



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİSÜLFİT BAĞLI KOVALENT ORGANİK POLİMERLERİN KARBONDİOKSİT ADSORPLAMA VERİMİ

Ekrem GÖREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ-2017

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİSÜLFİT-BAĞLI KOVALENT ORGANİK POLİMERLERİN KARBONDİOKSİT ADSORPLAMA VERİMİ

Ekrem GÖREN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

2017, 62 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mesut UYANER
Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM

Bu çalışmada, CO_2 tutumuna yönelik olarak yeni bir kovalent organik polimer malzeme sentezlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, 3 tiyol grubu içeren bir monomer (tritiyosiyanurik asit) ile katalizör kullanılmadan, ılımlı şartlar altında ve tek basamakta gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonu sonucu, disülfit bağlı gözenekli polimer elde edilmiştir. Aromatik yapıdaki tiyosiyanurik asit özellikle yüksek yüzey alanı eldesine yönelik ve ayrıca amin grubun CO_2 ilgisi nedeni ile kullanılmıştır. Polimerleşme, kararlılık ve gözenekli ürün oluşumu FT-IR, katı C-NMR, elementel analiz, TGA ve BET analizleri ile açıklanmıştır. 0 °C ve 25 °C sıcaklıkta, maksimum 1,2 bar CO_2 basıncı altında gerçekleştirilen tutum deneyleri sonucu malzemenin düşük ve yüksek sıcaklıkta sırasıyla 0,21 mmol/g ve 0,14 mmol/g miktarda gazı tersinir olarak depolayabildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar üretilen kovalent organik polimer malzemenin içerdiği amin grupları, gözenek yapısı ve çalışma koşulları ile CO_2 tutumu açısından geliştirilmeye açık bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Gözenekli malzemeler, Karbondioksit tutumu, Kovalent organik polimerler

ABSTRACT

MS THESIS

EFFICIENT CARBONDIOXIDE ADSORPTION BY DISULFIDE-LINKED COVALENT ORGANIC POLYMERS

Ekrem GÖREN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

2017, 62 Pages

Jury
Prof. Dr. Mesut UYANER
Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM

A study was carried out on the production of a novel covalent organic polymer suitable for CO_2 capture applications. For this purpose, a disulfide-linked porous polymer was synthesized via oxidative coupling method using trithiocyanic acid monomers. Thiocyanic acid was used due to its aromatic structure and amine groups. The polymerization reaction, thermal stability and the structure of the synthesized polymer were identified using FT-IR spectroscopy, solid C-NMR, elemental analysis, TGA and BET methods. CO_2 capture experiments were performed under 1.2 bar of maximum CO_2 pressure at two different temperatures, i.e. 0 °C and 25 °C. It was shown that the synthesized porous polymer can adsorb and desorp 0.21 mmol/g and 0.14 mmol/g carbondioxide reversibly at 0 °C and 25 °C, repectively. Finally, the study suggests that the synthesized porous covalent organic polymer could be used as an adsorbent for CO_2 capture as it would exhibit high surface area, thermal stability and meso-porous structure.

Keywords: Adsorption, Porous materials, Carbondioxide capture, Covalent organic polymers

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgisini ve desteğini esirgemeyen, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirmeleriyle ve değerlendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisini ve tecrübelerini paylaşmaktan kaçınmayan bölümümüzün öğretim üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM' e ve daha önce bölümümüzde görev yapan öğretim üyesi Prof. Dr. Mesut UYANER' e teşekkür ederim.

Akademik hayatımda bana yol gösteren, fikirleri ve engin tecrübesi ile her zaman beni aydınlatan değerli amcam Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN' e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Son olarak kardeşim Mücahit Talha GÖREN ve bugünlere gelmemde sonsuz emeği olan değerli aile büyüklerim babam Ramazan GÖREN ve annem Aysun GÖREN başta olmak üzere benimle birçok güzelliği paylaşmanın yanı sıra akademik kariyerimin ilk basamaklarından itibaren varlığını ve desteğini eksik etmeyen kıymetli eşim Filiz GÖREN' e tüm kalbi teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

