, solvent derişimi, absorpsiyon sıcaklığı artırıldığında spesifik absorpsiyon hızının da arttığı görülmüştür. %30 solvent derişimi, 5×10^{-3} m³/ dk gaz akış hızında, 3×10^{-4} m³/ dk sıvı akış hızı ve 40 °C sıcaklık şartlarında en yüksek spesifik absorpsiyon hızı 12,65 ila $18,65 \times 10^{-6}$ kmol/m²s PZ çözücüsü ile elde edilmiştir. Spesifik absorpsiyon hızları sırasıyla PZ > MEA > AMP > MDEA çözücüleri için elde edilmiştir [Khan ve ark., 2016].

Khan ve ark. (2015) yaptığı diğer bir çalışma da AMP ve MEA çözücüleri ile dolgulu kolonda karbondioksit yakalama karakteristiklerini incelemişlerdir. Farklı CO₂ kısmi basıncı, gaz ve sıvı akış hızı, çözücü derişimi ve sistem sıcaklık ve basınç değerlerinde CO₂ absorpsiyon karakterlerini belirlemişlerdir. Bu çalışma ile spesifik absorpsiyon hızı, CO₂ absorplama yüzdesi, çözücü rejenerasyonu sonucu kalan CO₂ ve rejenerasyon verimleri karşılaştırılmıştır. AMP ve MEA'nın sırasıyla spesifik absorpsiyon hızları $2,11-4,03 \times 10^{-5}$ kmol/m²s ve $5,36-9,55 \times 10^{-5}$ kmol/m²s olarak bulunmuştur. Maksimum CO₂ absorplama yüzdeleri ise MEA için %99,13 ve AMP için % 98,88'dir [Khan ve ark., 2015].

Nwaoha ve ark.(2016), yaptıkları çalışmada yüksek derişimli 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) ve monoethanolamine (MEA) olmak üzere üç-çözücü karışımının karbondioksit yakalama kapasitelerini deneysel olarak incelemişlerdir. Amin karışım derişimi toplamda 6 kmol/m³ olacak şekilde; (5 kmol/m³ MEA) - (2,5 kmol/m³ AMP, 0,5 kmol/m³ PZ, 3 kmol/m³ MEA)- (2 kmol/m³ AMP- 1kmol/m³ PZ-3 kmol/m³ MEA)- (1,5 kmol/m³ AMP, 1,5 kmol/m³ PZ, 3 kmol/m³ MEA) gibi farklı karışım oranlarında deneyler yapılmıştır. Absorpsiyon deneyleri atmosferik basınç şartlarında 313 K ve % 15,1 CO₂ derişiminde gerçekleştirilirken desorpsiyon deneyleri de 363 K'de gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre; absorpsiyon kapasitesi 0,61 (mol CO₂/mol

amin) ve 3,66 (mol CO₂/L-çözelti) ile en yüksek verim 1,5 kmol/m³ AMP, 1,5 kmol/m³ PZ, 3 kmol/m³ MEA karışım çözeltisi ile elde edilmiştir [Nwaoha ve ark.,2016].

Mondal ve ark.(2017), dipropylenetriamine (DPTA) olarak bilinen bis(3-aminopropyl) ile monoethanolamine (MEA), N-methyldiethanolamine (MDEA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) ve potasyum karbonat (K₂CO₃) karışımlarının CO₂ absorpsiyonuna etkilerini incelemişlerdir. %30 DPTA için buhar sıvı dengesi ve absorpsiyon sıcaklığı çalışmaları 30–50 °C arasında yapılmıştır. Karışım olması durumunda performansı belirlemek için %5 wt DPTA + %25 wt MEA, %5 wt DPTA + %25 wt AMP, %5 wt DPTA + %25 wt MDEA, %5 wt DPTA + %25 wt K₂CO₃ karışımları 40 °C çalışılmış ve karşılaştırılmıştır. Yoğunluk, viskozite , ısı kapasiteleri ölçülmüştür ve sonuçta DPTA + K₂CO₃ karışımının diğerlerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir [Mondal ve ark.,2017].

Hairul ve ark.(2017), yüksek derişimdeki CO₂ giderimi için PZ + AMP karışımını kullanarak, deneyleri laboratuvar ölçekli dolgulu absorpsiyon kolonunda yüksek basınç şartlarında gerçekleştirmişlerdir. Kolon boyunca CO₂ derişimi ve sıcaklık profillerini, gaz akış hızı, sıvı akış hızı, amin derişimi, sistem basıncı, giriş sıvı sıcaklıkları gibi farklı çalışma parametrelerinde incelemişlerdir. %7 wt PZ + % 23 wt AMP karışımında 0,10 – 5,05 MPa basınç aralıklarında yapılan çalışmalarda basınç arttıkça CO₂ giderim veriminin arttığı gözlemişlerdir [Hairul ve ark.,2017].

Xu ve ark.(2016), laboratuvar ölçekli dolgulu kolonda DEEA çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonunun kütle aktarım katsayılarını (K_{Gav}) belirlemişlerdir. Sıvı besleme sıcaklığı, DEEA derişimi, CO₂ yükü, sıvı akış hızı, CO₂ kısmi basıncı ve gaz akış hızı gibi ana işletim parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar DEEA derişiminin, CO₂ yüklemenin ve sıvı akış hızının K_{Gav} üzerinde belirgin bir etkiye, gaz akış hızının ise çok az etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak, DEEA çözeltisinin, sulu MDEA çözeltisine kıyasla daha yüksek bir K_{Gav}'ye sahip olduğu gözlenmiştir [Xu ve ark.,2016].

Halim ve ark.(2015)'nın yaptıkları çalışmada karbondioksit giderimini AMP (2-Amino-2-Methyl-1-Propanol) ve PZ (Piperazine) çözücü karışımı kullanarak dolgulu kolonda yüksek basınç altında karbondioksit giderimini incelemişlerdir. Gaz akış hızı 33–51

kmol/m²h, sıvı akış hızı 2,89–3,97 m³/m²h, MEA derişimi %20–40 (ağırlıkça) ve sıvı sıcaklığı 30–45 °C olacak şekilde deneysel çalışmalar sürdürölmüştür. %7 PZ + %23 AMP çözücü karışımının kütle aktarım katsayısı; %30 MEA çözeltilisinden daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte, K_{Gav} ve CO₂ giderim verimlerinin her iki çözücü içinde özellikle 2,0 MPa'dan daha yüksek çalışma basınçlarında arttığı gözlenmiştir. 4,0 MPa'da yürütölen çalışmalarda gaz akış hızı arttıkça kütle aktarım katsayısı ve CO₂ giderim verimlerinin azaldığı, sıvı akış hızı, amin derişimi arttığında ise kütle aktarım katsayısı ve CO₂ giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sıvı sıcaklığı 30 °C'den 40 °C'e arttığında kütle aktarım katsayısı ve CO₂ giderim verimleri artarken, 40°C'den 45 °C'e çıkıldığında kütle aktarım katsayısı ve CO₂ giderim veriminin ciddi oranda azaldığı gözlenmiştir [Halim ve ark.,2015].

Gao ve arkadaşları (2016) üç farklı dolgu malzemesi kullanarak (Sulzer BX500, Mellapale Y500, Pallrings 16 x 16) dolgulu kolonda MEA-Methanol amin karışımının CO₂ absorpsiyonu üzerine etkilerini deneysel olarak araştırmışlardır. Dolgu malzemelerinin kütle transferi performansında bariz bir avantaja sahip olduğunu belirlemişlerdir. Sulzer BX500 dolgu malzemesi yüzeyi üzerinde daha düzgün bir gaz-sıvı dağılımı olduğundan, Mellapale Y500'den daha iyi performans elde etmişlerdir. Ayrıca, CO₂ yükleme, çözücü sıcaklığı, sıvı akış hızı ve gaz akış hızı parametrelerinin MEA-Metanol absorpsiyonu üzerinde çok etkili olduğunu gözlemişlerdir. Kütle aktarım katsayısı K_{Gav}'ın CO₂ yükleme arttıkça azaldığını, MEA-Metanol için K_{Gav} değerin sulu MEA'ninkinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. CO₂ yükleme oranının artması ile CO₂ verimliliğinde bir azalma gözlenmiştir [Gao ve ark., 2016].

Fu ve arkadaşları (2016), yüksek derişimli PZ-DEAE çözücüler ile CO₂ yakalama prosesinin absorpsiyon kapasitesi ve viskozitesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. PZ-DEAE çözücülerinin absorpsiyon kapasitesini ölçmüşler ve modelleme yapmışlardır. Çalışmalarında 303,2 K – 323,2 K sıcaklık aralığında, 0 -0,075 ve 0,3 - 0,5 arasında değışen PZ ve DEAE' nin kütle kesri parametreleri ile deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarının sonucunda artan sıcaklık ile absorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemişlerdir [Fu ve ark., 2016].

Liu ve arkadaşları (2017) susuz bir absorbent olan değiştirilebilir (Switchable) iyonik (SIL) sıvılar ile CO₂ yakalama üzerine çalışmışlardır. Çalışmada CO₂ yakalama için 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene (DBU)/ethanol ve 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) kullanılmış olup absorpsiyon ve rejenerasyonu araştırmışlardır. Sonuçlar karbondioksitin karbonat formunda iki şekilde absorblanabildiğini göstermiştir. Bir yandan, CO₂ direkt olarak karbonatlar oluşturmak üzere DBU ve etanol ile reaksiyona girerken öte yandan CO₂, ilk önce AMP ile karbamat oluşturacak şekilde reaksiyona girer ve daha sonra karbamatlar etanol ile reaksiyona girerek karbonat oluştururlar. DBU ve AMP'nin optimum mol oranı 1: 1 bulunmuştur. Yetersiz veya aşırı DBU ve AMP derişiminin CO₂ absorpsiyonu için uygun olmadığını gözlemişlerdir [LiuF. ve ark.,2017].

Muchan ve arkadaşları (2017), ethylenediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA), ve tetraethylenepentamine (TEPA) çözücüleri ile CO₂ absorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışmalarını yürütmüşlerdir. Başlangıç absorpsiyon-desorpsiyon oranı, CO₂ yükleme, çözücü rejenerasyonu için ısı verimi, CO₂ absorpsiyon ısısı ve pKa'yı belirleme gibi çeşitli işletme parametreleri araştırılmıştır. Absorpsiyon deneyleri 313 K ve %15 CO₂ varlığında, desorpsiyon deneyleri ise 363 K'de gerçekleştirilmiştir. Sonuçta CO₂ için aminlerin reaktif bölgelerinin artması nedeniyle, amin gruplarının sayısının artmasıyla CO₂ yükleme (molCO₂/mol amin) ve başlangıç absorpsiyon hızının arttığını gözlemişlerdir. Amin gruplarının sayısının artmasıyla rejenerasyon verimliliğinin arttığını gözlemişlerdir [Muchan ve ark.,2017].

Rubia ve ark.(2010), kabarcık kolon reaktörde trietanol amin(TEA) sulu çözeltisini karbondioksit absorpsiyonu için kullanmış ve ara yüzey alanı ve kütle transferini incelemişlerdir. Ara yüz alanı ve kütle transfer katsayısı hesabı kabarcık çapı belirlemeye dayalı fotoğrafik yöntemle hesaplanmıştır. İşletme koşullarının etkisi, kütle transfer katsayısı ve gaz-sıvı yüzey alanı hesaplamışlardır. Çalışmalar sonucunda kabarcık kolon reaktördeki kabarcık çapı ve gaz-sıvı ara yüzey alanının, gaz akış hızı ve amin derişimi tarafından yüksek ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır. Arayüzey alanında meydana gelen artış nedeniyle kabarcıkların kolon boyunca yükselmesi ile kabarcık çapının önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir [Rubia ve ark.,2010].

Huertas ve ark.(2015), yaptıkları çalışmada MEA'nın CO₂ absorplama kapasitesini incelemişlerdir. Çözücülerin absorplama kapasitesilerini belirlerken belli miktarda absorbent bulunan reaktöre gaz kabarcık şeklinde standart koşullarda beslenmiştir. 720 gCO₂/kgMEA absorplama kapasitesine (A_c) en düşük MEA derişiminde ulaşılmış ve MEA derişimi %30 dan %2,5'e azaldığında absorplama kapasitesi $447,9 \pm 18,1$ 'den $581,3 \pm 32,3$ g CO₂ /kg MEA'e yükselmiştir. Gaz akışı diğer amine duyarlı bileşenleri içermediği sürece absorpsiyon kapasitesinin, giriş gazı akışındaki CO₂ derişimine bağlı olmadığını bulmuşlardır [Huertas ve ark.,2015].

Bernhardsen ve Knuutila (2017), amin çözeltilerinin CO₂ absorplama kapasitelerini, döngü kapasitelerini ve pKa değerlerini incelemişlerdir. Bu amaçla literatürde araştırılmış olan ulaştıkları 132 amin çözeltilisini incelemişlerdir. Yayınlanmış verilere dayanarak hiçbir aminin tek başına üstün absorplama kapasitesi ve döngü kapasitesinin olmadığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, incelenen amin çözücülerinin çoğu MEA'dan daha iyi bir performans göstermiştir. Ayrıca, 70°C veya 80°C'de gerçekleştirilen desorpsiyon, 120 °C'de desorpsiyon ile aynı potansiyeli göstermemiştir. Amin çözücünün pKa değeri ile absorpsiyon kapasitesi arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur [Bernhardsen ve Knuutila; 2017].

Pashaei ve ark.(2017), yaptıkları çalışmada karıştırmalı kabarcık kolonda karbondioksit giderimini PZ çözücüsü kullanarak incelemişlerdir. Deneylerde, çözücü miktarı, CO₂ gaz akış hızı, absorban madde derişimi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin giderim verimi ve kütle transfer katsayıları üzerindeki etkilerinin incelemişlerdir. Deneyler, atmosferik basınç altında, 295,15 K sıcaklık, , 0,1- 0,5 mol/L piperazin derişimi, 16,0–35,2 kPa CO₂ kısmi basınç aralığında, 0–300 rpm karıştırma aralığında ve 0,5–2,0 L/sa sıvı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, kütle aktarım sayısı $6,18-15,99 \times 10^{-6}$ kmol/ m² s; toplam kütle aktarım sayısı $2,39-2,58 \times 10^{-6}$ kmol/ m² s kPa; itme kuvveti 200–1400 Pa; CO₂ giderim verimi % 65,5–82,1 olarak bulunmuştur. Hidrodinamik çalışmalar, kabarcık kolonda gaz tutma (holdup) ve gaz ortalama çapının, CO₂ kısmi basıncının artmasıyla arttığını göstermektedir. CO₂ kısmi basınç etkisinin piperazin derişimine bağlı olduğunu belirlemişlerdir [Pashaei ve ark.,2017].

Adeosun ve ark.(2013) amin karışımları ile CO₂ absorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışma, tek ve karıştırılmış aminlerin absorplama kapasitesi ve reaksiyon hızlarına odaklanmıştır. Ağırlıkça %30 ve %50 derişimleri olan ticari olarak temin edilebilen beş amin'in (monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), metildietanolamin (MDEA), 2-amino-2-metilpropanol (AMP) ve piperazin (PZ)) sulu çözeltilerinin denge CO₂ absorplama kapasiteleri ve absorplama oranları (katsayısı) incelenmiştir. Sonuçlar, deneysel verilerinin, literatür değerleri ile iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Çözücü kombinasyonlarından, piperazin bazlı dört karışım (ağırlık olarak % 10 MEA / %20 PZ ; % 10 DEA / %20 PZ ; % 10 AMP / % 20 PZ; % 10 MDEA / % 20 PZ) ,% 30'luk MEA'a göre daha iyi performans göstermiştir. Absorplama kapasitesi % 10 DEA / %20 PZ için 0.88 mol CO₂/mol amin, % 10 AMP / % 20 PZ için 0,99 mol CO₂/mol amin olarak bulmuşlardır [Adeosun ve ark.,2013].

Li ve ark.(2014), kabarcık kolon reaktörde Mg(OH)₂ ile karbondioksit giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışma koşullarının CO₂ absorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini incelemek için Mg (OH)₂ derişimi, gaz akış hızı ve işletme sıcaklığı gibi parametreler incelenmiştir. Absorpsiyon performansı, CO₂ giderim verimi ve absorpsiyon kapasitesi (C: Mg oranı) kullanarak değerlendirilmiştir. Karbondioksit giderim verimi, kolondaki sıvı yüksekliğinin artmasıyla artarken, diğer parametreler verimi daha karmaşık bir şekilde etkilemektedir. Mg(OH)₂ çözünmesi ve MgCO₃ çökmesi arasındaki etkileşime bağlı olarak Mg(OH)₂ derişiminin artmasıyla absorplama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir [Li ve ark.,2014].

Cheng ve ark.(2013), bir kabarcık kolon reaktörde magnezyum hidroksit kullanılarak karbondioksit absorpsiyonun kütle transfer modeli üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışma, yüksek bir CO₂ giderim veriminin elde edilebileceğini göstermiştir. CO₂-H₂O ve CO₂-Mg(OH)₂-H₂O sistemleri için toplam kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Sistemin kimyası, sıcaklık etkileri ve denge sabitlerinin değışimleri de tartışılmıştır [Cheng ve ark.,2013].

Chen ve Liao (2014), DEEA/EEA karışık çözücüsünü kullanarak kabarcık kolon reaktörde CO₂ absorpsiyon çalışması yapmışlar ve Taguchi analizi ile çözeltilerin pH'ı, gaz akış hızı ve çözücü derişimi gibi optimum proses parametrelerini araştırmışlardır. Çıkış

CO₂ derişimi, absorpsiyon hızı, giderim verimi, toplam kütle aktarım katsayısı hesaplamaları kararlı hal madde denge eşitliğı ve iki film teorisi kullanılarak yapılmıştır. Absorpsiyon hızı $1,26 \times 10^{-4}$ - $11,80 \times 10^{-4}$ (mol/Ls), kütle aktarım katsayısı 0,0728-0,8395 (1/s), giderim verimi % 28 - 98,66 olarak bulunmuştur [Chen ve Liao.,2014].

Chen ve ark.(2014), kömürle çalışan bir elektrik santralinden çıkan CO₂ gazının NaOH ile absorpsiyonunu yüksekliğı 2,4 m, çapı 20 cm olan laboratuvar ölçekli kabarcıklı kolon kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada giriş gazı derişimi %9-12,2, gaz akış hızı (Q_g) 48-192 L / dak ve sıvı akış hızı (Q_{LT}) 1,6-10 L / dak kullanılarak absorpsiyon hızı ve kütle aktarım katsayısı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre absorpsiyon verimi %30-98; absorpsiyon hızı $1,03 \times 10^{-4}$ - $11,48 \times 10^{-4}$ mol/s L; kütle aktarım katsayısı 0,018-0,058 1/s olarak hesaplanmıştır [Chen ve ark.,2014].

Li ve ark.(2015), CO₂ yakalamak için çözücü bir amino asit, sodyum glisinat (SG) ve bir iyonik sıvı-sıvı, [Bmim] [BF₄] karışımını kullanmışlardır. Karışım mol oranı, sıcaklık, CO₂ kısmi basıncı ve oksijen derişimi gibi parametrik testler araştırılmıştır. Sonuçta, en yüksek CO₂ absorpsiyonunu, SG ve [Bmim] [BF₄]'ün 4:1 oranında elde etmişlerdir. Bu karışımın CO₂ tutma oranı, aynı koşullar altında saf SG çözeltisine göre % 40 daha yüksek olmuş; yüksek sıcaklık ve CO₂ kısmi basıncının CO₂ absorpsiyonunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Genel olarak, yüksek bir CO₂ emme oranına, iyi bir anti-oksidasyon kabiliyetine ve iyi rejenerasyon verimliliğine sahip olan SG ve [Bmim] [BF₄] karışımları, CO₂ yakalama için MEA çözümünün bir alternatifi olabilir sunulmaktadır [Li ve ark.,2015].

Wu ve ark.(2017), dönen dolgulu yatak reaktörde sulu PZ / DETA çözücüsü ile CO₂ (%4) absorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneysel sonuçlarda, 4,0 M/4,0 M oranında PZ/DETA'nın yüksek CO₂ yakalama verimliliğı ve kapasitesi sergilediğini ve aynı zamanda en yaygın kullanılan 7,0 M monoetanolamin (MEA)'den % 54,8 daha düşük rejenerasyon enerjisine sahip olduğunu belirtmişlerdir [Wu ve ark.,2017].

Liu ve ark.(2017), 1- (2-hidroksietil) pirolidin çözücüsünü kullanarak CO₂ absorpsiyonunun çözünürlük, absorpsiyon ısısı ve kinetik analizini 293-313 K sıcaklıkta, 0,20–1,00 mol/L çözücü konsantrasyonunda ve 2M 1- (2-HE) PRLD derişiminde

değerlendirmişlerdir. MEA, MDEA ve 1DMA2P gibi diğer aminler ile karşılaştırmaya dayanarak, 1-(2-HE) PRLD 'nin CO₂ denge çözünürlüğü açısından daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir (DEAB > 1-(2-HE)PRLD > 1-(2HE)PP > 1DMA2P > MDEA > MEA > DEA). Kinetik çalışmalara göre ise sıralama şu şekilde olmuştur; MEA > DEA > DEAB > 1-(2-HE)PRLD > 1-(2-HE)PP > DMMEA > 1DMA2P > MDEA [Liu ve ark.,2017].

Abuin ve ark.(2010), yaptıkları çalışmada bir kabarcık kolon reaktörü (BCR) kullanarak, glukozamin sulu çözeltisiyle CO₂ absorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Deneysel sonuçlar, glukozamin çözeltisinin, diğer yaygın kullanılan aminlere (CO₂ yakalamada yaygın olarak kullanılan monoetanolamin gibi) benzer bir davranışı olduğunu göstermiştir. Sıvı fazdaki kütle transfer katsayısı tespit edilmiştir. Farklı çalışma koşullarının [amin derişimi, pH ve gaz akış oranı] bu katsayı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçta, ara yüzey alanı üzerinde sıvı faz bileşiminin (çalışılan aralıkta) etkisinin olmadığı ancak reaktöre beslenen gazın akış hızının önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır [Abuin ve ark.,2010].

Koronaki ve ark.(2017), CO₂ absorpsiyonu için AMP ve MEA çözücülerini kullanarak parametrik analiz yapmışlardır. Giriş gaz ve sıvı akış hızlarının, sıvı yüklemesinin, kolon dolgu tipinin, amin derişiminin, gaz ve sıvı giriş sıcaklıklarının CO₂ absorpsiyon verimliliğine etkisini araştırmışlardır. Bu iki çözelti için aktarım hızına dayalı, kararlı durum modeli ve iki film teorisi sunulmuş ve geçerlilikleri kabul edilmiştir. Model tahminleri, pilot ölçekli bir absorpsiyon kolonunda yapılan deney sonuçlarıyla da onaylanmıştır. Analiz sonucu, kolona giren gaz akış oranının, CO₂ giderim verimliliğini etkileyen en önemli faktör olduğunu belirtmişlerdir. İki çözücü aynı referans koşulları altında karşılaştırıldığında CO₂ absorpsiyonu için MEA'nın daha verimli olduğunu görmüşlerdir [Koronaki ve ark.,2017].

Dash ve ark.(2015), çalışmalarında, piperazin (PZ), n-metildietilamin (MDEA) sulu çözeltileri ve ikisinin karışımını kullanarak CO₂'in buhar-sıvı dengesi (VLE) üzerine etkilerini (MDEA + PZ) (313-333) K sıcaklık aralığında ve 1-1400 kPa CO₂ kısmi basınç aralığında araştırmışlardır. Kütlece % 2-8 PZ ve MDEA + PZ sulu çözeltisi içindeki toplam amin derişimi %50, fiziksel çözücü sülfolan derişimi kütlece %10 olarak

çalışılmıştır. Hibrit çözücünün (MDEA + PZ+ Sulfolane + H₂O), düşük L/G(sıvı/gaz) oranında ve yüksek sıcaklıklarda, PZ ile aktive edilmiş sulu MDEA çözücüsünden daha iyi bir performans sergilediği bulunmuştur [Dash ve ark.,2015].

Rabensteiner ve ark.(2016), Piperazin ile aktive edilmiş 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) (ağırlıkça% 28/17 AMP / PZ) kullanarak, Avusturya'daki bir elektrik santralinde CO₂ yakalamak için araştırmalar yapmışlardır. Çözücü rejenerasyonu için spesifik enerji sarfiyatının 3,15 GJ/t CO₂'e (absorbe edici ara soğutucu çok kademeli flash(multistageflash) olmadan) azaltılacağını, bu da% 30'luk monoetanolamine (MEA) kıyasla % 10'luk bir enerji tasarrufu sağlayacağını belirtmişlerdir. Optimum çözücü akış hızı, ağırlıkça % 30 MEA'ya kıyasla %38 daha düşüktür ve bu da daha az pompalama talebi demektir. Ağırlıkça % 28/17 AMP / PZ, piperazin özellikle yüksek baca gazı akış hızlarında iyi performans göstermiştir. Kinetik sabitlerin büyük olması absorber yüksekliğinin azaltılması üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir[Rabensteiner ve ark., 2016].

Nwaoha ve ark.(2016), AMP, MDEA ve DETA amin çözelti karışımının CO₂ tutma kapasitelerini incelemişlerdir. Bu üç çözücünün döngü yüklemesi; döngü kapasiteleri, absorpsiyon hızları, desorpsiyon hızları, rejenerasyon enerjisi ve sulu amin çözeltilerinin maliyetleri araştırılmıştır. Absorpsiyon deneyleri atmosferik basınç şartlarında, 40°C ve hacimce %15.1 CO₂ derişiminde, desorpsiyon deneyleri ise; atmosferik basınç şartlarında, 90°C' de gerçekleşmiştir. Üçlü karışım için seçilen aminler, 1-2 kmol/m³ metildietanolamin (MDEA), 1-2 kmol / m³ 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) ve 1,5 kmol / m³ dietilentriamin (DETA)'dir. Toplam amin derişimi 4,5 kmol / m³'te sabit tutulmuştur. Deney sonuçları, tüm AMP– MDEA - DETA üçlü çözücü karışımının, CO₂ yüklemesinde, absorpsiyon kapasitesinde, desorpsiyon oranında MEA'e göre üstün olduğunu görülmüştür. Üçlü çözücü karışımlarından molar oranı 1/2 AMP / MDEA'nın MEA'e göre daha yüksek olduğunu ve AMP - MDEA - DETA karışımlarının tahmini korozyon potansiyelinin MEA'dan düşük olduğunu söylemişlerdir [Nwaoha ve ark.,2016].

Pakzad ve ark.(2018), statik-sentetik yöntemle dayanan bir deney düzeneği ile 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) ve Nmetil 2-pirolidon (NMP) çözeltisi içinde CO₂ çözünürlüğünü belirlemişlerdir. Statik-sentetik yöntemde, AMP+NMP çözeltisi

tarafından absorbe edilen CO₂ miktarının ölçümü için kütle dengesi ve basınç-hacim-sıcaklık ilişkisi kullanılmıştır. Deneysel verilerin tahmininde sırasıyla ampirik korelasyonlar ve aktivite-fugasite yaklaşımına dayanan modifiye Kent – Eisenberg ve Deshmukh-Mather modelleri kullanılmıştır. Sonuçlar, sıcaklık azalırken ve CO₂ kısmi basıncı arttıkça, AMP + NMP çözeltisinde CO₂'in çözünürlüğünün arttığını göstermiştir [Pakzad ve ark.,2018].

Bohloula ve ark.(2014), CO₂'in N-metil-2-pirolidon (NMP) içindeki çözünürlüğünü farklı sıcaklıklarda (293 K, 313 K ve 333 K) ve farklı basınçlarda (0,5-1,1 MPa) rapor etmişlerdir. CO₂'in çözünürlüğü, kesikli tam karışimli absorpsiyon hücresinde basınç düşüşü yöntemi ile değerlendirilmiştir. Çözünürlük değerlerinin, azalan sıcaklık ve artan basınç ile arttığını ayrıca NMP'nin 1,1 MPa'a kadar olan basınçlarda CO₂ absorbe etme yeteneğinin zayıf olduğunu belirtmişlerdir [Bohloulave ark.,2014].

Tan ve ark.(2012), yaptıkları çalışmada dolgulu kolonda absorpsiyon prosesi ile yüksek basınçta doğalgazdan CO₂ giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bir karma amin çözücüsü olan Stonvent-II kullanarak, 10 bar basınçta CO₂-doğalgaz akımından %75 CO₂ absorpsiyonu gerçekleştirmiştir. 35°C ve 45°C sıcaklıklarda Stonvent-II'nin %100 CO₂ giderimi sağlayabildiğini ve bununla birlikte, başlangıç sıvı sıcaklığı daha düşük olduğunda CO₂ absorpsiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini gözlemişlerdir [Tan ve ark.,2012].

Thiels ve ark.(2016), dolgulu kolon ve döner dolgulu kolonun CO₂ yakalama verimlerini MEA çözeltisi kullanarak karşılaştırmışlardır. Dolgulu kolonda 6mm rashing halkası döner dolgulu kolonda ise paslanmaz çelik hasır (wire mesh) kullanılmıştır. %30'luk MEA çözeltisi için absorplama kapasitesi 0,32-0,49 mol-CO₂/mol-MEA olarak hesaplanmıştır [Thiels ve ark.,2016].

Ramezani ve ark.(2017), CO₂ yakalama için bir baz çözücü olan trisodyum fosfat (TSP), ve 2-((2 aminoetil) amino) etanol (AEEA), metildietanolamin (MDEA), piperazin (PZ), potasyum sarkosinat (K-Sar) ve potasyum lizatin (K-Lys) dahil olmak üzere beş amin kullanarak absorpsiyon gerçekleştirmişlerdir. Korozyon hızı, absorpsiyon oranı ve CO₂ çözünürlüğü, toplam 2,5 kmol/m³ konsantrasyonda ve 313,15 K'de 5 -50 kPa kısmi CO₂

basınç şartlarında ölçülmüş ve sonuçlar monoetanolamin (MEA) ile karşılaştırılmıştır. Deney sonucunda, trisodyum fosfat ve PZ karışımının en yüksek absorpsiyon oranına, K-Lys+ TSP çözeltisinin, diğerlerine kıyasla en yüksek yükleme kapasitesine (loadingcapacity) sahip olduğunu bulmuşlardır. MDEA'nın en düşük korozyon hızı ve CO₂ çözünürlüğüne ve trisodyum fosfat ve PZ'nin en yüksek korozyon oranına sahip olduğunu ve karışımların saf MEA'dan daha iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir [Ramezani ve ark.,2017].

ChiChen ve ark.(2015), NaOH kullanarak kabarcık kolon reaktörde karbondioksit absorpsiyonu için Taguchi metoduyla optimum şartları araştırmışlardır. Çözücü pH'ı, gaz akış hızı, sıvı akış hızı ve sıcaklık araştırılan parametreleri oluşturmaktadır. Çıkışta ölçülen CO₂ konsantrasyonlarından, absorpsiyon hızı ve toplam kütle transfer katsayısını iki film teorisi ve kararlı hal varsayımı ile belirlemişlerdir. pH 10-13, sıcaklık 25-55 °C, gaz akış hızı 3-12 L/dk, sıvı akış hızı 50-200 mL/dk şartlarında, karbondioksit giderim verimi %22,3 – 90,6, absorplama hızı $1,03 \times 10^{-4} - 11,48 \times 10^{-4}$ mol/s L ve kütle transfer katsayısı 0,015–0,260 1/s olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, gaz akış hızı ve pH değerinin önemli parametreler olduğunu göstermekteyken, sıcaklık ve sıvı akış hızının etkisinin az olduğu görülmüştür. Burada, proses tasarımı için önemli bir parametre olan optimum gaz-sıvı mol oranının (R), 0,36-19,93 aralığında olduğu bulunmuştur [ChiChen ve ark.,2015].

Chu ve ark.(2017), kabarcık kolon reaktöründe amonyak kullanarak CO₂ absorpsiyonu için kütle transferi ve enerji tüketimi belirleme çalışmaları yapmıştır. Kabarcık kolon reaktörde amonyak çözeltisi ile CO₂ yakalanması için optimum çalışma basıncının atmosferik basınç olduğunu belirtmişlerdir. Enerji tüketimi ve karbondioksit giderim verimi göz önüne alındığında kabarcık kolon reaktörünün 5,76 yükseklik / çap oranında olmasını önermişlerdir. Giriş CO₂ molar fraksiyonu arttıkça; CO₂ giderim verimliliğinin ve kütle transfer katsayısının, reaksiyon hızının sadece gaz filmine bağlı olmaması nedeniyle belirgin bir şekilde azalmadığını ve bununla birlikte, amonyak derişimi arttıkça, CO₂ giderim verimliliği ve kütle transfer katsayısının önemli ölçüde arttığını gözlemişlerdir [Chu ve ark.,2017].

Heydarifard ve ark.(2018), CO₂'in bir kabarcık kolon reaktörde Piperazin sulu çözeltisi kullanarak absorpsiyonunu, 16,0 – 35,2 kPa CO₂ kısmi basıncında, 0-300 rpm karıştırma

hızında yürütmüşlerdir. CO₂ kısmi basıncının ve PZ derişiminin artması ile absorpsiyon hızının arttığını belirtmişlerdir. Çalışmaların sonucunda, kütle aktarım katsayısının, toplam kütle aktarım katsayısının ve CO₂ giderim verimliliğinin sırasıyla $0,35-4,32 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^2.\text{s}$, $2,39-2,58 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^2.\text{s.kPa}$ ve %65,5-82,1 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir [Heydarifard ve ark.,2018].

Navaza ve ark.(2009), kabarcık kolon reaktörde MDEA sulu çözeltileri kullanarak CO₂ giderimini incelemişlerdir. Kabarcık çapı tayinine dayanan fotoğrafik bir yöntem kullanarak, kabarcık çapının ve arayüzey alanının, gaz akış hızı ve amin derişiminden önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varmışlardır [Navaza ve ark.,2009].

Peng ve ark.(2012), yakma sonrası CO₂ tutumunu alkali çözücü kullanarak, reaktör yapısının, çözücü tipinin ve çalışma koşullarının absorplama verimliliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çözücü konsatrasyonu ve sıvı akış hızını arttırdıkça karbondioksit giderim veriminin arttığını, karbondioksit kısmi basıncı ve gaz akış hızı arttıkça karbondioksit giderim veriminin azaldığını, optimum çalışma sıcaklığının 28-32 °C olduğunu belirtmişlerdir [Peng ve ark.,2012].

Habaki ve ark.(2007), süper mini halka ile rastgele doldurulmuş kolonda monoethanolamin çözeltisi kullanarak CO₂ absorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Süper mini halka, daha etkili bir yüzey alanı nedeniyle pall halka dolgu malzemesine göre daha yüksek bir absorpsiyon performansı vermiştir ve ayrıca sürtünme basınç gradyanını düşürmüştür. Kolona dolgu malzemesinin rastgele doldurulmasının, düşük fiyat ve kolondaki düşük basınç düşüşü nedeniyle daha uygun olabileceğini belirtmişlerdir [Habaki ve ark.,2007].

Kang ve ark.(2015), yaptıkları çalışmada, çözücü 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) ve monoetanolamin (MEA) kullanarak rastgele dolgu malzemeleri (seramik Raschig halkaları ve Berlsaddle) ve tel örgü ile doldurulmuş reaktör kullanarak CO₂ absorpsiyon verimliliğini araştırmışlardır. Gaz akış hızı, çözücü sıvı akış hızı oranlarının CO₂ absorpsiyon/rejenerasyon verimliliği üzerindeki etkilerini değerlendirmiş ve kütle transfer katsayısını hesaplamışlardır. Hibrit dolgu malzemesi kullanılarak yapılmış deneylerde gaz akış hızı arttıkça karbondioksit giderim veriminin azaldığını, sıvı akış hızı

arttıkça giderim veriminin arttığını, hibrit sistem için optimum rastgele paketleme malzemeleri (seramik Raschig halkaları ve Berlsaddle) ve tel örgü şeklinde dolgu malzemesi oranının 2:1 olduğunu söylemişlerdir. Kütle transfer katsayısının, Berlsaddle < Raschig halkaları < yapısal dolgu malzemesi (tel örgü) < 2:1 hibrit dolgu malzemesi sırasına göre arttığını bulmuşlardır [Kang ve ark.,2015].

Wen ve ark.(2015), Dixon-ring dolgu malzemesi ile rastgele doldurulmuş kolonda, 1-dimetilamino-2-propanol (1DMA2P)'ın CO₂ absorpsiyonu kütle transfer performansını araştırmışlar ve metiletanolamin (MDEA) ile karşılaştırmışlardır. Gaz akış hızı, amin derişimi, sıvı akış hızı, CO₂ yükleme ve sıvı sıcaklığının kütle transferine etkileri incelenmiş ve toplam kütle transfer katsayısı (KGav) cinsinden sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneyler atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan yola çıkarak 1DMA2P çözücüsünün kütle transfer katsayısının MDEA çözücüsüne göre daha iyi olduğunu, her iki çözücü için toplam kütle transfer katsayısının, artan amin derişimi ve sıvı akış hızı ile arttığını, ancak daha yüksek CO₂ yüklemesiyle azaldığını belirtmişlerdir [Wen ve ark.,2015].

Nair ve Selvi (2014) yaptıkları çalışmada; dolgulu kolonda sulu amonyak çözeltisi ile karbondioksit absorpsiyonunu incelemişlerdir. 16 kPa karbondioksit kısmi basınç (%16), 61-214 m³/(m².h) gaz akış hızı, 0,75- 3,06 m³/(m².h) sıvı akış hızı, % 2- 16 amonyak derişimi, 20- 50°C sıcaklık gibi işletme parametreleri değiştirilerek kütle transfer katsayısı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlardan, CO₂'in sulu amonyak çözeltisine kütle transferinin esas olarak sıvı fazdaki direnç tarafından kontrol edildiğini ve amonyak derişiminin toplam kütle transfer katsayısı üzerinde büyük bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir [Nair ve Selvi.,2014].

Aroonwilas ve Veawab (2004), laboratuvar ölçekli dolgulu kolonda tek ve karışık alkonolaminlerin karbondioksit absorpsiyon performanslarını atmosferik basınç altında ve %10 CO₂ derişimi, 48,2 kmol/m²h gaz akış hızı, 4,8-10m³/m²h sıvı akış hızı, 3,0 kmol/m³ amin derişimi şartlarında incelemişlerdir. Çalışmada Monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diizopropanolamin (DIPA), metiletanolamin (MDEA), 2-amino2-metil-1-propanol (AMP) ve MEA-MDEA, DEA-MDEA, MEA-AMP ve DEA-AMP karışımları test edilmiştir. Absorpsiyon performansı, CO₂ giderme verimi, kütle

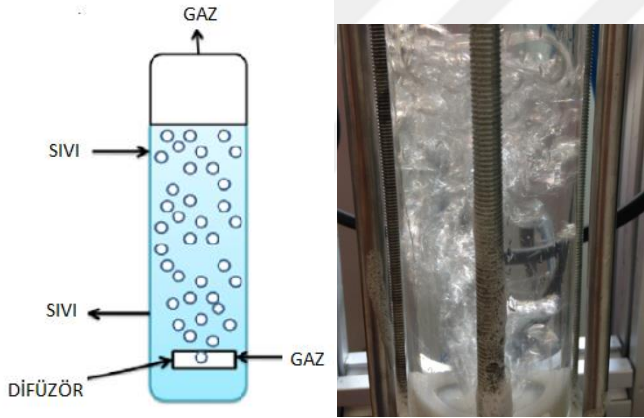
transferi için etkili arayüzey alanı ve toplam kütle transfer katsayısı (K_{Ga}) cinsinden verilmiştir. Karbondioksit giderim verimleri sırasıyla %90 MEA > %63 AMP > %54 DEA > %36 DIPA > %4 MDEA olarak elde edilmiş, sıvı akış hızı arttıkça kütle transfer katsayısının arttığını, AMP bazlı çözücüler, özellikle MEA-AMP'in, CO_2 absorpsiyonunda MDEA bazlı çözücülerden daha etkili olduğu belirlenmiştir [Aroonwilas ve Veawab.,2004].

Ling ve ark.(2019), N,N-dimetiletanolamin (DMEA) çözeltisi kullanarak laboratuvar ölçekli dolgulu bir kolonda CO_2 absorpsiyonunu, çözünürlük ve kütle transfer performansı açısından incelenmişlerdir. 1-4 kmol/m³ DMEA derişimi, 293,15–333,15 K çözücü sıcaklığı, 3,90-11,7 m³/m²-saat sıvı akış hızı, 6–20kPa CO_2 kısmi basıncı, 26,11–43,52 kmol/m³-saat gaz akış hızı gibi deneysel parametreler altında inceleyerek modelleme çalışmaları yapmışlardır [Ling ve ark.,2019].

Salmon ve ark.(2018), geleneksel bir dolgulu kolon ve membran temas reaktöründe karbonat üretimi yoluyla CO_2 absorpsiyonu çalışmışlardır. Çözücü olarak NaOH, NaOH / Na₂CO₃ kullanarak derişim ve gaz-sıvı akış hızının kütle transfer katsayısı ve CO_2 giderim verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışma koşulları altında, membran temas reaktörü daha yüksek kütle transfer katsayısı verdiği, dolgulu kolon ile çok rekabetçi sonuçlar gösterdiği belirtilmiştir [Salmon ve ark.2018].

4. KABARCİK KOLON REAKTÖRDE MEA İLE KARBONDİOKSİT ABSORPSİYONUNUN OPTİMİZASYONU

Kabarcık kolon reaktörler, alt kısmında bir gaz dağıtıcısı olan, gazın, sıvı içinde kabarcıklar şeklinde dağıldığı silindirik yapılardır. Kimya endüstrisinde sıklıkla kullanılan bu reaktörler, diğer reaktörlere kıyasla basit yapıları, mekanik hareket eden parçalarının olmayışı, kolay kullanımları, maliyet verimliliği, yüksek ısı ve kütle transfer hızları, az bakım gerektirmeleri gibi özellikleri sayesinde tercih edilirler. Kabarcık kolon reaktörler kullanılarak CO₂ geri kazanımı maliyetleri azaltılabilir ve enerji tasarrufu sağlanabilir. Örnek bir kabarcık kolon reaktör Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 1.Kabarcık kolon reaktörü

Kabarcık kolon reaktörler akış rejimi ile homojen şartlar oluşturduğundan tercih edilirler. Küçük kabarcık çapı, daha büyük yüzey alanı ile uzun işlem görme süresine neden olur. Böyle bir akış rejimi altında sıvı ve kabarcık(gaz) faz bir arada bulunur. Bu sebeple bu sistem iki film teorisi ile tanımlanır. Model sıvı fazın çok iyi karıştığı, gaz fazın ise tıkaç akışlı olduğu varsayımı temeline dayanır [Cheng ve ark, 2013, Chen ve Liao, 2014]. Kabarcık kolon reaktörler yarı kesikli, karşılıklı zıt akım ve eş akım olmak üzere üç tip çalışma metodu ile işletilebilirler. Deneysel çalışmalar, çalışma modunun, gaz tutma, rejim geçişi, kabarcık ve türbülans özelliklerinin farklılaşmasına yol açtığını göstermiştir [Guan ve Yang, 2019]. Kabarcık kolon üç farklı bölgeye ayrılabilir. Kolonun dibine yakın birinci bölgede, kabarcıkların şekli ve özellikleri gaz akış hızı ve dağıtıcı tasarımı ile belirlenir. Kolon hacminin çoğunu içeren ikinci bölgede, kabarcık nitelikleri, sıvı akış

şekli ile belirlenir. Üçüncü bölgede ise, kabarcık birleşmesi meydana gelir [Heydarifard,2018].

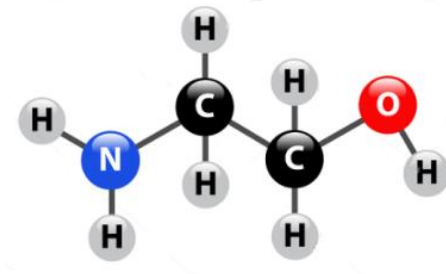
Dolgulu kolonlar basınç düşüşü açısından kabarcık kolona göre daha iyi olmalarına karşın kütle transfer performansında kabarcık kolon reaktörlerinden daha düşük verim gösterirler. Kabarcık kolon reaktörlerinin geometrisi nispeten basit olsa da, karmaşık çok fazlı hidrodinamik ve reaksiyon mekanizması nedeniyle kolon içindeki kütle transferini ve enerji tüketimini tahmin etmek zordur. Kütle transfer performansı ve enerji tüketimi, çalışma koşullarından, gaz ve sıvı özelliklerinden ve kolonun şeklinden önemli ölçüde etkilenir. Kütle aktarımı, hem kabarcık oluşumu hem de kabarcıkların yükselişi sırasında meydana gelir [Chu ve ark.,2017].

Bu bölümde sürekli beslemeli kabarcık kolon reaktörde monoethanolamin (MEA) ile karbondioksit absorpsiyonunun optimizasyonu yapılarak, absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır. Verilerin istatistiksel analizinde Design Expert yazılımı kullanılarak Box-Behnken tasarımı bir Cevap Yüzey Metodolojisi (RSM) uygulanmıştır.