EKREM GÖREN
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

TEŞEKKÜR ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Küresel Isınma 4
2.2. Karbondioksit (CO_2) 6
2.2.1. Karbondioksit Kaynakları 7
2.2.2. Karbondioksit yakalama 7
2.2.3. Karbondioksit yakalamada karşılaşılan problemler 9
2.3. Karbondioksit Tutma Sistemleri 10
2.3.1. Yakma sonrası karbondioksit tutma sistemi 11
2.3.2. Oxy-Yakıt yakma ile karbondioksit tutma sistemi 12
2.3.3. Yakma öncesi karbondioksit tutumu 13
2.4. Karbondioksit Tutma Teknikleri 13
2.4.1 Adsorpsiyon yöntemi ile karbondioksit tutma 13
2.4.1.1 Kimyasal adsorpsiyon 15
2.4.1.2 Fiziksel adsorpsiyon 15
2.4.2. Membran yöntemi ile karbondioksit tutma 16
2.4.3. Kriyojenik yöntemler ile karbondioksit tutma 17
2.4.4. Solventler ile karbondioksit tutma 17
2.4.4.1. Aminler 18
2.4.4.2. İyonik sıvılar 21
2.4.5. Kimyasal absorpsiyon 22
2.4.6. Katı adsorbentler 23

3. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

3.1. Kovalent Organik Polimer Sentezi 26
3.2. Karbondioksit Tutum Çalışmaları 31
3.3. Karakterizayon 31
3.3.1. Fourier dönüşüm kızılötesi 32
3.3.2 Elementel analiz 32
3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı ölçümleri 32
3.3.4. Termogravimetrik analiz 32
3.3.5. Katı hal nükleer manyetik rezonans analizi 32

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **33**

4.1. Yapısal, Kimyasal ve Morfolojik Özellikler 33

4.2. Karbondioksit (CO_2) Tutum Özellikleri 39

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 43

5.1. Sonuçlar 43
5.2. Öneriler 43

KAYNAKLAR 45

ÖZGEÇMİŞ 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g : Gram

mL : Mililitre

mmol : Milimol

cm : Santimetre

nm : Nanometre

°C : Santigrat Derece

Å : Angstrom

Kısaltmalar

COP : Kovalent Organik Polimer

COF : Kovalent Organik Çerçeveler

MOF : Metal Organik Çerçeveler

FTIR : Fourier Dönüşüm Kızılötesi

BET : Branuer-Emmett-Teller

DMSO: Dimetil Sülfoksit

THF : Tetrahidrofuran

MeOH : Metanol

SO_2 : Kükürt Dioksit

NO_2 : Azot Dioksit

CO_2 : Karbon Dioksit

N_2 : Azot

H_2O : Su

IPCC : Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli

KTD : Karbondioksit Tutma ve Depolama

CCS : Karbon Yakalama ve Kurtarma

MEA : Mono Etanol Amin

1. GİRİŞ

Dünyanın yaklaşık 4,5 milyar yıllık tarihi boyunca iklim sürekli olarak farklı zaman dilimlerinde değişim göstermiştir. Bununla birlikte, yapılan araştırmalar geçen 10.000 yıldaki herhangi bir yüzyılda, küresel ortalama sıcaklıkların 1°C'den daha fazla değişmediğini göstermektedir. Yine bu zaman aralığında, atmosfer ortamındaki karbondioksit birikimi yaklaşık 280 ppm civarlarında seyreden bir dalgalanma göstermiştir. Sanayi devriminden itibaren ise iklimdeki doğal değişimlerin dışında, ilk kez insan faaliyetlerinin de iklimi değiştirdiği bir döneme girilmiştir. Bu durumun temel nedenleri arasında arazi kullanımındaki artış, fosil yakıtların yakılması, sanayi süreçleri ve ormansızlaşma gibi insan faaliyetleri sonucunda, atmosferdeki sera gazı birikimine katkıda bulunan durumlar gösterilebilir(Pekin, 2006).

21. yüzyılın çevre sorunlarına sebep olan en büyük etmen, yüksek miktarda sera gazı emisyonlarının özellikle de karbondioksitin neden olduğu küresel ısınmadır(Xu ve ark., 2014). Doğal olarak meydana gelen su buharı (H_2O), karbon dioksit (CO_2), metan (CH_4) gibi gazların dışında endüstriyel süreçler nedeni ile atmosfere salınan diazotmonooksit (N_2O), kloroflorokarbonlar (CFCs) hidroflorokarbonlar (HFC), perflorokarbonlar (PFC) ve kükürtheksaflorid (SF_6) gazları küresel ısınmayı arttırmaktadır. Çünkü sera gazları, başta karbondioksit olmak üzere, kükürt ve azot oksitleri ile metan gibi bazı gazlar dünyaya düşen güneş ışınlarını emmekte, bu ışınların yeryüzüne dağılıp geri dönmesini engellemekte ve böylece ısının tıpkı bir seranın içinde korunduğu gibi dünya yüzeyinde korumaktadır(Athipongarporn ve ark., 2013). Yukarıda adı geçen başlıca sera gazlarından %74'lük pay ile karbon dioksit küresel ısınmanın oluşumunda büyük öneme sahiptir(Songolzadeh ve ark., 2014). CO_2 gazı, fosil yakıtların enerji üretimi için yakılması, sanayi işletmeleri, baca gazları, volkanik patlamalar, orman yangınları ve bitkilerin tahrip edilmesi, fosil yakıt kullanımının hızlı şekilde artışı ile atmosferde miktar olarak sürekli artmaktadır(Svedarsky ve ark., 2014).

Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) tarafından(Metz, 2001) yapılan üçüncü değerlendirme raporuna göre, son 250 yılda karbondioksitin atmosferdeki konsantrasyonu yaklaşık 100 ppm *(%36)* artış göstermiştir(Sharma ve ark., 2012). CO_2 birikiminin temelde fosil yakıtların yanması ve ayrıca arazi kullanımı değişikliğinden kaynaklanan karbondioksit salınımları nedeni ile sanayi öncesi döneme göre yaklaşık %40 oranında arttığı belirtilmektedir. Atmosfere salınan insan kaynaklı karbondioksitin yaklaşık olarak %30' u okyanuslarca absorplandığından deniz sularının asidite düzeyi

de ciddi anlamda artmıştır(Türkeş ve ark., 2013). Diğer taraftan günümüzde enerji ihtiyacının %85'inin kömür, doğal gaz ve petrol ile çalışan enerji santrallerinden karşılandığı açıktır. Bu santraller fosil yakıt kullanmakta ve toplam karbondioksit emisyon miktarının yaklaşık % 75' ini oluşturmaktadırlar. Bu santrallerin büyük bir bölümü ise kömürle çalışan termik santrallerdir(Anstey, 2013).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının arttırılması hatta fosil yakıt kullanımının veriminin arttırılmasına yönelik önemli ölçüde çaba gösterilmesine rağmen küresel ısınma endişelerinin önüne geçmek için CO_2 tutma ve depolamanın (KTD) hem bilimsel hem de teknolojik açıdan pratikte uygulanabilir hale gelmesi gerekmektedir(Herzog, 2011). Yüksek hacimde gaz ve bu gaz konsantrasyonunda düşük derişimde karbondioksit ve kısmi basınç etmenleri göz önünde bulundurulduğunda, yanma sonrası açığa çıkan karbondioksit tutumunun zorlu bir işlem olduğu bilinmektedir. Karbondioksit tutumunun endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanımını engelleyen pek çok etmen de vardır. Bunlar; tahmin edilemeyen çevresel etkenler(Koornneef ve ark., 2008), enerji kayıpları(Davison, 2007), ekolojik zararlar(Metz ve ark., 2005) ve maliyetli yatırımlar(Schach ve ark., 2010) olarak sıralanabilir. Örneğin karbondioksit tutma ve depolama maliyetinin büyük kısmını karbondioksit yakalama aşaması, geri kalan maliyeti ise pompalama, sıkıştırma ve soğutma işlemleri oluşturmaktadır. KTD'nin enerji santrallerinde uygulanması sonucunda elektrik maliyetlerindeki artışın yaklaşık %50 civarında olacağı belirtilmektedir(Feron ve Hendriks, 2005).

Bu sorunların üstesinden gelmeye yönelik pek çok ayrı yaklaşım denenmekle birlikte en verimli ve aynı zamanda uygulanabilir olacak yaklaşım düşük enerji ile ekonomik olarak CO_2'nin yakalanmasını sağlayacak gaz tutum yöntemleridir(Zhang ve ark., 2012). Bu nedenle bu tez çalışmasında CO_2'nin yakalama uygulamalarına yönelik yeni bir gözenekli kovalent organik polimer sentezlenmiş ve karbondioksit tutum verimi incelenmiştir.