4.1. Materyal Ve Yöntem

4.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, çözücü olarak MEA (Merck) kullanılmış, sentetik baca gazı CO₂ (> 99,95%, 150 bar, Oksan gaz) ve azot (> 99,99 %, 200 bar, Oksan gaz) gaz tüpleri kullanılarak oluşturulmuştur. Moleküler yapısı Şekil 4.2’de görülen MEA çözücüsünün molekül ağırlığı 61,08 g/mol’dür. Deneysel çalışmalarda kullanılan %10, 20 ve 30 derişime sahip MEA çözeltisi, ultra saf su filtrelerine sahip saf su cihazından (ThermoScientific) temin edilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 2.Monoethanolamin moleküler yapısı

4.1.2.Çalışmada kullanılan ekipmanlar ve deneysel düzenek

Karbondioksit absorpsiyon ünitesi özgün olarak tasarlanmış ve yerel bir firmaya imal ettirilmiştir. Absorpsiyon ünitesi, gaz akış hızını ölçmek ve kontrol etmek için kütle akış kontrol cihazı (ALICAT Scientific Mass Flow Controller, Aralık:0-10 L/dk, kesinlik; % 0,2), CO₂ absorpsiyonu için pleksi glas kolon, sıvı akış hızını ölçmek için debimetre (NextageScientific, microgearpump), pompa, gaz içindeki nemi tutmak için nem tutucu gaz regülatörü ve nem tutucu (silika jel) ve son olarak da absorplanan CO₂ miktarını belirlemek için CO₂ analizörü (Vernier, Labquest 2)’den oluşmaktadır. Kolon 1 m yüksekliğinde 5 cm çapında olup kolon istenildiğinde farklı dolgu malzemesi ile doldurulabilmektedir. Kolonun alt tarafından gaz girişi olmakta ve farklı gözenek boyutuna sahip difüzörler kullanılabilmektedir. Deneylerde kullanılan sistemin akış şeması ve görseli Şekil 4.3 ve 4.4’de gösterilmektedir. Gaz akış hızlarını ölçen kütle akış ölçer ve CO₂ analizörü Ek 1’de gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, monoetanolamin (MEA) çözeltisi kullanılarak kabarcık kolon reaktörde CO₂ absorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada sıvı faz kesikli iken gaz fazı sürekli olarak kolona beslenmiş ve kolondan tek geçişle analizöre yönlendirilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak hem gaz hemde sıvı akışın sıcaklığı istenen değere ayarlanmıştır. Sıcaklığın kolon boyunca istenilen değerde kalması için kolon ısı ceketini ile sarılmıştır. Deneye başlamadan önce gaz akış ölçerlerle azot ve karbondioksit gazı akışı ayarlanmış ve istenilen karbondioksit derişimi (%5,50.000 ppm) sağlanmıştır. Daha sonra MEA çözeltisi hazırlanmış, kolona doldurulmuş ve ardından CO₂ gazı kolona verilerek deneyler başlatılmıştır. Deneyler dengeye ulaşp, absorpsiyon işlemi bitene kadar devam ettirilmiştir.



Şekil 4. 3.Kabarcık kolon CO₂absorpsiyonu deney düzeneği akış şeması



Şekil 4. 4.CO₂ absorpsiyonu deney düzeneği

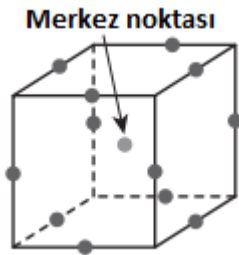
4.1.3.Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım bir diğer deyişle istatistiksel tasarım az sayıda deneyle maksimum bilgi edebilmek için deneylerin nasıl yapılacağı hakkında bilgi veren metodolojidir. Deneysel tasarım mühendislik çalışmaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yöntem ile değişkenler arasında ilişki kurulur ve çok sayıda değişken arasından önemli olanlar belirlenebilir. Yapılan deneysel çalışmalarda sonuç üzerinde etkinliği incelenmek istenilen çok sayıda değişken varsa, deneysel tasarım yöntemlerinin kullanılmasının avantajları fazladır. Deneysel tasarım sayesinde optimum koşullar belirlenerek tahmini

yanıt değerleri belirlenmiş olur. Yanıt değişkeni deneysel çıktı olarak gözlemlenir ve deney tasarımında bağımsız değişkenler kontrol edilir. Değişkenlerin aynı anda değiştirilmesi, tek değişken değiştirilerek yapılan deneylere göre da az sayıda deney ile ve daha az zamanda gerçekleşmektedir. Diğer taraftan deneysel tasarımın en iyi olduğu taraf, birçok deneysel parametrenin eş zamanlı değiştirilmesi ve her bir deneysel parametrenin bağımsızca değerlendirilmesidir. Deneysel tasarımın genel olarak adımları şu şekildedir;

- Çözülecek problemin belirlenmesi
- Prosesi etkileyen parametrelerin belirlenmesi
- Farklı kombinasyonlardaki deneysel parametrelerin incelenmesi
- En iyi sonuç veren optimum koşulun belirlenmesi [Turan ve Altındoğan, 2011].

Box-Behnken tasarımı mühendislik çalışmaları için kullanılan en yaygın deney tasarımlarından birisidir. Box-Behnken tasarımı 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiş olup ikinci derece model parametrelerinin tahmininde kullanılmaktadır ve çok etkenli tasarımlardan biridir. Bu tasarım modelinde her bir etken üç düzeye sahiptir. Box-Behnken tasarımları merkezi bileşik tasarımlara göre daha ekonomik tasarım sınıfındadırlar [Öney ve Samanlı,2017]. Bu tasarımda deney noktaları kenarların merkez noktalarında bulunmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4. 5.Box-Behnken tasarımı

Tam üç seviye üç bağımsız değişkenli faktör tasarımı , 3k deneyleri veya $3^3 = 27$ adet deney gerektirir [Wagner ve ark.,2014].

Verilerin istatistiksel analizinde Design Expert yazılımı kullanılarak Box-Behnken tasarımı bir cevap yüzey metodolojisi uygulanmıştır. Bu tasarımda her sayısal faktör 3 farklı seviyeden oluşmaktadır. Giriş değişkenleri gaz akış hızı (4, 5, 6 L / dak), çözücü derişimi

(MEA hacimce % 10, 20 ve 30), difüzör gözenek boyutu (0,5; 1,0; 1,5 mm) ve sıcaklık (20, 25 ve 30 °C) şeklindedir. Uygulanan deney parametreleri ve dizaynı ile yanıtlar ve uygulanan modeller Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te gösterilmektedir. Hataların tahmini için merkez noktalarda 3 tekrar deneyleri yapılmıştır.

Tablo 4. 1.*Deney parametreleri*

Çalışma Tipi	Response Surface	Alt tür	Randomized				
Dizayn Tipi	Box-Behnken	Runs	27				
Dizayn Modeli	İkinci dereceden	Blok	No Blocks				
Faktör	Ad	Birim	Tür	Min	Max	Ort	Std. Dev.
A	Gaz akış hızı	l/min	Numeric	4.00	6.00	5.00	0.6794
B	Çözücü derişimi	(%)	Numeric	10.00	30.00	20.00	6.79
C	Difüzör boyutu	mm	Numeric	0.5000	1.50	1.0000	0.3397
D	Sıcaklık	C	Numeric	20.00	30.00	25.00	3.40

Tablo 4. 2.*Box-Behnken dizayn*

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	Gaz Akış Hızı	ÇözücüDerisim	Gaz Difüzer Boyutu	Sıcaklık
4	1	2	1	1	1	0	0
23	2	2	1	0	-1	0	1
14	3	2	1	0	1	-1	0
13	4	2	1	0	-1	-1	0
12	5	2	1	1	0	0	1
27	6	0	1	0	0	0	0
21	7	2	1	0	-1	0	-1
25	8	0	1	0	0	0	0
2	9	2	1	1	-1	0	0
19	10	2	1	-1	0	1	0
18	11	2	1	1	0	-1	0
8	12	2	1	0	0	1	1
24	13	2	1	0	1	0	1
10	14	2	1	1	0	0	-1
17	15	2	1	-1	0	-1	0
11	16	2	1	-1	0	0	1
26	17	0	1	0	0	0	0
5	18	2	1	0	0	-1	-1
16	19	2	1	0	1	1	0
6	20	2	1	0	0	1	-1
22	21	2	1	0	1	0	-1
9	22	2	1	-1	0	0	-1
20	23	2	1	1	0	1	0
3	24	2	1	-1	1	0	0

1	25	2	1	-1	-1	0	0
7	26	2	1	0	0	-1	1
15	27	2	1	0	-1	1	0

-1: Alt seviye

0: orta nokta

1: Üst seviyeyi göstermektedir.

Tablo 4. 3. Yanıtlar ve uygulanan modeller

Yanıt	Ad	Birim	Tetkik	Min	Max	Std. Dev.	Oran	Dönüşüm	Model
R1	Abs. Cap.	g CO ₂ /kg MEA	27	27.04	119.309	24.01	4.41	Power	Quadratic
R2	K _{Ga}	L/dk	27	16.31	37.39	5.96	2.29	Power	Quadratic

4.1.4.Çalışmada Kullanılan Hesaplamalar

Absorpsiyon Kapasitesi:

Absorpsiyon kapasitesi, her bir çözücü molü başına absorplanan molar CO₂ miktarı olarak tanımlanan bir çözücü özelliğidir. Şekil 4.6’da gösterilen CO₂ zaman grafiğinin üzerinde kalan alan toplam absorplanan karbondioksit miktarını göstermektedir. Karbondioksitin giriş hızı, toplam akış hızı ve giriş derişiminden, çıkış akış hızı ise inert bir bileşik olan N₂’nin sabit akış hızına ve okunan CO₂ derişimine göre hesaplanmıştır. CO₂ çıkış akışını hesaplamak için aşağıdaki ilişki kullanılmıştır.

$$Q_{CO_{2out}} = Q_{totalin} \times y_{N_{2in}} \left(\frac{y_{CO_{2out}}}{y_{N_{2out}}} \right) \quad (4.1)$$

Hacimsel akış hızları, 1 atm, 273 K standart sıcaklık ve basınçta (STP) her molün 22,4 litre içerdiği ideal gaz durumu denklemi kullanılarak dönüşüm faktörleri ile molar kütle akış hızına dönüştürülmüştür. Farklı sıcaklık için düzeltmeler yapılmıştır. Konsantrasyon (ppm) -zaman grafiği, kütle akış hızı- zaman için tekrarlanmıştır. Daha sonra her okuma aralığında absorplanan CO₂ oranı, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$R_{CO_2} = \dot{M}_{CO_{2in}} - \dot{M}_{CO_{2out}} \quad (4.2)$$

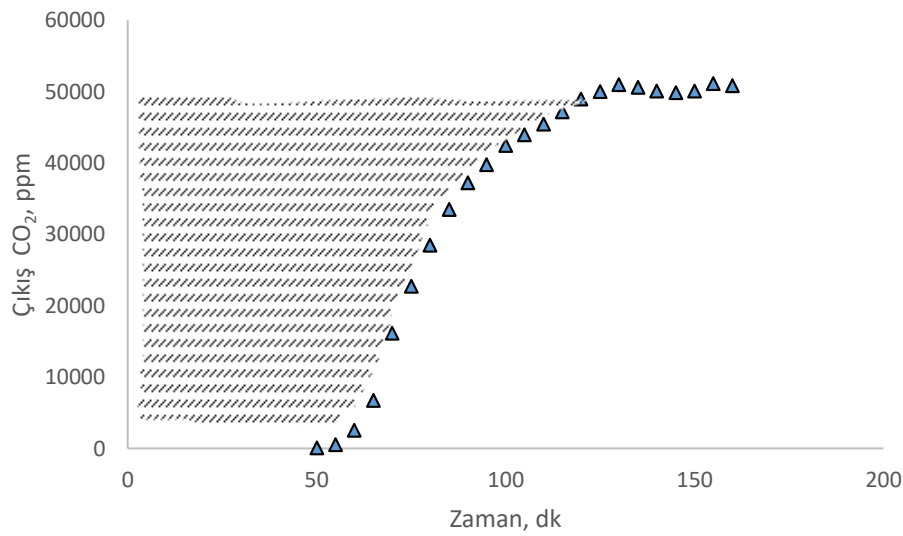
Her bir zaman aralığı için absorplanan CO₂ miktarı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı;

$$M_{CO_2ab} = R_{CO_2} \times (t_2 - t_1) \quad (4.1)$$

Absorbanın absorplama kapasitesi Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$Ab. Cap = \frac{\sum_1^n M_{CO_2ab}}{M_{MEA}} \quad (2.4)$$

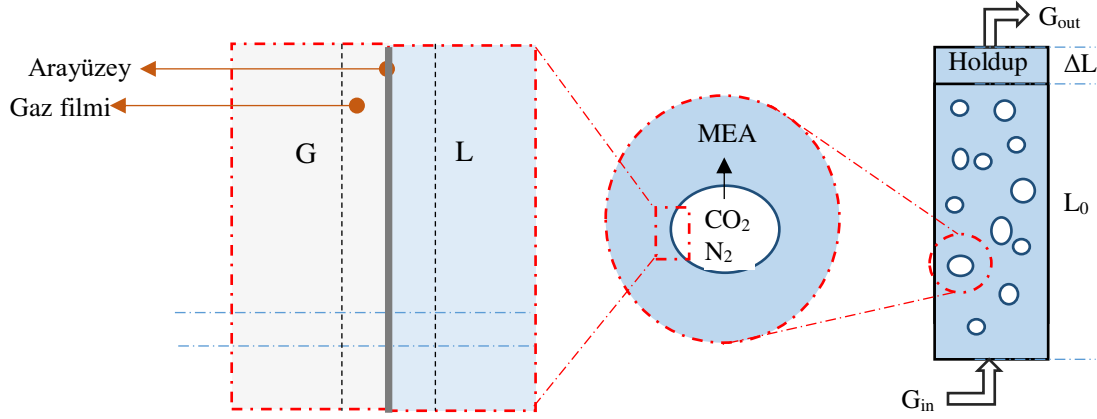
Burada n, zaman aralığı sayısıdır, M_{CO_2} : absorblanan CO_2 kütlesidir ve M_{MEA} : çözeltideki MEA kütlesidir. MS Excel'deki e-tablolar hesaplama prosedürleri için kullanılmıştır.



Şekil 4. 6. Çıkıştaki CO_2 derişim profili örneği

Kütle Transfer Katsayısı:

Birçok ayırma işleminde malzeme bir fazdan diğerine yayılır (Şekil 4.7). Kütle aktarım katsayısını belirlemek ve CO_2 'in kütle aktarımını hesaplamak için iki film modeli kullanılmaktadır. İki film teorisine göre; hem gaz hem de sıvı tarafında bir noktada toplam kütle aktarım katsayıları olarak ifade edilen bölgesel absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi yazılabilir;



Şekil 4. 7. MEA ile CO₂ absorpsiyon için iki film teorisinin şematik gösterimi

$$r_A = (K_G a)(C_g - HC_L) \quad (4.5)$$

Gaz fazının tıkaç akım olduğunu ve sıvı fazın çok iyi karıştığını varsayarak sabit durumda, ΔZ üzerinde kütle denklığı;

$$(U_g C_g)_z^S - (U_g C_g)_{z+\Delta z}^S = r_A \Delta V \quad (4.6)$$

$$\Delta V = \Delta Z \cdot S \quad (4.7)$$

S: kolon kesit alanı

Eşitliği düzenlersek;

$$(U_g C_g)_z \cdot S - (U_g C_g)_{z+\Delta z} \cdot S = K_G a \cdot (C_g - HC_L) (\Delta Z \cdot S) \quad (4.8)$$

$$\frac{S \cdot U (C_{gz} - C_{gz+\Delta z})}{\Delta z} = K_G a \cdot (C_g - HC_L) \cdot S \quad (4.9)$$

$$HC_L \approx 0$$

$$S \cdot U \frac{dC}{dz} = S \cdot K_G a \cdot (C_g) \quad (4.10)$$

$$Q \frac{dC}{C} = S \cdot K_G a \cdot dz \quad (4.11)$$

$$Q \int_{C_{in}}^{C_{out}} \frac{dC}{C} = \int_0^{L+\Delta L} S \cdot K_G a \cdot dz \quad (4.12)$$

$$K_G a = \frac{Q_g \ln \frac{C_0}{C}}{(\Delta L + L) \cdot S} \quad (4.13)$$

C_g : Gaz fazındaki CO₂ gaz derişimi (mol/L), C_L : Sıvı fazındaki CO₂ gaz derişimi (mol/L), r_A : absorpsiyon hızı (mol/Ldk), $K_G a$: Kütle transfer katsayısı (1/dk), S: Kolon kesit alanı (cm²), U: yüzey hız (m/s) ve Q: gaz akış hızı (l/dk).

4.2. Deneysel Sonuçlar

Verilerin istatistiksel analizinde Design Expert yazılımı kullanılarak Box-Behnken tasarımı bir cevap yüzey metodolojisi (RSM) uygulanmış deneysel tasarımın gerçekleştirilmesi, katsayıların belirlenmesi, veri analizi ve grafiklerin çizilmesi için Design Expert programından faydalanılmıştır. Bu çalışma ile birim MEA'nın kütesinin absorpladığı karbondioksit miktarını yani absorpsiyon kapasitesi ve yanısıra kütle transfer katsayısını ($K_G a$ (1/dk)) belirlemek hedeflenmektedir. "Box-Behnken Design" yazılımı kullanılarak elde edilen Tablo 4.2'deki deneyler sırası ile yapılarak, absorpsiyon kapasiteleri (g CO₂/kg), çözücü ve kütle transfer katsayısı, $K_G a$ (1/dk) hesaplanmıştır. Belirlenen bağımsız değişkenlerin absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısı üzerine etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen Box-Behnken istatistiksel deney tasarım noktaları ve bu noktalarda elde edilen deney sonuçları Tablo 4.4.'de gösterilmektedir.

Tablo 4. 4. Deney sonuçları

Run Order	Pt Type	Gaz Akış Hızı (L/min)	Çözücü Derişim (%)	Difüzer boyutu (mm)	Sıcaklık (°C)	Absorbsiyon Kapasitesi g CO ₂ /kg çözücü	Kütle Transfer Katsayısı 1/dk
1	2	6	30	1	25	101,315	32.912
2	2	5	10	1	30	40,217	24.593
3	2	5	30	0,5	25	102,106	22.208
4	2	5	10	0,5	25	36,245	17.013
5	2	6	20	1	30	73,713	37.385
6	0	5	20	1	25	66,699	30.346
7	2	5	10	1	20	37,805	26.376

8	0	5	20	1	25	70,395	24.263
9	2	6	10	1	25	32,791	16.307
10	2	4	20	1,5	25	72,673	32.125
11	2	6	20	0,5	25	41,432	19.991
12	2	5	20	1,5	30	88,431	23.286
13	2	5	30	1	30	96,421	18.9
14	2	6	20	1	20	71,161	24.074
15	2	4	20	0,5	25	59,809	17.028
16	2	4	20	1	30	74,667	30.451
17	0	5	20	1	25	66,78	26.253
18	2	5	20	0,5	20	74,106	25.559
19	2	5	30	1,5	25	110,571	34.89
20	2	5	20	1,5	20	62,138	27.605
21	2	5	30	1	20	119,309	24.352
22	2	4	20	1	20	62,562	23.381
23	2	6	20	1,5	25	75,638	23.687
24	2	4	30	1	25	96,019	32.007
25	2	4	10	1	25	27,04	30.451
26	2	5	20	0,5	30	68,045	37.187
27	2	5	10	1,5	25	41,583	28.19

Yanıt davranışını tanımlamak için ikinci dereceden (quadratic) bir model uygulanmıştır. Uygulanan model denklem 4.14’de gösterilmektedir.

$$R^{\lambda} = c_1 A + c_2 B + c_3 C + c_4 D + c_5 AB + c_6 AC + c_7 AD + c_8 BC + c_9 BD + c_{10} CD + c_{11} A^2 + c_{12} B^2 + c_{13} C^2 + c_{14} D^2 + R_0 \quad (4.14)$$

R= absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısı

c1- c4=lineer katsayılar

c5-c10=bağımsız değişkenlerin (iki faktör) arasındaki etkileşim katsayıları

c11-c14=ikinci dereceden katsayılar

R₀=kesişme noktası

A=Gaz akış hızı, B=Çözücü derişimi, C=Difüzör Boyutu, D=Sıcaklık (bağımsız değişkenler)

Seçilen ikinci dereceden modelin yeterliliği ve önemi varyans analizi (ANOVA) yapılarak değerlendirilmiştir. ANOVA tablosu sonucunda seçilen modelin ve model terimlerinin anlamlılığı hakkında elde edilen sonuçlar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4. 5. *Absorpsiyon kapasitesi için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA testi sonuçları(R1)*

Kaynak	Kareler	Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	Estim. Coef
Model	5983.11		14	427.36	20.68	< 0.0001	
Intercept			1				11.55
A-Gaz akış hızı	0.2985		1	0.2985	0.0144	0.9063	0.2728
B-Çözücüderişimi	5445.92		1	5445.92	263.54	< 0.0001	3.42
C-Gözenekboyutu	156.10		1	156.10	7.55	0.0177	0.3285
D-Sıcaklık	7.50		1	7.50	0.3628	0.5582	0.1482
AB	0.1112		1	0.1112	0.0054	0.9427	-0.0886
AC	46.14		1	46.14	2.23	0.1609	-0.1749
AD	8.85		1	8.85	0.4283	0.5251	-0.2362
BC	0.6141		1	0.6141	0.0297	0.8660	0.0065
BD	58.13		1	58.13	2.81	0.1193	-0.5403
CD	99.83		1	99.83	4.83	0.0483	0.7694
A ²	49.07		1	49.07	2.37	0.1493	-0.2679
B ²	2.13		1	2.13	0.1032	0.7535	-0.3127
C ²	0.9209		1	0.9209	0.0446	0.8364	0.3059
D ²	55.67		1	55.67	2.69	0.1267	0.3925
Residual	247.97		12	20.66			
Lack of Fit	244.52		10	24.45	14.18	0.0676	

Tablo 4. 6. *Kütle transfer katsayısı için seçilen ikinci dereceden modele ait ANOVA test sonuçları(R2)*

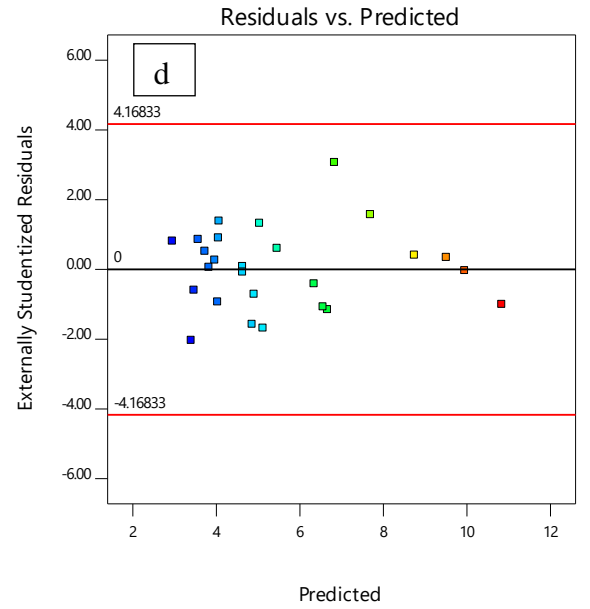
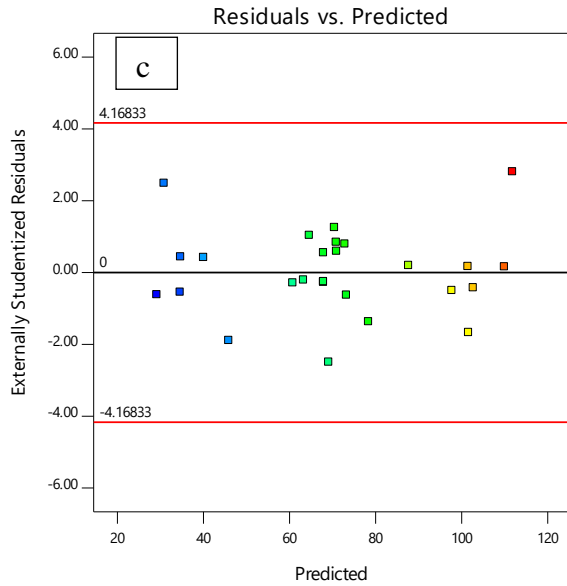
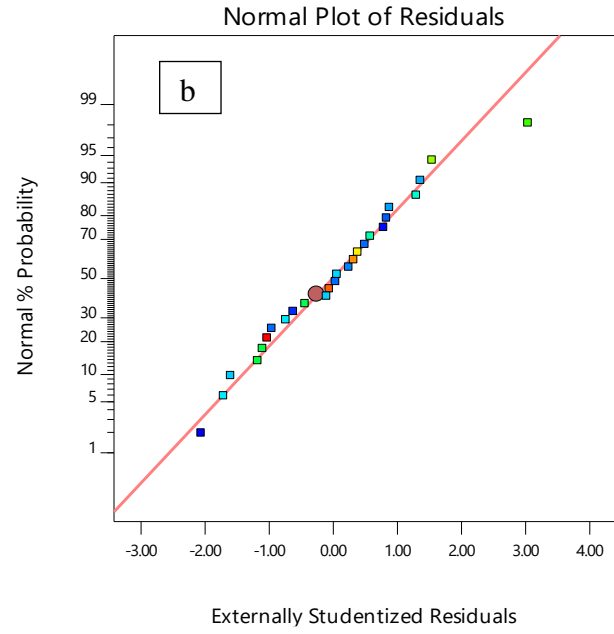
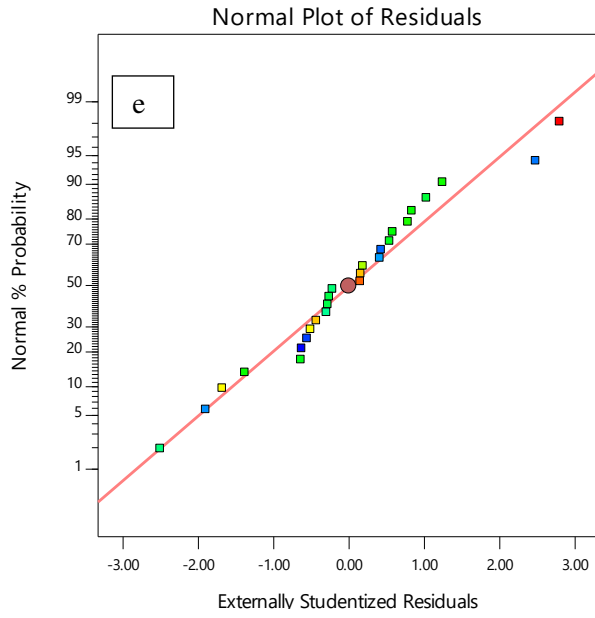
Kaynak	Kareler	Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	Estim. Coef
Model	120.51		14	8.61	85.00	0.0007	
Intercept							0.6972
A-Gaz akış hızı	3.04		1	3.04	29.99	0.0003	-0.0137
B-Çözücüderişimi	13.59		1	13.59	134.16	0.0005	-0.0128
C-Gözenekboyutu	78.12		1	78.12	771.35	0.0001	0.0136
D-Sıcaklık	4.92		1	4.92	48.53	0.0028	-0.0093
AB	0.0471		1	0.0471	0.4652	0.5951	-0.0030
AC	0.1122		1	0.1122	1.11	0.9303	-0.0004
AD	0.0420		1	0.0420	0.4150	0.8214	0.0010
BC	3.39		1	3.39	33.52	0.2182	-0.0056
BD	0.0256		1	0.0256	0.2528	0.7740	0.0013
CD	0.9506		1	0.9506	9.39	0.2936	-0.0047
A ²	0.5813		1	0.5813	5.74	0.9476	-0.0003
B ²	0.0009		1	0.0009	0.0088	0.2223	0.0049
C ²	11.87		1	11.87	117.20	0.8992	0.0005

D ²	0.0151	1	0.0151	0.1495	0.3456	0.0036
Residual	1.11	11	0.1013			
Lack of Fit	0.0006	10	0.0001	0.4316	0.8510	not significant

Model sonuçlarına göre ikinci dereceden modelin $p < 0.0001$ değeri ile modelin uygunluğu ve önemi görülmektedir. Dolayısıyla elde edilen ikinci dereceden denklem, belirlenen işletme şartlarında CO₂ absorpsiyonu için uygun bir şekilde kullanılabilir.

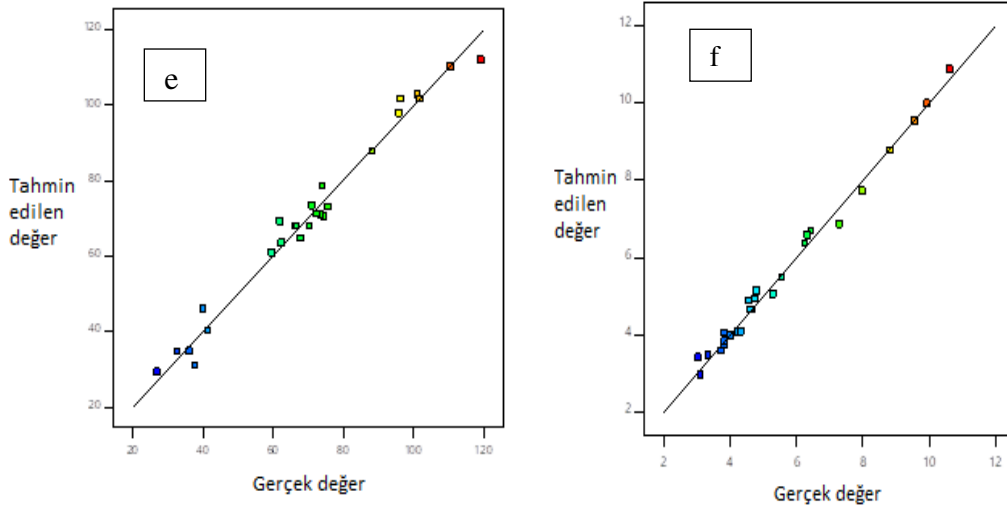
Yanıt yüzey yönteminde, tasarım edilmiş denemelerden alınan veriler, regresyon modeline uymaktadır. Elde edilen bu model gerçek yanıt fonksiyonuna sadece bir yaklaşım olduğu için, tahminlenen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu denmektedir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir [Koç ve Ertekin,2009]. 14.18 olan Uyumsuz F değeri istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz olduğunu göstermektedir. Önerilen modelin tutarlılığını gösteren tanısal grafikler Şekil 4.8'de gösterilmektedirler.

Artıkların normal dağılıma uyum grafiğine bakıldığında artıklar grafikteki doğrunun etrafında toplanmaları normallik ön şartı yerine geldiğinin bir göstergesidir. R1 için çalışma 19'da sadece bir aykırı ve R2 için 17. ve 24. Çalışmada iki aykırı değerlerle yaklaşık olarak makul doğrusallık göstermiştir. Hataların dağılım eğrisi incelendiğinde, tüm noktaların çizgiye yakın olarak konumlandığı herhangi bir aykırı değer olmaksızın neredeyse yatay bir bantla sıfır çizgisi etrafında rastgele bir sıçrama gösterdiği görülmektedir. Bu da, hataların normal dağılım gösterdiğini kanıtlamaktadır (Şekil 4.8 a-b-c-d). Şekil 4.9 (e-f)'da öngörülen değer ile gerçek değer grafiğindeki noktaların doğrusal bir desen içinde dağılmış olmasından dolayı modellerin yanıtları tahmin etme yeteneğini gösterdiği söylenebilir. Bu nedenle, önerilen modelin deneysel verilerin çok iyi bir açıklaması olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 8. Tahmin edilen deney sonuçları ile gerçek sonuçların karşılaştırılması

a) R1 için gözlenen değer ile öngörülen değer arasındaki fark grafiği, b) R2 için gözlenen değer ile öngörülen değer arasındaki fark grafiği, c) R1 için tahmin edilen değere karşı Dışsal Studentleştirilmiş Artıklar (Externally studentized residuals), d) R2 için tahmin edilen değere karşı Dışsal Studentleştirilmiş Artıklar (Externally studentized residuals)



Şekil 4. 9.Tahmin edilen değer ve gerçek değer grafiği

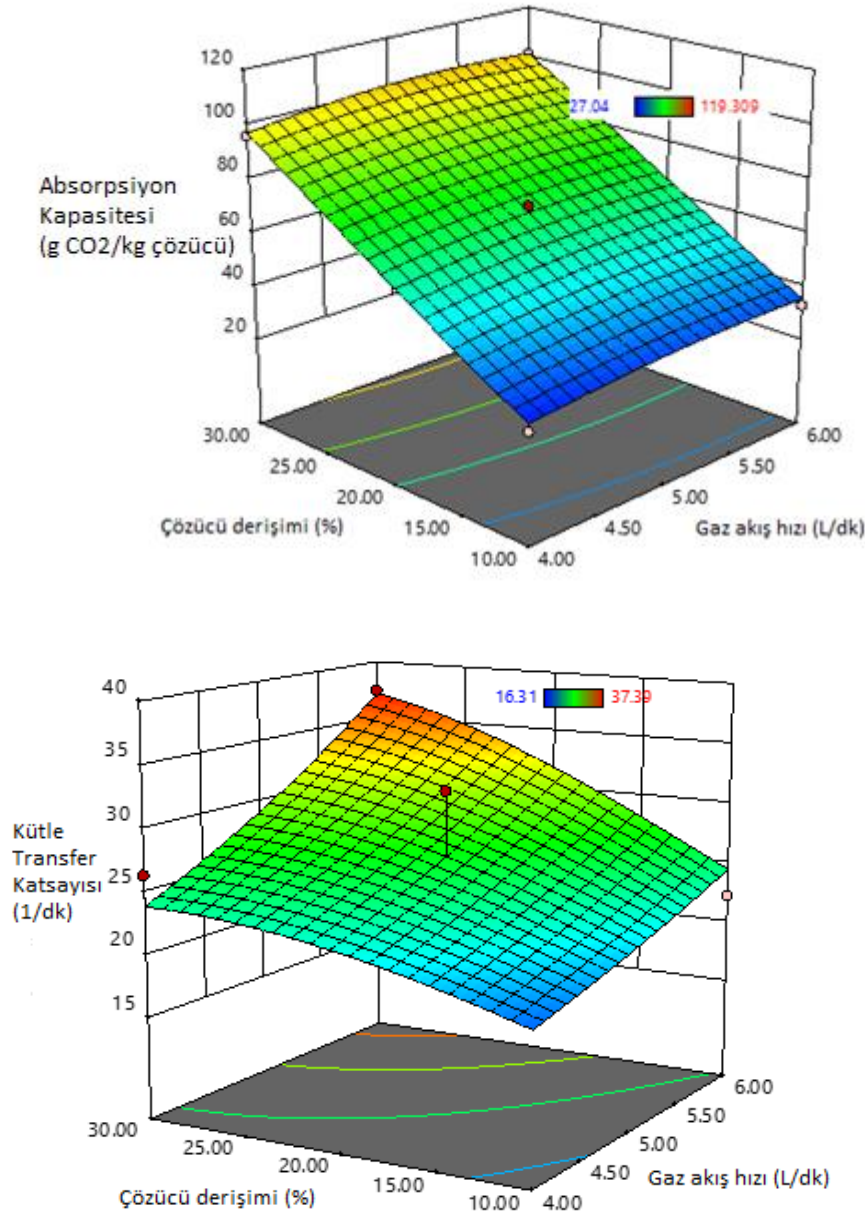
e)R1 için tahmini değer ve gerçek değer, f) R2 için tahmini değer ve gerçek değer

4.2.1.Gaz akış hızının etkileri

Absorbsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısına karşı üç boyutlu gaz akış hızı grafiği Şekil 4.10'da görülmektedir. Grafik 1,0 mm difüzör gözenek boyutu ve 25 °C sıcaklık şartlarında elde edilen veriler kullanılarak çizdirilmiştir. Şekil 4.10' da görüldüğü gibi şaşırtıcı bir şekilde, 4-6L/dk aralığındaki gaz akış hızındaki değişiklikler, absorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik göstermemiş, ancak toplam kütle aktarım katsayısında önemli ölçüde etkili olmuştur. Grafikteki hafif kubbe benzeri görünüm, 4-6 L/ dak aralığında gaz akış hızı için en yüksek absorplama kapasitesini veren optimum bir değer olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.10). Bu faktörün etkinliği yüksek değildir, çünkü gözenek boyutu 1 mm'ye sabitlendiğinde, maks ve min absorplama kapasitesi (62,6 ve 68,8 g CO₂ / kg MEA) arasındaki fark sadece % 10'dur.

Şekil 4.10'de daha yüksek akış hızlarının K_{Ga} 'yı iyileştirdiği görülmektedir. Gaz akış hızının, K_{Ga} üzerinde pozitif etkisi olmuştur. Gaz akış hızı 4-6 L/dk çıkarıldığında, daha yüksek çözücü konsantrasyonlarında K_{Ga} 'da % 53 artış olduğu görülmektedir. Şekil 4.11'deki gaz tutumu grafiği incelendiğinde, gaz tutumunun gaz akış hızı ile arttığı ancak çözücü konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmediği söylenebilir. Burdan da anlaşılacağı üzere, daha yüksek akış hızları, daha yüksek türbülanslarla birlikte daha

yüksek kütle aktarım hızları ile sonuçlanır. Eşitlik 4.13'den anlaşılacağı gibi $K_G a$ gaz akış hızı ile doğru orantılı olarak ilişkilidir fakat gaz tututmu (holdup) ile aralarında ters orantı söz konusudur. Yüksek gaz akış hızı, olumlu bir etki olan daha yüksek türbülans sağlar, ancak diğer taraftan daha az tutma süresi, gelişmiş aktarım hızını engeller.

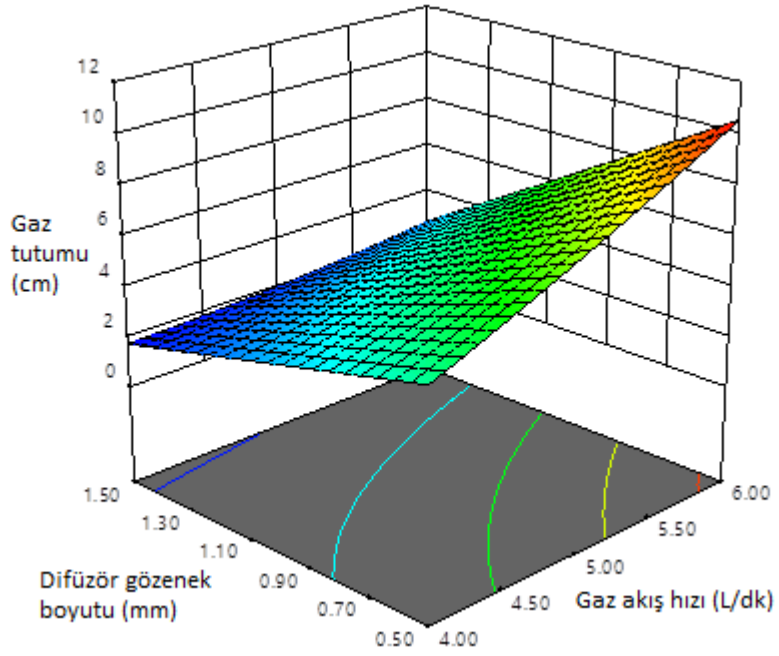
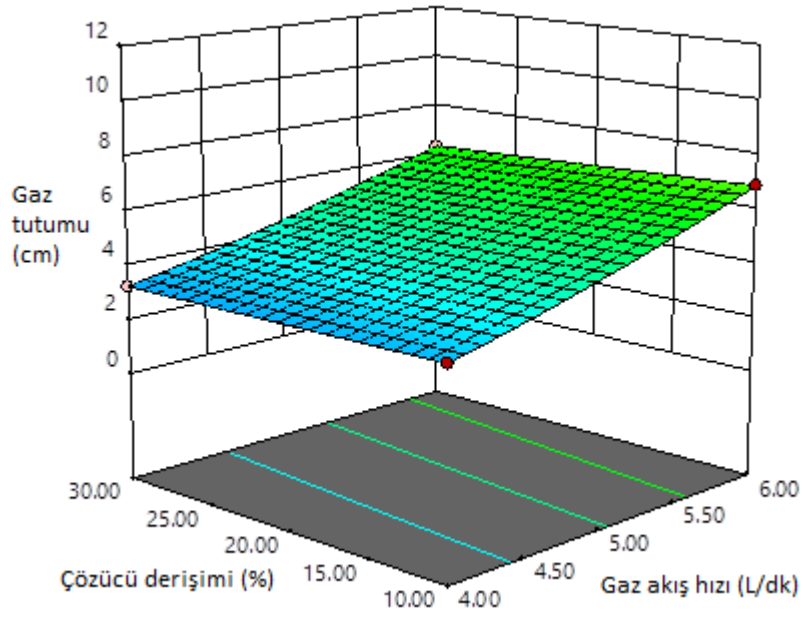


Şekil 4. 10. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısına etkisi (1,0 mm difüzör gözenek boyutu ve 25 °C sıcaklık)

4.2.2. Çözücü derişiminin etkileri

Çözücü derişiminin absorpsiyon kapasitesi ve kütle transferine etkileri Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, absorpsiyon kapasitesi, yüksek derişimlerin kapasiteyi büyük ölçüde arttırdığı çözücü derişimine güçlü bir şekilde bağlıdır. Çözücü derişimi %10'dan %30'a arttırıldığında absorpsiyon kapasitesi yaklaşık 35 g CO₂/kg MEA'den 101 g CO₂/kg MEA'ya artmıştır. Artan çözücü derişimi doğrudan daha fazla tepkimeye giren MEA ve potansiyel olarak karbondioksit ile doldurulabilecek daha fazla kapasite birimi anlamına geldiğinden, artan çözücü derişiminin olumlu etkisi aslında tahmin edilmektedir. Bu aslında gaz akış hızı, difüzör gözenek boyutu ve sıcaklık gibi diğer faktörlerin aksine bir proses etkisi olmaktan ziyade kinetik olarak önemli bir faktördür.

Şekil 4.10 ayrıca çözücü derişiminin K_{Ga} üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Burada 4 L/dk'lık bir gaz akış hızı için, çözücü derişimi % 10'dan % 30'a yükseltildiğinde K_{Ga} % 60 oranında iyileşmiş olur. Daha yüksek MEA derişiminin sadece daha yüksek kapasite anlamına gelmediği, aynı zamanda daha yüksek kütle aktarım hızı ile sonuçlandığı sonucuna varılabilir. Bu sonuç Maceirasve ark.'nın yapmış olduğu çalışma ile uyum içerisindedir. [Maceirasve ark.,2008]. MEA derişimi gaz tutumu üzerinde çok az etki göstermiştir (Şekil 4.11). MEA derişiminin holdup üzerindeki önemsiz etkisi, Şekil 4.11'de gösterildiği gibi tüm gözenek boyutları için de doğrulanmıştır. Sıvı fazdaki yüksek MEA derişimi, sıvı filmdeki CO₂ konsantrasyon gradyanını daha uzun süre yüksek tutar, böylece reaksiyon süresi boyunca kütle aktarım hızı daha yüksek kalır. Sıvı fazda reaksiyona girmemiş MEA molekülü olmadığında kütle aktarımı duracaktır.

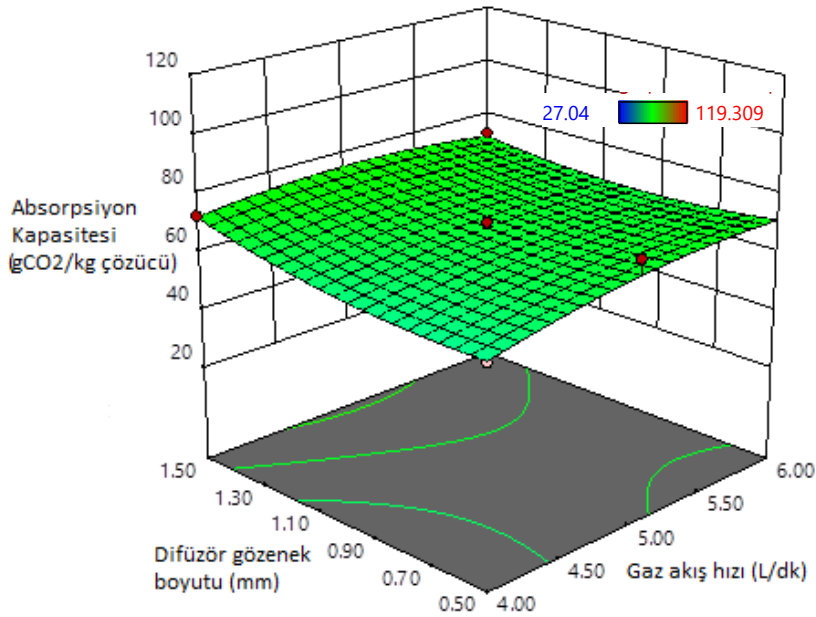


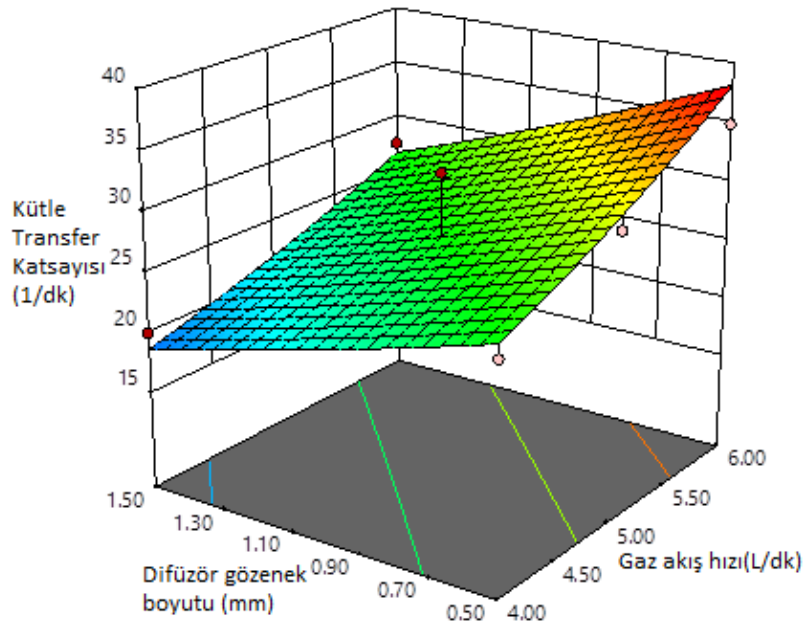
Şekil 4. 11. Gaz tutumunun, gaz akış hızı ve difüzör boyutu ile değişimi

4.2.3. Difüzör gözenek boyutunun etkileri

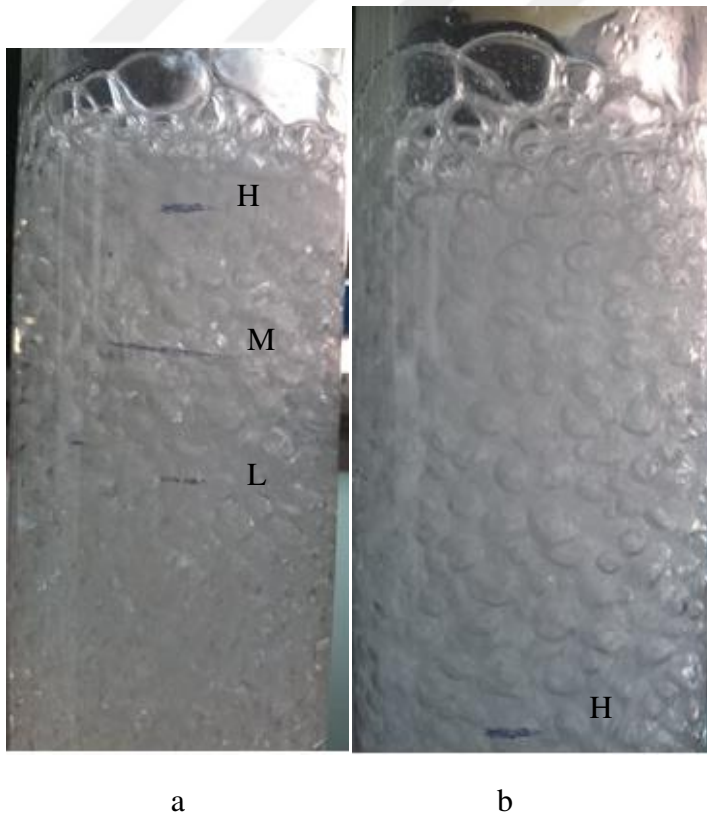
Farklı difüzör gözenek boyutunda absorpsiyon kapasitesi sonuçları Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Grafik, hacimce % 20 çözücü konsantrasyonda ve 25 °C sıcaklıkta şartları için elde edilmiştir. Difüzör gözenek büyüklüğüne ilişkin olarak, genel olarak, 0,5 mm’ye yakın küçük gözenekler, aktarım hızı açısından daha iyi performans göstermiş, ancak bu faktör absorpsiyon kapasitesi için çok belirleyici olmamıştır.