Bu tez çalışması beş bölümde toplanmıştır. I. bölümde giriş başlığı altında tez çalışması ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve bu çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde ise küresel ısınma, karbondioksit özellikleri, karbondioksit tutma sistemleri, gözenekli polimer malzemelerin önemi ve bu gözenekli malzemelerin karbondioksit tutumunda kullanımından bahsedilmiştir. III. bölümde materyal ve yöntem başlığı altında kovalent organik polimerin sentezi, karakterizasyonu ve karbondioksit adsorpla çalışmaları ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. IV. bölümde araştırma sonuçları ve

tartışma başlığı altında çalışma sonucunda elde edilen deneysel bulgular ve bunların tartışılmasına ayrılmıştır. V. bölümde ise çalışmanın sonuç ve öneriler kısmı verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Küresel Isınma

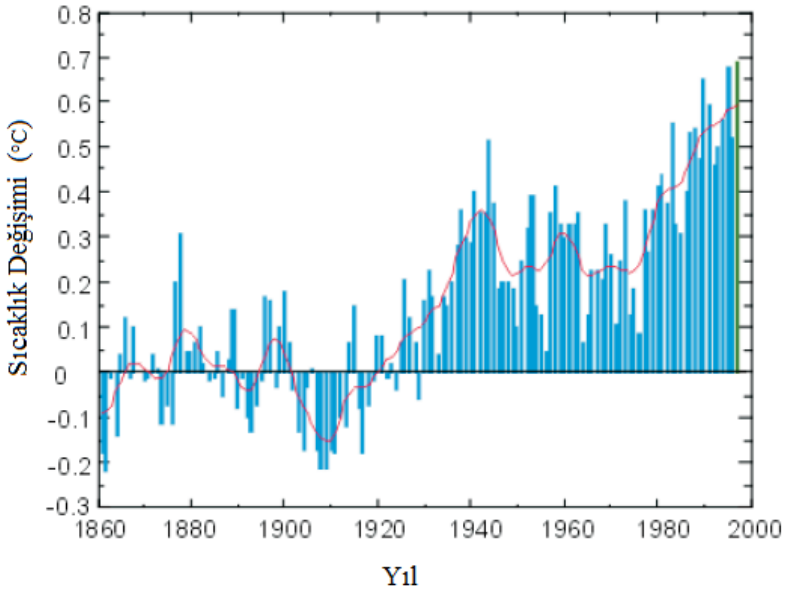
20. yüzyılda, enerji kaynağı olarak fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan kirletici emisyonlarına bağlı çevre sorunları, hava toksikleri ve sera gazı gibi küresel sorunlara dönüşmüştür. CO_2, küresel iklim değişikliğine ve küresel ısınmaya katkıda bulunan en önemli sera gazı bileşenidir. IPCC tarafından yayınlanan üçüncü değerlendirme raporuna göre, CO_2'nin atmosferik konsantrasyonunun sanayi öncesi dönemdeki 275-285 ppm aralığından, yaklaşık %36 artışla, 2005 yılında 379 ppm' e yükseldiği görülmektedir(Sharma ve ark., 2012). 1950'lerde doğrudan atmosferik CO_2 ölçümü başladığından beri, atmosferik CO_2 konsantrasyonunun en yüksek ortalama artış miktarı 1995'den 2005'e (19 ppm) aralığında kaydedilmiştir. Bu artışın günümüze kadar devam ettiği de gözden kaçırılmaması gereken bir diğer noktadır(Shekhawat ve ark., 2003).