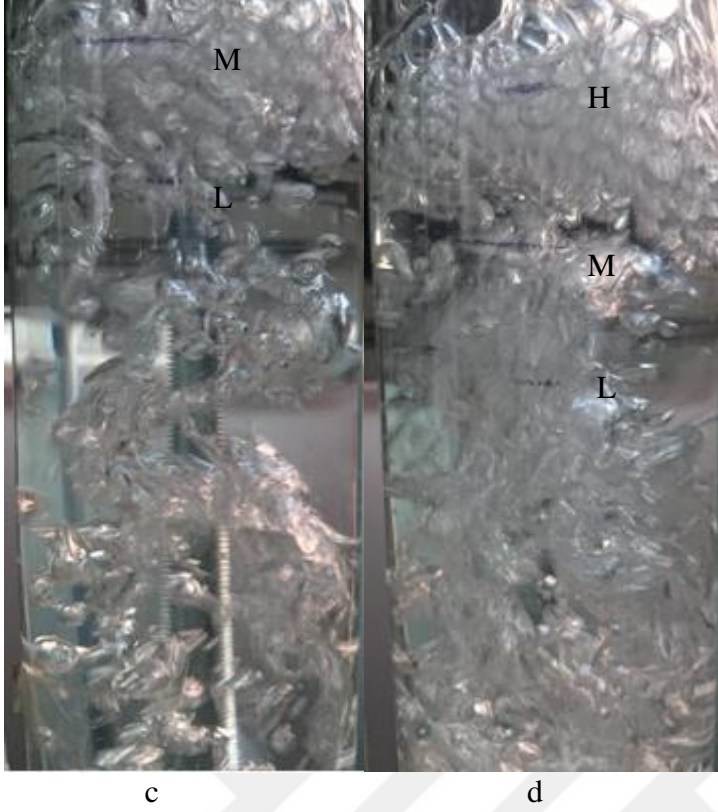
Toplam kütle aktarım katsayısı difüzör gözenek boyutundan güçlü bir şekilde etkilenmiştir (Şekil 4.12). Şekil 4.13 incelendiğinde holdup ve gözenek boyutu arasında, daha geniş gözeneklerin daha düşük holdup ile sonuçlandığı ters bir ilişki olduğunu göstermektedir. Daha küçük gözenek boyutu, toplam kütle aktarım katsayısını önemli ölçüde geliştirmiştir. 5 L/dk’lık bir gaz akış hızı için, gözenek boyutunun 1,5’den 0,5 mm’ye düşürülmesi K_{Ga} ’da % 42,9’luk bir artışa karşılık gelmektedir. Bu, daha geniş difüzör gözeneginde daha düşük gaz holdup ile sonuçlandığı Eşitlik 4. 13 kullanılarak matematiksel olarak tartışılabilir (Şekil 4.13). Daha büyük gözenek boyutu daha düşük K_{Ga} ile sonuçlanır.





Şekil 4. 12. Absorbsiyon kapasitesi ve kütle transferine karşı difüzör gözenek boyutu ve gaz akış hızı grafiği (% 20 çözücü derişiminde ve 25 °C sıcaklıkta)





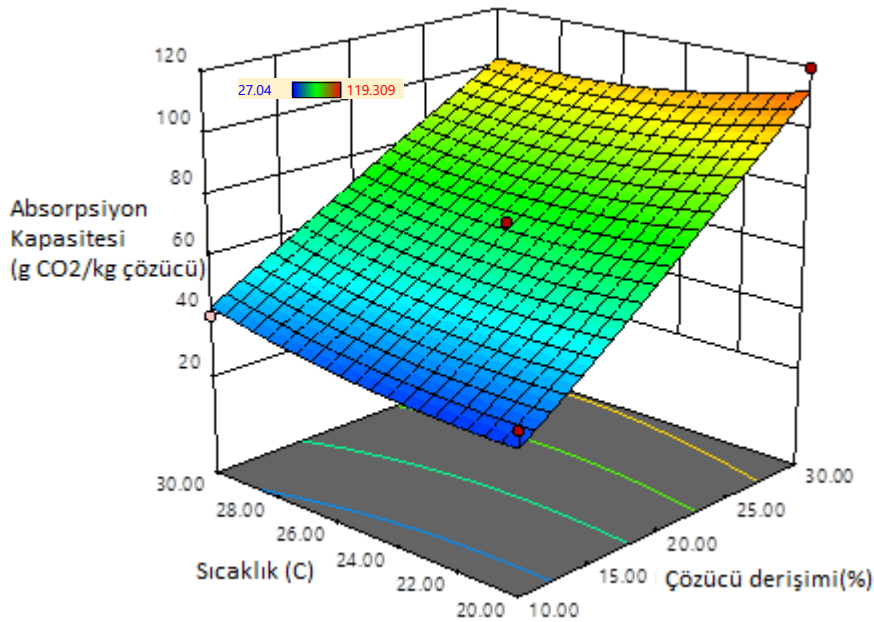
Şekil 4. 13. Kolondaki kabarcık ve gaz tutumu görüntüleri (%10 MEA derişimi) a) Q_g : 4 L/dk, gözenek boyutu: 0,5 mm, b) Q_g : 6 L/dk, gözenek boyutu: 0,5 mm, c) Q_g : 4 L/dk, gözenek boyutu: 1.5 mm, d) Q_g : 6L/dk, gözenek boyutu: 1.5 mm

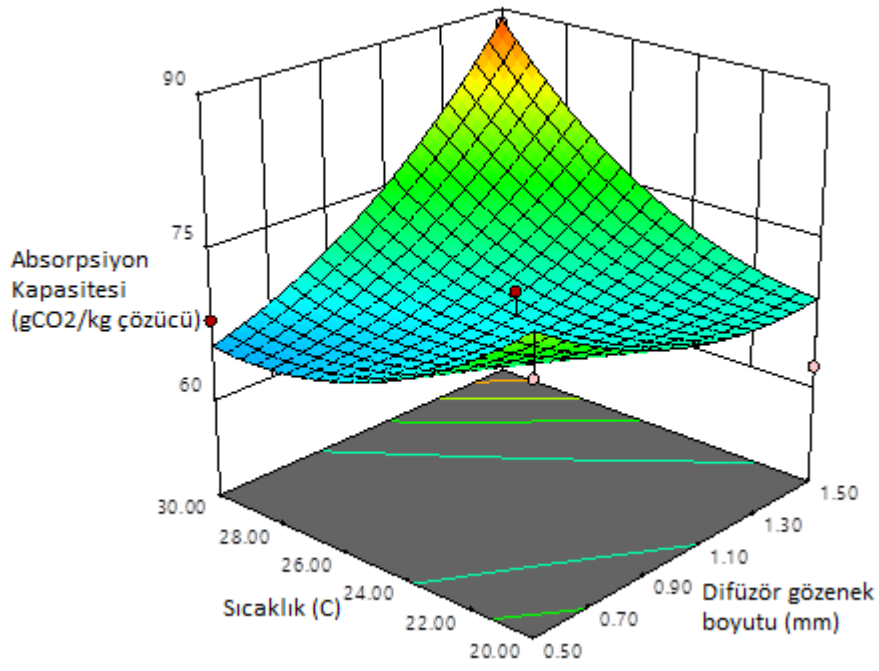
4.2.4. Sıcaklığın etkileri

Sıcaklığın absorplama kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4.14’de gösterilmektedir. Grafik gaz akış hızı 5L/dk ve 1,0 mm gözenek boyutu şartları için elde edilmiştir. Test edilen sıcaklık aralığında absorpsiyon kapasitesi üzerindeki sıcaklık etkisinin o kadar önemli olmadığı açıktır. Absorplama kapasitesine karşı sıcaklık ve difüzör boyutu grafiği 6L/dk gaz akış hızı ve %20 çözücü derişiminde elde edilmiştir. Bu durumda, sıcaklık etkisi özellikle daha büyük olan 1,5 mm gözenek boyutunda daha önemli gözükmeaktadır. 1,5 mm gözenek boyutunda sıcaklığın 20°C’den 30°C’ye çıkarılması, absorplama kapasitesini %22,7 oranında arttırmıştır. Sıcaklığın etkisi, yüksek sıcaklıklarda daha yüksek kütle aktarım hızına bağlanabilir, ancak bu etki, çok yüksek sıcaklık için devam etmeyecektir. Çünkü karbondioksit ve MEA arasındaki kimyasal tepkimenin ekzotermik doğası, dengeyi ürünlerden ziyade reaktiflere doğru kaydırır. Henry yasası, İngiliz kimyager William Henry tarafından 19. yüzyılın başlarında formüle edilen su ile absorplanan gazların miktarı ile ilgili gaz yasasıdır. Bu yasaya göre çözünmüş gaz miktarı, gaz fazındaki kısmi basınç ile orantılıdır. Fiziksel absorpsiyonda Henry yasasına göre CO₂ çözücünde sıcaklık

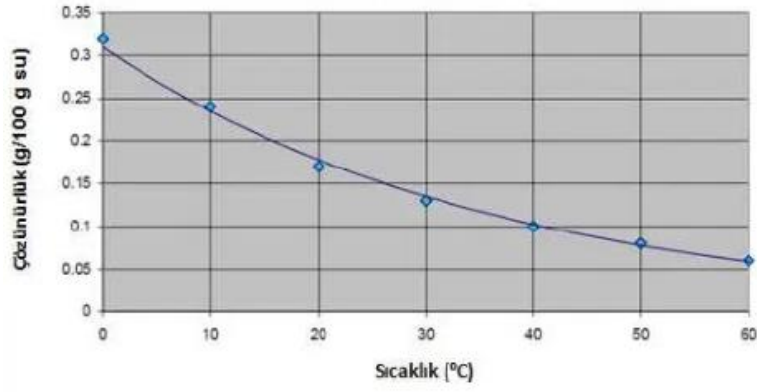
ve basınca bağı olarak absorplanır. CO₂'in uzaklaştırılması karbon dioksitin çözücülerdeki çözünürlüğüne, bu çözünürlük de sıcaklık ve kısmi basınca bağlıdır. Yüksek kısmi basınç ve düşük sıcaklık CO₂'nin çözünürlüğünü artırır. Şekil 4.15'de karbondioksitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.

Sıcaklığın K_{Ga} üzerindeki olumlu etkisi Şekil 4.16'da görülmektedir. Kütle transferi teorilerinden, gazın difizyonunun sıcaklık ile doğrudan ilişkili olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklık, daha önce Versteeg ve arkadaşları tarafından formüle edildiği gibi hem gaz fazında hem de sıvı fazda artan CO₂ yayılımından dolayı bu aralıkta olumlu etkiye sahiptir [Versteeg ve ark.,1987]. Reaksiyonun ekzotermik doğası reaksiyonu gaz halindeki CO₂ veya reaktanlar tarafına doğru iter. MEA çözeltilisinde CO₂ absorpsiyonunun entalpisi Kim ve Svendsen tarafından incelenmiş, %30 MEA derişiminde 40 °C'de 0,1-1,0 mol CO₂/mol MEA absorpsiyonu elde etmişlerdir [Kim ve Svendsen,2007]. MEA çözeltilisinin rejenerasyonundaki sıyırma adımında yüksek sıcaklıklar gereklidir. Benzer sıcaklık aralıkları için sıcaklığın olumlu etkisi de Maceiras ve ark tarafından da rapor edilmiştir [Maceiras ve ark.2008].

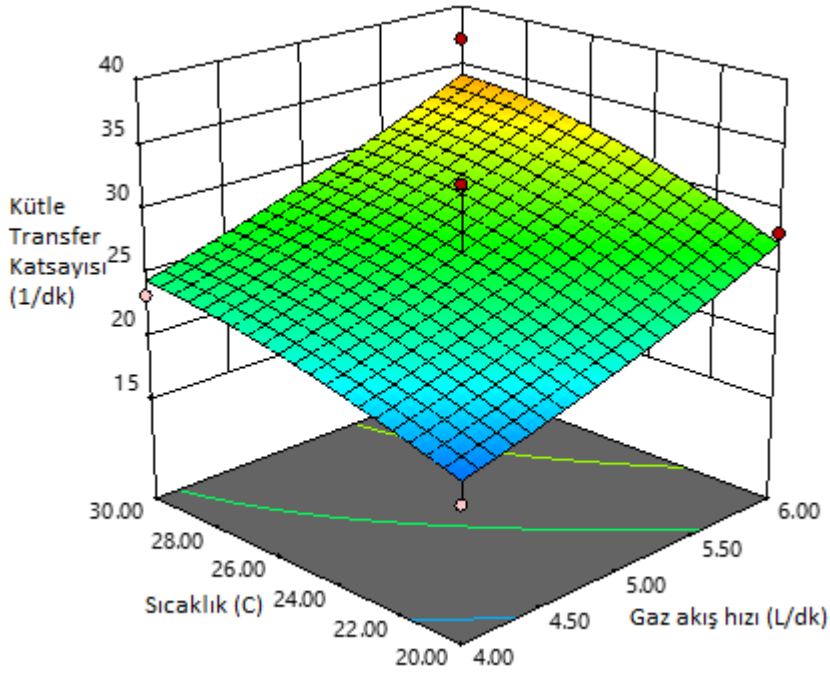




Şekil 4. 14. Sıcaklık difüzör boyutu ve çözücüderişimine karşı absorplama kapasitesi



Şekil 4. 15. Karbondioksitin sudaki çözünürlüğü



Şekil 4. 16. Farklı gaz akış hızlarında sıcaklığın K_{Ga} üzerindeki etkisi: gözenek boyutu: 1mm, MEA derişimi: % 20

4.5.5. Optimizasyon sonuçları

Yanıt yüzey metodolojisi, tasarlanan modelin çözümlerine dayanarak optimize edilmiş sonuç elde etme imkanı sunar. Tablo 4.7’de optimizasyon sonuçları görülmektedir. Tablodaki değerler 4-6 L/ dak gaz akış hızı, % 10-30 çözücü derişimi, 0,5-1,5 mm difüzör gözenek boyutu ve 20-30 °C sıcaklık aralığı için tanımlanmış değişkenlerdir. Absorplama kapasitesi için tahmini maksimum değer, deneysel olarak gözlemlendiği gibi 27-120 g CO_2 / kg MEA aralığı ile sınırlanmıştır. Eş zamanlı olarak üç senaryo uygulanmıştır: i) maksimum absorpsiyon kapasitesi ii) maksimum toplam kütle aktarım katsayısı, K_{Ga} ve iii) maksimum absorpsiyon kapasitesi ve kütle transfer katsayısı (K_{Ga}). Birinci ve ikinci senaryo için elde edilen optimize edilmiş değerler birbiri ile uyum içerisinde değildir. İstenilen hedef maksimum absorpsiyon kapasitesi olduğunda K_{Ga} 34,7 1/dk olmaktadır. Uygulama açısından, yüksek absorplama kapasitesi ve düşük işlem süresi proses için tercih edilir. Bu nedenle, hem absorpsiyon kapasitesi hem de K_{Ga} 'yı maksimize etmek için üçüncü senaryo uygulanmıştır. Bu senaryoda, K_{Ga} için 37,5 1/dk elde edilmiş ve burada 120,5 g CO_2 / kg MEA bir absorpsiyon kapasitesi tahmin edilmiştir. 5,9 L/ dk gaz

akış hızı, hacimce % 29,6 MEA çözeltisi, 0,5 mm difüzör gözenek boyutu ve 20,6°C sıcaklık, optimizasyon sonucu önerilen değerlerdir.

Tablo 4. 7. Optimizasyon sonuçları

Target	Qg L/dk	MEA vol%	Difüzör boyutu mm	Sıcaklık °C	Abs. Kap.	K _{Ga}	Holdup	Seçim
K _{Ga} . Max	6.0	25.8	0.8	27.3	85.4	38.4	8.1	1
Abs. Kap.Max	5.7	29.9	0.6	20.3	121.3	34.7	8.3	1
K _{Ga} and Abs.Kap. Max	5.9	29.6	0.5	20.6	120.5	37.5	9.9	1

RSM, CO₂ absorpsiyon süreci için hem absorpsiyon kapasitesinin hem de işlem hızının eşit derecede önemli olduğunu açıkça göstermiştir. Bu yaklaşımda ayırt edilebilen değişkenler arasında etkileşimler olabilir. Yüksek kütle aktarım hızlarında umut verici şekilde yüksek 120,5 g CO₂ / kg MEA absorplama kapasitesi elde edilebilir. Rejenerasyon maliyetlerini azaltmak için pratik olarak hem absorplama kapasitesinin hem de kütle aktarım hızının yüksek olması çok önemlidir. Endüstriyel ölçekli çalışmalarda, amin derişiminin optimizasyonu daha fazla çalışılmalıdır, çünkü yüksek viskoziteli çözücüler daha yüksek çözücü maliyeti ve ekipmanın yüksek korozyon oranı ile sonuçlanır.

5. SÜREKLİ BESLEMELİ KABARCIK KOLON REAKTÖRDE MEA VE ALKALİ ÇÖZÜCÜLERİN KARBONDİOKSİT ABSORPSİYONLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Bu bölümde gaz ve sıvının karşılıklı akım rejimi ile temas ettiği kabarcık kolon reaktörde MEA ve NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ çözücülerinin karbondioksit absorpsiyonları incelenmiştir. Bu amaçla CO_2 giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO_2 /molçözücü), kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda farklı gaz akış hızı (1-2,5-4L/dk), sıvı akış hızı (250-500-1000 ml/dk), çözücü derişimi (0,01-0,05-0,25 M), CO_2 derişimi (%5 (50000ppm)-%2 (20000ppm)-%10 (100000ppm)) gibi işletme parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

5.1.Materyal Ve Yöntem

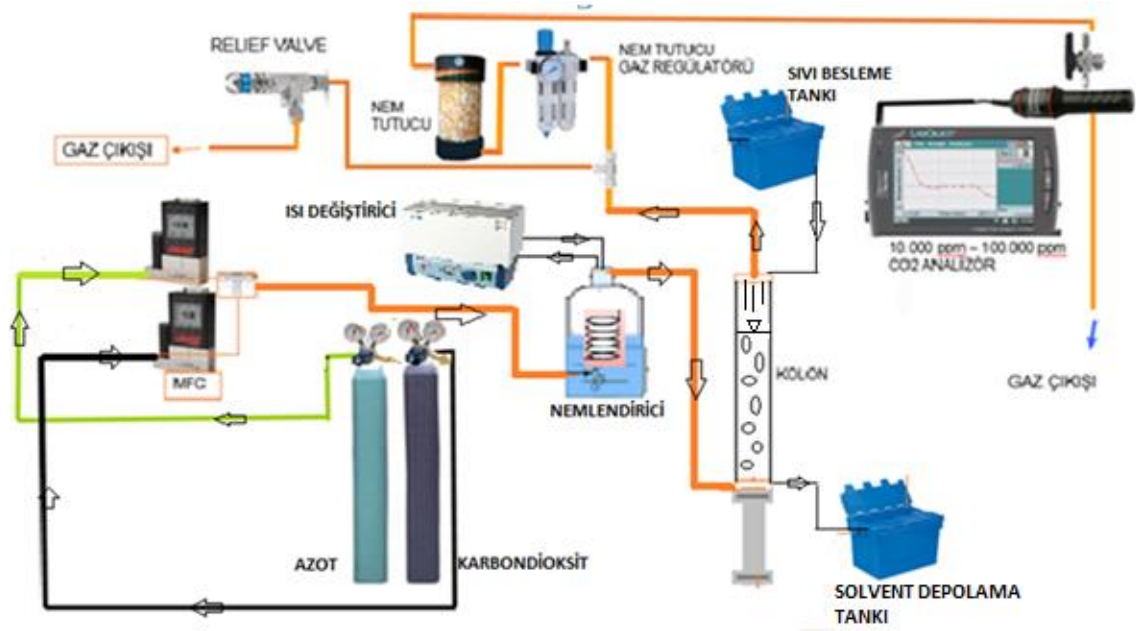
5.1.1.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasının bu bölümünde çözücü olarak MEA (Merck, Almanya), NaOH (Merck, Almanya), KOH (Merck, Almanya), $Mg(OH)_2$ (Merck, Almanya) ile karbondioksit (CO_2) (> 99,95%, 150 bar, Oksan gaz) ve Azot N_2 (> 99,99 %, 200 bar ,Oksan gaz) gazları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda 0,01, 0,05 ve 0, 25M çözücü derişimi saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Saf su, ultra saf su filtrelerine sahip cihazdan (Thermo Scientific, Almanya) temin edilmiştir.

5.1.2. Absorpsiyon deney düzeneği

Absorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği, özgün olarak tasarlanmış ve yerel bir firmaya imal ettirilmiştir. Sistem özellikleri Bölüm 4.1.2’de ayrıntılı şekilde verilmiştir. Deneylerde kullanılan sistemin akış şeması Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Çalışmaya başlamadan önce sirkülasyonlu su banyosu kullanarak hem gaz hemde sıvı akımın sıcaklık ayarlaması yapılmıştır. Sıcaklığın kolon boyunca istenilen değerde kalması için kolon ısı ceketini ile kaplanmıştır. Deneylere başlamadan önce gaz akış ölçerlerden azot ve karbondioksit gazı akış hızı ayarlanarak, kolona beslenmek istenen karbondioksit yüzdesi sağlanmıştır. Daha sonra derişimi ayarlanmış çözücü kolona

doldurulmuş ve deney süresince kolon içindeki çözücü hacmi sabit tutulmuştur. Derişimi ayarlanan CO₂ gazı, kolonun alt kısmından kolona verilmeye başlanırken, aynı anda besleme tankındaki çözücü kolonun üst kısmından kolona beslenerek deneyler başlatılmıştır. Kolon içerisinde gaz ve sıvı arasında temasın meydana gelmesinden sonra, gaz kolonun tepesinden, sıvı ise kolonun altından alınmıştır. Kolonun çıkışında CO₂ derişimi bir analizör yardımı ile ölçülmüştür.



Şekil 5. 1. Deney düzeneği akım şeması

5.1.3.Çalışmalarda kullanılan hesaplamalar

Karbondioksit giderim verimi:

Karbondioksit giderim verimi (E), denklem 5.1'e göre hesaplanmıştır.

$$E = \left(\frac{y_1 - y_2}{y_1} \right) \times 100\% \quad (5.1)$$

y₁= CO₂ giriş derişimi (ppm)

y₂= CO₂ çıkış derişimi (ppm)

Absorpsiyon hızı:

CO₂ absorpsiyon hızı (R_A), toplam yatırım maliyetinin yaklaşık %30'u olan çözücü (absorblayıcı) maliyetini belirleyen en önemli parametredir. Daha büyük absorpsiyon hızı, aynı CO₂ giderimi için gerekli dolgu miktarını azaltmaktadır [Yuan ve Rochelle.,2018]. Absorpsiyon hızı denklem 5.2'e göre hesaplanmıştır.

$$R_A = \frac{F_{A1}}{V_L} \left[1 - \left(1 - \frac{y_1}{y_2} \right) \left(\frac{y_2}{1-y_2} \right) \right] \quad (5.2)$$

R_A =Absorpsiyon hızı (mol/Ls)

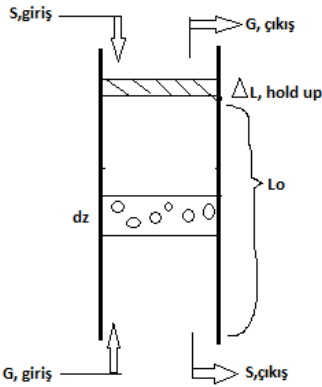
F_{A1} = CO₂ girişinin mol akış hızı

V_L = Çözücü çözelti hacmi

y_1 ve y_2 = Giriş ve çıkıştaki CO₂ derişimi

Kütle transfer katsayısı:

Birçok ayırma işleminde madde bir fazdan diğer faza difüze olur ve her iki fazda meydana gelen difüzyon hızı tüm kütle transfer katsayısı olarak önemlidir. Kütle transfer katsayısının belirlenmesi ve CO₂ kütle transferini tanımlamak için iki film teorisi kullanılmıştır. İki film teorisine göre ara yüzeyde dengeye ulaşıldığı varsayılır.



Şekil 5. 2. İki film teorisinin gösterimi

Holdup: $\frac{\Delta L}{L_o}$,

İki film teorisine göre, hem gaz hem de sıvı tarafında bir noktada, toplam kütle transfer katsayıları olarak ifade edilen yerel absorpsiyon hızı, şöyle yazılabilir;

$$r_A = (K_G a)(C_g - H C_L) \quad (5.3)$$

Gaz fazı için bir tıkaç akım olduğunu ve sıvı fazın çok iyi karıştığını varsayarak sabit durumda, ΔZ üzerinde kütle denkliği;

$$(U_g C_g)_z^S - (U_g C_g)_{z+\Delta z}^S = r_A \Delta V \quad (5.4)$$

$$\Delta V = \Delta Z \cdot S \quad (5.5)$$

Eşitliği düzenlersek;

$$(U_g C_g)_z \cdot S - (U_g C_g)_{z+\Delta z} \cdot S = K_G a \cdot (C_g - H C_L)(\Delta Z \cdot S) \quad (5.6)$$

$$\frac{S \cdot U(C_{gz} - C_{gz+\Delta z})}{\Delta z} = K_G a \cdot (C_g - H C_L) \cdot S \quad (5.7)$$

$$H C_L \approx 0$$

$$S \cdot U \frac{dC}{dz} = S \cdot K_G a \cdot (C_g)$$

$$(5.8)$$

$$Q \frac{dC}{C} = S \cdot K_G a \cdot dz \quad (5.9)$$

$$Q \int_{C_{in}}^{C_{out}} \frac{dC}{C} = \int_0^{L+\Delta L} S \cdot K_G a \cdot dz \quad (5.10)$$

$$K_G a = \frac{Q_g \ln \frac{C_0}{C}}{(\Delta L + L) \cdot S}$$

$$(5.11)$$

Burada C_g : Gaz fazındaki CO_2 gaz derişimi (mol/L), C_L : Sıvı fazındaki CO_2 gaz derişimi (mol/L), r_A : absorpsiyon hızı (mol/Ldk), $K_G a$: Kütle transfer katsayısı (1/dk), S : Kolon kesitalanı (cm^2), U : yüzeysel hız (m/s) ve Q : gaz akış hızı (l/dk)

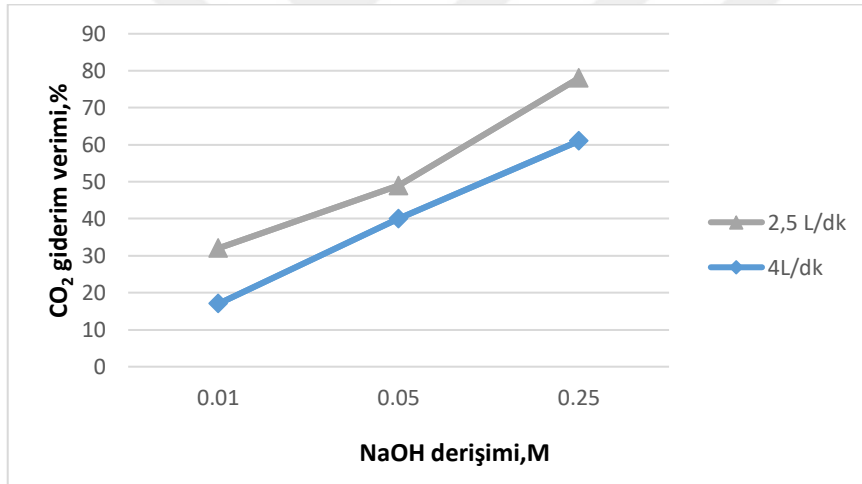
5.2. Deneysel Sonuçları

5.2.1. NaOH çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

CO₂ absorpsiyonu için çözücü olarak NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

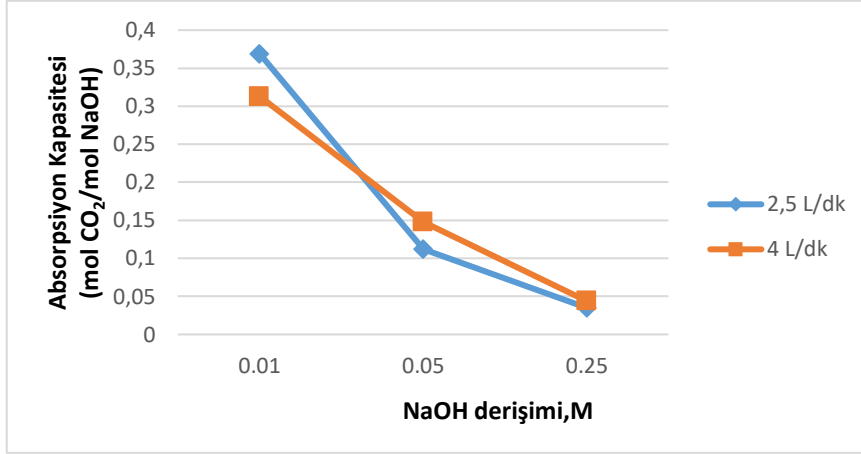
5.2.1.1. NaOH derişiminin etkisi

NaOH ile yapılan deneylerde çözücü derişiminin etkisi, 2,5 ve 4 L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 50000 ppm CO₂ derişimi şartlarında araştırılmıştır. Çözücü derişiminin CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayıları üzerindeki etkileri farklı gaz akış hızları için Şekil 5.3 -5.6'da gösterilmektedir.



Şekil 5. 3. NaOH derişiminin CO₂ giderim verimine etkisi (Sıvı akış hızı: 500 mL/dk, %5 CO₂)

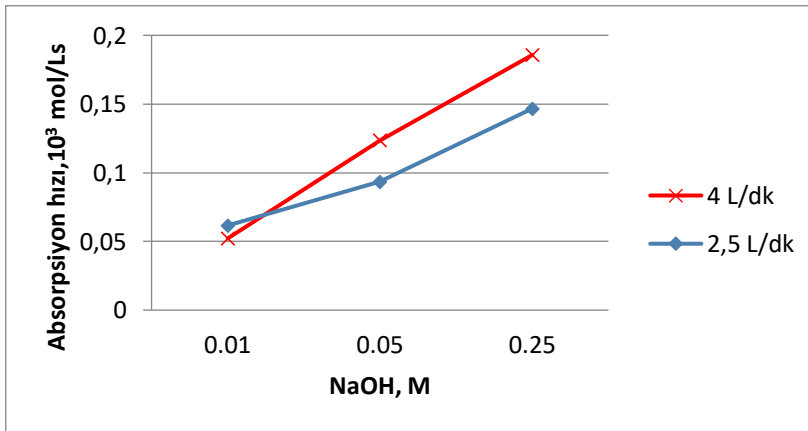
Şekil 5.3'de gösterildiği gibi NaOH derişimi arttıkça CO₂ giderim verimi de artmıştır. NaOH derişiminin artması, tepkimeye giren madde derişiminin artması anlamındadır ve reaksiyon hızı dolayısıyla CO₂ giderme veriminin artmasına neden olur. Peng ve ark.(2012)'nin yapmış oldukları çalışmada da benzer şekilde artan çözücü derişim ile verim artışını rapor etmişlerdir.



Şekil 5.4. NaOH derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı: 500 mL/dk, %5 CO₂)

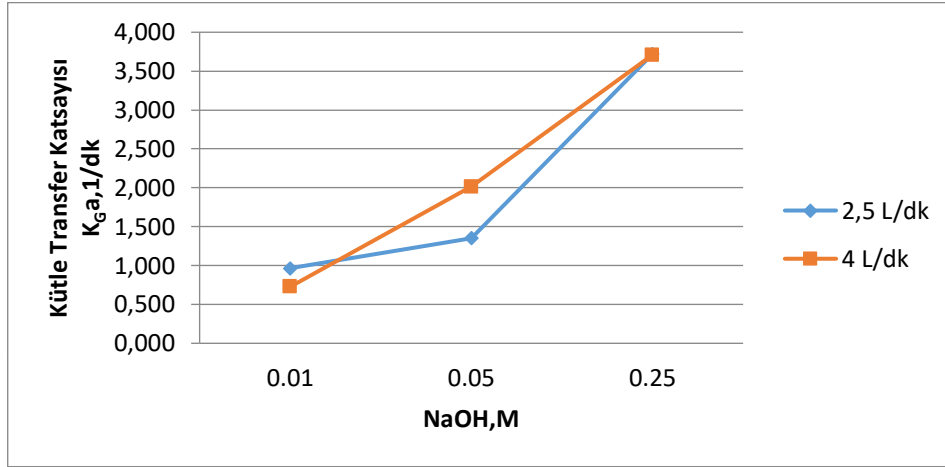
Şekil 5.4’de, görüldüğü gibi, NaOH derişimi 0,01’den 0,25 M’a arttığında absorpsiyon kapasitesi 2,5L/dk gaz hızında; 0,369’den 0,035 mol CO₂/mol NaOH’a düşerken 4 L/dk gaz hızında; 0,313’den 0,044 mol CO₂/mol NaOH’a düşmektedir. Pashaei ve ark.,(2017)’nin yaptıkları çalışmada da PZ derişiminin 0,1’den 0,5M’a arttırdıklarında absorpsiyon kapasitesinin 0,20’den 0,04 molCO₂/mol PZ’e düştüğünü belirtmişlerdir.

Şekil 5.5’deki sonuçlardan görüldüğü gibi gaz akış hızı ve çözücü derişimi arttığında absorpsiyon hızının da arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar ChenPao’nun (2012) yaptığı çalışmada da görülmektedir.



Şekil 5.5. NaOH derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, %5 CO₂)

NaOH derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi Şekil 5.6’de görölmektedir. Şekilden de göröldüğü gibi NaOH derişimi arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. Artan NaOH derişimi ile gerçekleşen reaksiyon artmakta, bu da kütle aktarımını arttırmaktadır.

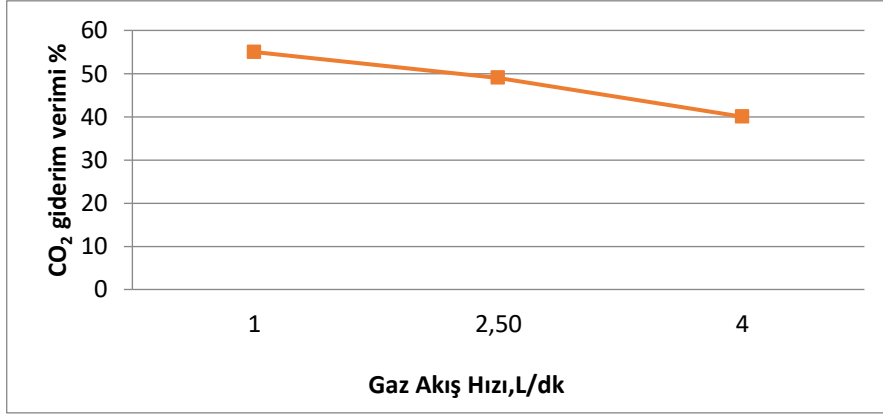


Şekil 5.6. NaOH derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, %5 CO₂)

5.2.1.2. Gaz akış hızının etkisi

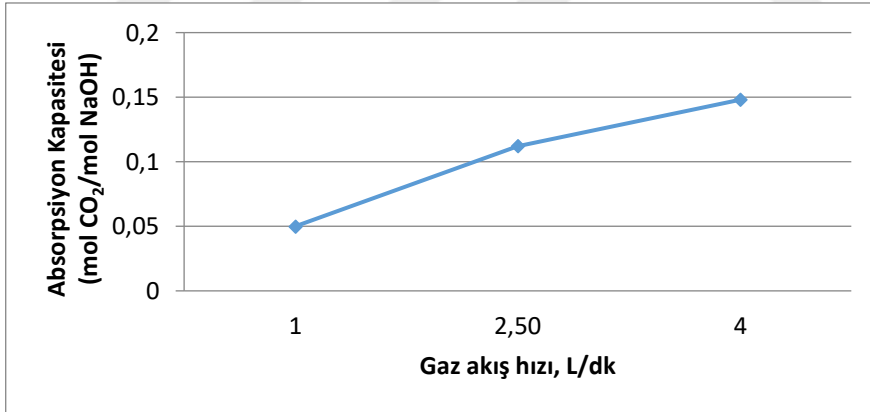
NaOH ile yapılan deneylerde gaz akış hızının etkisini görebilmek için, sıvı akış hızı 500 mL/dk, NaOH derişimi 0,05 M ve CO₂ derişimi 50000 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Gaz akış hızının, CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkisi Şekil 5.7-5.10’da görölmektedir.

Şekil 5.7’den de görüleceği gibi, gaz akış hızı CO₂ giderim verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gaz akış hızının 1L/dk’dan 2,5 ve 4 L/dk’ya yükselmesiyle, CO₂ giderim verimi sırasıyla % 55’den % 49 ve % 40’a düşmüştür. Gaz akış hızındaki artış ile çözeltide tutulan CO₂ artmış, dolayısıyla, sınırlı miktarda NaOH ve yüksek miktarda CO₂ molekölü arasındaki reaksiyon, CO₂ giderme verimliliğinin azalmasına neden olmuştur. Giderim veriminin azalmasının bir diğer nedeni de, yüksek gaz akış hızlarında temas süresinin azalmasıdır. Temas süresi azaldığında CO₂ absorpsiyon hızı da yavaşlar. Pashaei ve ark.,(2017)’ı yaptıkları çalışmada da benzer sonuçlar bulmuşlardır.



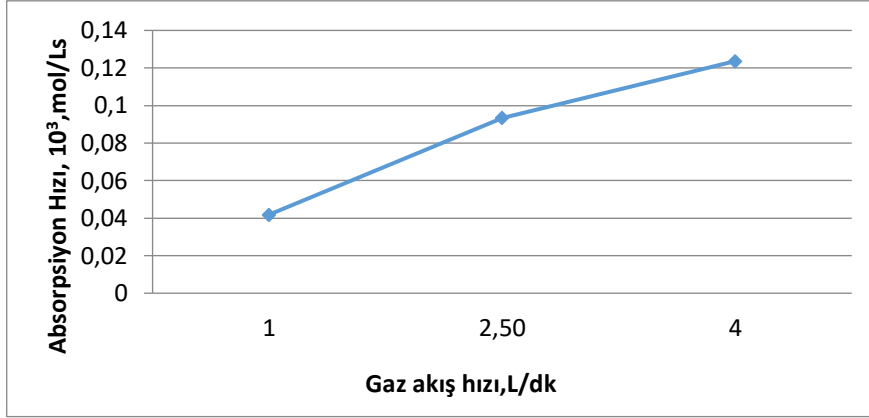
Şekil 5.7. Gaz akış hızının CO₂ giderim verimine etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO₂)

Gaz akış hızının CO₂ absorpsiyon kapasitesi üzerine de önemli bir etkisi vardır. Şekil 5.8’de gösterildiği gibi, gaz akış hızı 1’den 4 L/dk’e arttığında absorpsiyon kapasitesi 0,05’den 0,148 mol CO₂/molNaOH’a arttığı görülmektedir. Artan gaz akış hızı ile birim çözelti hacminde tutulan CO₂ miktarı artmış, bu da kapasite artışına neden olmuştur. Gaz akış hızı ile mol başına düşen CO₂ miktarı arttığından dolayı absorpsiyon kapasitesi artmaktadır.



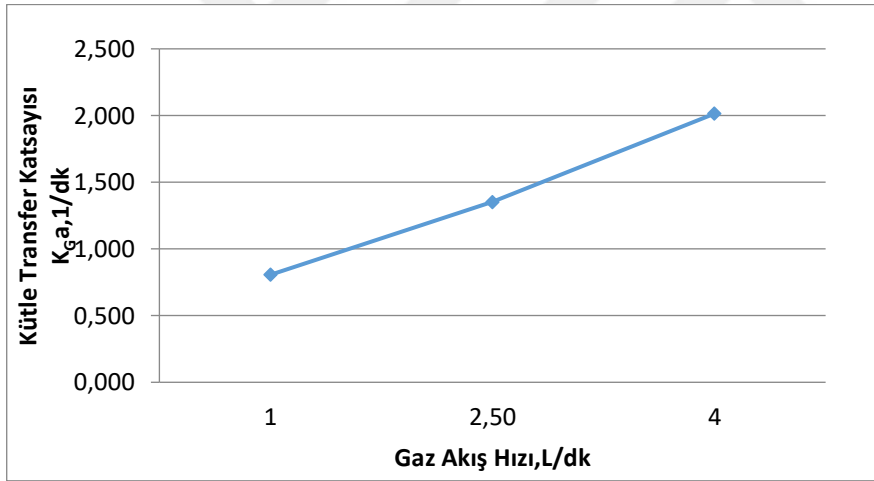
Şekil 5.8. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO₂)

Şekil 5.9’den görüldüğü gibi gaz akış hızı arttığında, absorpsiyon hızı da artmıştır. Benzer şekilde Chen ve ark.,(2015)’da gaz akış hızının 3L/dk’dan 12 L/dk’ya çıkması ile absorpsiyon hızlarında artış gözlemişlerdir. Başka bir çalışmada da Chen ve ark.(2008) gaz akış hızı ile absorpsiyon hızlarının arttığını gözlemişlerdir. 2M NaOH derişiminde gaz akış hızı 2 L/dk’dan 10 L/dk’a gaz akış hızına arttırıldığında absorpsiyon hızını 0,106 mol/Ls olarak bulmuşlardır.



Şekil 5.9. Gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (NaOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO₂)

Şekil 5.10’da görüldüğü gibi gaz akış hızı arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. Gaz akış hızı arttıkça, akışın türbülans olması nedeniyle kütle transferine direnç oluşturan sıvı ve gaz fazı film tabakası azalmakta, azalan direnç sonucu kütle transferi artmaktadır.

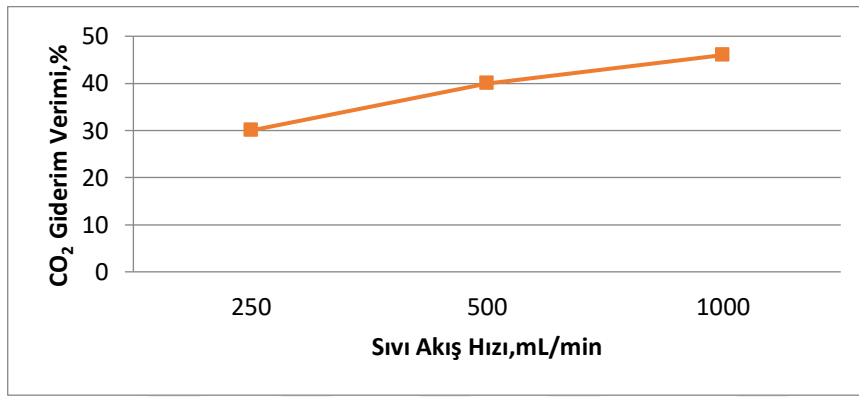


Şekil 5.10. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M NaOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)

5.2.1.3. Sıvı akış hızının etkisi

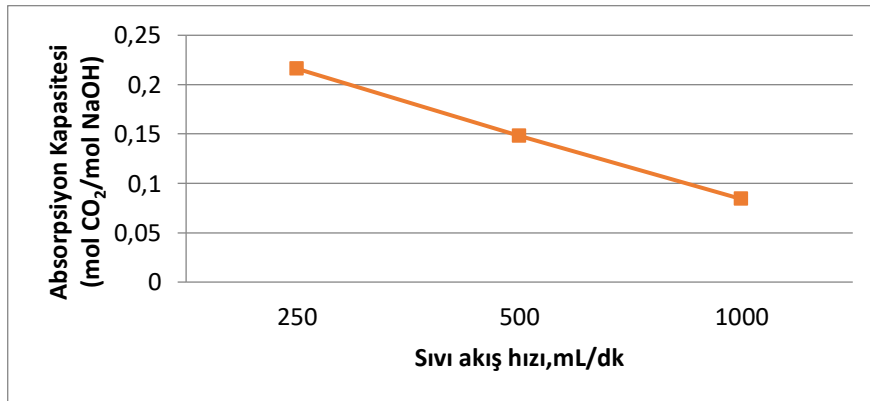
NaOH ile yapılan deneylerde sıvı akış hızının etkisini belirlemek için, gaz akış hızı 4 L/dk, NaOH derişimi 0,05 M ve CO₂ derişimi 50000 ppm olarak sabit tutulmuştur. Sıvı akış hızının CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 5.11 - Şekil 5.14’de gösterilmektedir.

Şekil 5.11’de görüldüğü gibi sıvı akış hızının artması CO_2 giderim verimliliğini de arttırmaktadır. Sıvı akış hızının artması nedeniyle, sıvı tarafı kütle transfer direnci azalır böylece sıvıya difüzenen CO_2 daha fazla olur. Sıvı akış hızı 250 mL/dk’dan 1000 mL/dk’ya yükseldiğinde, CO_2 giderme verimi % 30’dan %46’ya yükselmiştir. Benzer şekilde artan sıvı akış hızıyla giderim veriminin arttığı çeşitli çalışmalarda da görülmektedir [Pashaei ve ark.,2017; Peng ve ark.,2012]. Sıvı akış hızının artması, birim hacimde gaz-sıvı temas alanını, gaz-sıvı kütle transfer hızını ve CO_2 absorpsiyon verimliliğini arttırmıştır.



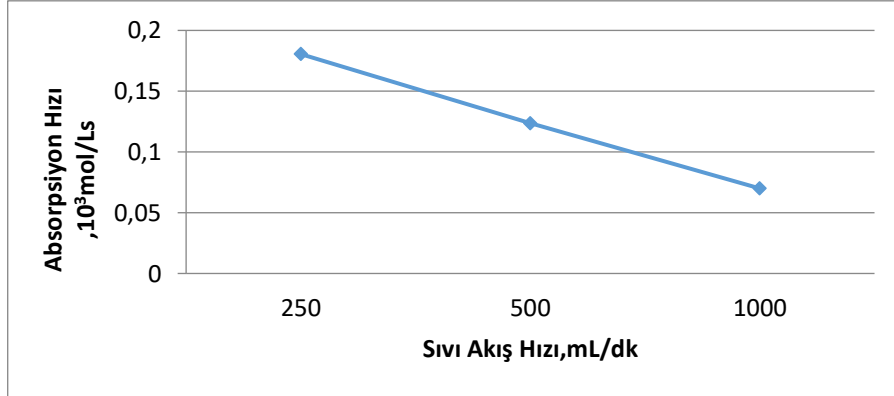
Şekil 5.11. Sıvı akış hızının CO_2 giderim verimine etkisi (0,05 M NaOH, 4 L/dk gaz akış hızı, % 5 CO_2)

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi sıvı akış hızının 250 mL/dk’dan 1000 mL/dk’ya artması ile absorplama kapasitesi 0,216’den 0,084 mol CO_2 /molNaOH’a azalmaktadır. Çözücü akış hızını arttırmak, sıvı faz alıkonma süresini kısaltır ve birim mol çözücü başına tutulan CO_2 ’yi azaltarak absorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olur.



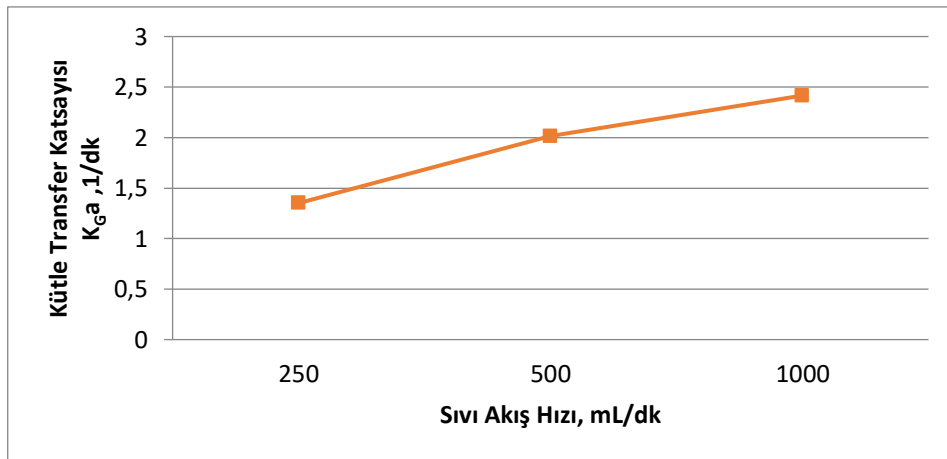
Şekil 5.12. Sıvı akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0.05 M, gaz akış hızı 4 L/dk, % 5 CO_2)

Şekil 5.13’de gösterildiği gibi sıvı akış hızı 250 mL/dk’dan 1000 mL/dk’ya artması ile absorpsiyon hızının 0,1805’den 0,07 mol CO₂/molNaOH’a düştüğü görülmektedir. Chen Chi ve ark.,(2015)’nin yaptıkları çalışmada sıvı akış hızı 1,6 L/dk’dan 9,8L/dk’arttırıldığında absorpsiyon hızı 6,87’den 3,59 mol CO₂/molNaOH’a azalmıştır.



Şekil 5.13.Sıvı akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 4 L/dk,% 5 CO₂)

Şekil 5.14’den görüldüğü gibi sıvı akış hızı 250 mLdk’dan 1000mL/dk’ya arttırıldığında kütle transfer katsayısında 1,351’den 2,416 1/dk’ya arttığı görülmektedir. Sıvı akış hızının artması ile sıvı faz akış hızı artmış sıvı faz film tabakası azalmıştır. Böylece gaz difüzyonunun sıvı faz direnci azalmış ve kütle transfer performansı artmıştır. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir [Wu ve ark.,2017].

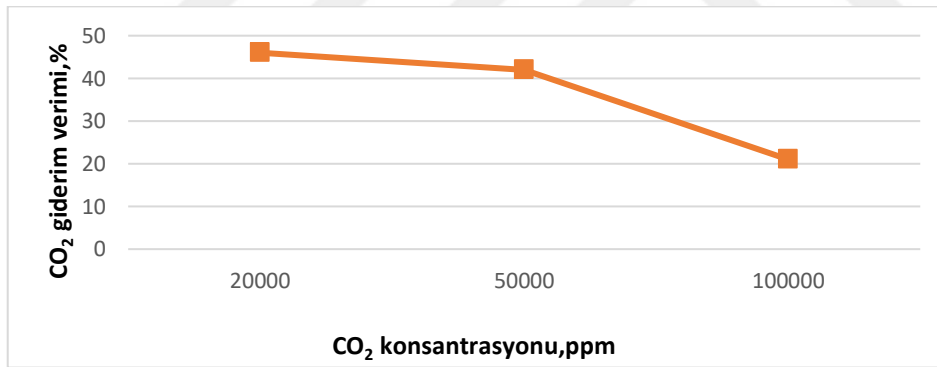


Şekil 5.14.Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 4 L/dk,% 5 CO₂)

5.1.1.4. Başlangıç CO₂ derişiminin etkisi

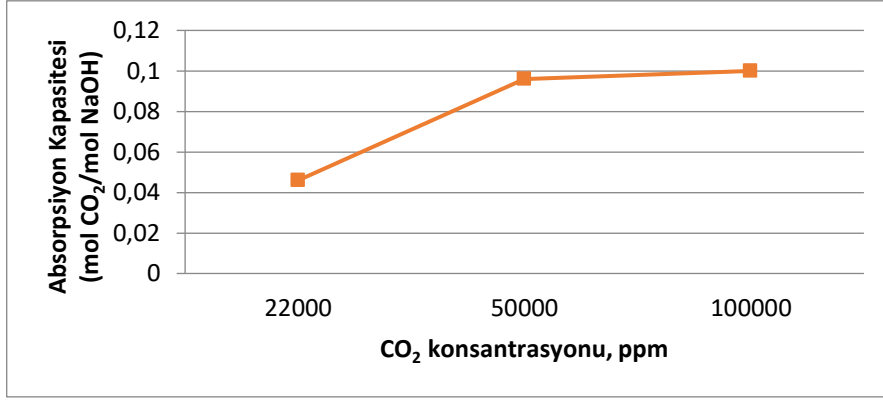
NaOH ile yapılan deneylerde başlangıç CO₂ derişiminin etkisini görebilmek için, gaz akış hızı 2,5 L/min, NaOH derişimi 0,05 M ve sıvı akış hızı 500 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç CO₂ derişiminin CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayına etkileri Şekil 5.15-5.18’de verilmiştir.

Şekil 5.15’de görüldüğü gibi başlangıç CO₂ derişimi 20000 ppm’den 100000 ppm’e arttığında, CO₂ giderim verimi sırasıyla %46’dan %21’e düşmüştür. Bu azalmanın iki nedeni var: Öncelikle, CO₂ derişiminin arttırılmasıyla, kolonda birim hacmindeki gaz-sıvı temas süresi azalır. Diğer taraftan, CO₂ konsantrasyonunun arttırılması, reaksiyon hızını belli bir oranda yükseltir. Bu iki ajan, CO₂ derişimi arttıkça, CO₂ giderme veriminin yavaş yavaş azalmasına neden olur. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında tutarlılık göstermektedir [Pashaei ve ark.,2017;Yincheng ve ark.,2011].



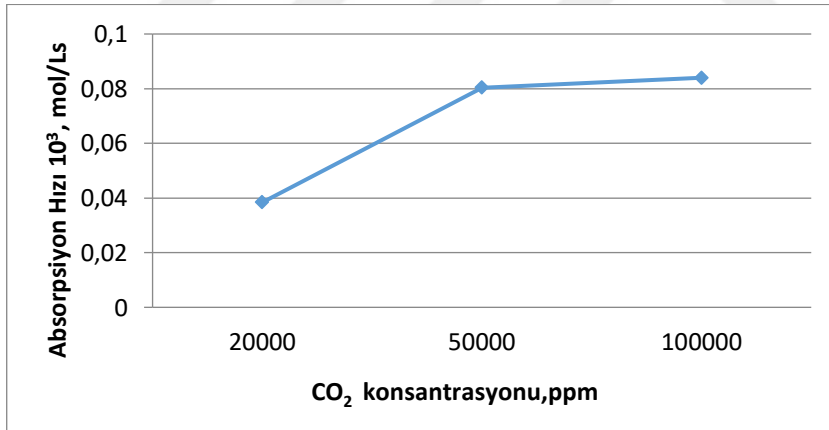
Şekil 5.15. Başlangıç CO₂ derişiminin CO₂ giderim verimine etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500ml/dk)

Şekil 5.16’da görüldüğü gibi başlangıç CO₂ derişimi 20000 ppm’den 100000 ppm’e arttıkça CO₂ absorpsiyon kapasitesi 0,046’dan 0,1 mol CO₂/molNaOH’a artmıştır. Birim çözücü başına düşen karbondioksit miktarı arttığı için, absorplama kapasitesi artmaktadır.

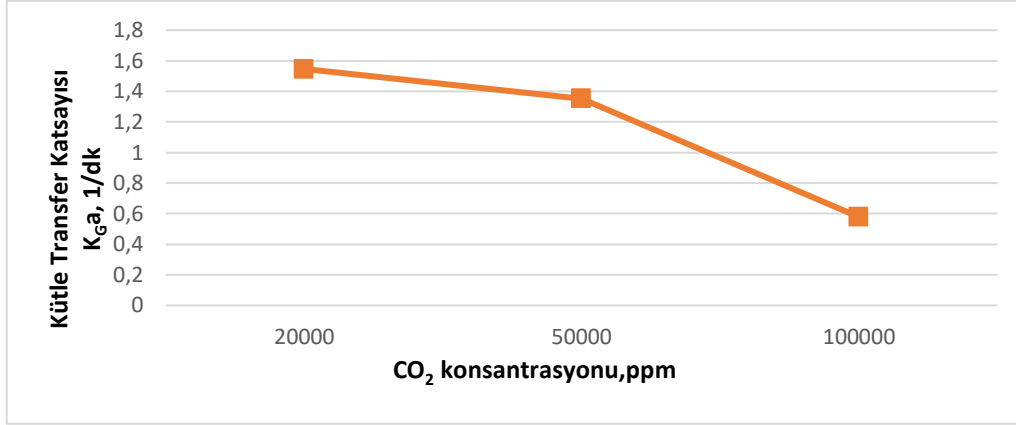


Şekil 5.16. Başlangıç CO₂ derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500mL/dk)

Şekil 5.17’de görüldüğü gibi başlangıç CO₂ derişimi 20000 ppm’den 50000 ppm’e artması, absorpsiyon hızını 0,0384’den 0,0804 mol/Ls’e keskin bir artış göstermiş, 100000 pmm’e artması ise 0,084 mol/Ls’ye hafifçe yükseltmiştir. Şekil 5.18’den görüldüğü gibi artan CO₂ derişimi ile NaOH tüketimi arttığından kütle transfer katsayısı azalmaktadır [Chu ve ark.,2017].



Şekil 5.17. Başlangıç CO₂ derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (0.05 M NaOH, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 500ml/dk sıvı akış hızı)



Şekil 5.18. Başlangıç CO₂ derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (NaOH 0,05 M, gaz akış hızı 2,5 L/dk, sıvı akış hızı 500ml/dk)

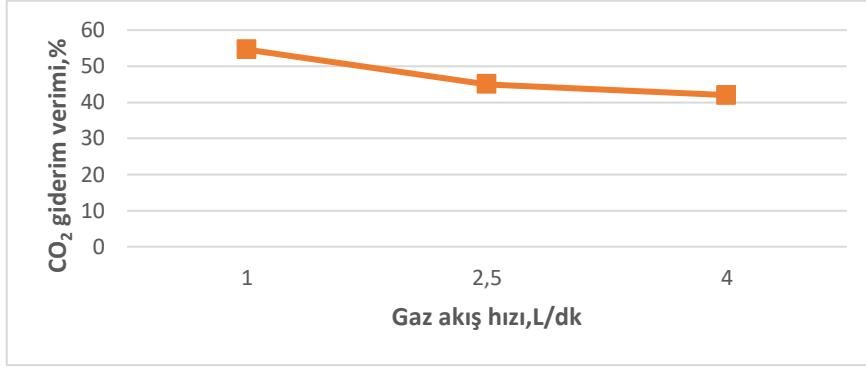
5.5.2. KOH çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

KOH çözücüsü kullanılarak yapılan deneylerde sıvı akış hızı 500 mL/dk ve başlangıç CO₂ derişimi 50000 ppm olarak sabit tutulmuştur. Gaz akış hızı ve çözücü derişiminin CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine etkileri incelenmiştir.

5.5.2.1. Gaz akış hızının etkisi

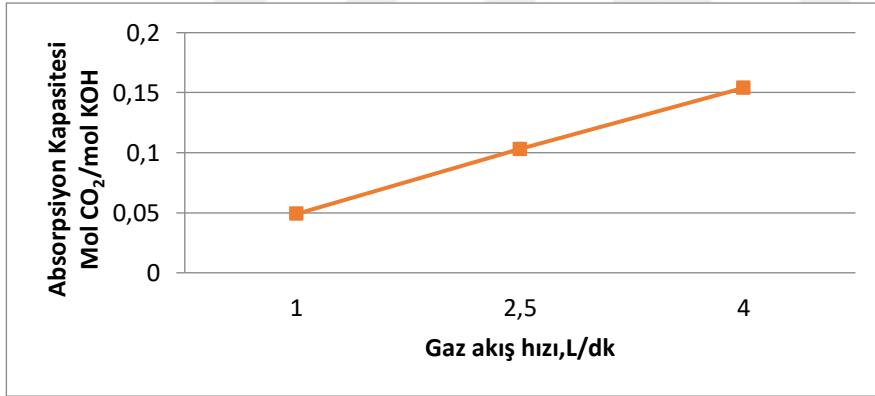
KOH ile yapılan deneylerde gaz akış hızının etkisini görebilmek için, sıvı akış hızı 500 mL/dk, 0,05 M KOH derişimi ve CO₂ derişimi 50000 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Gaz akış hızının CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 5.19-5.22’de görülmektedir.

Şekil 5.19’da gösterilen deneysel sonuçlar, gaz akış hızının CO₂ giderim verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Gaz akış hızının 1L/dk’dan 4 L/dk’ya yükselmesiyle, CO₂ giderim veriminin %54,6’dan %42’ye düştüğü görülmektedir. Gaz akış hızındaki artış ile birim hacim çözeltiliye beslenen CO₂ miktarı artmaktadır. Giderim veriminin azalmasının bir başka nedeni de, yüksek gaz akış hızlarında temas süresinin azalmasıdır. Temas süresi azaldığında CO₂ absorpsiyon hızı da düşmüştür.

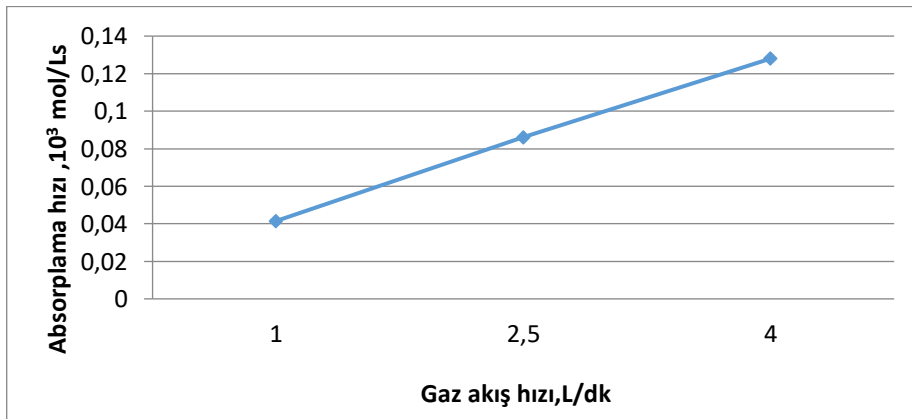


Şekil 5.19. Gaz akış hızının CO₂ giderim verimine etkisi (KOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO₂)

Gaz akış hızının CO₂ absorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Şekil 5.20’de, gösterildiği gibi, gaz akış hızı 1’den 4 L/dk’ya artırılmasıyla, absorpsiyon kapasitesi 0,049’dan 0,154 mol CO₂/molNaOH arttığı görülmektedir. Artan gaz akış hızı ile mol başına düşen CO₂ miktarı arttığından dolayı absorplama kapasitesi artmaktadır. Şekil 5.21’den görüldüğü gibi gaz akış hızı 1L/dk’dan 4L/ dk’ya arttırıldığında, absorpsiyon hızında arttığı görülmektedir.

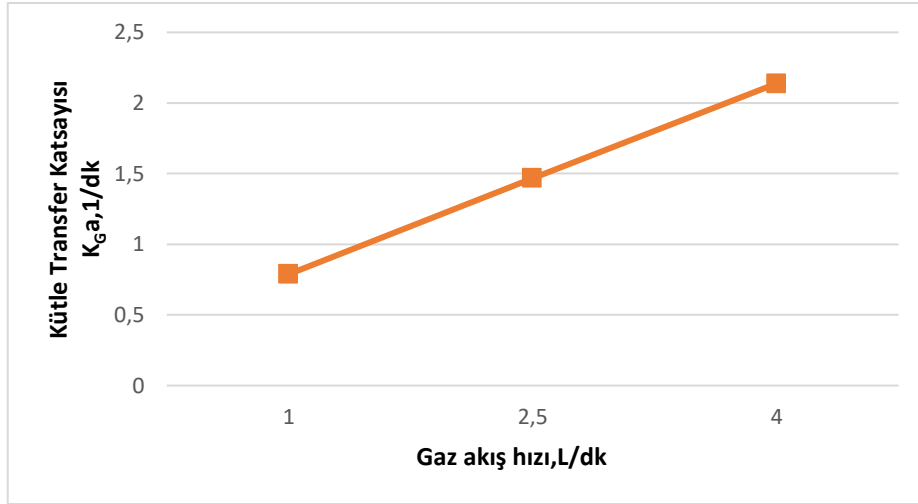


Şekil 5.20. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (KOH 0,05 M, sıvı akış hızı 500 ml/dk, % 5 CO₂)



Şekil 5.21. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi (0,05 M KOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)

Kütle transfer katsayısının gaz akış hızı ile değişimi Şekil 5.22’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi gaz akış hızı 1L/dk’dan 4L/ dk’ya arttırıldığında kütle transfer katsayısı 0,788’den 2,138 1/dk’ya yükselmiştir. Gaz akış hızı arttıkça kütle transferine direnç oluşturan sıvı ve gaz fazı film tabakası akışın türbülans olması nedeniyle azalmakta, azalan direnç sonucu kütle transferi artmaktadır.



Şekil 5.22. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M KOH, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)

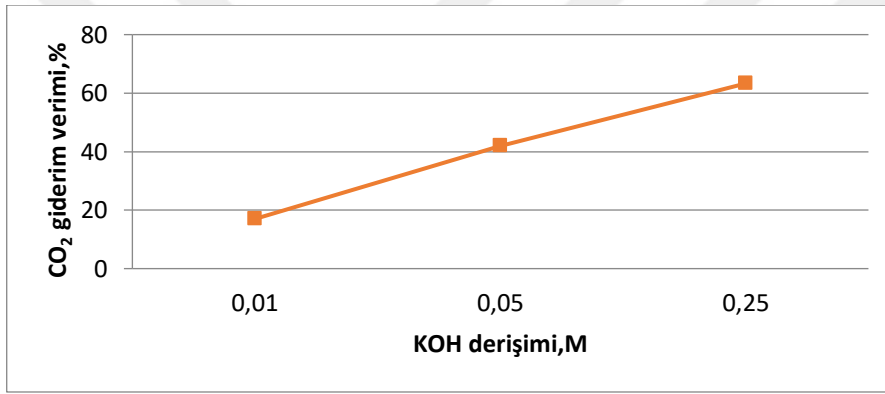
5.5.2.2. KOH derişiminin etkisi

KOH ile yapılan deneylerde çözücü derişiminin etkisini görebilmek için gaz akış hızı 4 L/dk, sıvı akış hızı 500 mL/dk, CO₂ derişimi 50000 ppm olarak sabit tutulmuştur. 4 L/dk gaz akış hızında çözücü derişiminin CO₂ giderim verimi, absorbsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol KOH), absorbsiyon hızı ve kütle transfer katsayına etkileri Şekil 5.23-5.26’de gösterilmektedir.

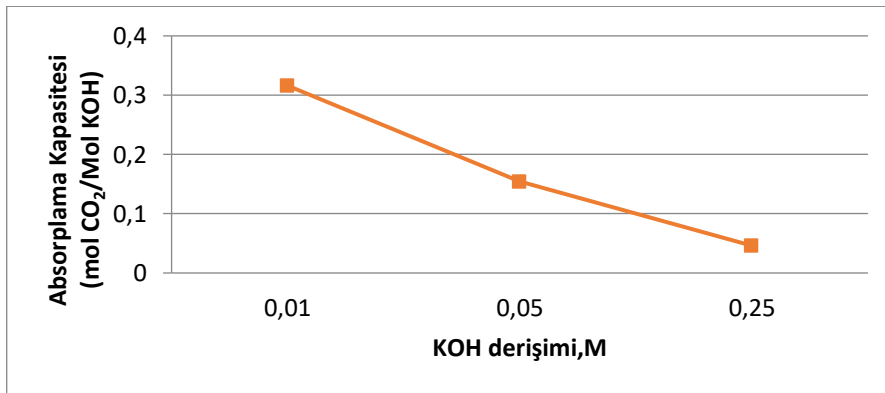
Şekil 5.23’de gösterildiği gibi KOH derişimi arttıkça CO₂ giderim verimi de artmaktadır. Artan KOH derişimi ile gerçekleşen tepkimelerin sayısı artmış ve dolayısıyla giderim yüzdesi de artmıştır. KOH derişiminin arttırılması, reaktant derişiminin arttırılmasıdır ve reaksiyon hızı ile CO₂ giderme veriminin artmasına neden olur. Diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar bulunmuştur [Peng ve ark.,2012].

KOH derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 5.24'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi KOH derişimi 0,01M'dan 0,25 M'a arttırıldığında absorpsiyon kapasitesi 0,316'den 0,046 mol CO₂/molKOH'a azalmıştır. Şekil 5.25'den görüldüğü gibi KOH derişimi 0.01M'dan 0.25 M'a arttırıldığında absorpsiyon hızının 0,0526'dan 0.192 mol/Ls arttığı görülmektedir.

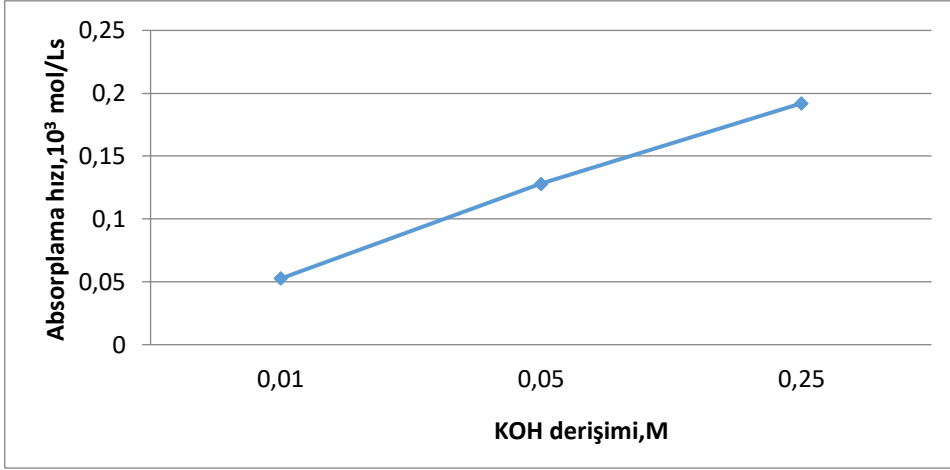
Şekil 5.26'dan görüldüğü gibi KOH derişimi arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. KOH derişimi 0,01M'dan 0,25 M'a arttırıldığında kütle transfer katsayısının 0,735'den 3,933 1/dk'ya arttığı görülmektedir. Artan KOH derişimi, reaksiyonu hızlandırır ve daha fazla KOH tüketilir.



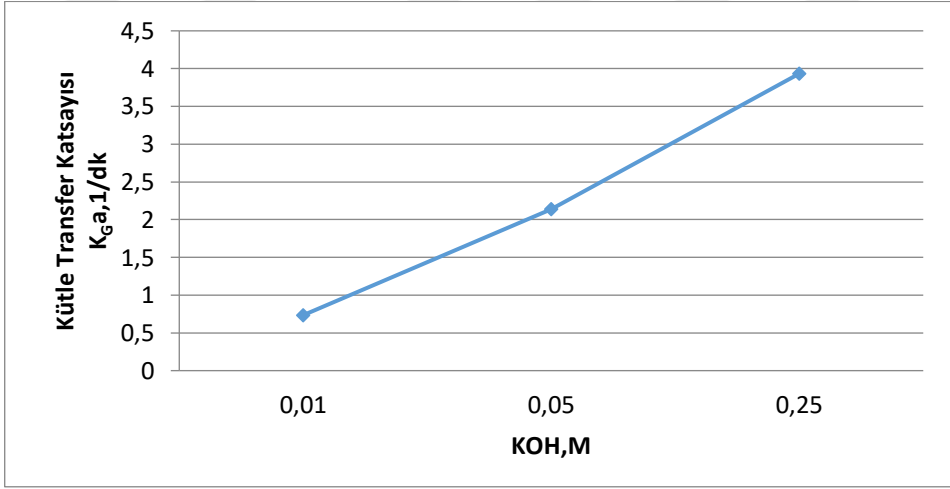
Şekil 5.23. KOH derişiminin CO₂ giderim verimine etkisi (500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂, 4L/dk gaz akış hızı)



Şekil 5.24. KOH derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, % 5 CO₂, gaz akış hızı 4L/dk)



Şekil 5.25. KOH derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (sıvı akış hızı 500 mL/dk, % 5 CO₂, gaz akış hızı 4L/dk)



Şekil 5.26. KOH derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂, 4L/dk gaz akış hızı)

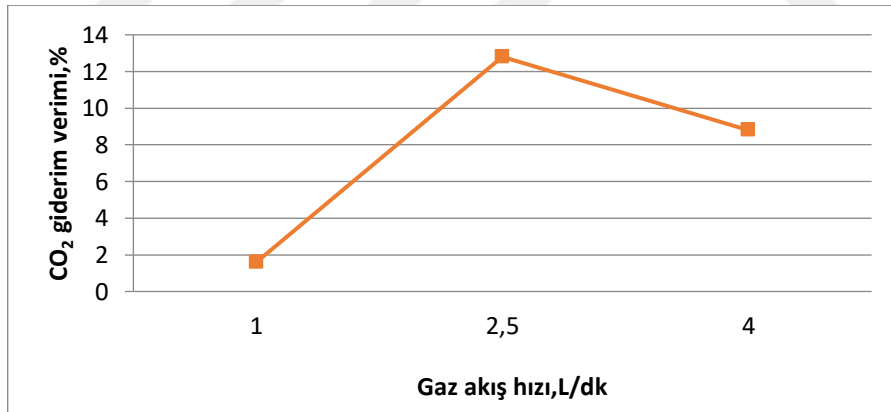
5.5.3. Mg(OH)₂ çözücüsü ile karbondioksit absorpsiyonu

CO₂'in absorpsiyon çalışmalarında çözücü olarak Mg(OH)₂ kullanılarak çeşitli işletme parametrelerinin etkileri 500 mL/dk sıvı akış hızı ve 50000 ppm başlangıç CO₂ derişimi şartlarında araştırılmıştır.

5.5.3.1. Gaz akış hızının etkisi

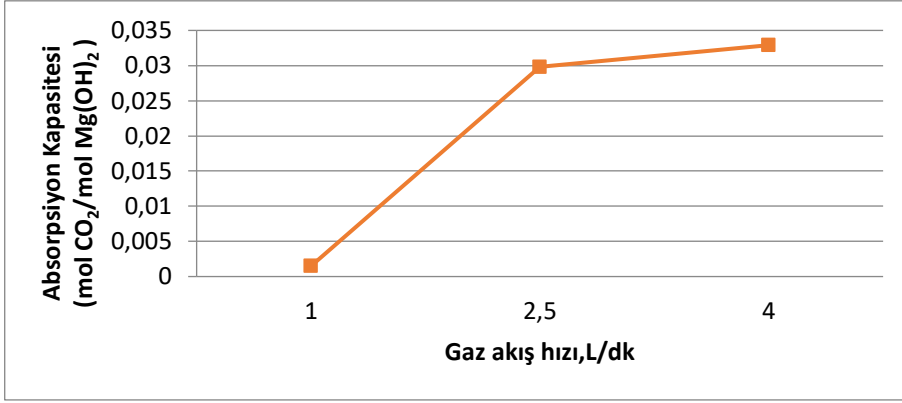
Mg(OH)₂ ile yapılan deneylerde gaz akış hızının etkisini görebilmek için, sıvı akış hızı 500 mL/dk, 0,05 M Mg(OH)₂ derişimi ve CO₂ derişimi 50000 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Gaz akış hızının CO₂ giderim verimi, absorplama kapasitesi(mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine etkileri Şekil 5.27-5.30'da verilmiştir.

Farklı gaz akış hızlarında karbondioksit giderim verimi Şekil 5.27'de gösterilmektedir. Gaz akış hızı 2,5L/dk' dan fazla olduğunda giderim verimi azalmaya başlamıştır. Bir yandan, artan gaz akış hızı, hem gaz hem de sıvı filmlerin kütle transfer katsayılarının artmasına neden olan gaz-sıvı türbülansını ve karışımını arttırmaktadır. Öte yandan, daha yüksek akış hızları altında, birim zaman başına sisteme daha fazla CO₂ katılır, Mg(OH)₂/CO₂ mol oranı düşer. Bu nedenle, daha yüksek gaz akış hızlarında daha düşük giderim verimliliği gözlenmektedir. Li ve ark., yaptıkları çalışmada gaz akış hızı arttıkça düşük giderim verimi elde etmişlerdir [Li ve ark., 2014].

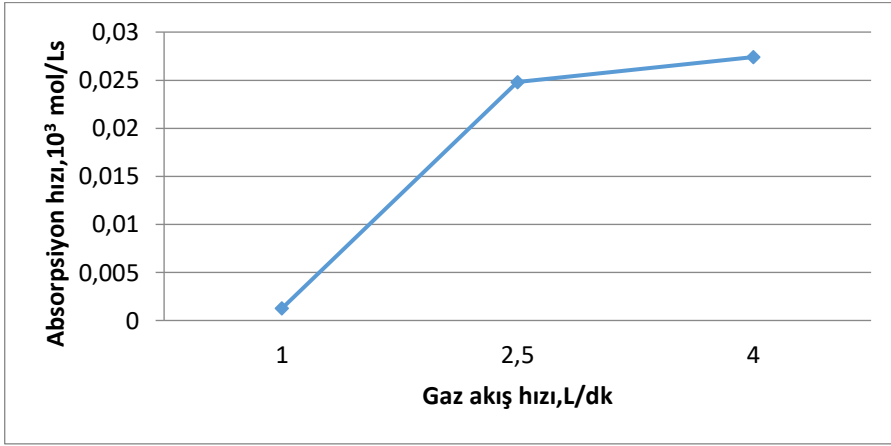


Şekil 5.27. Gaz akış hızının CO₂ giderim verimine etkisi (0,05 M Mg(OH)₂, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)

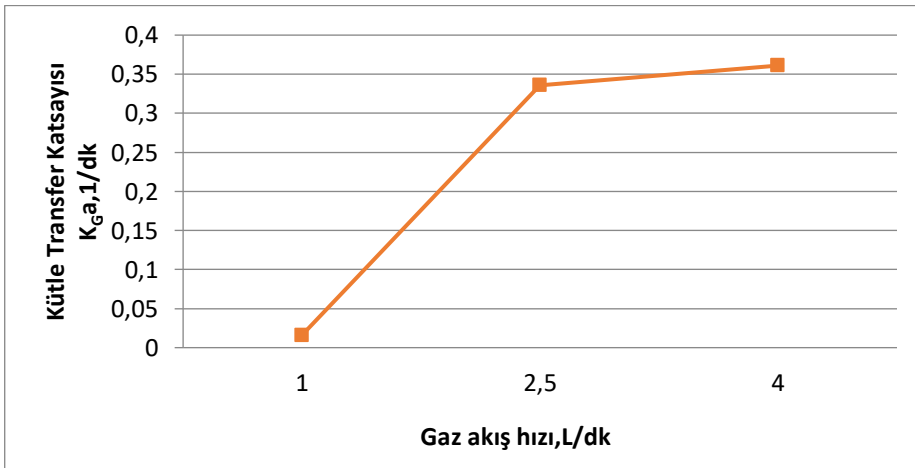
Gaz akış hızı 1L/dk'dan 4 L/dk'ya yükseldiğinde absorpsiyon kapasitesi 0,0015'den 0,0329'a yükselmiş (Şekil 5.28), absorpsiyon hızı da 0,00125'den 0,0274 mol/Ls'ye artmıştır (Şekil 5.29). Kütle transfer katsayısı da 0,0162'den 0,361 1/dk'ya artmıştır (Şekil 5.30).



Şekil 5.28. Gaz akış hızının absorpsiyon kapasitesine etkisi (0,05 M Mg(OH)₂, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)



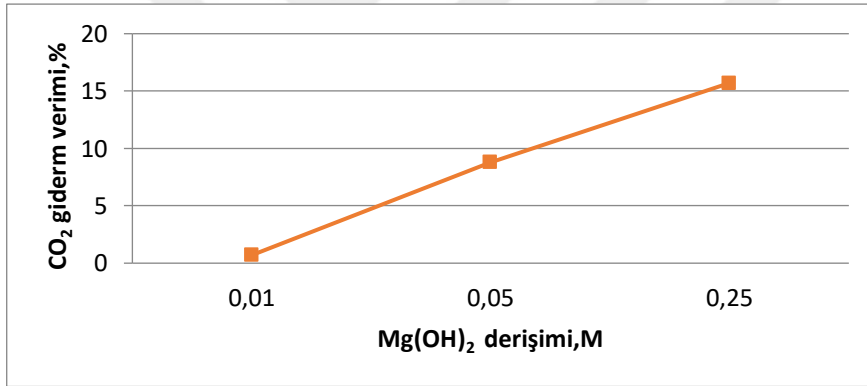
Şekil 5.29. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi (0,05 M Mg(OH)₂, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)



Şekil 5.30. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M Mg(OH)₂, 500 ml/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂)

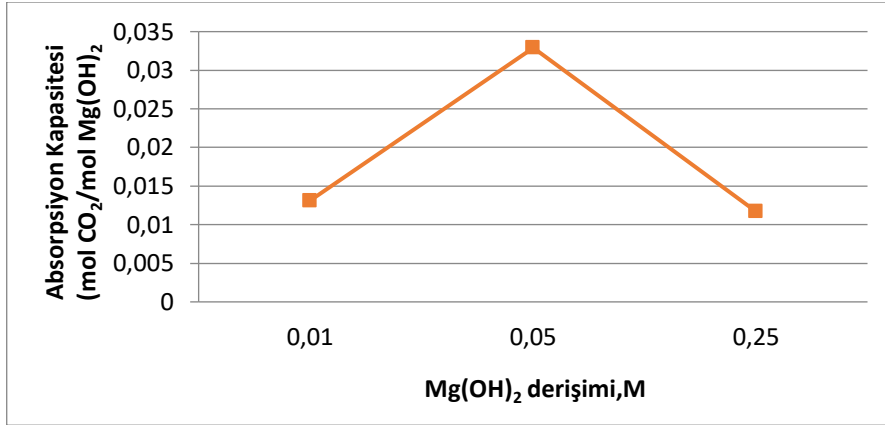
5.5.3.2. $Mg(OH)_2$ derişiminin etkisi

$Mg(OH)_2$ ile yapılan deneylerde çözücüderişiminin etkisini görebilmek için gaz akış hızı 4 L/dk, sıvı akış hızı 500 mL/dk CO_2 derişimi 50000 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. CO_2 giderim verimi, absorplama kapasitesi (mol CO_2 /molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine etkileri incelenmiştir (Şekil 5.31-5.34). $Mg(OH)_2$ derişimi 0,01 den 0,05 ve 0,25'e çıkarıldığında Şekil 5.31'den de görüleceği gibi giderim verimi sırasıyla %0,7, %8,8 ve % 15,7 olarak artmıştır. Benzer şekilde Cheng ve ark., yaptıkları çalışmada $Mg(OH)_2$ derişimini 0,01 M'dan 0,05 M arttırdıklarında karbondioksit gideriminin %1'den %6'a arttığını gözlemişlerdir [Cheng ve ark., 2013].

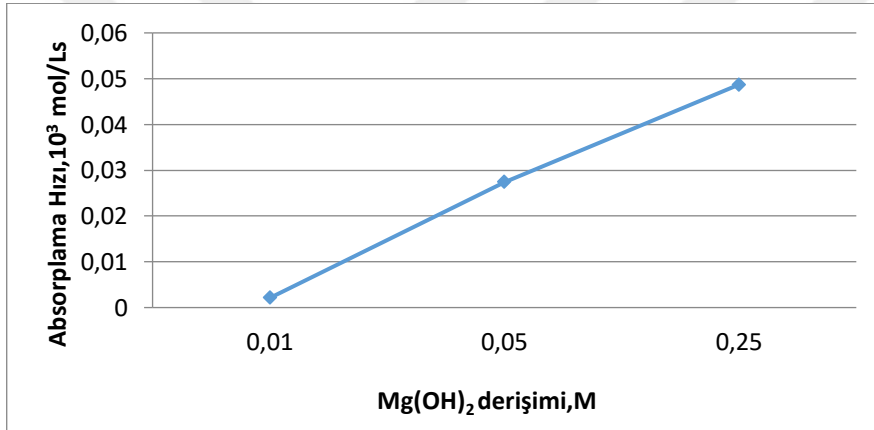


Şekil 5.31. $Mg(OH)_2$ derişiminin CO_2 giderim verimine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO_2).

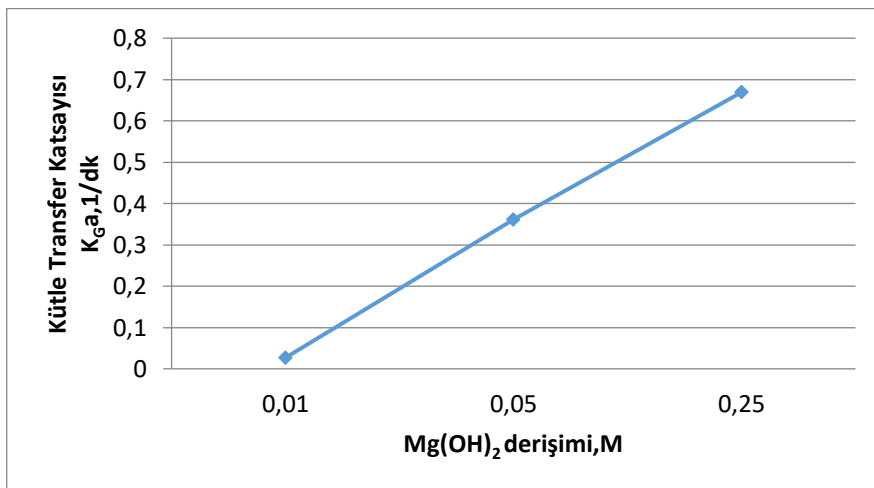
Şekil 5.32'de görüldüğü gibi artan $Mg(OH)_2$ derişimi ile absorpsiyon kapasitesi artış gösterirken derişim 0,25M'a ulaştığında absorplama kapasitesi azalmaktadır. $Mg(OH)_2$ derişiminin artmasıyla birlikte $MgCO_3$ 'ün daha çok çökmesiyle absorplama kapasitesi azalmaktadır. Li ve ark., yaptıkları çalışmada da bu azalımdan bahsetmişlerdir [Li ve ark.,2014]. Şekil 5.33'de absorplama hızının $Mg(OH)_2$ derişimi ile ilişkisini göstermektedir. Çözücü derişimi arttıkça absorplama hızının ve kütle transfer katsayısının (Şekil 5.34) arttığı görülmektedir. Cheng ve ark., yaptıkları çalışmada da aynı ilişkiyi bulmuşlardır [Cheng ve ark., 2013].



Şekil 5.32. $Mg(OH)_2$ derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO_2).



Şekil 5.33. $Mg(OH)_2$ derişiminin absorplama hızına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO_2).



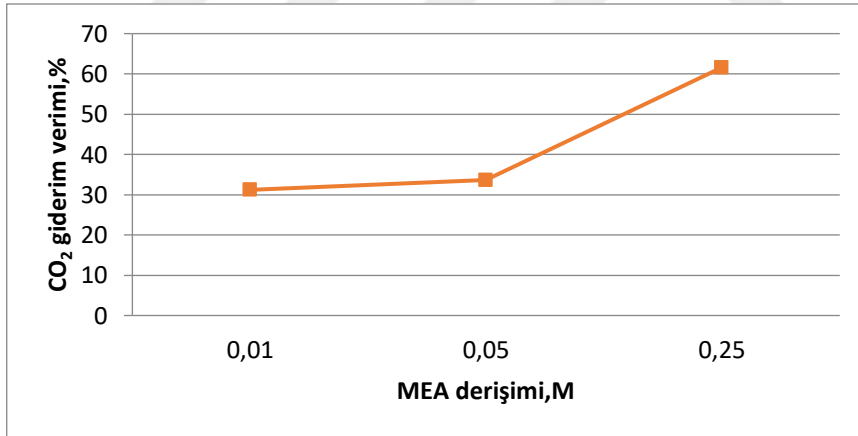
Şekil 5.34. $Mg(OH)_2$ derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO_2).

5.5.4. MEA çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde CO₂ absorpsiyonunda çözücü olarak MEA (monoethanolamin) kullanılarak absorpsiyonu etkileyen işletme parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Çalışma 500 mL/dk sıvı akış hızı ve 50000 ppm başlangıç CO₂ derişimi ve 4L/dk gaz akış hızı şartlarında gerçekleştirilmiştir.

5.5.4.1. MEA derişiminin etkisi

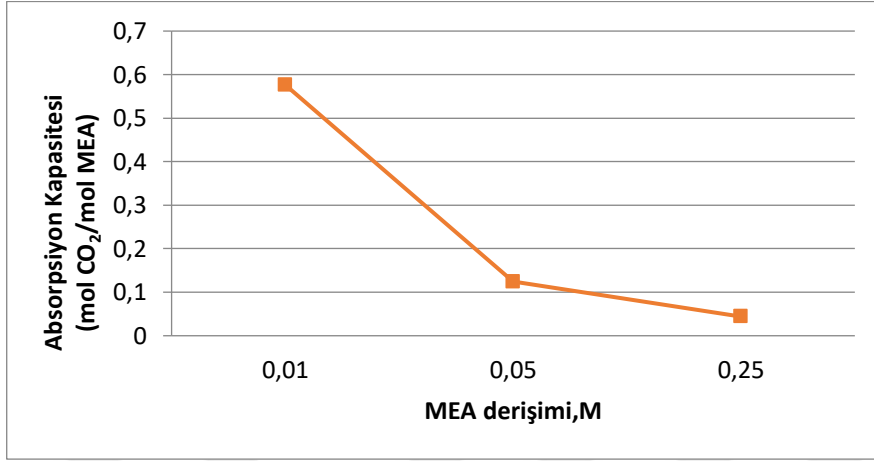
MEA ile yapılan deneylerde çözücü derişiminin etkisi gaz akış hızı 4L/dk, sıvı akış hızı 500 mL/min, CO₂ derişimi 50000 ppm şartlarında araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.35-Şekil 5.38’de görölmektedir. Şekil 5.35’de göröldüğü gibi MEA derişimi 0.01M’den 0,25 M’a arttığında CO₂ giderim veriminin de arttığı görölmektedir. Artan MEA derişimi aynı zamanda reaktantın da artması anlamına gelmektedir ve artan reaksiyon hızı, CO₂ giderme veriminin artmasına neden olur.