Küresel ısınma, genel olarak atmosfere salınan gazların sera etkisi oluşturması sonucunda, bu gaz moleküllerinin güneş ışınlarını hapsederek yeryüzü sıcaklığını yükseltmesi yani atmosferin ortalama sıcaklık değerindeki artış olarak tanımlanmaktadır(Svedarsky ve ark., 2014). Güneşten gelen ve gezegenimize ulaşan kısa dalga boylu radyasyon, ışıktan ısıya dönüşmesiyle dünyayı ısıtmakta, yeryüzü ise gelen radyasyonun bir kısmını uzun dalga boyuna sahip kızılötesi ışın biçiminde uzaya geri yansıtmaktadır. Bu kızılötesi ışınların büyük bir kısmı uzaya geri yansıtılırken, kalan bölümü ise atmosferde su buharı, karbondioksit, hidroflorokarbon, diazotmonooksit ve metan gibi sera etkisi yaratan gaz molekülleri tarafından soğurulmakta, atmosferde hapsolmakta ve tıpkı bir sera benzeri etki göstererek dünyanın yüzeyini ve atmosferi olması gerekenden daha sıcak bir hale getirmektedir. Aslında sera etkisi dünya sıcaklığının dengede kalması için önemli bir etkendir. İklim bilimcilere göre sera etkisinden yoksun bir atmosfer, dünyanın ortalama sıcaklığını -18 °C'ye kadar düşürecek ve belki de hayat hiç gelişmeyecekti. Atmosferde meydana gelen ısının hapsedilmesi mekanizması nedeniyle bugün dünyanın ortalama sıcaklığı +15 °C düzeyindedir. Ancak son zamanlarda yapılan yanlış uygulamalar sonucunda sanayileşme ve fosil yakıtların kullanımındaki aşırı artış sera etkisi gösteren gazların atmosferdeki oranlarında da artışa neden olmuş ve bu sebeple sera etkisi iklim değişikliği ile birlikte olumsuz bir şekilde anılır olmuştur(King, 2005; Korkmaz, 2007).

IPCC verilerine göre, mevcut CO_2 miktarının artışının yaklaşık % 75'lik payı fosil yakıtların yanmasıyla oluşan karbondioksitten kaynaklanmaktadır (Houghton ve ark., 2001; Şeker, 2013). Yapılan çalışmalar, kloroflorokarbon ve metan gazlarının karbondioksit ile karşılaştırıldığında küresel ısınmaya daha fazla neden olabileceklerini, ancak sera gazları içerisinde karbondioksitin atmosferdeki miktarı diğer gazlara göre miktarca çok daha yüksek olduğundan, karbondioksitin toplam küresel ısınmaya etkisinin daha fazla (% 60 civarında) olduğu bilinmektedir(Davison, 2007). Çizelge 2.1. fosil yakıtların yanması sonucunda atmosfere salınan karbondioksit ve ona ilave diğer kirleticileri göstermektedir. Şekil 2.1. ise endüstriyel devrim ve özellikle 1940 sonrasında küresel ortalama sıcaklıktaki sürekli artışı vermektedir. İki veri birlikte düşünüldüğünde özellikle fosil yakıt kullanımının artışı ile ortalama küresel sıcaklık artışı arasındaki sıkı ilişki anlaşılabilir.

Çizelge 2.1. Fosil yakıt emisyon seviyeleri (kg/kJ Birim Enerji Girdisi)(Şeker, 2013)

Kirletici	Doğal Gaz	Petrol	Kömür
Karbon dioksit	244292	342427	434298
Karbon monoksit	84	69	434
Nitrojen oksit	192	935	954
Sülfür oksit	2	2343	5410
Partiküller	15	175	5729
Civa	0	0	0
Toplam	244585	345949	446825



Şekil 2.1. Küresel ortalama sıcaklığın zemin seviyesinde gözlenen değişim(Singh, 2011)

Günümüzde mevcut fosil yakıtlarının tamamının yanması sonucu oluşabilecek karbondioksitin salınımının atmosferdeki karbondioksit miktarını sanayi devriminden önceki miktarının beş katına kadar çıkarması tahmin edilmektedir(O'Neill ve Oppenheimer, 2002). 2100 yılında atmosferdeki CO_2 derişiminin yaklaşık 570 ppm olacağı ve küresel ısınma nedeni ile dünyanın ortalama sıcaklığının yaklaşık 1,9 °C, deniz seviyesinin ise 3,8 metre artacağını öngörmektedir(House ve ark., 2009).

Küresel ısınmanın, günümüz seviyesinin yaklaşık 2 °C ya da daha da üzerine çıkması durumunda risk altındaki buzullar durdurulamayarak erimeye başlayacak ve küresel anlamda geri döndürülemez çevresel sorunlar ortaya çıkacaktır. Şekil 2.1.'de geçtiğimiz yüzyıl verileri esas alındığında, içinde bulunduğumuz yüzyıl içinde küresel ısınmadaki artışın minimum 1,8 maksimum 4 °C olması beklenmektedir. Bu durum sera gazı salınımlarının düşürülmesi ve özellikle CO_2'nin tutum ve depolama ve hatta bertarafı konusunda acil önlemler alınması gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır(Singh, 2011).