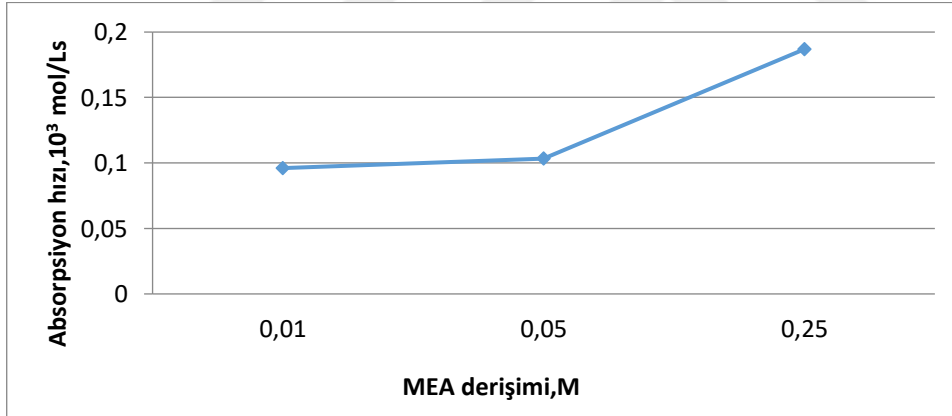
Şekil 5.35. MEA derişiminin CO₂ giderim verimine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂).

MEA derişiminin CO₂ absorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Şekil 5.36’da, göröldüğü gibi, MEA derişiminin 0,01’den 0,25 M’a artmasıyla, absorpsiyon kapasitesi 0,576’dan 0,044 mol CO₂/mol MEA olacak şekilde azalmaktadır. MEA derişiminin CO₂ absorpsiyon hızı üzerindeki etkisi ise Şekil 5.37’de görölmektedir. MEA derişiminin artmasıyla, absorpsiyon hızı 0,0961 mol/Ls’dan 0,1869 mol/Ls’ye

artmaktadır. Chen Chi yaptığı çalışmada kabarcık kolon reaktöründe 4 M MEA için 0,0135 –0,622 mol/L s aralığında absorplama hızı elde etmişlerdir [Chen Chi,2012].



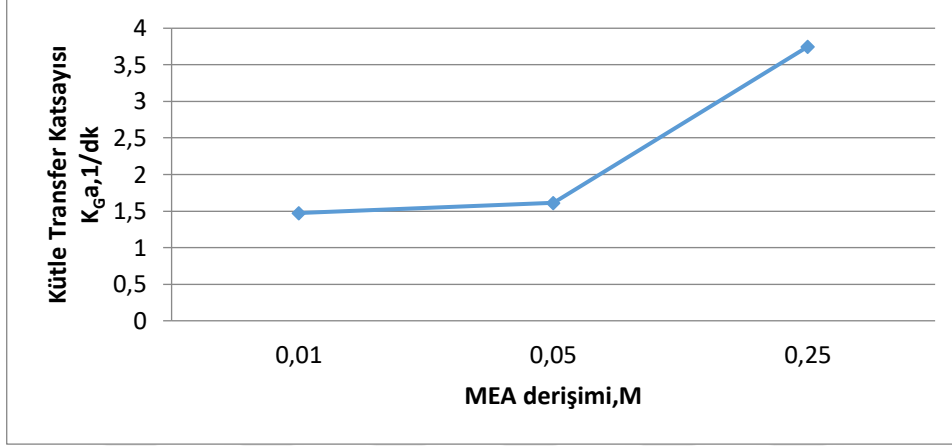
Şekil 5.36. MEA derişiminin absorpsiyon kapasitesine etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂).



Şekil 5.37. MEA derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂).

Kütle transfer katsayısının MEA derişimi ile değişimi Şekil 5.38'de görülmektedir. Kütle transfer katsayısı 0,01 M ile 0,05 M arasında çok değişmezken 0,05M'den hızlı bir artış olmuştur. Bunun nedeni MEA derişiminin artışı ile gaz-sıvı ara yüzeyine ulaşan dolayısıyla CO₂ ile reaksiyona giren MEA moleküllerinin artmasıdır. Artan MEA molekül sayısı, reaksiyon meydana gelme oranını arttırarak daha iyi bir kütle transfer performansı sağlar. Wu ve ark., yaptıkları çalışmada spreyl kolonda aynı etkiyi gözlemişlerdir. Bununla birlikte, endüstriyel uygulama açısından, yüksek MEA derişiminde çözeltinin viskozitesi önemli ölçüde artar ve ekipmanda korozyon meydana

gelebilir. Bu yan etki CO₂ absorplama performansının iyileştirilmesini engeller ve bakım maliyetinin artmasına neden olur. Dolayısıyla MEA derişimini arttırırken, kütle transferi katsayı ve maliyet dengelenmelidir [Wu ve ark.,2017].



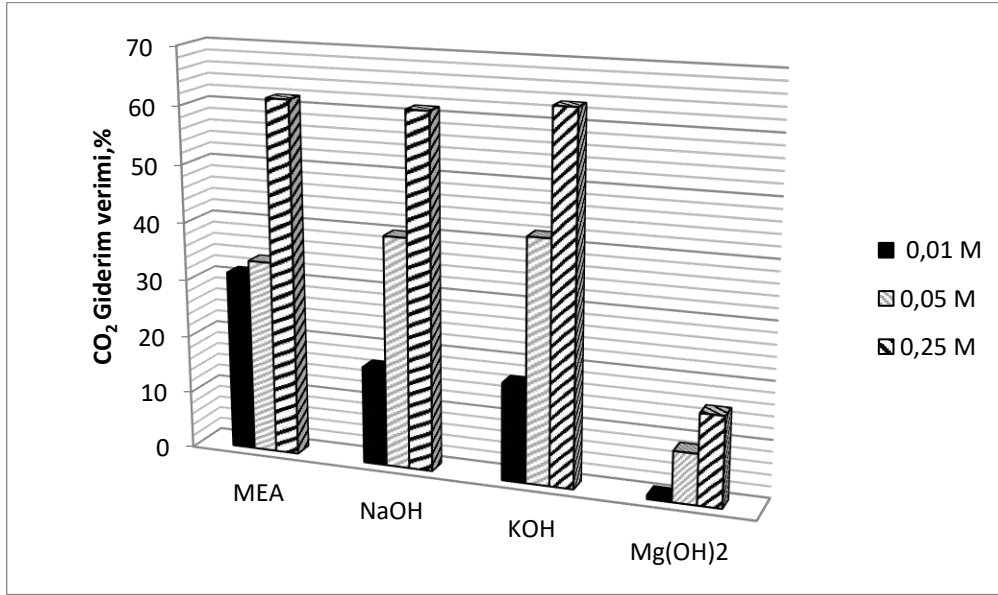
Şekil 5.38. MEA derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, % 5 CO₂).

5.6. Farklı Çözücülerin Karşılaştırılması

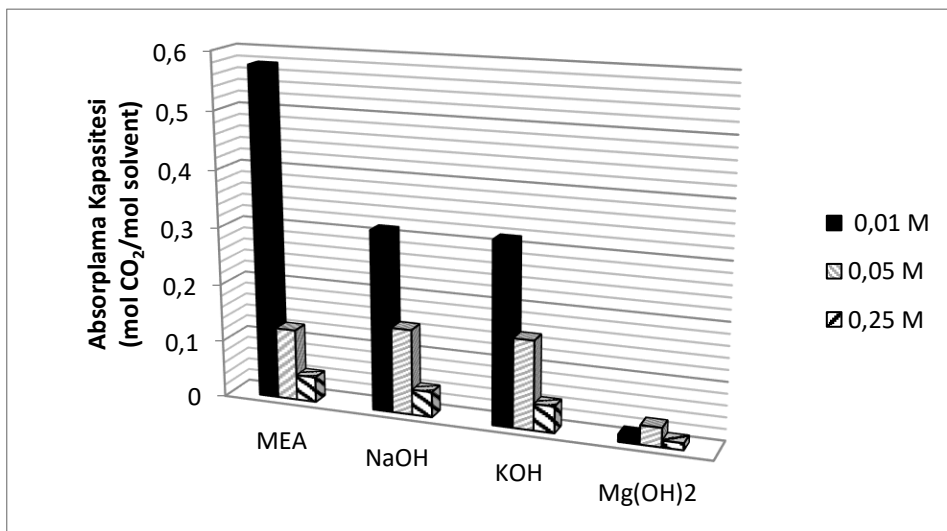
CO₂ absorpsiyonunda en etkili parametrelerden biri olan çözücü tipinin etkisi farklı çözücü derişimlerinde araştırılmıştır. Bu amaçla MEA, NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözücülerini 0,01 M, 0,05 M, 0,25 M derişimlerinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar 4L/dk gaz akış hızı ve 500 mL/dk sıvı akış hızı için Şekil 5.39-5.42’de verilmiştir.

MEA, NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözücülerinin karbondioksit giderim verimi üzerine etkileri 4L/dk gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı ve %5 CO₂ başlangıç derişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.39’da verilmiştir. Tüm çözücü tipleri için derişim arttığında CO₂ giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Yüksek derişimlerde, çözücü türünün farkı çok belirgin değilken, düşük derişimlerde NaOH ve KOH daha iyi artırım verimi vermektedir. Ancak sulu NaOH, KOH ve Mg(OH)₂’in rejenerasyonu MEA rejenerasyonuna kıyasla çok zordur. NaOH ve KOH çözücülerinin rejenerasyon zorluğu, CO₂ absorpsiyonunun nihai ürünleri olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ oluşumundan kaynaklanmaktadır ve rejenerasyonları yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle maliyetlidir [Abdeen ve ark.,2016]. Düşük derişimlerde NaOH ve KOH daha yüksek CO₂ giderim

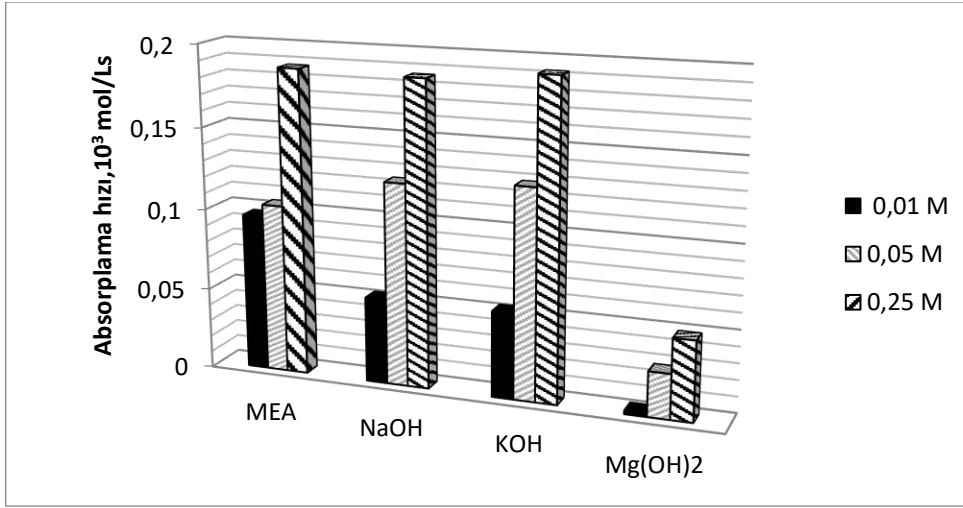
verimi vermesine karşın Şekil 5.40’da görüldüğü gibi birim çözücü molü başına tutulan CO_2 miktarı düşük derişimdeki MEA ile oldukça yüksek olmuştur. Ancak Şekil 5.41’den de görüleceği gibi yüksek derişimlerde absorpsiyon hızı eşitken, düşük derişimlerde NaOH ve KOH daha yüksek absorpsiyon hızına sahiptir. Benzer durum kütle transfer katsayısı (Şekil 5.42) içinde olmuştur. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hariç diğer çözücülerin kütle transfer katsayıları 0,25M’da hemen hemen aynı seviyedeysen, daha düşük derişimlerde kütle transfer katsayıları belirgin bir şekilde düşmüştür.



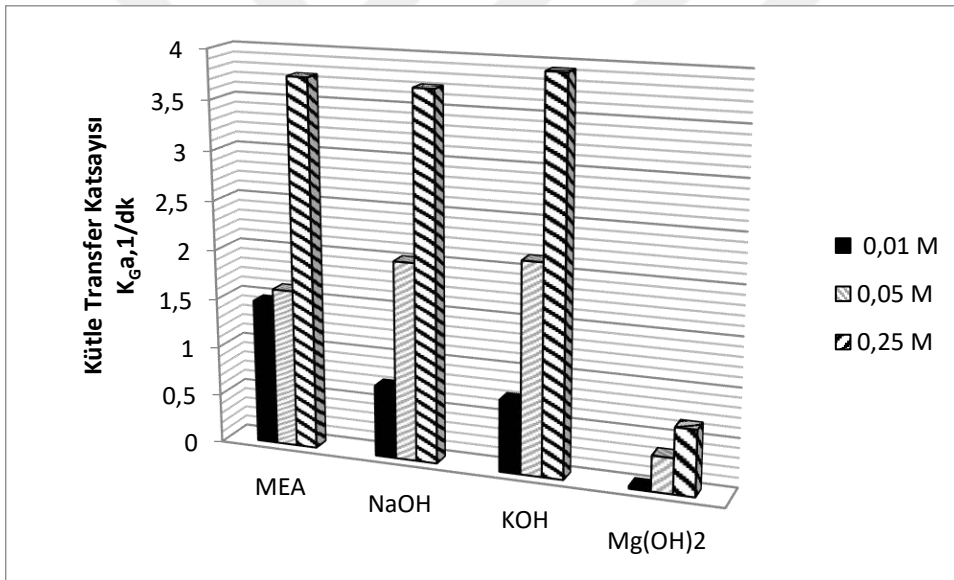
Şekil 5.39. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin CO_2 giderim verimine etkileri



Şekil 5.40. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin CO_2 absorplama kapasitesine etkileri



Şekil 5.41. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin absorplama hızına etkileri



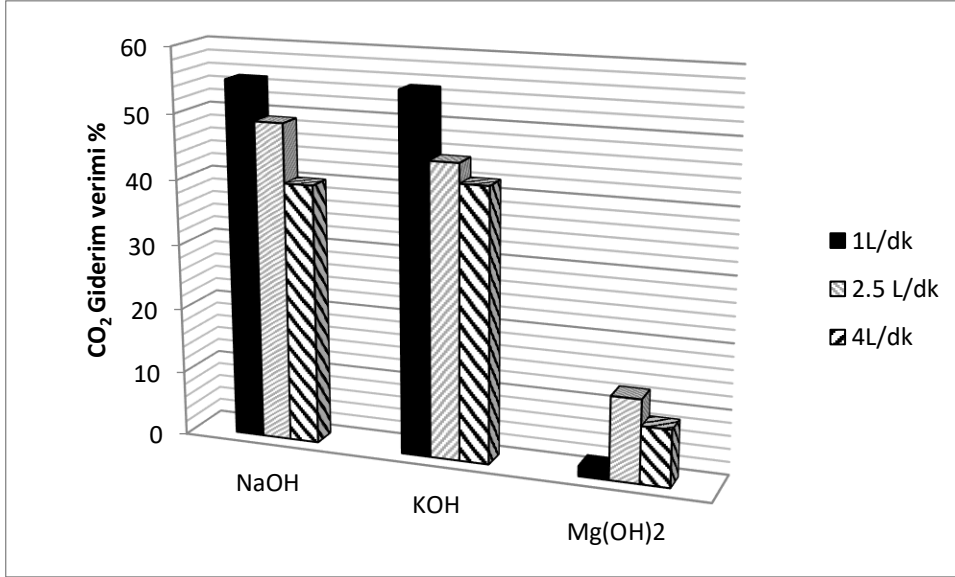
Şekil 5.42. 0,01-0,05-0,25 M MEA ve alkali çözücülerin kütle transfer katsayısına etkileri

Bu çalışma sonucunda görülmüştür ki CO₂ absorpsiyonu için Mg(OH)₂'nin çözücü olarak kullanılması uygun değildir. Mg(OH)₂ tüm derişimlerde düşük karbondioksit giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi, hızı ve kütle transfer katsayısı vermiştir. Yüksek derişim kullanıldığında MEA, NaOH ve KOH birbirlerine yakın giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi, hızı ve kütle transfer katsayısı verirken daha düşük derişimlerde çözücüler arasındaki fark ortaya çıkmıştır. MEA absorpsiyon kapasitesi düşük derişimde (0,01 M) diğer çözücülerden belirgin şekilde yüksektir.

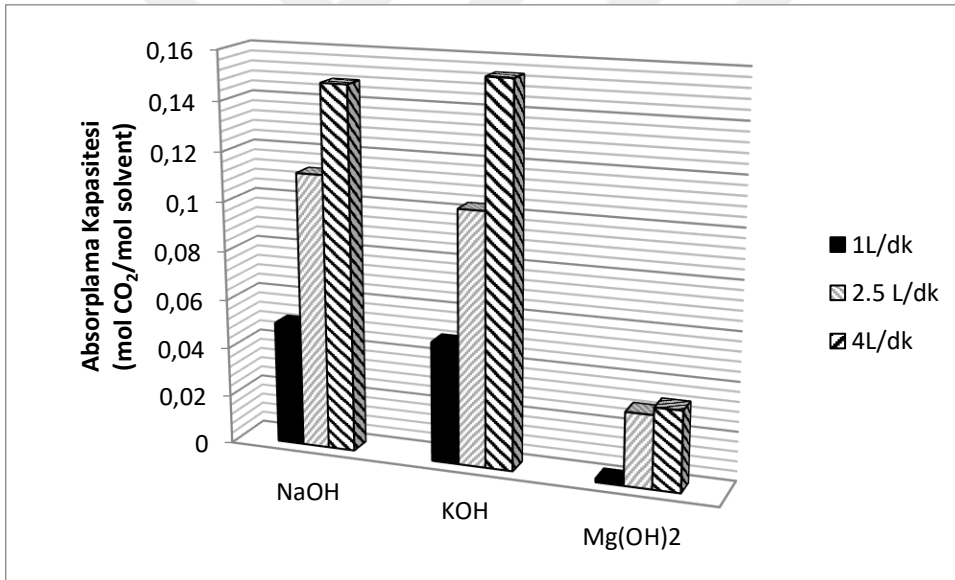
5.6.1.Farklı Gaz Akış Hızlarında Alkali Çözücülerin Karşılaştırılması

Kabarcık kolon reaktöründe karşılıklı akım rejimi ile alkali çözücülerin CO₂ absorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde farklı gaz akış hızlarında (1-2,5-4L/dk) alkali çözücü tipinin karbondioksit giderim verimi ve absorplama kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.43-5.46'de verilmiştir.

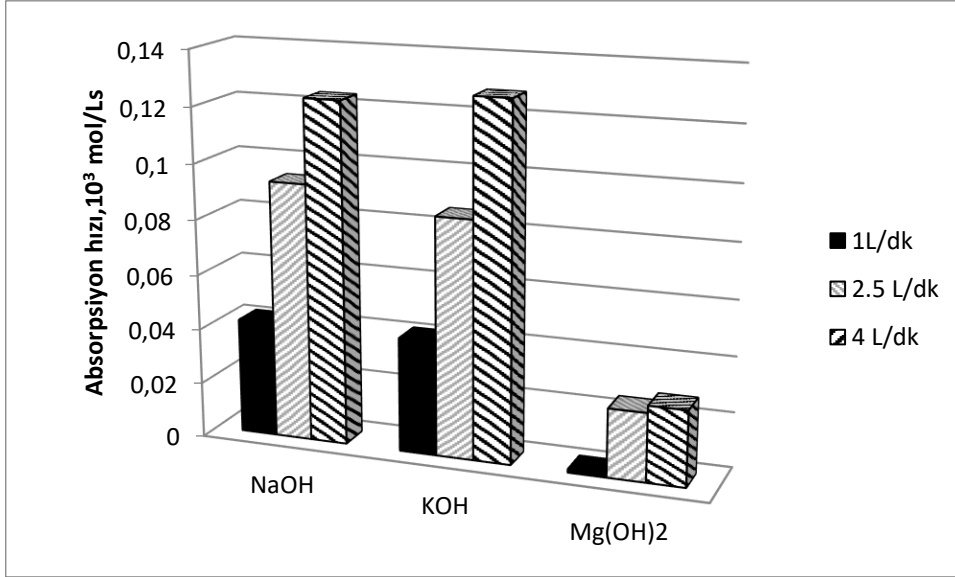
Deneyler 500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,05 M çözücü derişimi ve %5 CO₂ derişiminde, NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.43'ten görüldüğü gibi gaz akış hızı arttıkça CO₂ giderim verimi düşmüştür. Gaz akış hızının artması ile birim zamanda birim hacme yüklenen CO₂ yükünün artması sonucu ve aynı zamanda gazın reaktörde kalış süresinin düşmesi sonucu giderim beklendiği şekilde düşmüştür. Mg(OH)₂ çözücü ile yapılan deneylerde ise en iyi CO₂ giderim veriminin 2,5 L/dk'da olduğu gözlenmiştir. NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözücülerinin absorplama kapasitesine etkilerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 5.44'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan karbondioksit akış hızı ile birim çözücü molünün tuttuğu CO₂ mol miktarı artış göstermiştir. NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözücülerinin absorplama hızına etkilerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 5.45'de gösterilmektedir. Benzer şekilde NaOH ve KOH'ın yüksek gaz akış hızında absorpsiyon hızları yüksektir. Her iki çözücü için de elde edilen absorpsiyon hızları ve kapasiteleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Ancak kütle transfer katsayılarını incelendiğimizde Şekil 5.46'den de görüleceği gibi KOH için yüksek aktarım katsayıları elde edilirken NaOH biraz daha düşük seviyelerde kalmıştır.



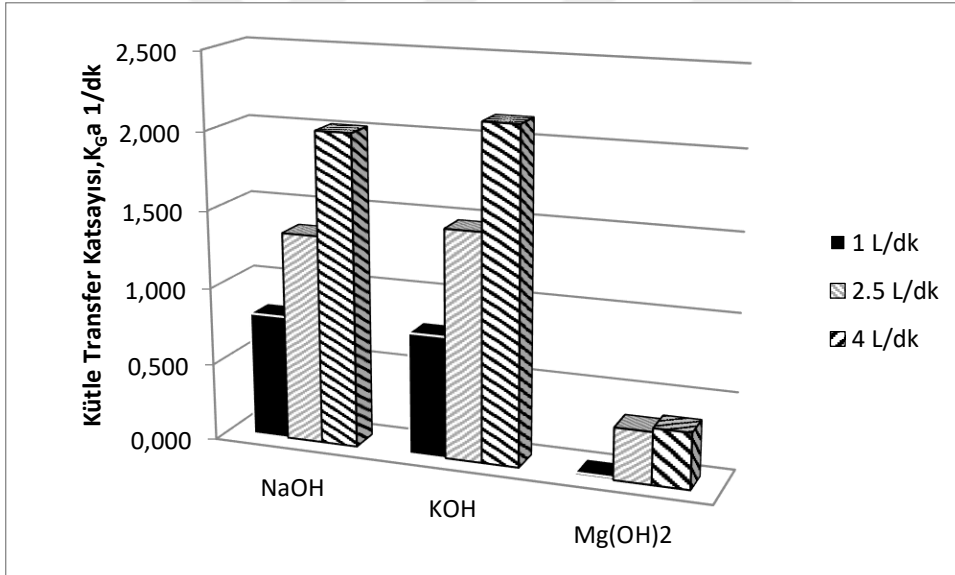
Şekil 5.43. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızlarında alkali çözücülerin CO₂ giderim verimi üzerine etkileri



Şekil 5.44. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızlarında alkali çözücülerin CO₂ absorplama kapasitesi üzerine etkileri



Şekil 5.45. 1-2,5-4 L dk gaz akış hızlarında alkali çözücülerin CO₂ absorplama hızı üzerine etkileri

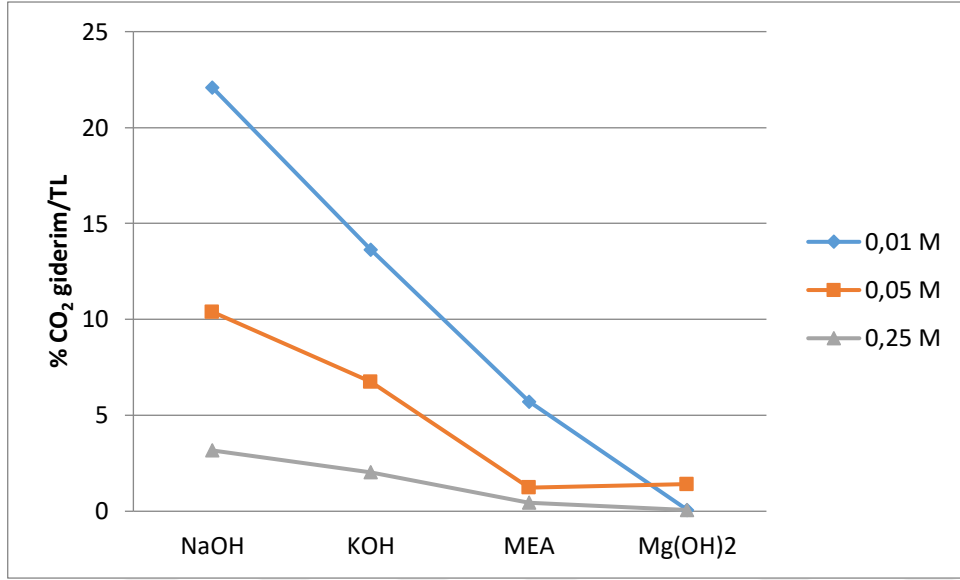


Şekil 5.46. 1-2,5-4 L/ dk gaz akış hızlarında alkali çözücülerin kütle transfer katsayısı üzerine etkileri

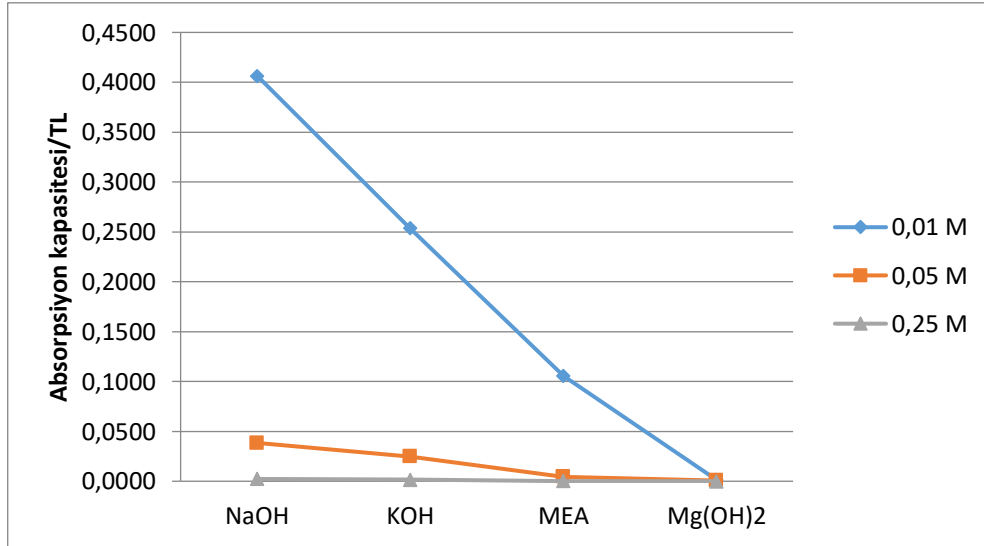
5.6.2. Maliyet Analizi

Kabarcık kolon reaktöründe karşılıklı akım rejimi ile MEA ve alkali çözücülerin karbondioksit absorpsiyonlarının karşılaştırılması için yapılan deneylerin maliyet analizi elektrik ücretleri ele alınmadan sadece deneyde kullanılan çözücü miktarlarının birim fiyatları göz önünde tutularak incelenmiştir. Maliyet analizi için kullanılan çözücülerin birim fiyatları EK-2’de verilmiştir. Şekil 5.47 ve 5.48’den görüldüğü gibi CO₂ giderim/

oranı ve absorpsiyon kapasitesi/ t oranları incelendiğinde birim TL başına en fazla % CO_2 giderimi $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{MEA} > \text{Mg(OH)}_2$ şeklindedir. NaOH çözücüsü MEA çözücüsünden maliyet açısından daha verimli olmasına karşın rejenerasyonu yapılamamaktadır. Liu ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada %10'luk MEA çözücü derişiminin rejenerasyon verimini %55 olarak bulmuşlardır.



Şekil 5. 47. Farklı çözücüler için % CO_2 giderim/ t oranı



Şekil 5. 48. Farklı çözücüler için absorpsiyon kapasitesi/ t oranı

6. CO₂'İN ZIT AKIŞLI VE DOLGULU ABSORPSİYON KOLONUNDA MEA VE NaOH ÇÖZÜCÜLERİ İLE ABSORPSİYONU

Bu bölümde CO₂'in, dolgulu absorpsiyon kolonunda zıt akışla MEA ve NaOH çözücülerini ile absorpsiyonu incelenmiştir. Kolon 4 mm cam küre dolgu malzemesi ile rastgele doldurulup deneysel çalışmalar tamamlandıktan sonra ikinci kısım için kolon 4 mm raschig halkası ile rastgele doldurularak deneylere devam edilmiştir. Bu amaçla CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda farklı gaz akış hızı (1-2,5-4L/dk), sıvı akış hızı (250-350-500 mL/dk), çözücü derişimi (0,01-0,05-0,25 M), gibi deney parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

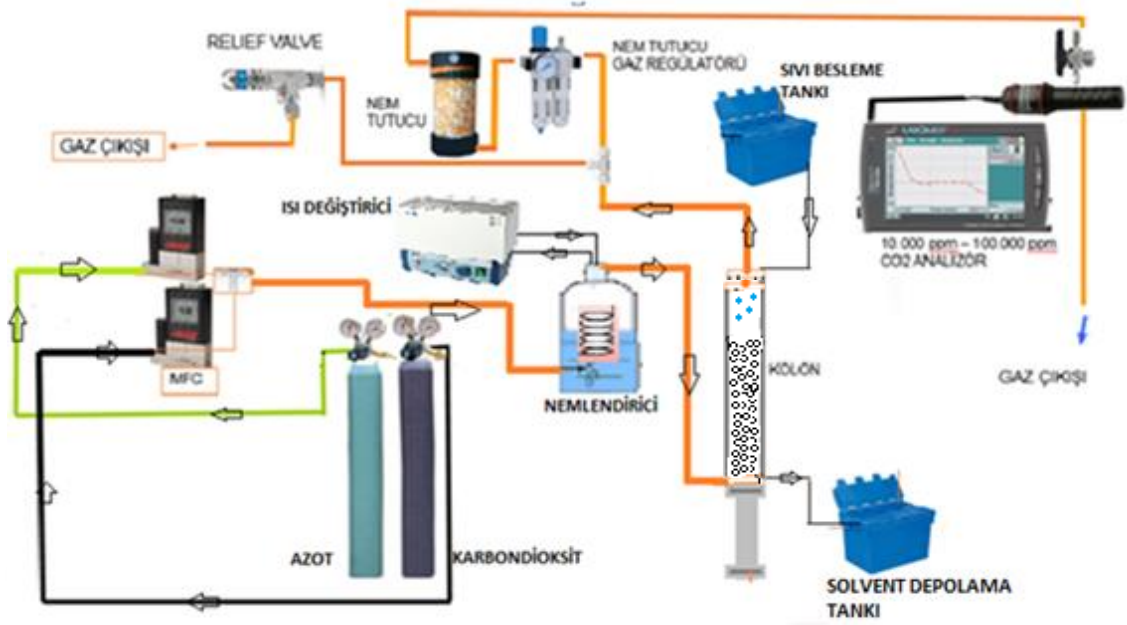
6.1. Materyal Ve Yöntem

6.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

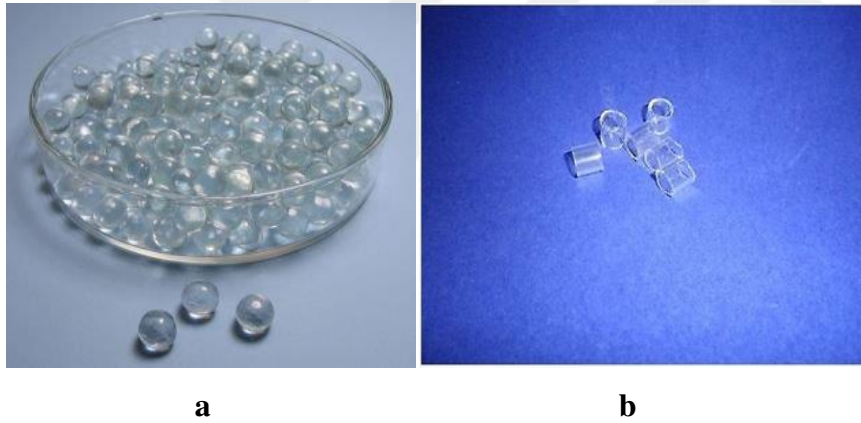
Tez çalışmasının bu kısmında çözücü olarak MEA (Merck, Almanya), NaOH (Merck, Almanya) ile karbondioksit (CO₂, > 99.95%, 150 bar, Oksan gaz) ve azot (N₂, > 99.99 %, 200 bar, Oksan gaz) gazları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda çözücü derişimi 0.01-0.05 ve 0.25 M olacak şekilde saf su ile ayarlanmıştır. Saf su, ultra saf su filtrelerine sahip saf su cihazından (Thermo Scientific, Almanya) temin edilmiştir.

6.1.2. Deneysel düzenek

Karbondioksit absorpsiyon kolunu ve sistemi özgün olarak tasarlanmış ve yerel bir firmaya imal ettirilmiştir. Sistem özellikleri Bölüm 4.1.2'de ayrıntılı şekilde verilmiştir. Bu bölümde kullanılan deney sisteminin akış şeması Şekil 6.1'de gösterilmektedir. Deneyin ilk kısmında kullanılan dolgu malzemesi 4mm'lik cam küre ve ikinci dolgu malzemesi ise 4mm'lik raschig halkasıdır. Kullanılan her iki dolgu malzemesi Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 1. Deney akış şeması



Şekil 6. 2. Kullanılan dolgu malzemeleri, a) 4 mm cam küre, b) 4 mm raschig halkası

Çalışmaya başlamadan önce sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak hem gaz hem de sıvı akışın sıcaklık ayarlaması yapılmıştır. Sıcaklığın kolon boyunca istenilen değerde kalması için kolon ısı ceketini ile kaplanmıştır. Deneylere başlamadan önce gaz akış ölçerlerden azot ve karbondioksit gazı akış hızı ayarlanarak, karbondioksit derişimi istenilen değerde sağlanmıştır. Daha sonra çözücü, istenen derişimde hazırlanarak sıvı besleme tankına doldurulmuştur. İstenilen sıvı akış hızı pompa yardımıyla ayarlanmıştır. CO₂ gaz karışımı kolonun alt kısmından kolona verilmeye başlanırken, aynı anda besleme tankındaki çözücü, kolonun üst kısmından kolona beslenerek deneyler başlatılmıştır. Gaz karışımı ve çözücünün kolon içerisinde temasından sonra, gaz kolonun tepesinden, sıvı

ise kolonun altından alınmıştır. Kolonun çıkışında CO₂ derişimi, CO₂ analizörü ile ölçülmüştür. Her iki dolgu malzemesi için 1- 2,5 -4 L/dk gaz akış hızı, 250-350-500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,01-0,05-0,25 M çözücü derişimi aralıklarında CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), kütle transfer katsayısı ve absorbpsiyon hızı değişimleri belirlenmiştir.

6.1.3.Çalışmalarda kullanılan hesaplamalar

Karbondioksit giderim verimi

Yakma sonrası CO₂ yakalama tesisinde bulunan bir dolgulu kolonda, CO₂ absorpsiyonunun çözücüler tarafından tutulma verimi, gaz-sıvı temas derecesi, absorpsiyon kolonunun fizikokimyasal özellikleri ve hidrodinamiği, amin reaktiflik derecesi ve gaz ve çözücü ile ilgili çalışma parametreleri gibi bir çok faktörü belirlemektedir [Afkhamipoura ve Mofarahi, 2017].

Karbondioksit giderim verimi (E), denklem 6.1'e göre hesaplanmıştır.

$$E = \left(\frac{y_1 - y_2}{y_1} \right) * 100\% \quad (6.1)$$

y₁= CO₂ giriş derişimi (ppm)

y₂= CO₂ çıkış derişimi (ppm)

Absorpsiyon hızı

CO₂ absorpsiyon hızı (R_A), toplam sermaye maliyetinin yaklaşık % 30'unu oluşturan çözücü (absorblayıcı) maliyetini belirleyen en önemli parametredir. Daha büyük absorpsiyon hızı, aynı CO₂ giderimi için gerekli çözücü miktarını azaltmaktadır [Yuan ve Rochelle.,2018]. Absorpsiyon hızı denklem 6.2'e göre hesaplanmıştır.

$$R_A = \frac{F_{A1}}{V_L} \left[1 - \left(1 - \frac{y_1}{y_2} \right) \left(\frac{y_2}{1 - y_2} \right) \right] \quad (6.2)$$

F_{A1}= CO₂ girişinin mol akış hızı (mol/dk)

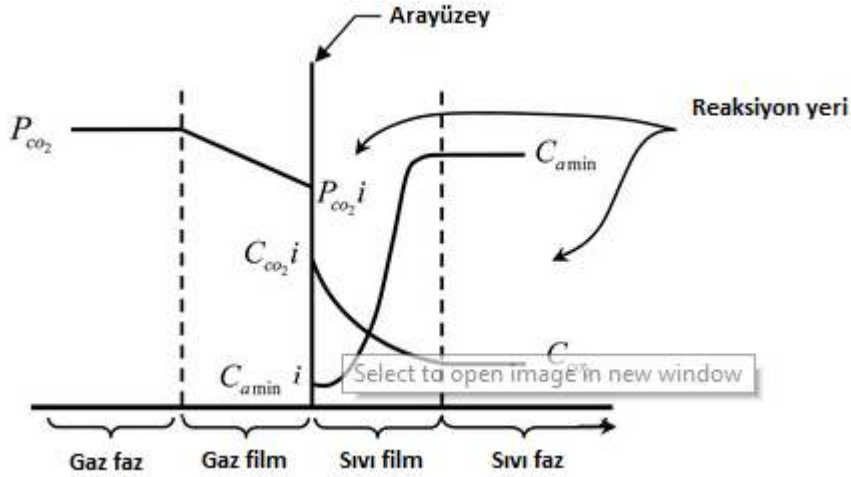
V_L= Çözücü çözelti hacmi(son hacim)

y₁ ve y₂= Giriş ve çıkıştaki CO₂derişimi (ppm)

R_A=Absorpsiyon hızı (mol/Ls)

Kütle transfer katsayısı

Bir absorpsiyon kolonunun belirli bir noktasında kütle transferi, gaz ve sıvı fazlar arasındaki derişim gradyanı nedeniyle gerçekleşir. Kütle transferi derişimler dengeye ulaşıldığında diğer bir deyişle, net kütle transferi sıfır olduğunda sona erer. Bununla birlikte hangi oranda kütle transferinin gerçekleşeceği kütle transfer katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Kütle transfer katsayısı, absorpsiyon kolonlarının tasarımında önemli bir parametredir. Bu parametre ile absorpsiyon kolonunun yüksekliği doğru bir şekilde hesaplanabilir. CO₂'nin bir amin çözeltisinde kimyasal absorpsiyonu iki film teorisi ile tanımlanabilir. Bu teori, gaz ve sıvı faz arayüzeylerinde, onları sıvı ve gaz kütle fazlarından ayıran iki ince film tabakası olduğunu önerir. Bu teori, yığın fazların dengede olduğunu ve tüm ısı ve kütle transfer dirençlerinin iki filmde bulunduğunu varsayar. Çoğu durumda, CO₂ gazdan sıvı faza doğru ilerlerken, sıvı filmde veya sıvı kütlede CO₂ ile amin çözeltisi arasında kimyasal bir reaksiyon meydana gelebilir. Şekil 6.3'e göre ve iki film teorisine dayanarak, CO₂ ve amin çözeltisi arasındaki reaksiyon sonsuz hızlı veya çok yavaş olarak tanımlanabilir.

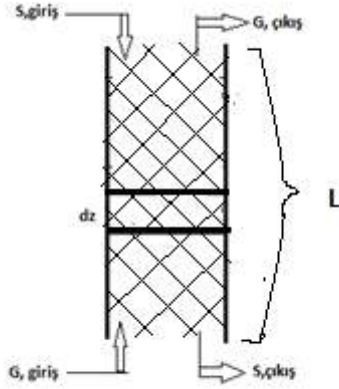


Şekil 6.3. İki film teorisine dayanarak CO₂ ile amin çözeltisi arasındaki kimyasal absorpsiyon [Afkhamipoura ve Mofarahi, 2017].

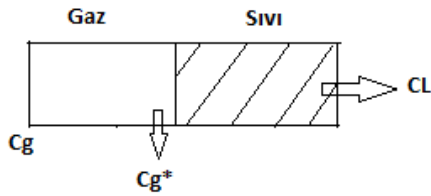
Reaksiyonlar hız sabitlerine gaz ve sıvı fazlardaki kütle transfer katsayılarına, reaktiflerin konsantrasyon oranına ve CO₂ denge çözünürlüğüne bağlı olarak, film içindeki dar bir bölgede veya sıvı film ve sıvı faz boyunca meydana gelir. Yaygın uygulamada

reaksiyonun sonsuz hızlı olduğu varsayılarak reaksiyonun sıvı film içinde gerçekleştiği düşünülür [Afshari ve Mofarahi, 2017].

Dolgu kolon tüm kütle transfer katsayısı hesaplaması aşağıda gösterildiği gibidir;



dz kesitinde;



Şekil 6. 4. İki film teorisinin şematik gösterimi

Henry sabiti oldukça küçüktür bu yüzden C_g^* sıfıra yakındır.

$$r_A = (K_G a)(C_g - H C_L) \quad (6.3)$$

Gaz fazı için bir tıkaç akım olduğunu ve sıvı fazın çok iyi karıştığını varsayarak sabit durumda, z ile kütle denkliği;

ΔZ üzerinde kütle denkliği;

$$(U_g C_g)_z^S - (U_g C_g)_{z+\Delta z}^S = r_A \Delta V \quad (3.4)$$

$$\Delta V = \Delta Z \cdot S \quad (6.5)$$

Burada S, kolon kesit alanıdır. Denk 6.3,6.4 ve 6.5'i tekrar düzenlersek;

$$(U_g C_g)_z \cdot S - (U_g C_g)_{z+\Delta z} \cdot S = K_G a \cdot (C_g - H C_L)(\Delta Z \cdot S) \quad (6.6)$$

$$\frac{S.U(C_{gz}-C_{gz+\Delta z})}{\Delta z} = K_G a. (C_g - HC_L). S \quad (6.7)$$

$$HC_L \approx 0$$

$$S. U \frac{dC}{dz} = S. K_G a. (C_g) \quad (6.8)$$

$$Q \frac{dC}{C} = S. K_G a. dz \quad (6.9)$$

$$Q \int_{C_{in}}^{C_{out}} \frac{dC}{C} = \int_0^L S. K_G a. dz \quad (4)$$

$$K_G a = \frac{Q_g \ln \frac{C_0}{C}}{L.S} \quad (6.11)$$

C_g : Gaz fazındaki CO_2 gaz derişimi (mol/L), C_L : Sıvı fazındaki CO_2 gaz derişimi (mol/L), r_A : absorpsiyon hızı (mol/Ldk), $K_G a$: Kütle transfer katsayısı (1/dk), S : Kolon kesit alanı (cm^2), U : yüzeysel hız (m/s) ve Q : gaz akış hızı (l/dk)'dır.

Dolgu malzemesi karbondioksit absorpsiyon prosesi boyunca gaz-sıvı teması süresini uzatır ve böylelikle dolgulu kolonda yüzey alanı ve kütle transferi artar. Dolgulu kolonda kütle transferinin fazla olması için dolgu yüzey alanı tek kriter olarak değerlendirilmemelidir. Bunun yanında dolgu düzenleme şekli, boşluk oranı gibi özellikler de göz önünde tutulmalıdır.

Basınç düşüşü

Dolgulu kolonlar genellikle silindirik yapılar içerisine bir ızgara üzerine yerleştirilmiş dolgu malzemesi içeren gaz-sıvı temas ortamını sağlamada kullanılan ayırma araçlarıdır. Bu tip kolonlarda basınç düşüşü küçük olduğundan verim daha yüksek olmaktadır. 1952'de Sabri Ergun, dolgulu kolonda basınç düşüşünü tahmin etmek için aşağıdaki denklemi önermiştir [McCabe ve ark.,2005].