Mevcut teknoloji düşünüldüğünde karbon yakalama ve depolama teknolojisine sahip modern konvansiyonel bir santral ile atmosfere yayılan karbondioksit emisyonlarının %80-90 oranında düşürebileceği tahmin edilmekle beraber bu yakalama yöntemleri ile karbondioksit tutumunun oldukça maliyetli olduğu da bilinmektedir. Bu durum CO_2 tutumuna yönelik daha ekonomik ve etkili malzeme ve yöntemlerin geliştirilmesini elzem kılmaktadır(D'Alessandro ve ark., 2010).

2.2. Karbondioksit (CO_2)

Doğada karbon, okyanuslara, atmosfere, bitkilere ve mineral reservlerine bağlı çeşitli çevrimlere katılır. En büyük döngü ise atmosfer ile bitki örtüsü ve okyanus ile atmosfer yüzeyi arasında meydana gelmektedir. Atmosferde karbon, genellikle oksitlenmiş biçiminde olan karbondioksit şeklinde bulunur. Atmosferik CO_2 bu küresel karbon çevriminin bir parçasıdır ve bu sebeple varlığı biyolojik ve jeokimyasal süreçlerin fonksiyonudur. Diğer taraftan yukarıda da değinildiği üzere karbondioksitin atmosferik derişiminin insan kaynaklı faaliyetler sebebi ile gereğinden fazla artmış olması geri dönüşü mümkün olmayacak küresel çevre sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Örneğin son 10 yıldaki toplam karbondioksit emisyonunda insan katkısı %77 civarındadır(Songolzadeh ve ark., 2014). Sonuç olarak günümüzde

atmosferdeki karbondioksit oranı son 160.000 yılın en yüksek düzeyine ulaşmış durumdadır(Özkutlu, 2014).

2.2.1. Karbondioksit Kaynakları

Çoğu endüstriyel süreç, yan ürünlerin yanında yüksek miktarda karbondioksit salımı yapmaktadır. Örneğin, yeraltı kaynaklarından elde edilen doğal gaz yüksek oranda karbondioksit gazı içermektedir ve bu karbondioksit gazı tutulup depolanmaktadır(Krooss ve ark., 2002). Karbondioksit antrapojenik emisyonları genel olarak fosil yakıtların yakılmasından meydana gelmekte ve baca gazlarındaki CO_2 konsantrasyonu örneğin; kömürün (%12-15 mol CO_2) ve doğal gazın yakılmasından (%3-4 mol CO_2) kaynaklanmaktadır. Petrol ve diğer endüstriyel tesislerde, egzoz akışındaki CO_2 konsantrasyonu petrol rafineleri (%8-9 mol CO_2) ve demir-çelik endüstrileri (%20-44 mol CO_2) süreçlerine bağlıdır(Zhao ve ark., 2008; Chiao ve ark., 2011). Karbondioksit kaynağı olarak en büyük öneme sahip endüstri ise fosil yakıtların kullanıldığı güç santralleridir (Çizelge 2.1.). Enerji santralleri mevcut CO_2 emisyonunun %30' undan daha fazlasını atmosfere salmaktadır(Olajire, 2010). $1x10^9$ W'lık kömürle çalışan bir enerji santrali yaklaşık $7x10^6$ ton/yıl karbondioksit, petrolle çalışan bir enerji santrali doğal gaz çevrim santrallerinin yaklaşık % 60' ı kadar CO_2 salımı yapmaktadır (Çizelge 2.1.)(Şeker, 2013).

2012 yılı verilerine göre fosil yakıt kaynaklı CO_2 emisyonunun % 29'u tek başına Çin tarafından oluşturulmakta, Avrupa Birliği %11, Birleşik Devletler ise %16'lık payıyla Çin'i takip etmektedir(Olivier ve ark., 2014). Atmosfere salınan karbondioksit gazındaki artışın ekonomik büyümesi hızlı olan Çin ve Hindistan gibi ülkelerde yükselerek devam edeceği öngörülmektedir(Özkutlu, 2014).