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \mu V_0}{D_p^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} + \frac{1.75 \rho_g V_0^2}{D_p} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \quad (6.12)$$

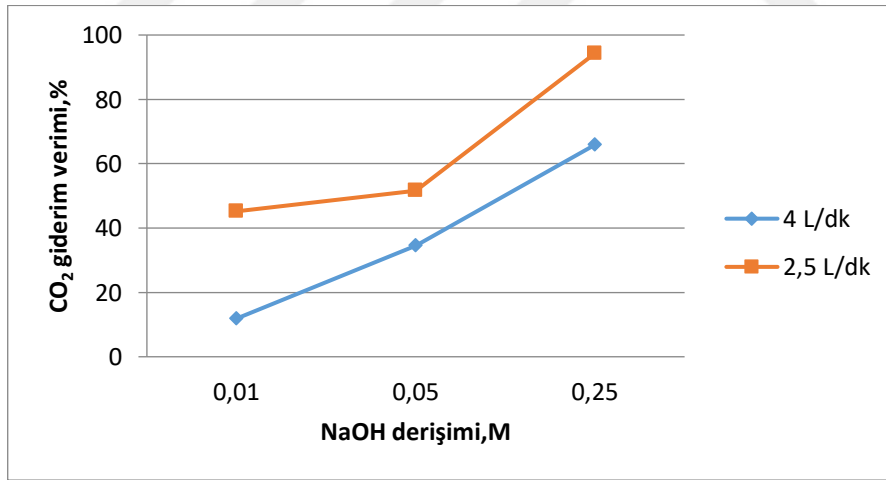
Burada, ΔP = basınç düşüşü; L = dolgu yüksekliği; D_p = dolgu çapı; ϵ = porozite; μ = viskozite; V_0 = yüzeysel kütle hızı; ρ_g = gaz yoğunluğu'dur.

6.2. Deney Sonuçları

6.2.1. Cam küre dolu kolonda NaOH çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

6.2.1.1. NaOH derişiminin etkisi

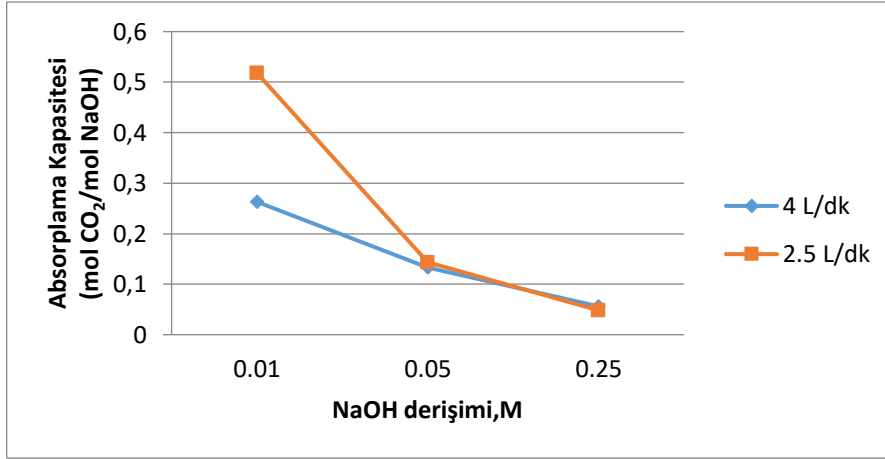
NaOH derişiminin etkisi, 200, 350, 500 mL/dk sıvı akış hızı ve 50000 ppm CO₂ derişimi şartları altında incelenmiştir. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının, CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.5-6.8'de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (sıvı akış hızı: 500 mL/dk, 50000 ppm CO₂)

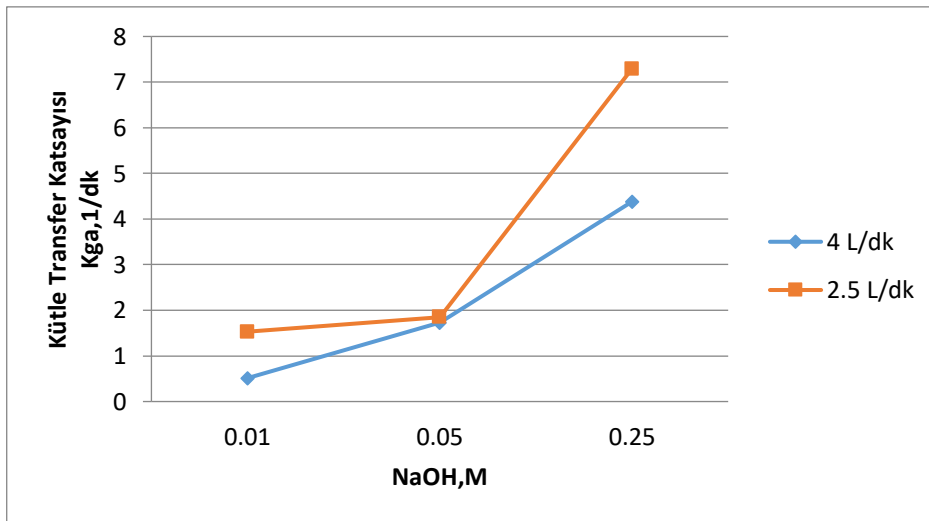
Şekil 6.5'de görüldüğü gibi çözücü derişimi 0,01 M'dan 0,25 M'a arttığında CO₂ giderim veriminin de artmaktadır. Ayrıca gaz akış hızı arttığında giderim veriminin azaldığı da görülmektedir. Bu özellik, artan NaOH derişiminin, belirli bir gaz akış hızında ve sıvı akış hızında daha fazla CO₂ ile reaksiyona girmek için birim hacim başına daha yüksek miktarda hidroksit iyonu vermesi nedeniyle ortaya çıkmıştır. Gaz akış hızı 2,5 L/dk'dan

4L/dk'ya arttırıldığında giderim verimi %94 ve %66 olarak elde edilmiştir. Karbondioksit giderim veriminin, gaz akış hızı ve çözücü derişiminin bir fonksiyonu olduğu görölmektedir. Artan gaz akış hızı ile birim çözücüye yüklenen karbondioksit miktarı artarken temas süresi azalarak karbondioksit giderimini sınırlamaktadır. Benzer sonuçlar Lin ve Chu'nun yaptığı çalışmada da belirtilmiştir [Lin ve Chu.,2015].



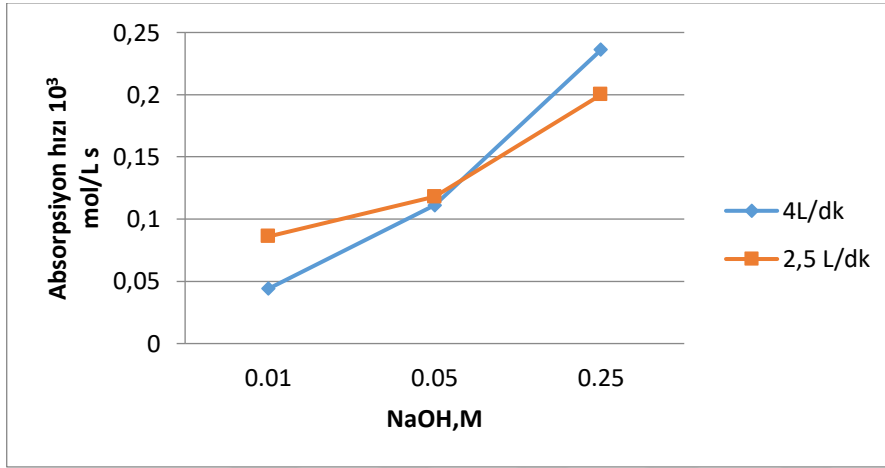
Şekil 6.6. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO₂)

Şekil 6.6'da gösterildiği gibi her iki gaz akış hızında da çözücü derişimi arttıkça absorplama kapasitesinde azalma görölmektedir.



Şekil 6.7. Çözücü derişimi ve gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (sıvı akış hızı:500 mL/dk, 50000ppm CO₂)

Şekil 6.7’de belirtildiği gibi gaz akış hızı arttıkça kütle transfer katsayısı azalırken, çözücü derişimi arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. Chen ve ark., yaptıkları çalışmada gaz akış hızı 144 L/dk’dan 192 L/dk’ya arttıkça kütle transfer katsayılarının da 4,74 1/s’den 3,261/s’ye azaldığını görmüşlerdir [Chen ve ark.,2014].



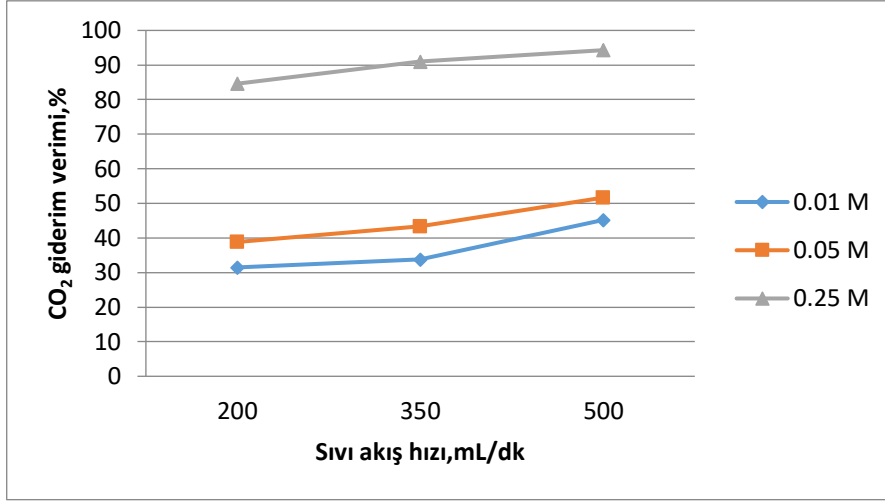
Şekil 6.8.Çözücü derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (sıvı akış hızı: 500 mL/dk, 50000ppm CO₂)

Çözücü derişimi ve gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi Şekil 6.8’de görülmektedir. NaOH derişimi arttıkça absorpsiyon hızının da arttığı görülmüştür. Benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da elde edilmiştir [Chen, C.P., 2012].

6.2.1.2. Sıvı akış hızının etkisi

Sıvı akış hızının etkisi üç farklı çözücü derişiminde (0,01, 0,05 ve 0,25 M NaOH), 2,5L/dk gaz akış hızında ve 50000 ppm CO₂ derişiminde incelenmiş ve CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.9 - Şekil 6.12’de verilmiştir.

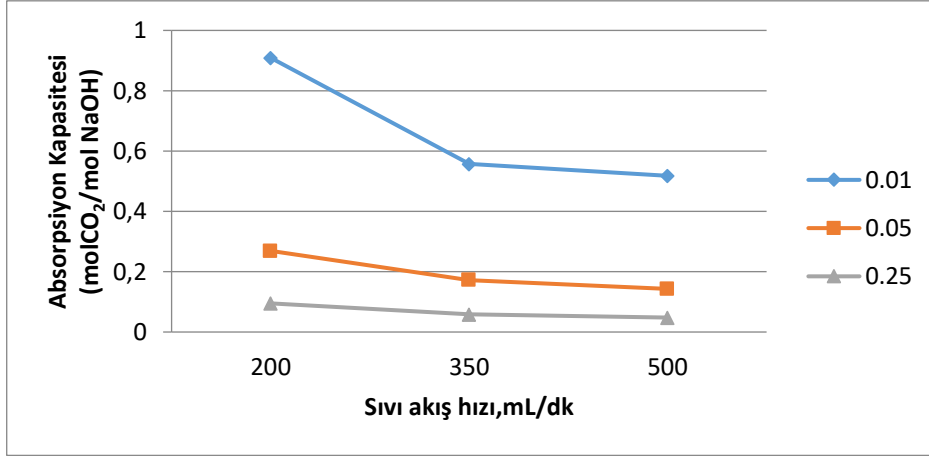
Şekil 6.9’da görüldüğü gibi sıvı akış hızının artmasıyla karbondioksit giderim verimi artmaktadır. Bu sonuç, yüksek sıvı akış hızlarında CO₂’yi absorbe eden NaOH miktarının artmasına ve sıvı film tabakasının direncinin artan türbülans ile azalmasına bağlanabilir. Benzer sonuçlar, Lin ve Chu’nin yaptığı çalışmada da gözlenmiştir [Lin ve Chu.,2015].



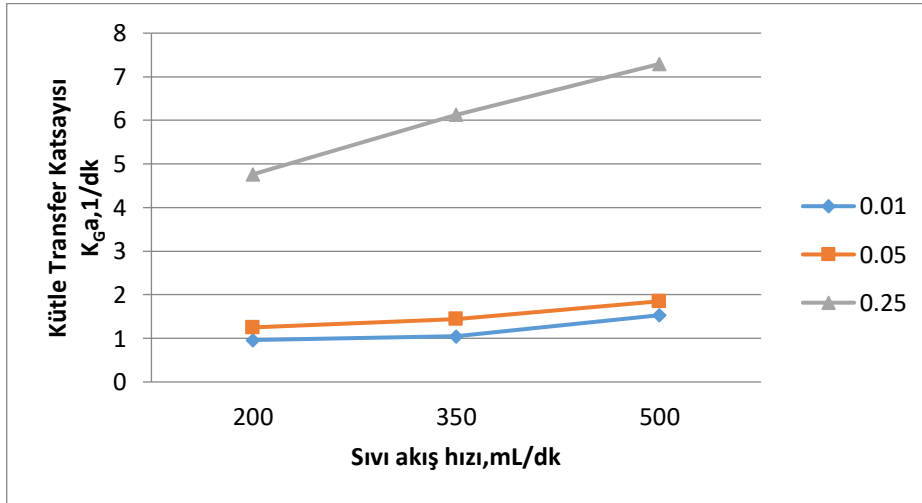
Şekil 6.9. Sıvı akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)

Şekil 6.10’da görüldüğü gibi sıvı akış hızı arttıkça absorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. En fazla absorplama kapasitesi 0,01 M NaOH 200 mL/dk sıvı akış hızında elde edilmiştir. Artan sıvı akış hızı ile kolona beslenen NaOH miktarı artmakta, ancak artan sıvı akış hızı ile birim mol NaOH başına tutulan CO₂ miktarı azaldığı için kapasite de azalma gözlenmiştir.

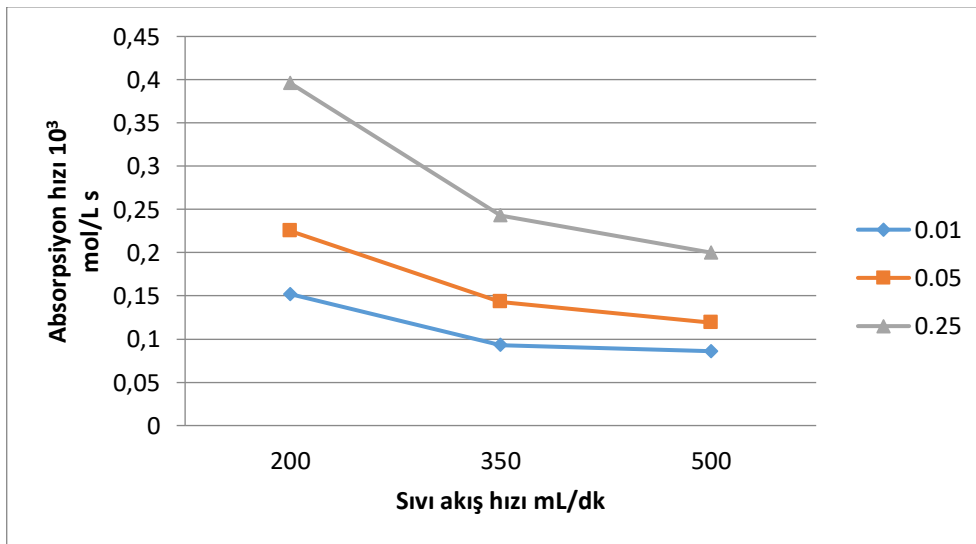
Şekil 6.11, sıvı akış hızının ve NaOH derişiminin kütle transfer katsayısı üzerinde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. En yüksek kütle transfer katsayısı 0,25 M NaOH ve 500 mL/dk sıvı akış hızında elde edilmektedir. Sıvı akış hızındaki artış, sıvı tarafı kütle transfer direncini düşürürken aynı zamanda temas süresini de azaltır. Yüksek sıvı akış hızı, CO₂’i absorbe eden reaktant miktarının artmasını sağlayarak karbondioksit absorpsiyonunda olumlu bir etki sağlar. Benzer şekilde Lin ve ark., yaptıkları çalışmada 2 kmol/m³ NaOH derişimi ve 13,1L/dk gaz akış hızında, sıvı akış hızı 40 mL/dk’dan 100 mL/dk’ya arttırıldığında, K_{Ga} 0,4 1/s’den 0,9 1/s’e artış göstermiştir [Lin ve ark.,2003]. Sıvı akış hızının absorpsiyon hızına etkisi Şekil 6.12’de görülmektedir. Sıvı akış hızı arttıkça absorpsiyon hızı azalırken, çözücü derişimi arttıkça absorpsiyon hızı artmaktadır.



Şekil 6.10. Sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)



Şekil 6.11. Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)



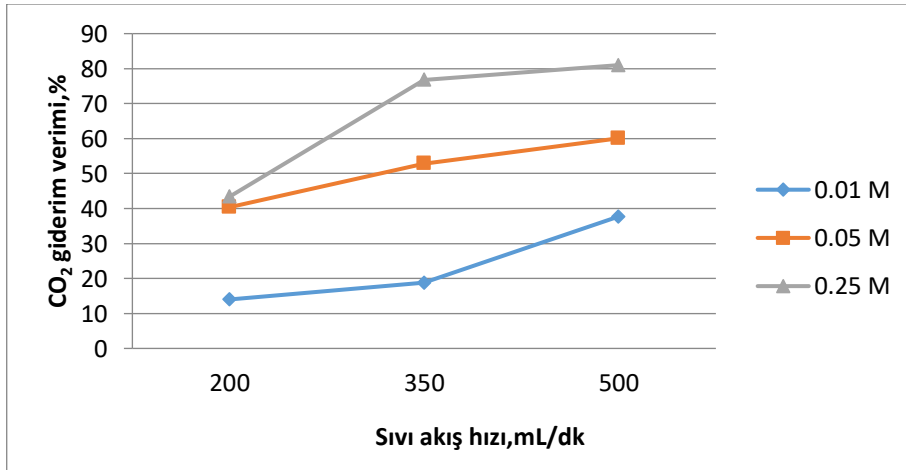
Şekil 6.12. Sıvı akış hızının absorplama hızına etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)

6.2.2. Cam küre dolu kolonda MEA çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

6.2.2.1. Sıvı akış hızının etkisi

Sıvı akış hızının MEA ile absorpsiyon üzerindeki etkisi, 2,5 L/dk gaz akış hızı ve 50000 ppm CO₂ şartları altında 0,01, 0,05 ve 0,25 M MEA derişimine sahip çözücü kullanılarak incelenmiştir. CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.13 - Şekil 6.16'da verilmiştir.

Şekil 6.13'de görüldüğü gibi sıvı akış hızı 200 mL/dk'dan 500 mL/dk'ya MEA derişimi ise 0,01M'dan 0,25M'a arttırıldığında karbondioksit giderim veriminin de arttığı görülmektedir. Maksimum karbondioksit giderim verimi 500 mL/dk sıvı akış hızı, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 0,25 M MEA derişiminde %81 olarak elde edilmiştir. Khan ve ark., yaptıkları çalışmada 5 L/dk gaz akış hızı, 300 mL/dk sıvı akış hızında %12 CO₂ derişiminde benzer sonuçlar elde etmişlerdir [Khan ve ark.,2015].



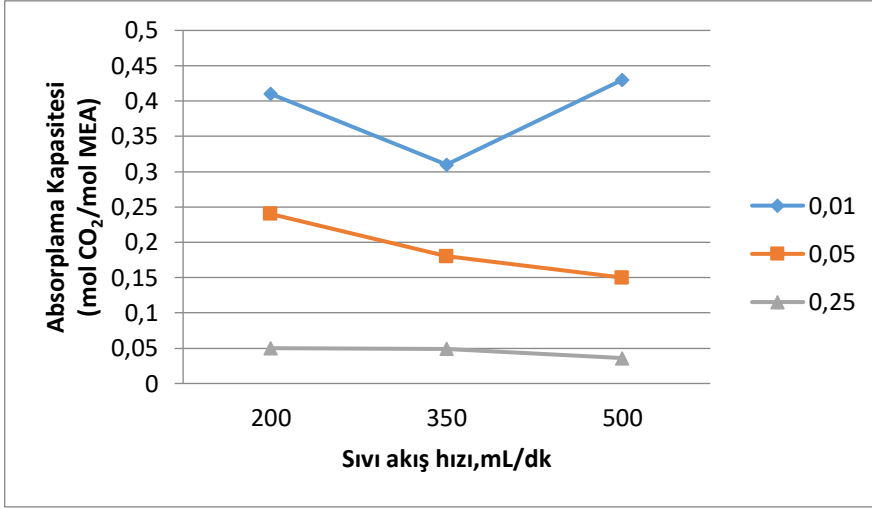
Şekil 6.13. Sıvı akış hızının farklı MEA derişimlerinde karbondioksit giderim verimine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO₂)

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi sıvı akış hızı ile absorpsiyon kapasitesi değişmektedir. Bu değişim yüksek MEA derişimlerinde belirgin değilken, daha düşük derişimlerde daha belirgindir. MEA derişimi arttıkça absorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Karbondioksit absorplama kapasitesi alkanolamin çözeltilerinde karbondioksit absorplama

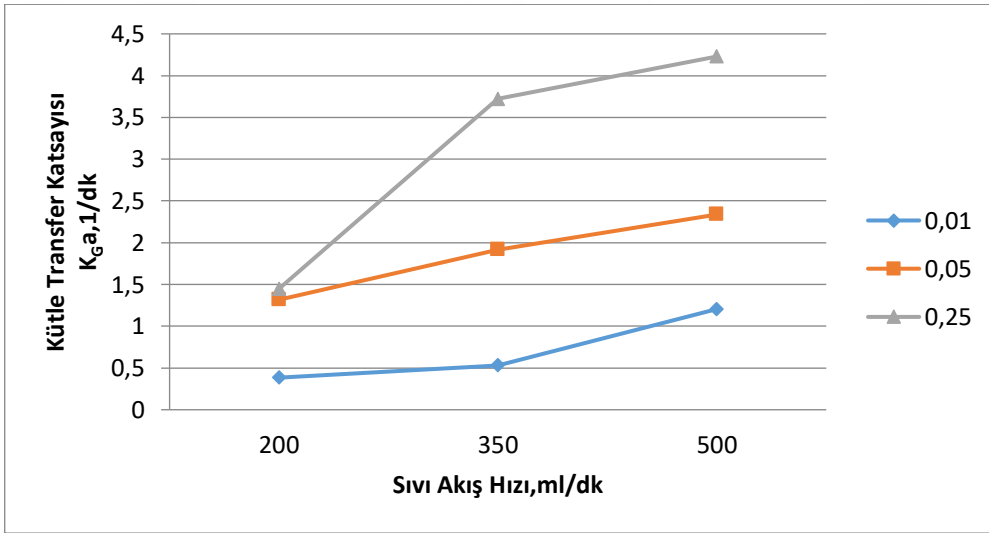
performasında başlıca karakteristik parametredir. Khan ve ark yaptıkları çalışmada Heli-Pak dolgu malzemesi kullandıkları dolgulu kolonda MEA derişimi arttıkça absorplama kapasitesinin düştüğünü gözlemişlerdir. Absorplama kapasitesini 1, 2 ve 3 M MEA konsantrasyonlarında 0,412-0,478 mol CO₂/mol MEA aralığında bulmuşlardır [Khan ve ark.,2015]. Benzer olarak bu çalışmamızda da 0,01M MEA derişiminde 0,41 mol CO₂/mol MEA absorplama kapasitesi bulunmuştur.

Şekil 6.15’de görüldüğü gibi sıvı akış hızı arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. Gaz sıvı ara yüzeyinde fazla miktarda amin molekülün bulunması, karbondioksitin daha büyük aktif yüzey alanı üzerinde aminler ile reaksiyona girme olasılığını arttırır. Karbondioksitin amin çözeltilerde absorpsiyonu, sıvı faz tarafından kontrol edilen bir işlemdir. Sonuç olarak bu olgu sıvı fazdaki direnci azaltır ve gaz fazındaki kütle transfer katsayısını arttırır. Bununla birlikte derişimin artması karbondioksitin aminlerle difüzyonunu engelleyen viskozitenin artmasına neden olur. Bu şartlar altında kütle transfer ve maliyet artışı arasında denge göz önünde tutulmalıdır [Afkhamipour ve Mofarahi., 2017]. Setameteekul ve ark., MEA ile dolgulu kolonda yaptıkları çalışmada, sıvı akış hızı ve MEA derişimi arttıkça kütle transfer katsayısının arttığını gözlemişlerdir [Setameteekul ve ark.2008].

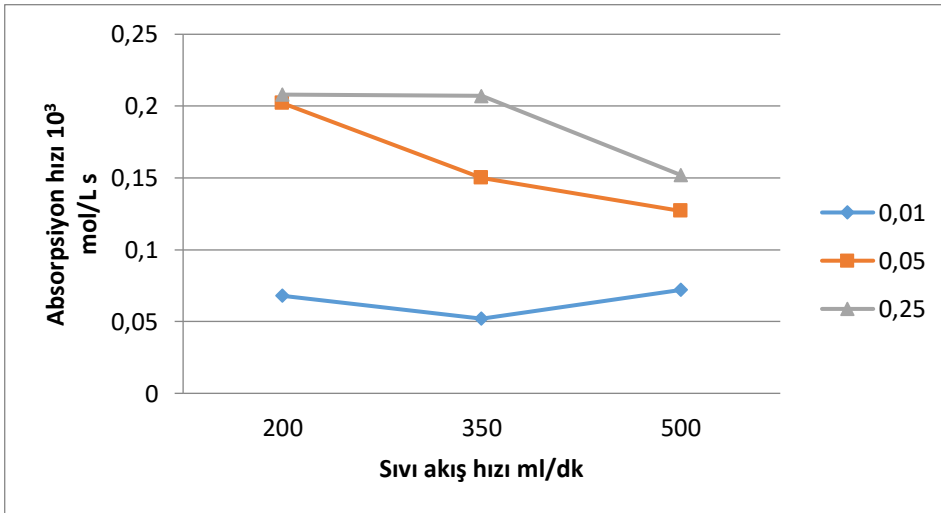
Absorpsiyon hızı çözücü derişimi ile doğru orantılıdır. Şekil 6.16’da absorpsiyon hızının sıvı akış hızı ve çözücü derişimi karşısında etkisi gösterilmektedir. Şekil 6.16’da görüldüğü gibi absorpsiyon hızı düşük derişimde MEA kullanıldığı durumda sıvı akış hızından etkilenmezken, daha yüksek MEA derişimlerinde sıvı akış hızı arttıkça absorpsiyon hızında azalma gözlenmiştir.



Şekil 6.14. Sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.15. Sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (2,5 L/dk gaz akış hızı, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.16. Sıvı akış hızının absorplama hızına etkisi (2,5 L/dk gaz akış hızı, 50000ppm CO₂)

6.2.3. Raschig halkası ile dolgulu kolonda NaOH çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde kolon Raschig halkaları ile doldurulmuş ve NaOH çözücüsü kullanılarak gaz akış hızı ve sıvı akış hızının absorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır.

6.2.3.1. Gaz akış hızının etkisi

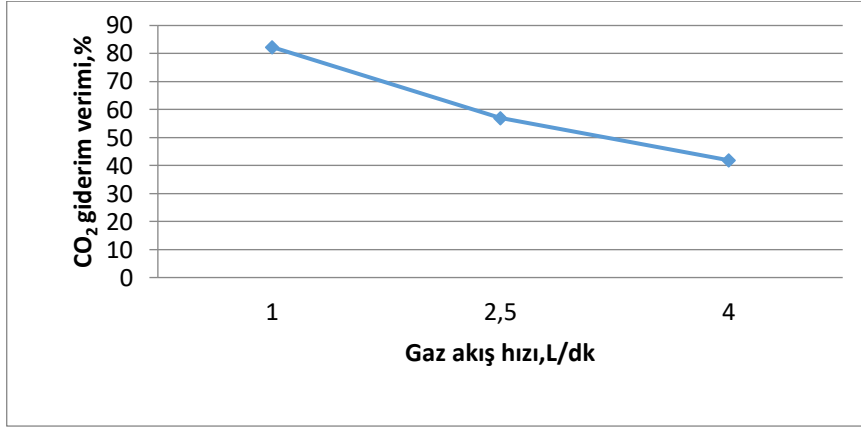
NaOH ile yapılan deneylerde gaz akış hızının etkisi, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,05 M NaOH derişimi ve 50000 ppm CO₂ derişimi şartları altında incelenmiştir. Gaz akış hızının, CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.17-6.20’de gösterilmektedir.

Şekil 6.17’de gösterildiği gibi gaz akış hızının artması ile karbondioksit giderim verimi azalmaktadır. Gaz akış hızı 1 L/dk’dan 4 L/dk’ya arttığında karbondioksit giderim verimi % 82,3’den %41,8’e düşerek %50 oranında azalmaktadır. Artan gaz akış hızı ile gaz akımında karbondioksit miktarı artarken temas süresi azalarak karbondioksit giderimini sınırlamaktadır. Bu doğrudan gaz akışındaki mevcut CO₂ miktarı ile ilgilidir [Aboudheir ve ark.,1998].

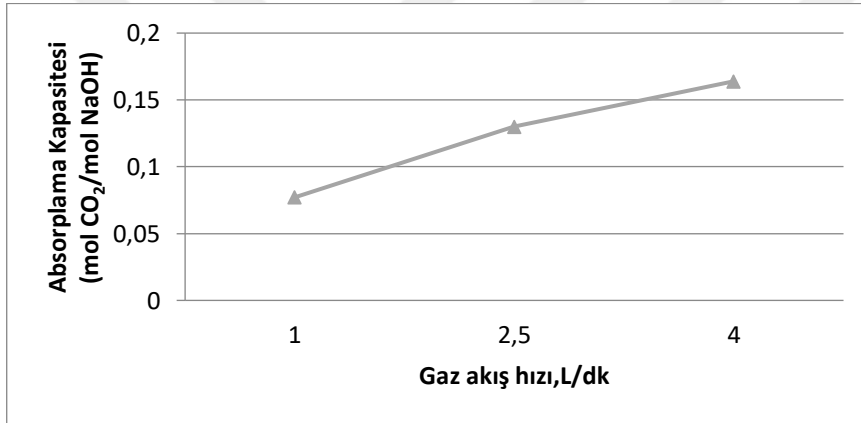
Gaz akış hızı ile absorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 6.18’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan gaz akış hızı ile absorplama kapasitesi artmıştır. Gaz akış hızının artması ile birim hacim çözeltiye yüklenen CO₂ miktarı artmış ve çözücü ile tepkimeye girebilecek CO₂ molünde artış olmuştur. Birim mol NaOH’ın tepkimeye girdiği CO₂ miktarı arttığından, absorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Benzer şekilde gaz akış hızının artması ile kütle transfer katsayısında hafif bir artış gözlenmiştir (Şekil 6.19). Gaz akış hızının artması birim zamanda kütle transferine zorlanan CO₂ miktarının ve türbülansın artması ile sonuçlanır ve kütle transferinde artış gözlenir [Afkhamipour ve Mofarahi., 2017].

Gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi Şekil 6.20’de gösterilmektedir. Artan gaz akış hızı ile birim zamanda birim hacimde absorplanan CO₂ miktarında artmasına neden olmuştur. En yüksek absorpsiyon hızı 4L/dk gaz akış hızında gözlenmiştir. Majeed,

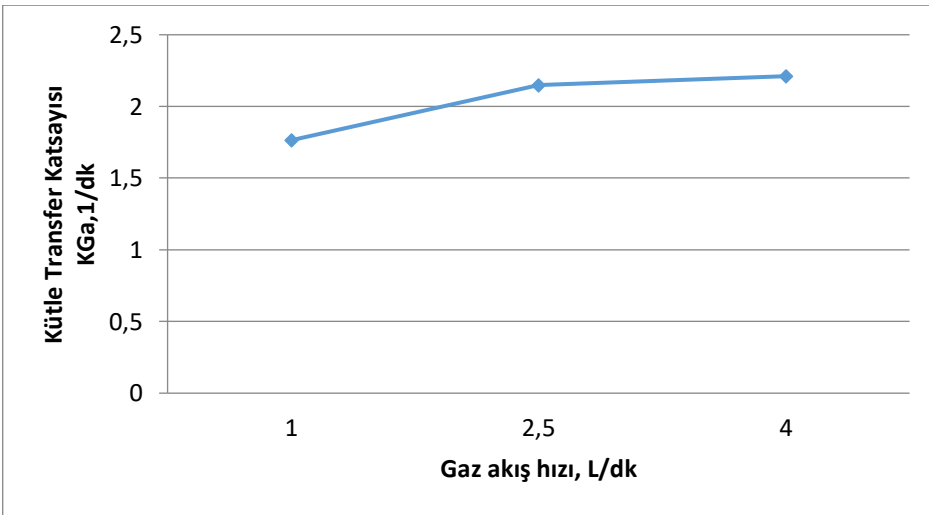
dogulu kolonda NaOH ile yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar elde etmiştir [Majeed., 2017].



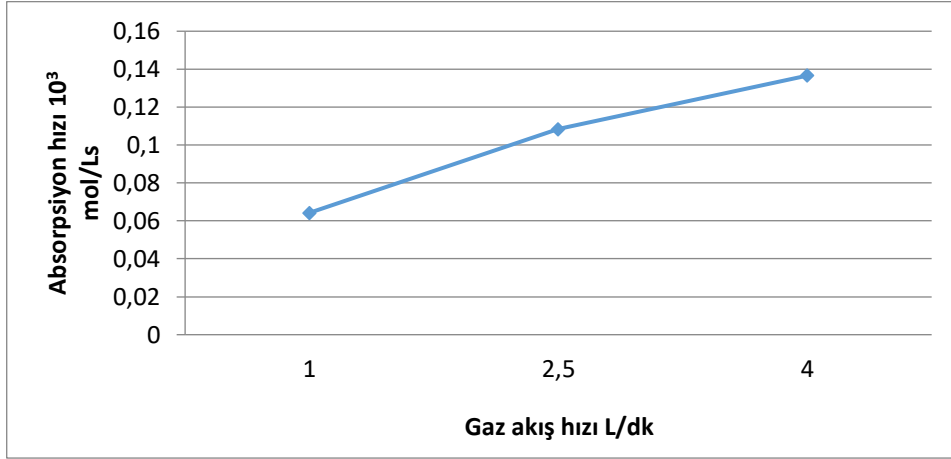
Şekil 6.17. Gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi (0,05 M NaOH derişimi, 500 mL/dk çözücü derişimi, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.18. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı: 500mL/dk, 50000ppm CO₂, 0,05 M NaOH)



Şekil 6.19. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (sıvı akış hızı: 500mL/dk, 50000ppm CO₂, 0,05 M NaOH)



Şekil 6.20. Gaz akış hızının absorplama hızına etkisi (sıvı akış hızı: 500 mL/dk, 50000 CO₂ ppm, 0,05 M NaOH)

6.2.3.2. Sıvı akış hızının etkisi

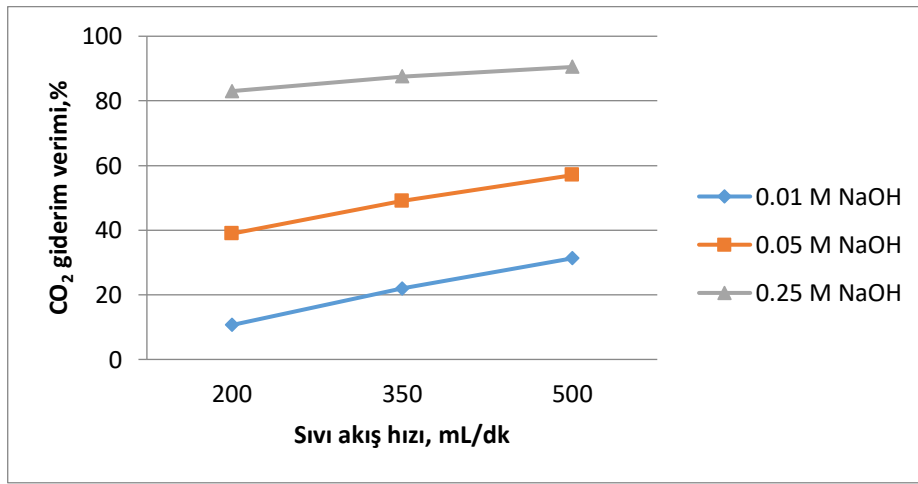
NaOH ile yapılan deneylerde sıvı akış hızının etkisi, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 0,01, 0,05 ve 0,25 M NaOH derişimi ve 50000 ppm CO₂ derişimi gibi şartlar altında incelenmiştir. Sıvı akış hızının CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.21 - Şekil 6.24'de verilmiştir.

Şekil 6.21'de gösterildiği gibi sıvı akış hızı ve NaOH derişiminin artmasıyla karbondioksit giderim verimi de artmaktadır. 4mm'lik Raschig halkası ile dolu kolonda maksimum karbondioksit giderim verimi 500 mL/dk sıvı akış hızı ve 0,25 M NaOH derişiminde %90 olarak elde edilmiştir. Salmon ve ark., yaptıkları çalışmada 10mm Raschig halkası ile doldurulmuş dolgu kolonda 0,25 M NaOH derişiminde yaklaşık %50 karbondioksit giderimi elde etmişlerdir. Benzer şekilde NaOH derişimi arttıkça CO₂ giderim verimleri de artmıştır [Salmon ve ark., 2018].

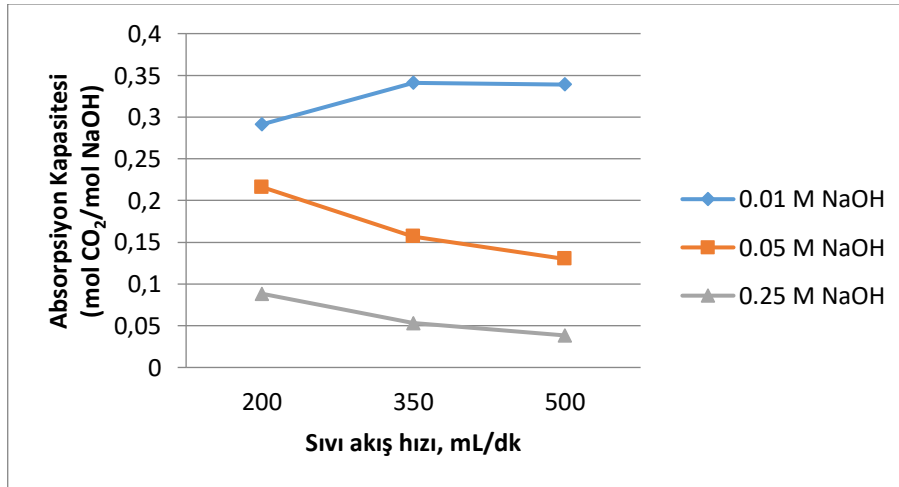
Şekil 6.22'de görüldüğü gibi sıvı akış hızı ve NaOH derişimi arttıkça absorplama kapasitesi azalmaktadır. Artan sıvı akış hızı ile birim zamanda kolona yüklenen NaOH molü artmaktadır. CO₂ ile tepkimeye girecek NaOH miktarının artırılmış olmasına karşın aynı hacme yüklenen CO₂ miktarı değişmediği için NaOH molü başına giderilen CO₂ miktarında azalma olur ve absorpsiyon kapasitesinin düşmesi ile sonuçlanır. En yüksek absorplama kapasitesi 0,01 M NaOH ve 200 mL/dk sıvı akış hızında elde edilmiştir.

Şekil 6.23’de gösterildiği gibi sıvı akış hızı ve çözücü derişimi arttıkça kütle transfer katsayısı artmaktadır. Sıvı akışı arttıkça, sıvı ve gaz fazları arasında daha büyük etkin ara yüzey alanı oluşur ve daha yüksek kütle transferine yol açar [Li ve ark.,2019].

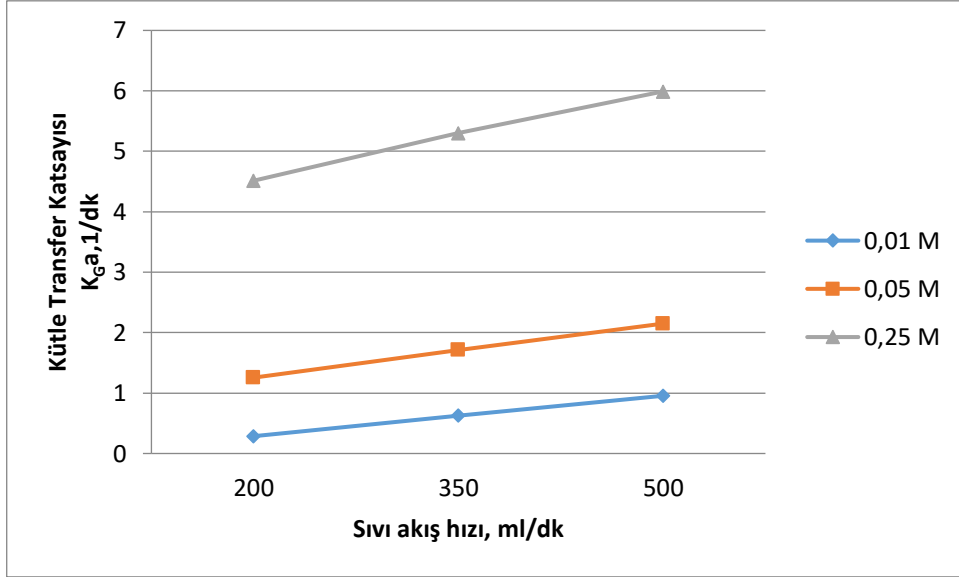
Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının absorpsiyon hızına etkisi Şekil 6.24’de görölmektedir. Çözücü derişimi arttıkça absorpsiyon hızı artmaktadır. Majeed (2017), NaOH derişimini 1 M’dan 2 M arttırdığında absorpsiyon hızının benzer şekilde arttığını raporlamıştır.



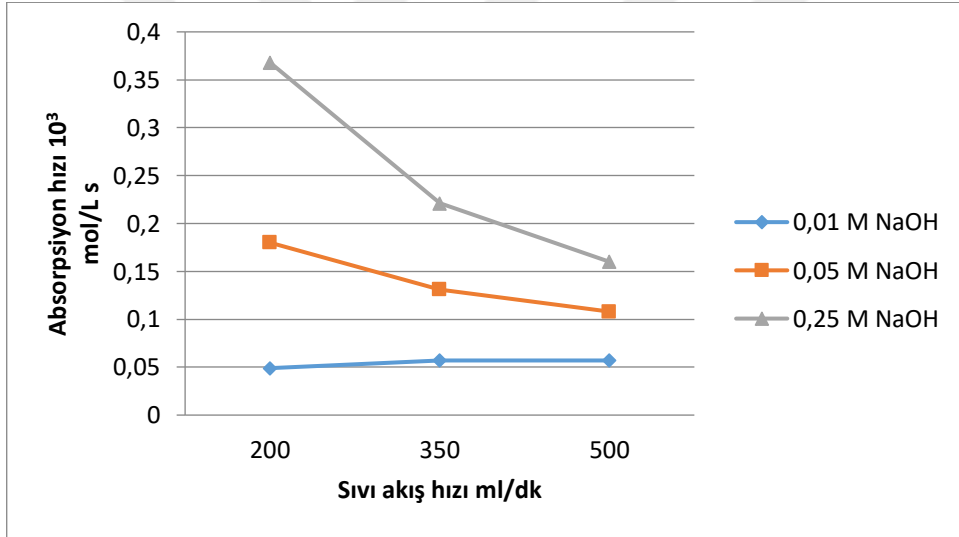
Şekil 6.21.Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi(gaz akış hızı:2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)



Şekil 6.22.Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının absorplama kapasitesine etkisi(gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.23. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)



Şekil 6.24. Çözücü derişimi ve sıvı akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)

6.2.4. Raschig halkası ile dolgulu kolonda MEA çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonu

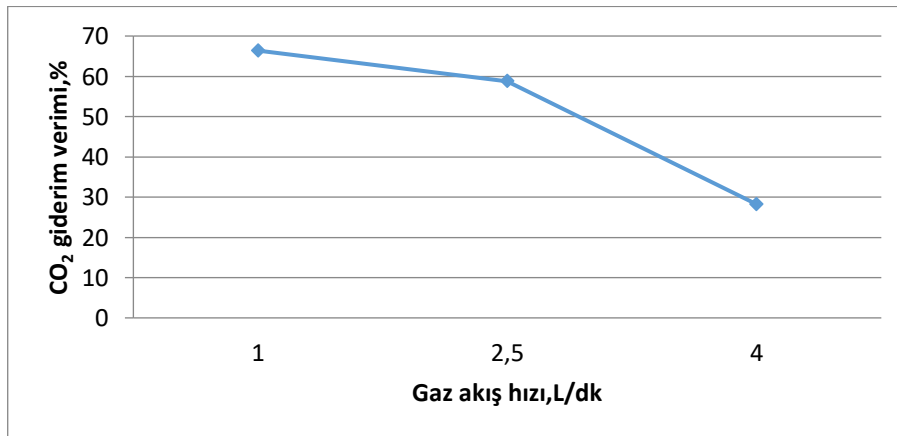
6.2.4.1. Gaz akış hızının etkisi

MEA ile yapılan deneylerde gaz akış hızının etkisi 500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,05 M MEA derişimi ve 50000 ppm CO₂ derişimi şartları altında incelenmiştir. Gaz akış hızının, CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.25-6.28'de gösterilmektedir.