2.2.2. Karbondioksit yakalama

Dünya üzerindeki nüfusun sürekli artması, buna paralel olarak üretimin de artması sonucunda CO_2 üretiminin de sürekli artması kaçınılmazdır. Üretim durdurulamayacağına göre, atmosfere salınan karbondioksit miktarındaki artış sorununun üstesinden gelmek için karbon yakalama ve kurtarma (CCS) yaklaşımının en iyi yöntem olduğu düşünülmektedir. Basit anlamda düşünüldüğünde bu yaklaşımda herhangi bir yanma, örneğin kömürün yanması sonucunda oluşan CO_2, baca gazlarında

ayrıştırılarak tutulmakta, sonrasında ise yoğunlaştırılarak yeryüzünün herhangi bir yerinde depolanmaktadır. Böylece CO_2'nin atmosfere karışması engellenmektedir(Backus, 2010).

Karbondioksit yakalama aşaması için günümüzde en çok kullanılan yöntem baca gazından kimyasal bir çözücü ile karbondioksit emiliminin sağlanması ile gerçekleştirilen ‘‘yanma sonrası ıslak fırçalama’’ yöntemleridir(Backus, 2010). Bu yöntemde CO_2 örneğin monoetanol amin (MEA) gibi amin çözeltileri tarafından kimyasal olarak adsorbe edilmektedir(Figueroa ve ark., 2008). Bu konudaki çalışmalar CO_2' nin yer altı jeolojik oluşumlarında, derin denizlerde ya da su tutan yeraltı taşlarında depolanabileceğini veya endüstriyel proseslerde tekrar kullanılabileceğini göstermektedir(Portugal ve ark., 2009; Backus, 2010).

Diğer taraftan bu yöntemle CO_2 yakalama sürecinde; çözeltinin ısıtılması, teçhizatın kirlenmesi ve çözücü kaynatılmasından kaynaklanan yüksek rejenerasyon maliyet sorunları bulunmaktadır. Yöntemin yüksek miktardaki enerji gerekliliği, korozyon ve geleneksel ıslak gaz yıkayıcıların diğer kısıtlamaları düşünüldüğünde alternatif katı adsorbentlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Çözünmüş aminlerin rejenerasyonu sırasında büyük miktarda suyun ısıtılması ve soğutulmasını gerektiren yaş CO_2 temizleme ile karşılaştırıldığında, katı adsorban yaklaşımı, rejenerasyon işleminde ısıtma gerektirmediğinden daha avantajlı görülmektedir(Lu ve ark., 2012b). Bu açıdan bakıldığında doğal ya da sentetik gözenekli malzemeler yakalama sürecine uygun görünmektedir. Örneğin oldukça dayançlı ve ucuz şekilde üretilebilen gözenekli polimerlerin sıcak egzoz gazlarından CO_2' in yakalanması için kullanılabileceği düşünülmektedir(Patel ve ark., 2012).

Konu üzerinde oldukça fazla çalışma olmakla birlikte MOF-210(Furukawa ve ark., 2010), NU-100(Farha ve ark., 2010), ve PPN-4(Yuan ve ark., 2011) gibi malzemelerin yüzey alanlarının olabildiğince arttırılarak karbondioksit gaz moleküllerini tutması ve canlı depolama alternatifleri olabileceği ortaya koyulmuştur(Lu ve ark., 2012b). Bu yaklaşım ıslak fırçalama yöntemine kıyasla nispeten daha yumuşak koşullar altında gerçekleştirilebilir olduğundan oldukça avantajlı görülmektedir. Bu malzemelerde görülen yüksek depolama kapasitelerine rağmen, gözenek doğaları gereği bu malzemeler seçicilik problemine sahip olduklarından karbon tutma koşullarında sadece orta düzeyde CO_2 emme kapasiteleri göstermektedirler(Lu ve ark., 2012b). Bu noktada karbondioksit yakalama konusundaki kısıtlamaların irdelenmesi önem arz etmektedir.