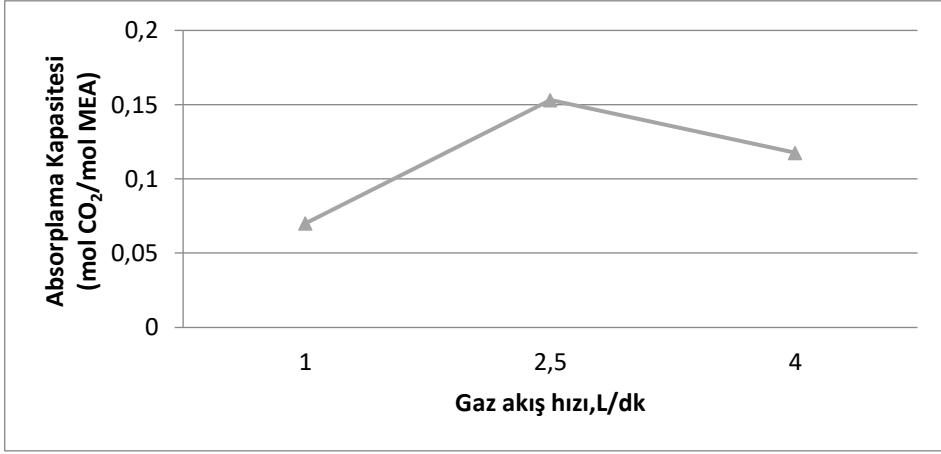
Gaz akış hızının karbondioksit giderim verimi üzerine etkisi Şekil 6.25’de görülmektedir. Dolgulu kolonda gaz akış hızı 4L/dk’dan 1L/dk’ya azaldığında karbondioksit giderim verimi % 28’den % 66’ya artmaktadır. Benzer sonuçlar Qing ve ark.(2011) yaptıkları çalışmada da gözlenmiştir. Dolgulu kolonda yaptıkları çalışmada gaz akış hızı 10 L/dk’dan 28 L/dk’ya yükseldiğinde giderim verimi %98’den %91’e azalmıştır [Qing ve ark.,2011]. Gaz akış hızının artması dolgulu kolonda temas süresini azaltarak, gaz fazındaki karbondioksitin sıvı faza kütle aktarımı için gerekli zamanı azaltır ve giderim veriminde azalmaya neden olur.

Gaz fazındaki karbondioksit miktarındaki artış, çözeltinin CO₂ açısından doygunluğa yaklaşmasını sağlar. CO₂ açısından zengin sıvı fazında tepkimeye giren karbondioksit miktarı artarak birim mol MEA başına giderilen CO₂ miktarı artar (Şekil 6.26). Gaz fazında artan CO₂ miktarı gaz fazı bölgesinde türbülansı artırarak gerek yığın gaz tabakasında gerekse film tabakasında direncin azalmasına neden olarak kütle transfer katsayısının artmasına neden olmuştur (Şekil 6.27). Ancak bu artış 1L/dk’dan 2,5 L/dk’a bariz şekilde gözlenirken 4L/dk’a yükselmesiyle görülmemektedir.

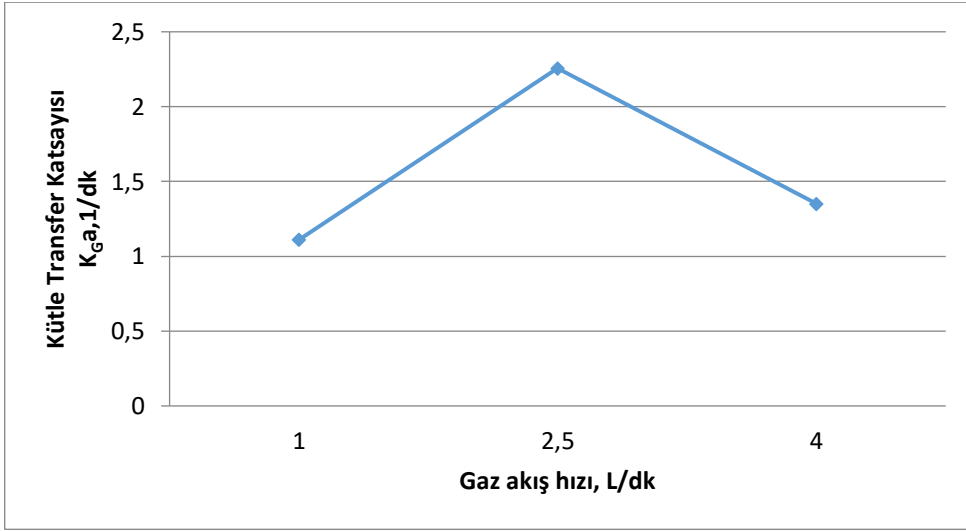
Bazı araştırmacılar amin çözeltileri ile CO₂ absorpsiyonunu sıvı filmin kontrol ettiğini ve bunun sonucunda K_{Ga}’nın gaz akış hızından etkilenmediğini söylemektedirler [Afkhampour ve Mofarahi., 2017]. Şekil 6.28’de gaz akış hızının absorpsiyon hızı üzerine etkisi görülmektedir. Gaz akış hızı arttıkça birim zamanda birim hacim çözeltiliye aktarılan CO₂ miktarı da artış göstermektedir.



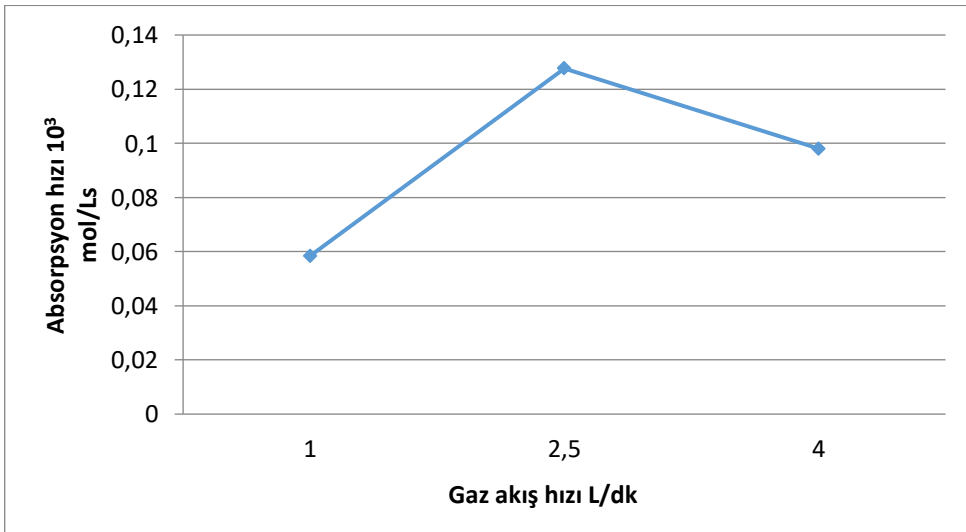
Şekil 6.25. Gaz akış hızının karbondioksit giderim verimine etkisi(0,05 M MEA derişimi, 500mL/dk sıvı akış hızı,50000ppm CO₂)



Şekil 6.26. Gaz akış hızının absorplama kapasitesine etkisi (sıvı akış hızı: 500 mL/dk, 50000 ppm CO₂, 0,05 M MEA)



Şekil 6.27. Gaz akış hızının kütle transfer katsayısına etkisi (0,05 M MEA derişimi, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 50000 ppm CO₂)



Şekil 6.28. Gaz akış hızının absorpsiyon hızına etkisi (0,05 M MEA derişimi, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 50000 ppm CO₂)

6.2.4.2. Sıvı akış hızının etkisi

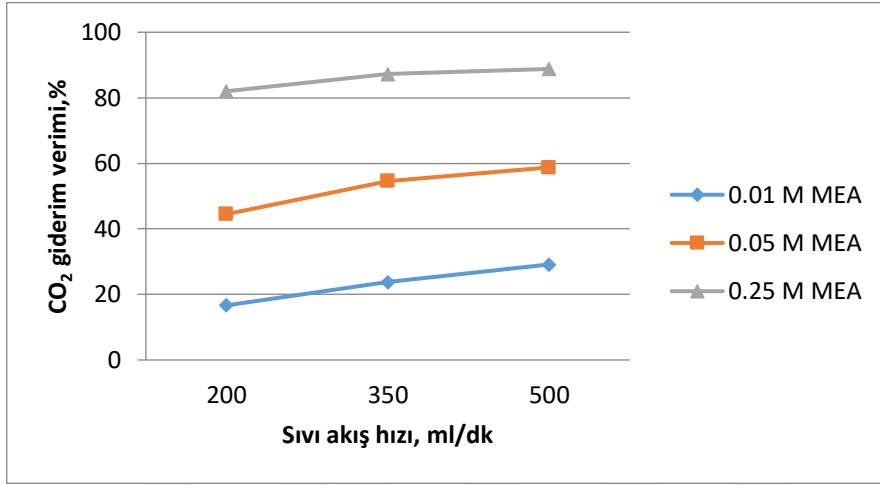
MEA ile yapılan deneylerde sıvı akış hızının ve çözücü derişiminin etkisi, 2,5 L/dk gaz akış hızı, 0,01, 0,05 ve 0,25 M MEA derişimi ve 50000 ppm CO₂ derişimi şartları altında incelenmiştir. Sıvı akış hızı ve çözücü derişiminin CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısına etkileri Şekil 6.29 - Şekil 6.32’de verilmiştir.

Şekil 6.29’da sıvı akış hızı ve MEA derişiminin karbondioksit giderim verimine etkisi görölmektedir. Sıvı akış hızı artıkça CO₂ giderim yüzdesi artmaktadır. Sıvı akış hızının artması, kütle transferinin gerçekleştiğı yüzey alanının yenilenmesini sağlamakta ve aynı zamanda sıvı tarafı film tabakasının kalınlığının azalmasına neden olan türbülans koşulları sağlamaktadır. Yine çözücü derişimi artıkça birim MEA başına düşen karbondioksit miktarı azalmakta böylece karbondioksit giderim verimi artmaktadır.

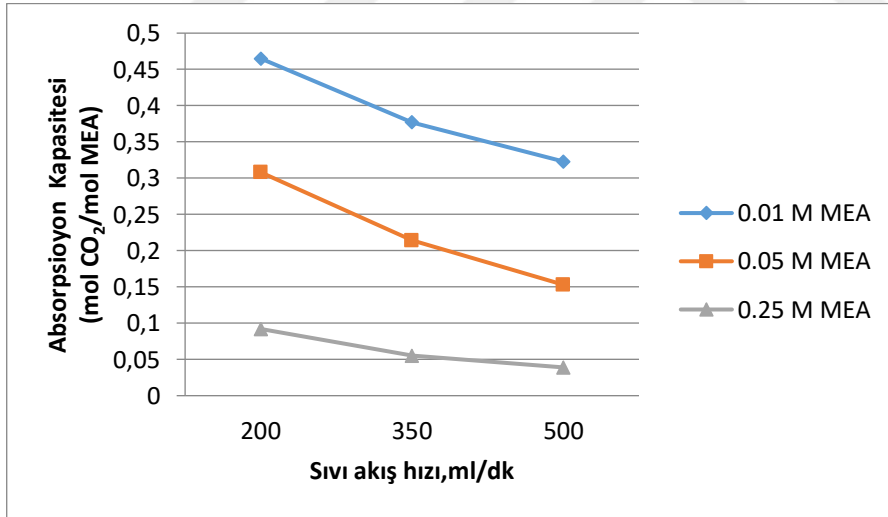
Şekil 6.30’da göröldüğü gibi absorplama kapasitesi sıvı akış hızı ve çözücü derişimi ile ters orantılıdır. En yüksek absorplama kapasitesi 0,1 M MEA ve 200 mL/dk sıvı akış hızı şartlarında 0,47 mol CO₂/mol MEA olarak elde edilmiştir. Thiels ve ark.(2016) yaptıkları çalışmada 6 mm raschiğ halkası ile doldurulmuş dolgu kolonda 5 L/dk gaz akış hızı, 100 mL/dk sıvı akış hızında absorplama kapasitesini 0,365-0,444 olarak elde etmişlerdir.

Kütle transferini etkileyen başlıca parametrelerden biri sıvı akış hızıdır. Şekil 6.31’den de göröldüğü gibi birçok araştırmacı sıvı akış hızının artması ile kütle transfer katsayısının arttığını belirtmektedir. Bu artışın üç nedeni vardır. Öncelikle sıvı akış hızı artıkça serbest aktif amin molekülleri de artar. İkincisi, sıvı akış hızının artması ile dolgu malzemesi üzerindeki amin ve gaz fazı arasındaki ıslak yüzey alanı artarak en büyük etkiye neden olur. Son olarakda sıvı fazdaki kütle transferine karşı olan direncin azalması ile sıvı fazdaki kütle transferi artar. Bu etkilerin sonucu olarak gaz fazından sıvı faza doğru itici güç artarak gaz fazındaki kütle transfer katsayısı artar [AfkhamipourveMofarahi., 2017].

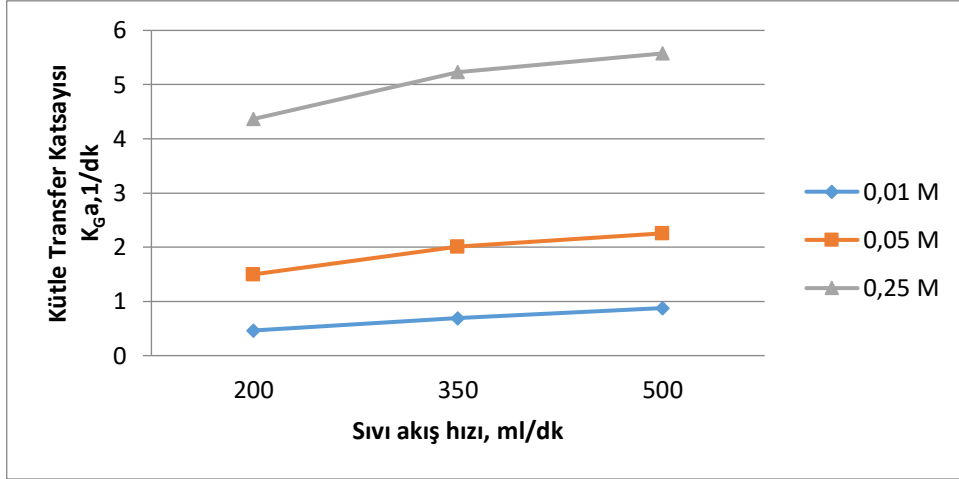
Şekil 6.32’de sıvı akış hızı ve MEA derişiminin absorpsiyon hızına etkisi görölmektedir. Sıvı akış hızı arttıkça absorpsiyon hızı azalırken, çözücü derişimi arttıkça absorpsiyon hızı artmaktadır.



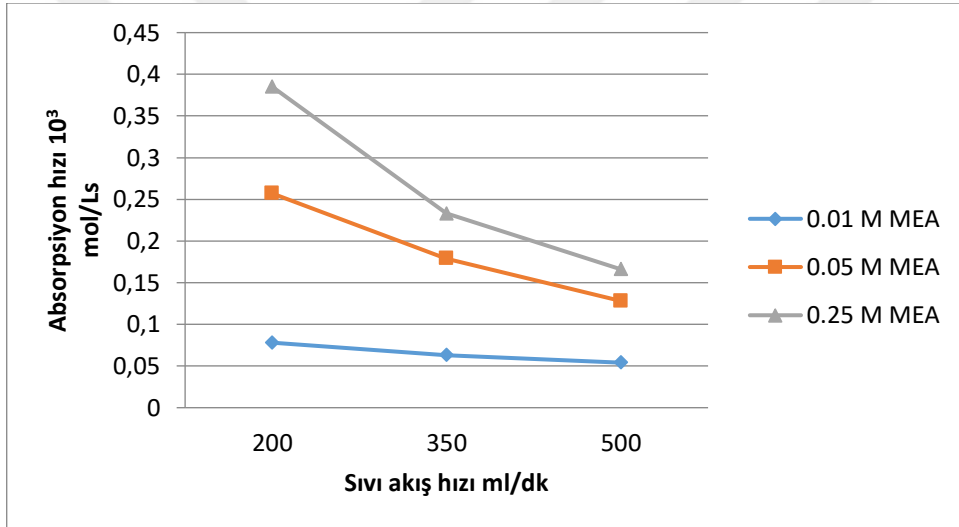
Şekil 6.29. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin karbondioksit giderim verimine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.30. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin absorplama kapasitesine etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000ppm CO₂)



Şekil 6.31. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin kütle transfer katsayısına etkisi (2,5 L/dk gaz akış hızı, %5 CO₂ ppm)



Şekil 6.32. Sıvı akış hızının ve MEA derişiminin absorpsiyon hızına etkisi (gaz akış hızı: 2,5 L/dk, 50000 ppm CO₂)

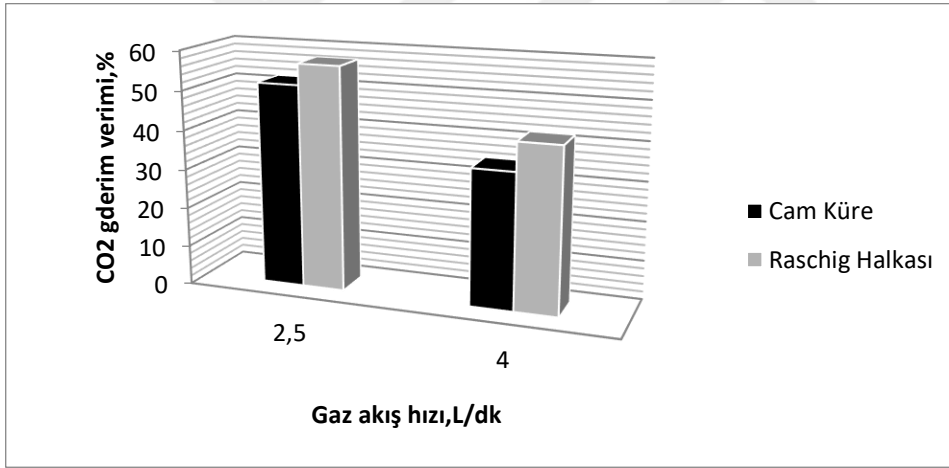
6.3. Dolgu Malzeme Tipinin Etkisinin Belirlenmesi

6.3.1. Farklı gaz akış hızlarında etkinin belirlenmesi

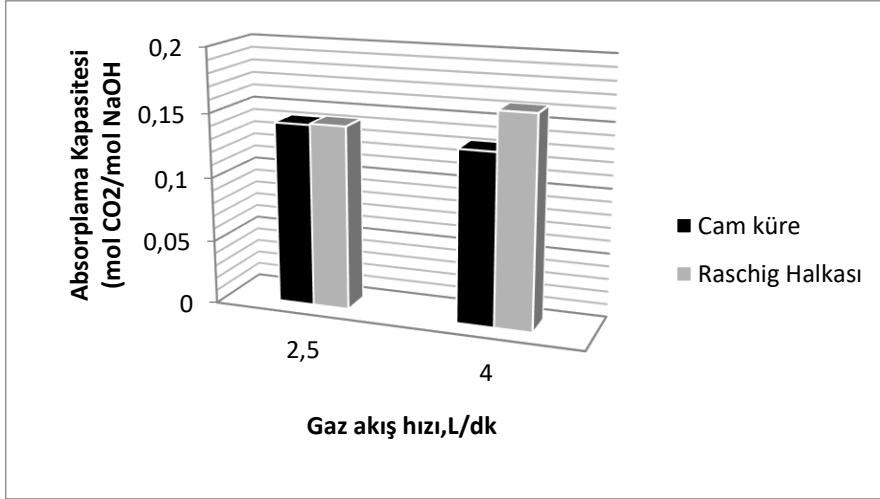
Çalışmanın bu bölümünde dolgulu kolon cam küre ve Raschig halkası ile doldurulmuş ve karşılıklı akım rejimi ile CO₂ absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı gaz akış hızlarında (2,5-4 L/dk) dolgu malzemesinin karbondioksit giderim verimi ve absorplama kapasitesi (mol CO₂/mol çözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine

etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.33-6.36’da verilmiştir.

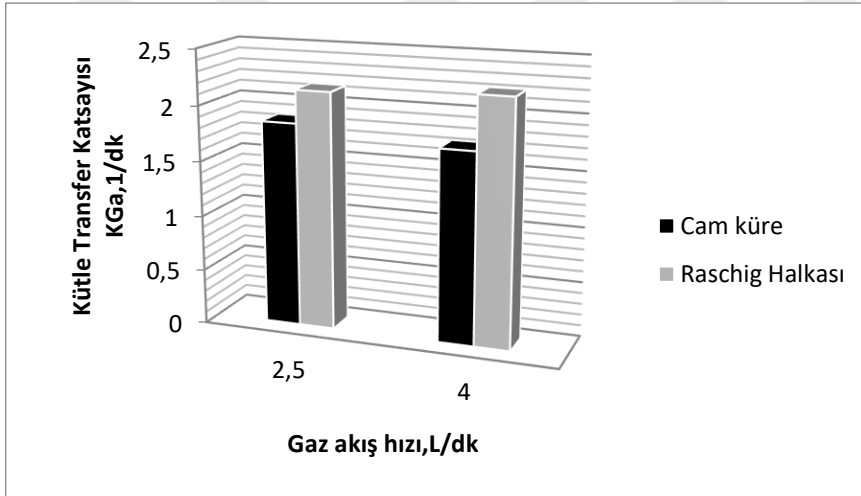
Şekil 6.33’de görüldüğü gibi her iki gaz akış hızında da Raschig halkası ile dolgulu kolonda karbondioksit giderim verimi daha yüksektir. Raschig dolgu malzemesi daha yüksek temas yüzeyi sağlayarak giderim miktarını arttırmaktadır. Benzer etki absorpsiyon kapasitesi için de gözlenmektedir. Şekil 6.34’den de görüleceği gibi düşük gaz akış hızında etki belirgin değilken yüksek gaz akış hızında absorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde yüksek olarak sonuçlanmıştır. Raschig halkası yapısı gereği akışı türbülans yaparak daha yüksek temas alanı sağlayarak CO₂ giderim verimini arttırmıştır. Şekil 6.35’den görüldüğü gibi her iki gaz akış hızında da, Raschig dolgu malzemesi ile daha iyi kütle transfer katsayısında elde edilmiştir. Absorpsiyon hızı yani birim zamanda absorplanan CO₂ miktarı özellikle yüksek gaz akış hızlarında Raschig halkası ile daha yüksek olmuştur (Şekil 6.36)



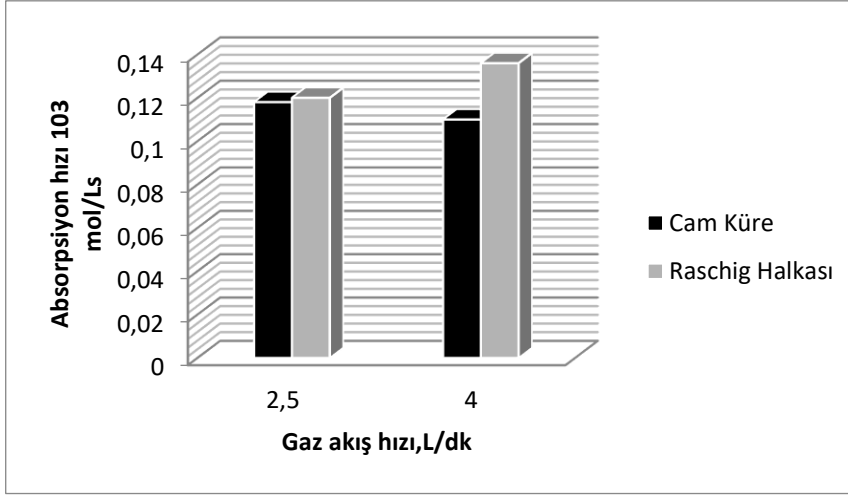
Şekil 6.33. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin CO₂ giderim verimi üzerine etkisi (0,05 M NaOH; 500 mL/dk sıvı akış hızı; 50000ppm CO₂)



Şekil 6.34. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin CO₂ absorplama kapasitesi üzerine etkisi (0,05 M NaOH; 50000ppm CO₂)



Şekil 6.35. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (0,05 M NaOH; 50000ppm CO₂)



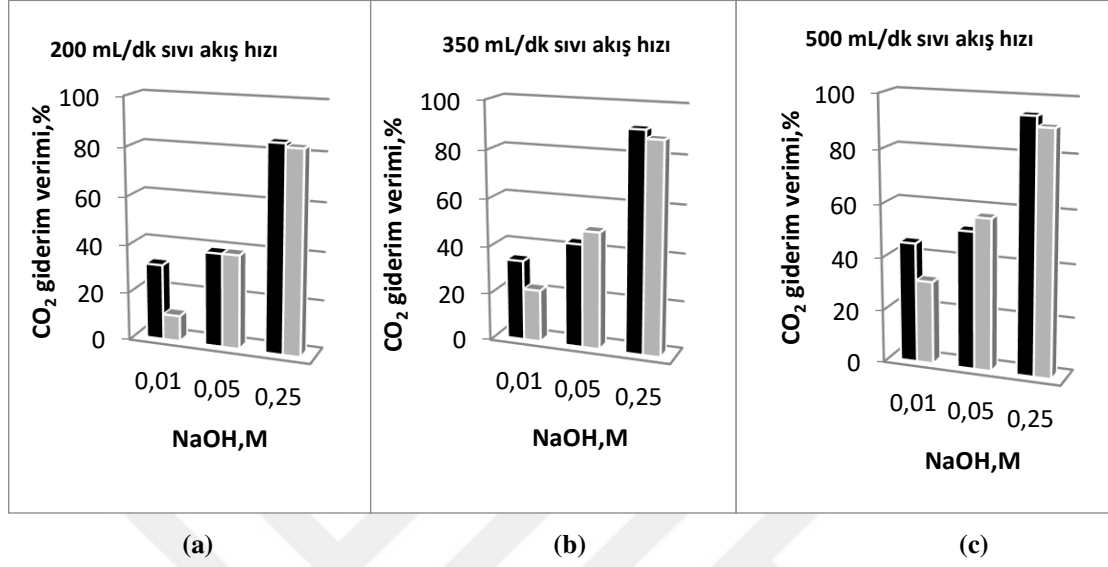
Şekil 6.36. Gaz akış hızı ve dolgu malzemesinin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (0,05 M NaOH; 50000ppm CO₂)

6.3.2. Farklı sıvı akış hızlarında etkinin belirlenmesi

Sıvı akış hızının farklı dolgu malzemesiyle doldurulmuş absorpsiyon kolonunda, CO₂ absorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla karşılıklı akım rejimi ile MEA ve NaOH çözücülerin kullanılarak 250-350-500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,01-0,05-0,25M çözücü derişimi şartlarında deneyler yapılarak dolgu malzemesinin karbondioksit giderim verimi ve absorplama kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), absorpsiyon hızı ve kütle transfer katsayısı üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.37-6.40'da NaOH kullanıldığı, Şekil 6.41-6.44'de MEA kullanıldığı durum için verilmiştir.

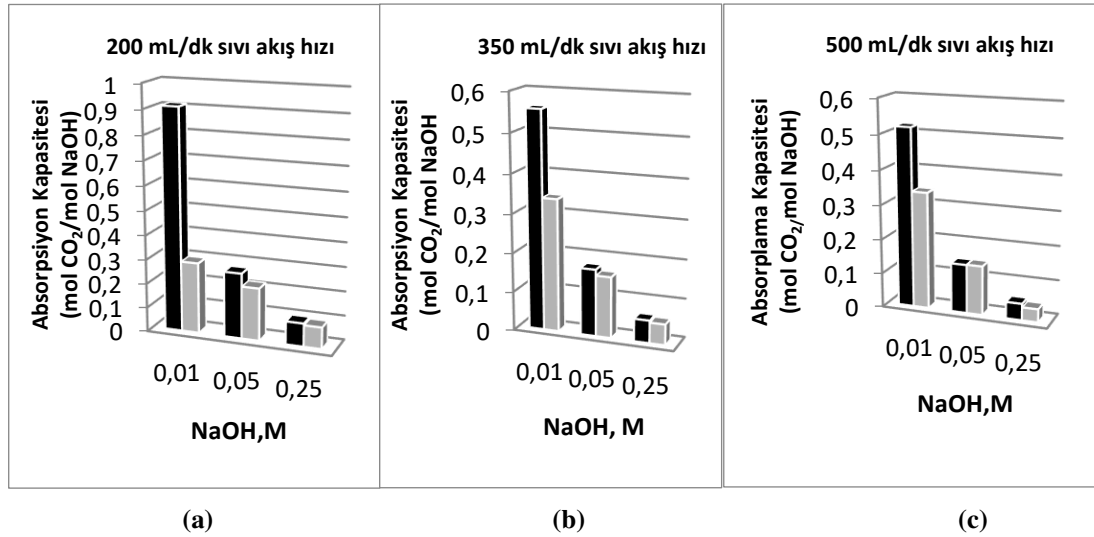
Şekil 6.37'de farklı derişimlerde NaOH çözücüsünün 200-350-500 mL/dk sıvı akış hızlarında CO₂ giderim verimi üzerine etkileri görülmektedir. Şekilden de görülmektedir ki tüm NaOH sıvı akış hızlarında cam küre ve Raschig halkası arasında belirgin bir fark yoktur. Ancak düşük NaOH derişimlerinde cam küreler daha iyi giderim verimi sağlamıştır. Cam kürelerin absorpsiyon kapasitesinin de yüksek olduğu Şekil 6.38'den görülebilir. Özellikle düşük NaOH derişimlerinde cam küreler yüksek absorpsiyon kapasitesi sağlarken daha yüksek NaOH derişimlerinde Raschig halkaları ile benzer performans sergilemiştir. Cam kürelerin absorpsiyon hızı açısından daha iyi performans gösterdiği Şekil 6.39'dan görülebilir. Şekil 6.40'da NaOH kullanıldığı durumda 200-350-500 mL/dk sıvı akış hızlarında kütle transfer katsayısı (1/dk) üzerine etkileri verilmiştir.

Tüm akış hızlarında cam küre dolgu malzemesinin yüksek kütle aktarım katsayısı sağladığı görülmektedir.



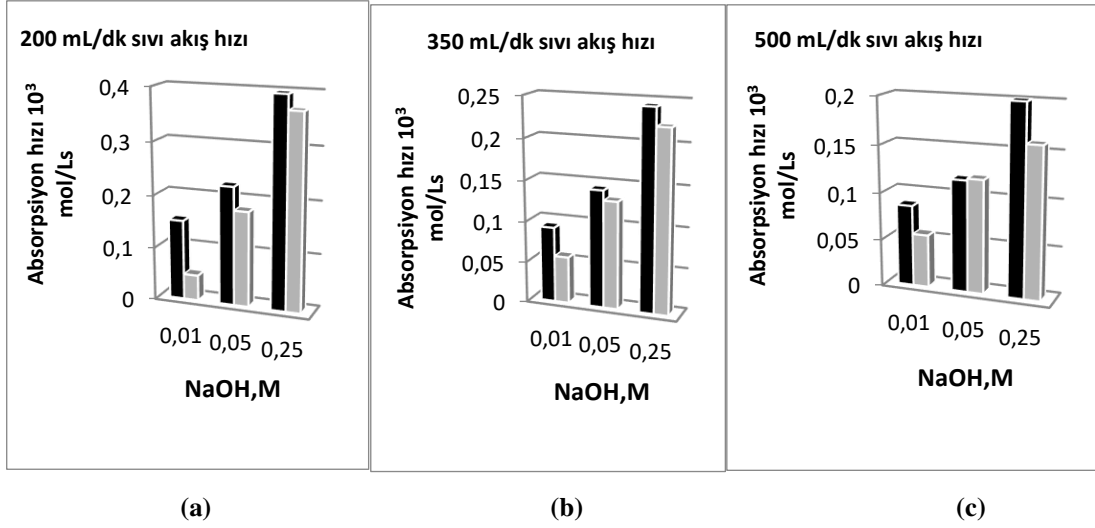
Cam küre Raschig halkası

Şekil 6.37. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin CO₂ giderimi üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında



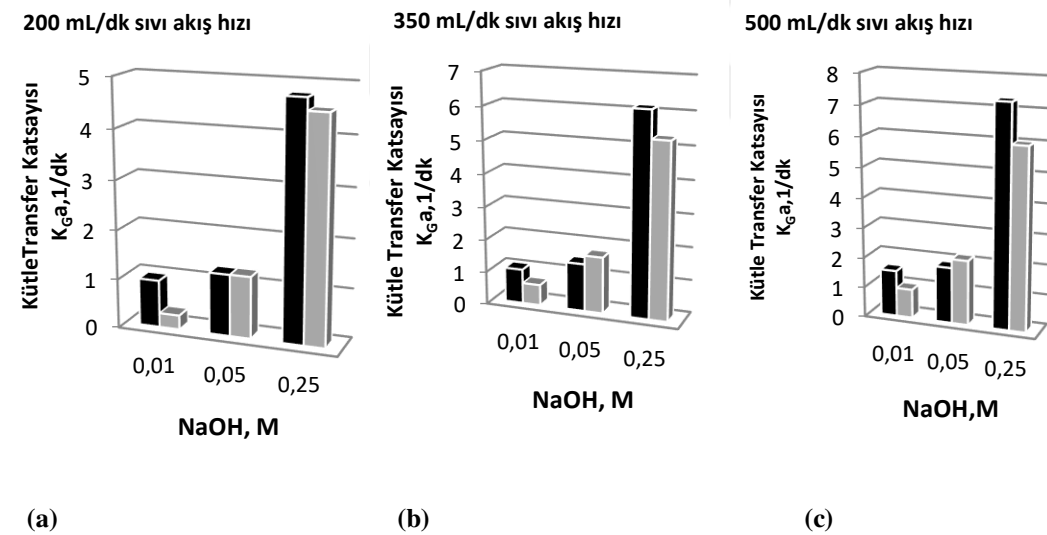
Cam küre Raschig halkası

Şekil 6. 38. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında



Cam küre Raschig halkası

Şekil 6. 39. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında

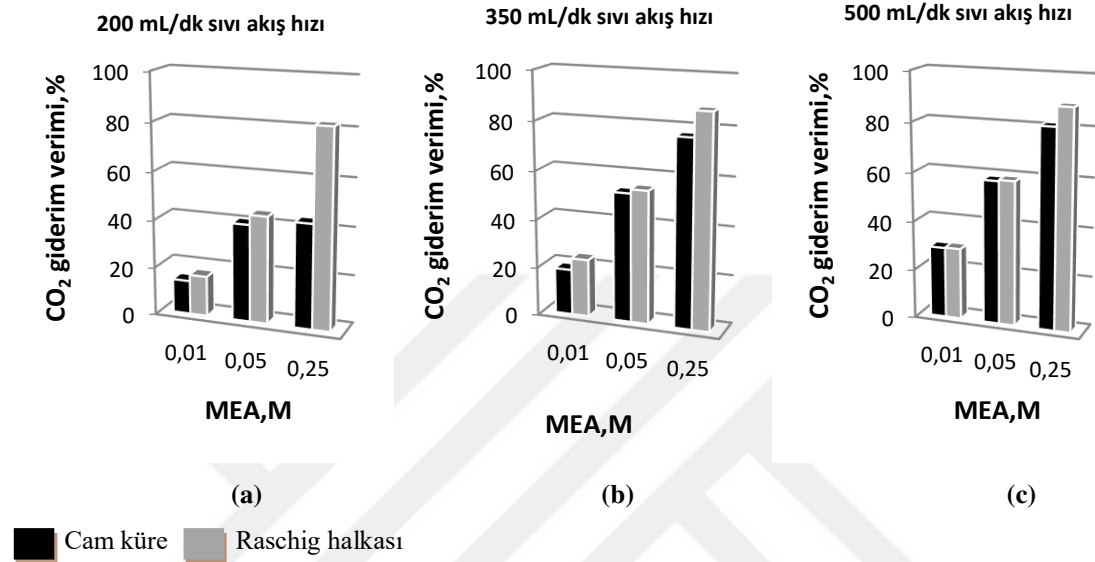


Cam küre Raschig halkası

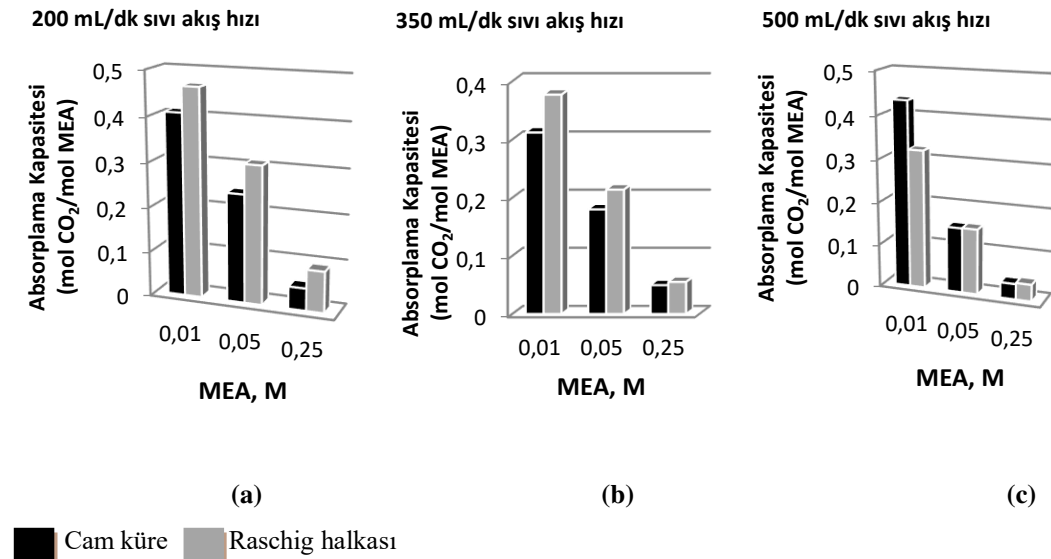
Şekil 6. 40. Farklı NaOH derişimlerinde dolgu malzemesinin kütile transfer katsayısı üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında

MEA kullanıldığı durumda dolgu malzemesinin etkisi farklı sıvı akış hızlarında (250-300-500 mL/dk) incelenmiştir. CO₂ giderim verimi üzerine etkileri Şekil 6.41'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi MEA varlığında Raschig halkaları ve cam küre kullanımı arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Birbirine yakın karbondioksit giderim verimi elde edilmiştir. Raschig halkası ile yüksek MEA derişiminde biraz daha iyi giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 6.42, 250-300-500 mL/dk sıvı akış hızlarının

0,01, 0,05 ve 0,25 M MEA derişiminde, absorplama kapasitesi (mol CO₂/mol MEA) üzerine etkilerini göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi Raschig halkaları absorpsiyon kapasitesi açısından da daha iyi sonuç vermiştir. Kütle aktarım katsayısının ve absorpsiyon hızının dolgu malzemesi ile değişimi Şekil 6.43 ve Şekil 6.44’de görölmektedir. Raschig halkaları MEA çözücü ile daha iyi performans vermiştir.

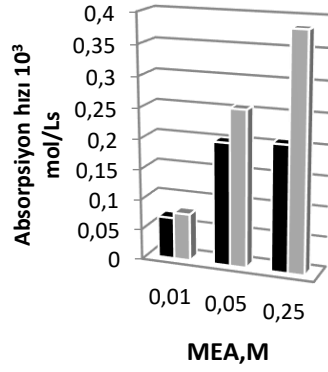


Şekil 6.41. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin CO₂ giderimi üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında



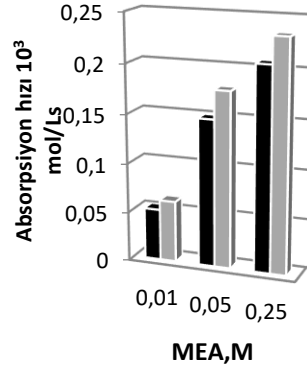
Şekil 6.42. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin absorplama kapasitesi üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında

200 mL/dk sıvı akış hızı



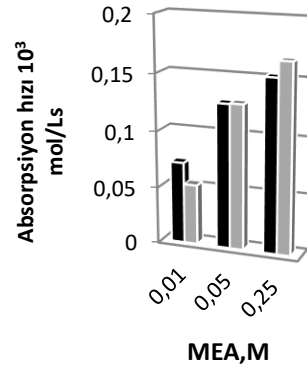
(a)

350 mL/dk sıvı akış hızı



(b)

500 mL/dk sıvı akış hızı

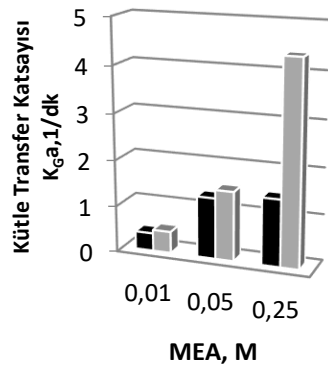


(c)

Cam küre Raschig halkası

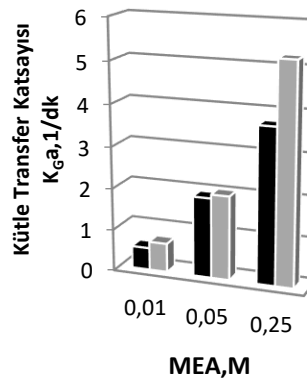
Şekil 6.43. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin absorplama hızı üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında

200 mL/dk sıvı akış hızı



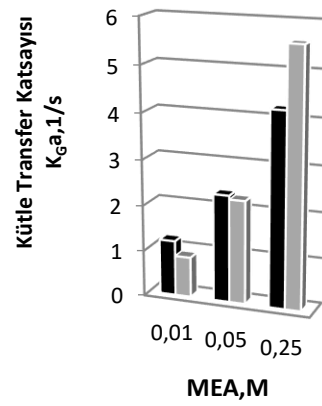
(a)

350 mL/dk sıvı akış hızı



(b)

500 mL/dk sıvı akış hızı



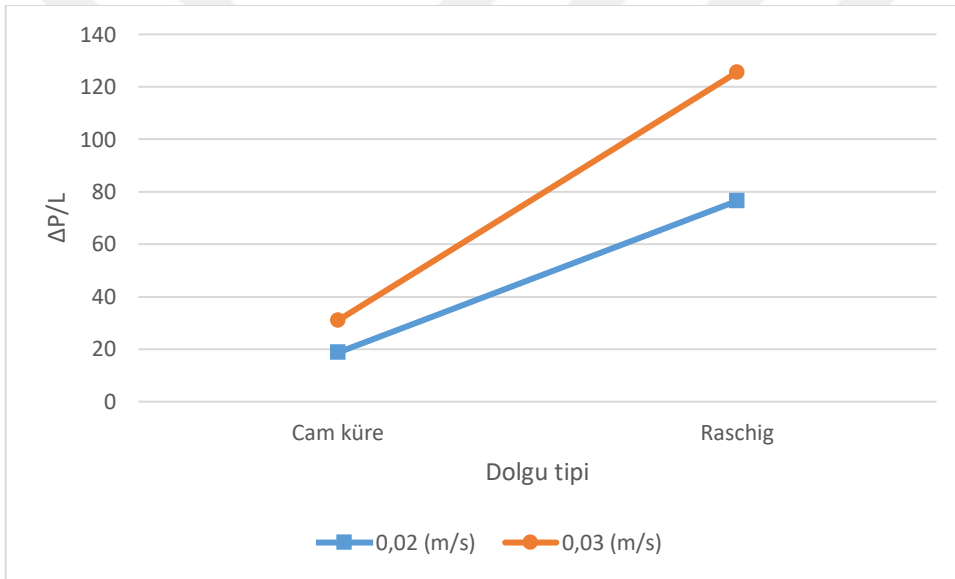
(c)

Cam küre Raschig halkası

Şekil 6.44. Farklı MEA derişimlerinde dolgu malzemesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (a) 200 mL/dk sıvı akış hızında, (b) 350 mL/dk sıvı akış hızında, (c) 500 mL/dk sıvı akış hızında

6.3.3.Basınç düşüşü hesabı

Kimya endüstrisinde gaz ve sıvı fazları arasında kütle ve ısı transferi için yaygın olarak kullanılan dolgulu kolonlarda karmaşık hidrodinamik olaylar yer almaktadır. Bu hidrodinamik etkiler basınç düşüşü, gaz tutumu ve taşma hızını ölçerek genel bir şekilde tanımlanabilir. Cam küre ve Raschig halkası dolgu malzemeleri için Ergun eşitliği (Eş.6.12) kullanılarak yapılan hesaplamalar Şekil 6.45’de gösterilmektedir. Eşitliğe göre basınç düşüşünün dolgu boyutuna, yatak uzunluğuna, sıvı viskozitesine ve sıvı yoğunluğuna bağlı olduğu söylenir. Dolgu malzemeleri karşılaştırıldığında cam küredeki basınç düşüşünün daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 45.Farklı dolgu malzemeleri için basınç düşüşü

6.4. Dolgulu Absorpsiyon Kolonunda Karşılıklı Akım Rejimi İle MEA, PZ ve NMP Çözücüler ve Karışımları Kullanılarak CO₂ Absorpsiyonu

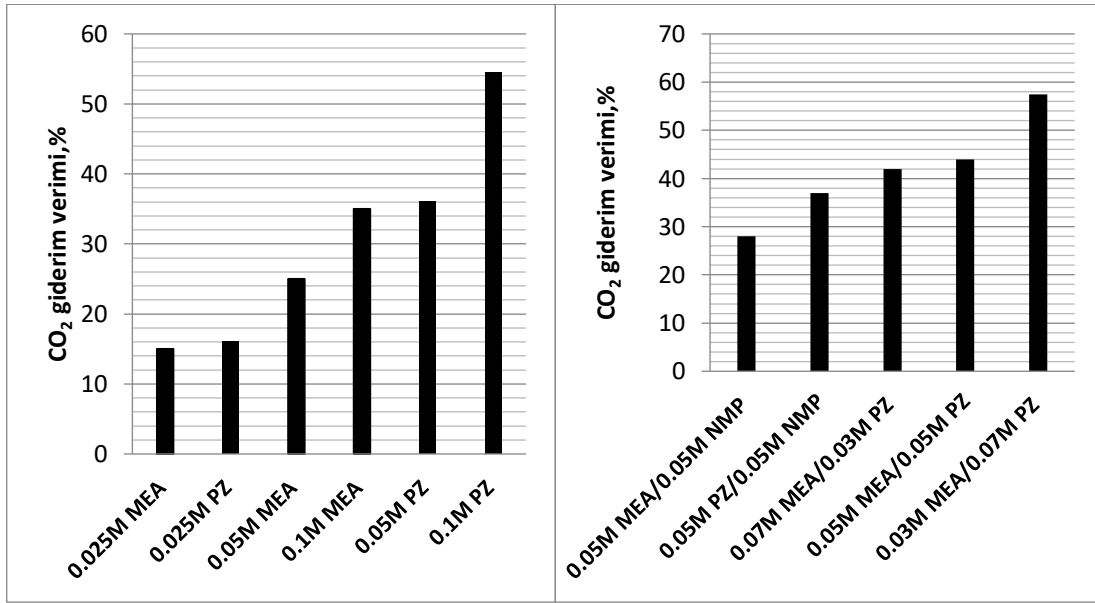
Bu bölümde, deney düzeneği Bölüm 6.1.2’de ayrıntılı olarak verilmiş Raschig halkası (4mm) ile doldurulmuş dolgulu kolon reaktörde karşılıklı akım rejimi ile MEA, PZ ve NMP çözücüler ve bunların karışımları kullanılarak, çözücülerin karbondioksit absorpsiyonları değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. MEA, PZ ve NMP ile yapılan deneylerde çözücü derişiminin etkisi, 200 mL/dk sıvı akış hızı, 2,5 L/dk gaz akış hızı ve 50000 ppm CO₂ derişimi şartları altında incelenmiştir. Bu amaçla CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı hesaplamaları yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hesaplamalar Bölüm 6.1.3’de verilmiştir.

Çalışmada 0,025-0,05-0,1 M MEA; 0,025-0,05-0,1 M PZ çözücüler ile 0,05 M MEA/0,05 M NMP; 0,05 M PZ /0,05 M NMP ; 0,05M MEA /0,05 M PZ ; 0,07 M MEA/0,03M PZ;0,03 M MEA/ 0,07 M PZ çözücü karışımları kullanılarak CO₂ giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi (mol CO₂/molçözücü), kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.46-6.49’da verilmiştir.

Şekil 6.46’da çözücü derişimlerinin karbondioksit giderim erimi üzerine etkileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi MEA çözücüsü tek başına 0,025’den 0,1M’ a arttığında karbondioksit giderim verimi % 20’lik bir artış göstermekte iken PZ çözücüsü %38,5’luk bir artış göstermektedir. NMP çözücüsünün ise tek başına giderim verimi yoktur. Tan ve ark., yaptıkları çalışmada %20 MEA (3,3 M) çözücüsü ile yaptıkları deneyde giderim verimi %75 iken, %20 MEA + %40 NMP + %40 su karışımıyla yaptıkları deneyde giderim verimi %65’e düşmüştür [Tan.,2015].

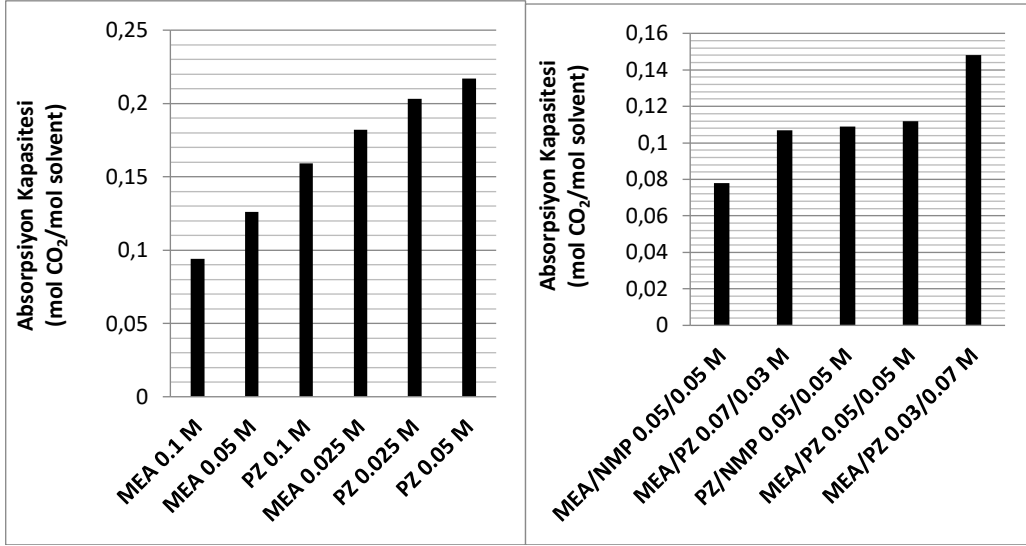
Hybrid çözücülere baktığımız da ise NMP çözücü karışımlarının giderim verimi en düşük olarak görülmektedir. 0,05 M MEA tek başına %25 oranında karbondioksit absorplayabilirken, 0,05 NMP eklendiğinde gideirm verimi sadece %28 olmuştur. 0,05 M PZ çözücüsünün karbondioksit giderim verimi %36 iken, 0,05 M NMP eklendiğinde giderim verimi %37 ile aynı kalmıştır. İkili sistemlerde en yüksek karbondioksit giderimi %57,5 ile 0,03 M MEA/ 0,07 M PZçözücüsü ile elde edilmiştir. MEA ve PZ toplam amin

çözeltilisinin 0,1 M olacak şekilde, PZ çözücüsü 0,03 M'dan 0,07 M'a arttırıldığında PZ'nin yüksek absorpsiyon hızı nedeniyle karbondioksit giderim verimini arttırdığı gözlenmiştir. PZ çözücüsü MEA ile kıyaslandığında iki kat daha fazla absorplama kapasitesi ve absorpsiyon hızına sahiptir ayrıca ortalama %15 düşük enerji gereksinimi ile daha yüksek rejenerasyon verimi nedeniyle diğer amin çözücülerini ile karıştırılarak kullanılır. Karışım çözücülerin sinerjik etkilerine bakıldığında; 0,05 M MEA ve 0,05 M PZ çözücülerinin beklenen değerleri %30,5 iken, deney sonucunda elde edilen %44'lük karbondioksit giderim verimi hybrid çözünün sinerjik etkisinin olduğunu göstermektedir.

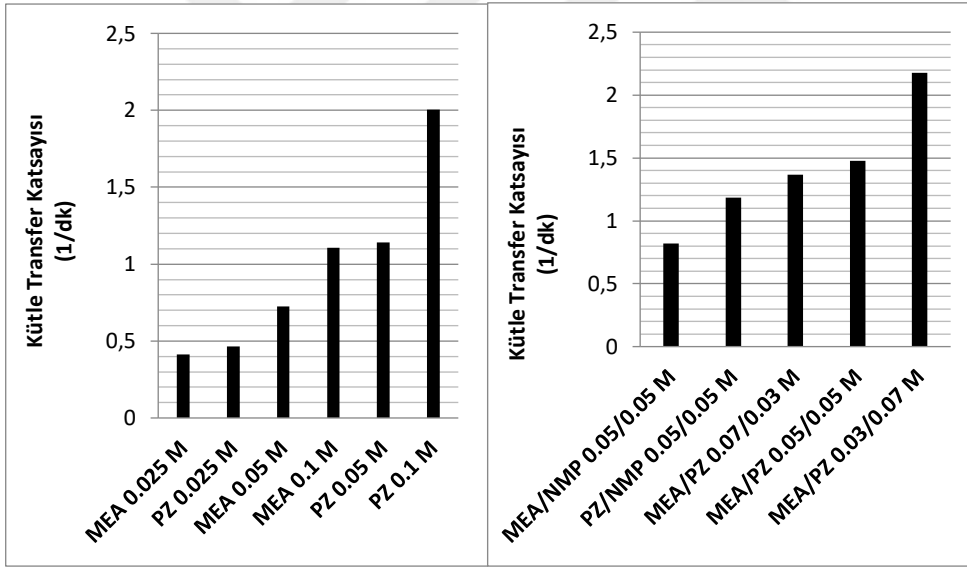


Şekil 6. 46. Çözücü derişimlerinin karbondioksit giderim verimi üzerine etkisi (gaz akış hızı: 2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk, 50000ppm CO₂)

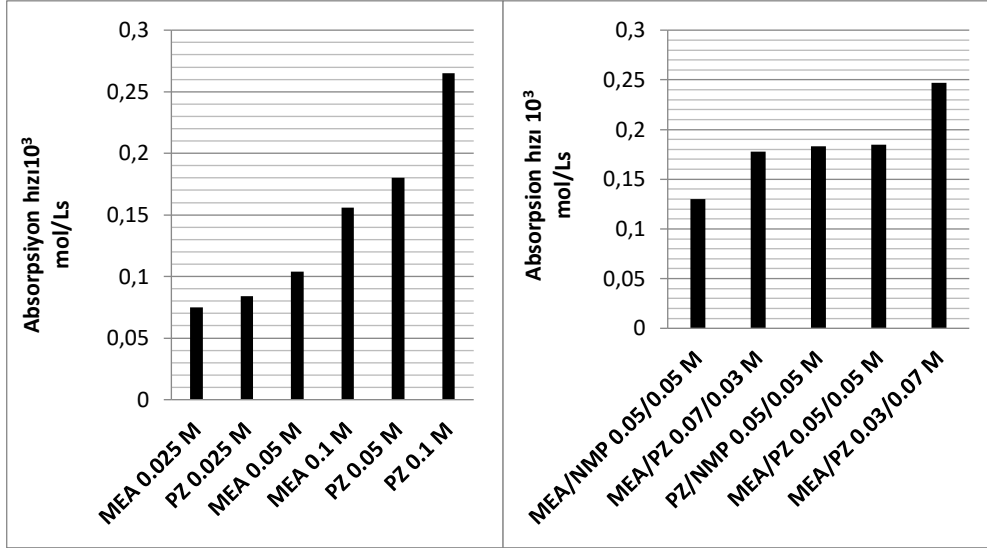
Şekil 6.48'de çözücü derişimlerinin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri verilmiştir. Tekli çözücülerde birim çözücü başına en fazla CO₂ absorplayan çözücü ile 0,217 mol CO₂/mol çözücü oranıyla 0,05M PZ ile elde edilirken; hibrit çözücü karışımlarında 0,03 M MEA/0,07 M PZ karışım çözücüsü ile en yüksek absorpsiyon kapasitesi (0,148 mol CO₂/mol çözücü), kütle transfer katsayısı (2,178 1/dk) ve absorpsiyon hızı (0,247 mol/Ls) elde edilmiştir (Şekil 6.48-6.49). Şekil 6.49 ve 6.50'den de görüldüğü gibi tekli çözücülerden 0,1 M PZ ile en yüksek kütle transfer katsayısı (2,004 1/dk) ve en yüksek absorpsiyon hızı (0,265 mol/Ls) elde edilmiştir. Kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı açısından diğer tekli çözücüler ile kıyaslandığında çok verimli olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 47. Çözücü derişiminin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk,50000ppm CO₂)



Şekil 6. 48. Çözücü derişiminin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi(gaz akış hızı:2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 mL/dk,50000ppm CO₂)

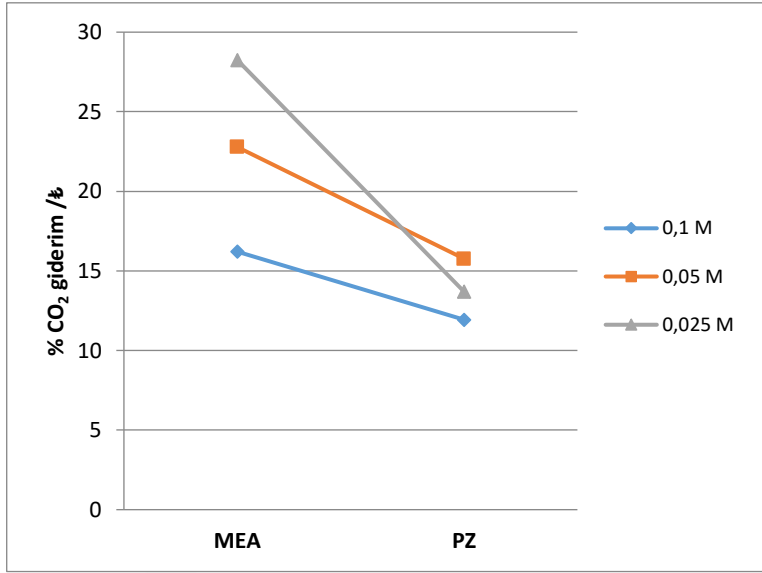


Şekil 6. 49. Çözücü derişiminin absorpsiyon hızı üzerine etkisi (gaz akış hızı: 2.5 L/dk, sıvı akış hızı: 200 ml/dk, 50000 CO₂)

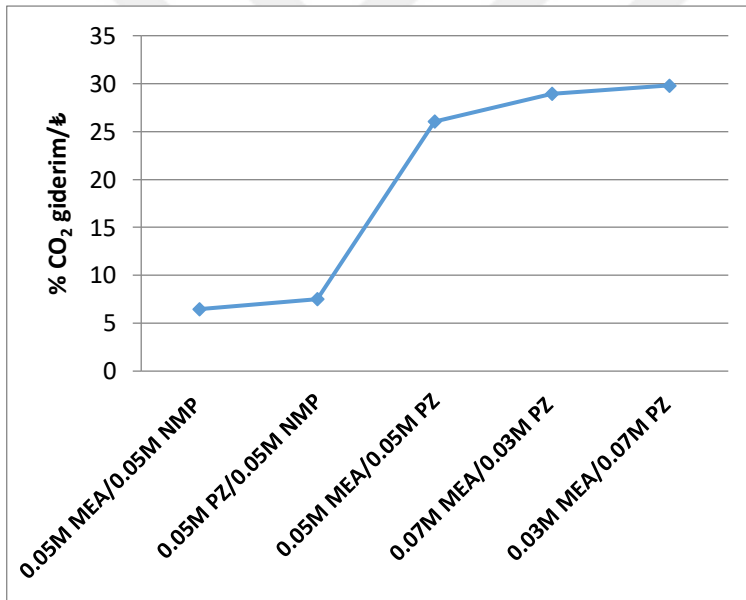
6.4.1. Maaliyet analizi

Dolgulu kolon reaktöründe karşılıklı akım rejimi ile MEA, PZ ve NMP çözücülerini ve karışımlarının karbondioksit absorpsiyonlarının karşılaştırılması için yapılan deneylerin maliyet analizi elektrik ücretleri ele alınmadan sadece deneyde kullanılan çözücü sarfının ücretleri göz önünde tutularak incelenmiştir. Maliyet analizi için kullanılan çözücülerin birim fiyatları EK-2’de verilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.50- 6.51’de verilmiştir.

Şekil 6.50, tek başına kullanılan farklı derişimlerdeki çözücülerin CO₂ giderim/£ oranını göstermektedir. PZ çözücüsünün karbondioksit giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi, kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı MEA çözücüsüne göre çok daha üstündür. Ancak maliyet açısından karşılaştırma yapıldığında birim TL başına en fazla % CO₂ giderimi MEA çözeltisi ile elde edilmiştir. MEA çözücüsünün maliyeti daha uygunken PZ çözücüsünün rejenerasyonu daha hızlıdır. Şekil 6.51’de karışım çözücülerinin CO₂ giderim / £ oranları verilmiştir. CO₂ giderim / £ oranları incelendiğinde birim TL başına en fazla karbondioksit giderimi sırasıyla 0.05 M MEA/0,05 M NMP < 0,05 M PZ /0,05 M NMP < 0,05M MEA /0,05 M PZ < 0,07 M MEA/0,03M PZ < 0,03M MEA/ 0,07 M PZ şeklinde elde edilmiştir.



Şekil 6. 49. Çözücülerin maliyet karşılaştırması; %CO₂ giderim/£ oranı



Şekil 6. 51. Çözücü karışımlarının maliyet karşılaştırması; %CO₂ giderim/£ oranı

7.SONUÇ VE TARTIŞMA

Atmosferdeki miktarı giderek artan küresel iklim değişikliği ve sera gazı etkisine neden olan insan kaynaklı karbondioksit emisyonlarının çevreye olan zararlarını en aza indirmek için karbon tutma ve depolama (CCS) gibi etkin karbondioksit emisyon azaltma stratejileri gereklidir. Bu çalışmada, karbondioksitin bir çözücünde yakalandığı absorpsiyon yöntemi ile emisyon miktarının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilmiş çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

İlk bölümünde kabarcıklı kolon absorpsiyon reaktöründe sürekli beslemeli sistemde Box-Behnken tasarımı bir cevap yüzey metodolojisi (RSM) uygulanarak MEA çözücüsü ile CO₂ absorpsiyonunun optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon için RSM, MEA çözeltisinde karbondioksit absorpsiyonunun araştırılması için güçlü bir metodolojidir. En yüksek verimliliği elde etmek için değişkenler dikkatlice ayarlanmıştır. Modelde gaz akış hızı, çözücü derişimi, gaz dağıtıcı difüzörün gözenek çapı ve sıcaklık değişken olarak incelenmiştir. Optimizasyon sonucuna göre, en iyi absorpsiyon kapasitesi 5 L/dk gaz akış hızı, %30 MEA derişimi, 1,5 mm difüzör gözenek boyutu ve 30°C sıcaklık şartları altında, 119 g CO₂ /kg MEA olarak elde edilirken, en yüksek kütle transfer katsayısı olan 37,385 1/dk, 6 L/dk gaz akış hızı, %30 MEA derişimi, 1,0 mm difüzör gözenek boyutu, 25°C sıcaklık şartları altında elde edilmiştir.

İkinci bölümde ise kabarcık kolon reaktörde karşılıklı akım rejimi ile MEA ve alkali çözücülerin (NaOH, KOH, Mg(OH)₂) CO₂ absorpsiyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır. 0,25M'lık yüksek çözücü derişiminde MEA, NaOH ve KOH çözücülerinin karbondioksit giderim verimleri sırasıyla %61,6, %61,2 ve %61,3 ile birbirine çok yakındır. Düşük çözücü derişimlerinde ise NaOH ve KOH'ın daha verimli olduğu görülürken, %15,7'lik CO₂ giderim verimi ile Mg(OH)₂'in karbondioksit absorpsiyonu için uygun olmadığı görülmüştür. Maliyet açısından karşılaştırıldıklarında NaOH ve KOH çözücülerini MEA çözücüsüne göre daha uygun olmasına karşın sulu NaOH, KOH ve Mg(OH)₂'in rejenerasyonu MEA rejenerasyonuna kıyasla çok zordur. NaOH ve KOH çözücülerinin rejenerasyon zorluğu, CO₂ absorpsiyonunun nihai ürünleri olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ oluşumundan kaynaklanmaktadır ve rejenerasyonları yüksek enerji ihtiyacı

nedeniyle maliyetlidir. Düşük derişimlerde NaOH ve KOH daha yüksek CO₂ giderim verimi vermesine karşın birim çözücü molü başına tutulan CO₂ miktarı bir başka ifadeyle absorpsiyon kapasitesi düşük MEA derişiminde (0,01M) oldukça yüksek olmuştur. Absorpsiyon hızı ise yüksek NaOH, KOH ve MEA derişimlerinde birbirine çok yakinken, düşük derişimlerde NaOH ve KOH daha yüksek absorpsiyon hızına sahiptir. Benzer durum kütle transfer katsayısı içinde olmuştur. Mg(OH)₂ hariç diğer çözücülerin kütle transfer katsayıları 0,25M için hemen hemen aynı seviyedeysen, daha düşük derişimlerde kütle transfer katsayıları belirgin bir şekilde düşmüştür.

Üçüncü bölümde ise cam küre ve raschig halkası olmak üzere iki farklı dolgu malzemesi kullanılarak dolgulu kolon reaktöründe karşılıklı akım rejimi ile MEA ve NaOH ile CO₂ absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Her iki dolgu maddesi ile doldurulmuş kolonda, sıvı akış hızının ve gaz akış hızının, karbondioksit giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi, kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Gaz akış hızının etkisinin araştırıldığı çalışmada Raschig halkasının türbülansı artırarak daha yüksek temas alanı sağladığı ve CO₂ giderim verimini arttırdığı görülmüştür. Sıvı akış hızının etkisinin araştırıldığı bölümde ise NaOH akış hızının değiştirilmesi ile cam küre ve Raschig halkası arasında belirgin bir fark bulunmamıştır. Ancak düşük NaOH derişimlerinde cam küreler daha iyi giderim verimi ve absorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Özellikle düşük NaOH derişimlerinde cam küreler yüksek absorpsiyon kapasitesi sağlarken daha yüksek NaOH derişimlerinde Raschig halkaları ile benzer performans sergilemiştir. Çözücü olarak MEA kullanıldığı durumda düşük derişimlerde Raschig halkaları ve cam küre kullanımı arasında önemli bir fark bulunmamasına karşın yüksek MEA derişimlerinde Raschig halkası ile daha iyi giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde raschig halkası ile doldurulmuş dolgulu kolonda karşılıklı akım rejimi ile MEA, PZ (Piperazin) ve NMP (N-Metil-2-Pirrolidon) amin çözeltileri ve bunların çeşitli oranlarda karışımları kullanılarak CO₂ absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. MEA gibi aminler korozif etkileri nedeniyle sulu çözeltilerde %15-30 oranında kullanılabilindiğinden düşük absorpsiyon kapasitesi ve yüksek işletim maliyetine neden olmaktadır. Primer amin olan MEA yüksek reaksiyon hızı olmasına karşın absorpsiyon kapasitesi düşüktür. Absorpsiyon kapasitesini arttırmak amaçlı aktivatör olan PZ çözücüsü ve NMP çözücüsü ile ikili sistemler oluşturulmuştur.

Çözücülerin tek başlarına ve karışımlarının karbondioksit giderim verimi, absorpsiyon kapasitesi, kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. MEA çözücüsü tek başına 0,025’den 0,1M’a arttığında karbondioksit giderim verimi % 20’lik bir artış göstermekte iken PZ çözücüsü %38,5’luk bir artış göstermektedir. NMP çözücüsünün ise tek başına giderim verimi yoktur. MEA-PZ ve NMP çözücüler maliyet açısından incelendiğinde MEA’nın birim t başına PZ çözücüsüne göre %25 daha fazla karbondioksit giderdiği bulunmuştur. Hybrid çözücülere baktığımızda ise NMP çözücü karışımlarının giderim verimi en düşük olarak görülmektedir. 0,05 M MEA tek başına %25 oranında karbondioksit absorplayabilirken, 0,05 NMP eklendiğinde giderim verimi sadece %28 olmuştur. 0,05 M PZ çözücüsünün karbondioksit giderim verimi %36 iken, 0,05 M NMP eklendiğinde giderim verimi %37 ile aynı kalmıştır. Burdan da NMP çözücüsünün giderim verimine etkisinin olmadığı görülmektedir. Karışım çözücülerin sinerjik etkilerine bakıldığında; 0,05 M MEA ve 0,05 M PZ çözücülerinin beklenen değerleri %30,5 iken, deney sonucunda elde edilen %44’lük karbondioksit giderim verimi hybrid çözünün sinerjik etkisinin olduğunu göstermektedir. MEA ve PZ toplam amin çözeltisinin 0,1 M olacak şekilde, PZ çözücüsü 0,03 M’den 0,07 M’a arttırıldığında PZ’nin yüksek absorpsiyon hızı nedeniyle karbondioksit giderim verimini arttırdığı gözlenmiştir. İkili sistemlerde en yüksek karbondioksit giderimi %57,5 ile 0,03 M MEA/ 0,07 M PZ çözücü karışımı ile elde edilmiştir. Tekli çözücülerde birim çözücü başına en fazla CO_2 absorplayan çözücü 0,217 mol CO_2 /mol çözücü oranıyla 0,05M PZ ile elde edilirken; 0,1 M PZ ile en yüksek kütle transfer katsayısı (2,004 1/dk) ve en yüksek absorpsiyon hızı (0,265 mol/Ls) elde edilmiştir. Kütle transfer katsayısı ve absorpsiyon hızı açısından diğer tekli çözücüler ile kıyaslandığında çok verimli olduğu görülmektedir. Hibrit çözücü karışımlarında 0,03 M MEA/0,07 M PZ karışım çözücüsü kullanıldığı durumda 0,148 mol CO_2 /mol çözücü ile en yüksek absorpsiyon kapasitesi, 2,178 1/dk ile en yüksek kütle transfer katsayısı, 0,247 mol/Ls ile en yüksek absorpsiyon hızı elde edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda baca gazından CO_2 ’in başarı ile giderilebileceği görülmüştür. CO_2 absorpsiyonu için çeşitli çözücüler, akış rejimleri ve reaktör tipleri kullanılmıştır. NaOH ve MEA çözücülerinin, kabarcık kolon, cam küre doldurulmuş kolon ve Raschig halkası ile doldurulmuş kolon reaktörlerde CO_2 giderim verimi açısından karşılaştırıldığında; NaOH çözücüsü kullanılan durumda 2,5L gaz akış hızı, 500 mL/dk sıvı akış hızı, 0,25 M

Çözücü derişimi şartlarında kabarcık kolon reaktörde %78'lik giderim verimi; cam küre ve Raschig halkası ile doldurulmuş kolon reaktörlerde sırasıyla %94 ve %90 karbondioksit giderim verimine artmıştır. MEA çözücüsünün kullanıldığı durumda ise; kabarcık kolon reaktörde %73'lik giderim verimi; cam küre ve Raschig halkası ile doldurulmuş kolon reaktörlerde sırasıyla %81 ve %88,8 karbondioksit giderim verimine artmıştır. Her iki çözücü içinde dolgulu kolon reaktörlerin daha fazla gaz sıvı temas yüzeyi ve alıkoyma süresine sahip olmaları nedeniyle giderim verimlerinde artışa neden olduğu açıkça görölmüştür.

Çalışmanın devamı olarak, CO₂ absorpsiyonunda kullanılan çözücülerin rejenerasyonun gerçekleştirilmesi ve tüm prosesin maliyet değeriendirilmesinin yapılması önerilebilir.

KAYNAKÇA

Aaron, D., Tsouris, C. (2011). Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review. *Separation Science and Technology*, ISSN: 0149-6395, 1520-5754.

Abdeen, F. R.H., Mel, M., Jami, M.S., Ihsan, S.I., Ismail, A.F. (2016). A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24 (6), 693-702.

Abuín, A.G., Díaz, D.G., Navaza, J. M., Tato, I V. (2010). CO₂ capture by aqueous solutions of glucosamine in a bubble column reactor. *Chemical Engineering Journal*, 162 (1), 37-42.

Aboudheir, A., de Montigny, D., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A. (1998). Important Factors Affecting Carbon Dioxide Removal Efficiency By Using Extra-high Concentrated Monoethanolamine Solutions and High-Capacity Packings, *SPE Gas Technology Symposium Calgary*, Alberta, Canada,

Adeosun, A., Hadri, N.E., Goetheer, E., Abu Zahra, M. R.M. (2013). Absorption of CO₂ by Amine Blends Solution: An Experimental Evaluation. *International Journal Of Engineering And Science*, 3 (9), 12-23.

Afkhamipour, M., ve Mofarahi, M. (2017). Review on the mass transfer performance of CO₂ absorption by amine-based solvents in low –and high -pressure absorption packed columns. *RSC Adv.*, 7, 17857-17872.

Anwar, M.N., Fayyaz, A., Sohail, N.F. , Khokhar, M.F., Baqar, M., Khan, W.D, Rasool, K., Rehan, M., Nizami, A.S. (2018). CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment. *Journal of Environmental Management* 226, 131–144.

Aroonwilas, A., Veawab, A. (2004). Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2228-2237.

Bernhardsen, M.I., Knuutila, K.H. (2017). International Journal of Greenhouse Gas Control, 61, 27-48.

Bhosale, R. R., Kumar, A., AlMomani, F. (2018). Kinetics of reactive absorption of CO₂ using aqueous blend of potassium carbonate, ethylaminoethanol, and N-methyl-2-Pyrrolidone (APCEN solvent). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 191–197.

Bohloula, M.R., Vatania, A., Peyghambarzadeh, S.M. (2014). Experimental and theoretical study of CO₂ solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). *Fluid Phase Equilibria*, 365 (15), 106-111.

Budzianowski, M.W., (2017), Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas–Liquid Absorption, *Springer International Publishing*. 177-180.

Chen, C.P., Shi, W., Du, R., ve Chen, V. (2008). Scrubbing of CO₂ Greenhouse Gases, Accompanied by Precipitation in a Continuous Bubble-Column Scrubber. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6336-6343.

Chen, C. P. (2012). Absorption of Carbon Dioxide in a Bubble-Column Scrubber. Greenhouse Gases - Capturing, *Utilization and Reduction*, 103, 978-953.

Chen, C. P., Huang, C. F., Chen, H. W., Yang, M.W., Tsao, C.M. (2014). Capture of CO₂ from coal-fired power plant with NaOH solution in a continuous pilot-scale bubble-column scrubber. *Energy Procedia*, 61, 1660 – 1664.

Chen, P. C., Liao, C. C. (2014). A Study on CO₂ Absorption in Bubble Column Using DEEA/EEA Mixed Solvent, *International Journal of Engineering Practical Research (IJEPR)*, 3(4), doi: 10.14355/ijepr.2014.0304.03.

Cheng, L., Li, T., Keener, T.C., Lee, J.Y.(2013). A mass transfer model of absorption of carbon dioxide in a bubble column reactor by using magnesium hydroxide slurry. *International Journal of Greenhouse Gas Control* ,17, 240-249.

Chen Chi, P., Huai Huang, C., Su, T., Wei Chen, H., Wei Yang, M., Ming Tsao, J. (2015). Optimum conditions for the capture of carbon dioxide with a bubble-column scrubber. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 35,47-55.

Chu, F.,Yang, L., Du, X.,Yang, Y.(2017).Mass transfer and energy consumption for CO₂ absorption by ammonia solution in bubble column.*Applied Energy*,190,1068-1080.

Çeliktaş, B. (2016). Oksi Yanma Şartlarında Oluşan Karbondioksitin Soğutma/Sıkıştırma Yöntemiyle Tutulması Üzerine Deneysel Çalışmalar. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Dash, S.K., Mondal,B.K., Samanta,N.A., Bandyopadhyay, S.S.(2015). Post- Combustion CO₂ Capture with Sulfolane Based Activated Alkanolamine Solvent. 12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25 th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. 521-526.

Ducroux, R., and Baptiste, J.P. (2005). Technologies, Methods And Modelling For CO₂ Capture. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 2,1835-1839.

Feron, P. H. M.(2016) .Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide.Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier.

Fu, D., Wang, L., Mi, C., Zhang, P.(2016). Absorption capacity and viscosity for CO₂ capture process using high concentrated PZ-DEAE aqueous solution. *J. Chem. Thermodynamics*,101 123–129.

Gao, J., Yin, J., Zhu, F., Chen, X., Tong, M., Kang, W., Zhou, Y., Lu, J. (2016). Experimental study of a hybrid solvent MEA-Methanol for post-combustion CO₂ absorption in an absorber packed with three different packing: Sulzer BX500, Mellapale Y500, Pall rings 16 x 16. *Separation and Purification Technology*, 163, 23–29.

Guan, X., Yang, N. (2019). Modeling of co-current and counter-current bubble columns with an extended EMMS approach, *Particuology*, 44, 126-135.

Habaki, H., Perera, J. M., Kentish, S. E., Stevens, G. W., Fei, W. (2007). CO₂ Absorption Behavior with a Novel Random Packing: Super Mini Ring, *Separation Science and Technology*, 42, 701–716.

Hairul, N.A.H., Shariff, A.M., Bustama, M.A. (2017). Process behaviour in a packed absorption column for high pressure CO₂ absorption from natural gas using PZ + AMP blended solution. *Fuel Processing Technology*, 157, 20–28.

Halim, H.N.A., Shariff, A.M., Bustam, M.A. (2015). High pressure CO₂ absorption from natural gas using piperazine promoted 2-amino-2-methyl-1-propanol in a packed absorption column. *Separation and Purification Technology*, 152, 87–93.

Heydarifard, M., Pashaei, H., Ghaemi, A., Nasiri, M. (2018). Reactive absorption of CO₂ into Piperazine aqueous solution in a stirrer bubble column: Modeling and experimental. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 79, 91-116.

Hsiu Yu, C. Huang, C. H., Tan, C.S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745–769.

Huertas, J., Gomez, M., Giraldo, N., Garzón, J. (2015). CO₂ Absorbing Capacity of MEA. *Journal of Chemistry*, 2015, Article ID 965015, 0-7.

IPCC Special Report. (2018). 2018 Intergovernmental Panel on Climate Change. ISBN 978-92-9169-151-7.

Kang, M., Deuk Kim, I., Jun Kim, B., Soon Kang, J., Joong Oh, K. (2015). Characteristics of Absorption/Regeneration of AMP/MEA Using Hybrid Packing for the Improvement of CO₂ Absorption Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 5853–5861.

Kahraman, S., Şenol, P. (2018). İklim Değişikliği: Küresel, Bölgesel ve Kentsel Etkileri. *Akademia Sosyal Bilimler Dergisi - Özel Sayı – 1*.

Khan, A. A., Halder, G.N., Saha, A.K. (2016). Comparing CO₂ removal characteristics of aqueous solutions of monoethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, methyldiethanolamine and piperazine through absorption process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50, 179–189.

Khan, A. A., Halder, G.N., Saha, A.K. (2015). Carbon dioxide capture characteristics from flue gas using aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and monoethanolamine (MEA) solutions in packed bed absorption and regeneration columns. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 32, 15–23

Kim, I. and H.F. Svendsen, (2007). Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl) ethanolamine (AEEA) solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(17), 5803-5809.

Koç, B., Ertekin, F.K. (2009). Yanıt Yüzey Yöntemi Ve Gıda İşleme Uygulamaları, *Gıda / The Journal Of Food*, 35(1).

Koronaki, I.P., Prentza, L., Papaefthimiou, V.D. (2017). Parametric analysis using AMP and MEA as aqueous solvents for CO₂ absorption. *Applied Thermal Engineering*, 110, 126-135.

Krupiczka, R., Rotkegel, A., Ziobrowski, Z. (2015). Comparative study of CO₂ absorption in packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution. *Separation and Purification Technology* 149, 228–236.

Li, T., Keener, T.C., Cheng, L. (2014). Carbon dioxide removal by using Mg(OH)₂ in a

bubble column: Effects of various operating parameters. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 67–76.

Li, W., Zhang, X., Lu, B., Sun, C., Li, S., Zhang, S. (2015). Performance of hybrid solvent amino acid and ionic liquid for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42, 400–404.

Li, Z., Ji, X., Yang, Z., Lu, X. (2019). Experimental studies of air-blast atomization on the CO₂ capture with aqueous alkali solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.021>.

Lin, C., Tzong Liu, W., Sung Tan, C. (2003). Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2381–2386.

Lin, C.C., Chu, C.R. (2015). Feasibility of carbon dioxide absorption by NaOH solution in a rotating packed bed with blade packings, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 42, 117–123.

Ling, H., Gao, H., Liang, Z. (2019). Comprehensive solubility of N₂O and mass transfer studies on an effective reactive N,N-dimethylethanolamine (DMEA) solvent for post-combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 355, 369–379.

Liu, H., Li, M., Idem R., Tontiwachwuthikul, P., Liang, Z. (2017). Analysis of solubility, absorption heat and kinetics of CO₂ absorption into 1-(2-hydroxyethyl)pyrrolidine solvent. *Chemical Engineering Science*, 162, 120–130.

Liu, F., Jing, G., Lv, B., Zhou, Z. (2017). High regeneration efficiency and low viscosity of CO₂ capture in a switchable ionic liquid activated by 2-amino-2-methyl-1-propanol. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 60, 162–171.

Majeed, G. J. (2017). Absorption Rate of Carbon Dioxide from Gas Mixture. *Scientific Review*, 3 (5), 43–53.

Maceiras, R., E. Alvarez, and Cancela, M.A. (2008). Effect of temperature on carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Journal*, 8. 138(1-3): 295-300.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. (2005) Unit Operations of Chemical Engineering. *Mc Graw-Hill International Edition*, 166.

Marrodan, C.M., Liguori, F., Barbaro, P. (2019). Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone. *Molecular Catalysis*, 466, 60-69.

Mirzaei, S., Shamiri, A., and Aroua, M. K. (2015). A review of different solvents, mass transfer, and hydrodynamics for postcombustion CO₂ capture. *Rev Chem Eng*, DOI 10.1515/revce-2014-0045.

Mondal, B. K., Bandyopadhyay, S. S., Samanta, N.A. (2017). Equilibrium solubility and enthalpy of CO₂ absorption in aqueous bis(3-aminopropyl) amine and its mixture with MEA, MDEA, AMP and K₂CO₃. *Chemical Engineering Science*, 170, 58–67.

Muchan, P., Narku-Tetteh, J., Saiwan, C., Idem, R., Supap, T. (2017). Effect of number of amine groups in aqueous polyamine solution on carbon dioxide (CO₂) capture activities. *Separation and Purification Technology*, 184, 128–134.

Nair, P.S., Selvi, P.P. (2014). Absorption of Carbon dioxide in Packed Column. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4 (4), 1-11.

Navaza, J.M., Gómez-Díaz, D., Dolores La Rubia, M. (2009). Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor, *Chemical Engineering Journal* 146 (2), 184-188.

Nwaoha, C., Saiwan, C., Tontiwachwuthikul, P., Supap, T., Rongwong, W., Idem, R., AL-Marri, M. J., Benamor, A.(2016). Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33 ,742-750.

Nwaoha, C., Saiwan, C., Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Rongwong, W., AL Marri, M. J., Benamor, A.(2016). Carbon dioxide (CO₂) capture performance of aqueous tri-solvent blends containing 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and methyldiethanolamine (MDEA) promoted by diethylenetriamine (DETA). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 53,292-304.

Öney, Ö., Samanlı, S.(2017). Kütahya/Altıntaş Grafitlerinin Kaba Flotasyon Parametrelerinin Box-Behnken Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu ve Modellenmesi. Dokuz Eylul University-Faculty of Engineering *Journal of Science and Engineering* , 19 (56),532-542.

Özkutlu, M.(2014). İyonik Sıvı - Amin İkili Sisteminin CO₂ Absorpsiyonu Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Pakzad,P.,Mofarahi,M., Izadpanah,A.A., Afkhamipour,M., Ha Lee, C.(2018). An experimental and modeling study of CO₂ solubility in a 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) + N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution. *Chemical Engineering Science*, 175 ,365–376.

Pashaeia,H.,Ghaemib,A.,Nasiria, M.(2017). Experimental investigation of CO₂ removal using Piperazine solution in a stirrer bubble column.*International Journal of Greenhouse Gas Control*,63,226-240.

Peng, Y., Zhao,B.,Li, L.(2012). Advance in Post-Combustion CO₂ Capture with Alkaline Solution: A Brief Review.*Energy Procedia*, 14 ,1515 – 1522.

Qing,Z., Guo Yincheng, G.,Zhenqi, N.(2011).Experimental studies on removal capacity of carbon dioxide by a packed reactor and a spray column using aqueous ammonia, *Energy Procedia* 4 , 519–52.

Rabensteiner, M., Kingler, G., Koller, M., Hochenauer, C.(2016). Pilot plant study of aqueous solution of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol for post combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 51, 106-117.

Ramezani,R.,Mazinani, S., Felice, R.D., Darvishmanesh, S., Bruggen, B.V.(2017).Selection of blended absorbents for CO₂ capture from flue gas: CO₂ solubility, corrosion and absorption rate. *International Journal of Greenhouse Gas Control*,62,61-68.

Rubia, M. ,García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., M.Navaza, J. (2010). Interfacial area and mass transfer in carbon dioxide absorption in TEA aqueous solutions in a bubble column reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (8),852-858.

Sahoo, D., Elangbam, G., Devi, S. S. (2012).Using algae for carbon dioxide capture and bio-fuel production to combat climate change.*Phykos*, 42 (1),32 – 38.

Salmón,I. R., Cambier, N., Luis, P.(2018).CO₂ Capture by Alkaline Solution for Carbonate Production: A Comparison between a Packed Column and a Membrane Contactor,*Appl. Sci.* 8, 996, 1-15.

Setameteekul, A., Aroonwilas, A., Veawab, A., .(2008). Statistical factorial design analysis for parametric interaction and empirical correlations of CO₂ absorption performance in MEA and blended MEA/MDEA processes. *Separation and Purification Technology*,64 (1),16-25.

Sreedhara, I., Nahara, A.T., Srinivasc, B. V. (2017). Carbon capture by absorption – Path covered and ahead. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76,1080–1107.

Şeker, A.(2013). The Effect Of Different Alcohols On Carbon Dioxide Capture Performance Of Carbon Dioxide Binding Organic Liquids. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Tan,L.S. Shariff, A.M., Lau, K.K., Bustam, M.A. (2012). Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,18 (6), 1874-1883.

Tan,L.S. Shariff, A.M., Lau, K.K., Bustam, M.A. (2015). Impact of high pressure on high concentration carbon dioxide capture from natural gas by monoethanolamine/N-methyl-2-pyrrolidone solvent in absorption packed column, *International Journal of Greenhouse Gas Control*,34,25-30.

Turan, D.M.,Altundoğan, S.H. (2011). Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin(YYY) Kullanımı. *Madencilik*, 50(3), 11-23.

Türkiye İklim Değişikliği Stratejisi 2010-2023,T.C Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü İklim Değişikliği Dairesi.

Thiels, M., Wong,D.S.H., Hsiu Yu, C., Kang, J. L., Jang, S.S.,San Tan, C.(2016). Modelling and Design of Carbon Dioxide Absorption in Rotating Packed Bed and Packed Column. *IFAC-Papers On Line* 49-7, 895–900.

Versteeg, G., Blauwhoff, P., and W.P.M. van Swaaij, (1987).The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, 42(5): p. 1103-1119.

Yincheng, G., Zhenqi, N., Wenyi, L. (2011). Comparison of removal efficiencies of carbon dioxide between aqueous ammonia and NaOH solution in a fine spray column, *Energy Procedia* 4 ,512–518.

Yoo, M., Han, S.J., Wee, J.H. (2013). Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aques solution. *Journal of Environmental Management*,114,512-519.

Yu, C-H., Huang, C-H., Tan, C-S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12,745–769.

Yuan, Y., Rochelle, G.T.(2018). CO₂ absorption rate in semi-aqueous monoethanolamine, *Chemical Engineering Science*,182,56-66.

Wang, M., S. Joel, A., Ramshaw, C., Eimer, D., M. Musa, N.(2015). Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review. *Applied Energy*,158, 275–291.

Wang, D., Li,S., Liu,F., Gao,L., Suia, J. (2018). Post combustion CO₂ capture in power plant using low temperature steam upgraded by double absorption heat transformer. *Applied Energy* 227, 603–612.

Wen, L., Liu, H., Rongwong, W., Liang, Z., Fu, K., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P.(2015). Comparison of Overall Gas-Phase Mass Transfer Coefficient for CO₂ Absorption between Tertiary Amines in a Randomly Packed Column. *Chem. Eng. Technol.*, 38(8), 1435–1443.

Wagner, J. R., Mount, E. M., & Giles, H. F. (2014). Design of Experiments. Extrusion, 291–308. doi:10.1016/b978-1-4377-3481-2.00025-9.

Wilberforce, T., Baroutaji,A., Soudan,B., Al-Alami,H. A., Olabi , A.G. (2019) Outlook of carbon capture technology and challenges. *Science of The Total Enviroment*,657,56-72.

Wu,X., He ,M., Yua,Y.,Qin,Z., Zhanga, Z.(2017). Overall Mass Transfer Coefficient of CO₂ Absorption in a Diameter-varying Spray Tower, *Energy Procedia* , 114, 1665 – 1670.

Xu,B., Gao,H., Luo,X., Liao,H., Liang,Z. (2016). Mass transfer performance of CO₂ absorption into aqueous DEEA inpacked columns. *International Journal of Greenhouse*

Gas Control, 51 11–17.

http-1, <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>, 13.08.2019.

http-2, [<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>], 13.08.2019.

http-3, [[http://edgar.jrc.ec.europa.eu/booklet_t2017 / CO 2 and GHG emissions of all world countries booklet online.pdf](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/booklet_t2017_CO2_and_GHG_emissions_of_all_world_countries_booklet_online.pdf)]. 17.05.2019.

http-4, [<https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Iklim-Degisikligi-ve-Uluslararasi-Muzakereler>], 25.05.2019.

http-5, [[https://unfccc.int/process-and-meetings/conferences/past-conferences / marrakech -climate-change-conference-october-2001 / cop-7](https://unfccc.int/process-and-meetings/conferences/past-conferences/marrakech-climate-change-conference-october-2001/cop-7)]

EK-1-



a) Kütle akış ölçer

b) CO₂ gaz analizörü

EK-2



BİLİMMED

ABDULLAH GÜL ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KAYSERİ

SN: Arş.Gör. Ayşe GÜL

TEKLİF NO:SE-20-02-01

S.No	ÜRÜN ADI	MARKA	KOD NO	MIKTAR	B. FİYAT	T. FİYAT
1	Sodium Hydroxide Pellets ; Extra pure 1 kg	AFG Scientific	250938-1KG	1 Adet	65,00 TL	65,00 TL
2	Potassium Hydroxide, Pellets 1kg	AFG Scientific	167723-1KG	1 Adet	75,00 TL	75,00 TL
3	Magnesium hydroxide, 95%, pure 500g	Acros	315725000	1 Adet	278,00 TL	278,00 TL
3	Ethanolamine, 99% 1 lt	Acros	149580010	1 Adet	300,00 TL	300,00 TL

BİLİMMED BİLİMSSEL ÜRÜNLER
MEDİKAL KİRTASİYAT TURİZM
SANAYİ VE TİCARET LİMİTED ŞİRKETİ
Etilimci Sok. 1. Kat Kat: 1. Kat No: 21/1
Tic. Sic. No: 29618 Tepebaşı/ESKİŞEHİR
Eskişehir V.D.Bşk.:175 041 7962

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe GÜL
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Niğde/1986
E-Posta : ayse.gul@agu.edu.tr

Eğitim :

Lisans: Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2009
Yüksek Lisans: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014
Doktora: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2020

Mesleki Geçmişi:

2009-2010 Artvin Çoruh Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi
2011-2014 Gazi Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi
2014-2019 Eskişehir Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi
2019- Abdullah Gül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Un Tezcan, U., Öcal, S.E., Gul, A. (2018). “Removal of Antibiotic Wastes By Adsorption Method”. International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, 6 (4).

Un Tezccan, U., and Gul, A. (2017). Removal of Phenol by Adsorption, International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, 5 (2) pp.38- 40.