2.2.3. Karbondioksit yakalamada karşılaşılan problemler

Karbondioksit emisyonlarının küresel boyutta büyüklüğü göz önüne alındığında, yakalama materyalleri ve potansiyel yakalama teknolojileri açısından öncelikle iki önemli nokta dikkate alınmalıdır(Rao ve Rubin, 2002). Bunlardan ilki, CO_2'yi yakalamak için kullanılan herhangi bir malzemenin, ya da kimyasalın, tek sefer kullanımı durumunda bu malzemenin ya da kimyasalın tedarik ya da üretimi ve onu oluşturan hammaddenin miktarı önem kazanmaktadır. İkinci nokta ise karbondioksitin kullanımına yönelik durumdur. Bir reaktant olarak CO_2'den üretilen herhangi bir kimyasal, yüksek miktarda elde bulunan CO_2 sebebiyle küresel pazarı hızla doyuracaktır. Buradan çıkarılacak önemli gerekliliklerden birisi, yakalama malzemesinin muhakkak tekrarlı kullanılabilir özellikte olmasıdır (D'Alessandro ve ark., 2010).

Çizelge 2.2. Örnek bir yakıtta yanma öncesi ve sonrası ağırlıkça gaz bileşimleri ve gaz moleküllerinin kinetik çapları(D'Alessandro ve ark., 2010)

Bileşim	**Yanma Sonrası (% ağ.)**	**Yanma Öncesi (% ağ.)**	**Kinetik Çap (Å)**
CO_2	% 15 – 16	% 35,5	3,30
H_2O	% 5 – 7	% 0,2	2,65
H_2		% 61,5	2,89
O_2	% 3 – 4		3,45
CO	20 ppm	% 1,1	3,75
N_2	% 70 – 75	% 0,25	3,64
SO_x	< 800 ppm		
NO_x	500 ppm		
H_2S		% 1,1	
Şartlar			
Sıcaklık	50 – 75 °C	40 °C	
Basınç	1 bar	30 bar	

Baca gazlarından CO_2 tutumunda karşılaşılan sorunlardan birisi de yanma sonrası baca gazı basıncının düşük ve gaz karışımındaki CO_2 konsantrasyonunun az olmasıdır. Bu durum Çizelge 2.2.'de bir yanma reaksiyonu öncesi ve sonrası gaz bileşiminin konsantrasyonu, basıncı ve gazların kinetik çapları için örneklenmektedir. CO_2'nin H_2O ve H_2'den büyük çapı, diğer gaz bileşenlerine ise oldukça yakın boyutlarda olması, uygulanan yönteme de bağlı olarak ayrı şekilde tutumunu zorlaştırmaktadır(D'Alessandro ve ark., 2010).

Gerçekte CO_2'nin etkili şekilde yakalanabilmesi, gaz moleküllerinin her birinin kimyasal reaktivitesindeki farklılıklardan faydalanabilecek moleküler düzeyde bir kontrol ile mümkün olabilir. Ayırma işleminin seçiciliği, birçok malzemede görülen ve herhangi bir gaza karşı o malzemenin sergilediği absorpsiyon ve difüzyon seçiciliğinin bir kombinasyonu tarafından belirlenmektedir. Örneğin, spesifik olarak bir türe bağlanan ve absorpsiyon seçiciliğini geliştiren bir işlevsel grubun ayırıcı malzeme üretiminde kullanılması, ilgili gaz moleküllerinin malzeme içindeki difüzyonunu azaltacaktır(D'Alessandro ve ark., 2010). Krishna ve ark.(2009) zeolitler, karbon nanotüpleri, karbon moleküler elekler ve metal organik çerçeveler de dahil olmak üzere geniş bir aralıktaki meso- ve mikro gözenekli materyallerde absorpsiyon ve difüzyon seçiciliği arasındaki ilişkiyi incelemiş ve absorbsiyon miktarının artması ile difüzyon miktarının düştüğünü göstermişlerdir (Krishna, 2009). Bu nedenle, moleküler seviyede difüzyon ve absorpsiyon seçiciliğinin bağımsız olarak ayarlanabildiği malzeme tasarımı oldukça önemlidir.

2.3. Karbondioksit Tutma Sistemleri

Günümüzde endüstriyel olarak tesislerden atmosfere salınacak karbondioksiti tutma işlemi üç ayrı yaklaşım şeklinde sürdürülmektedir(Kothandaraman, 2010). Bu yaklaşımlar;

a) Yakma sonrası karbondioksit tutma,

b) Oxy yakıt sistemi ile karbondioksit tutma,

c) Yakma öncesi karbondioksit tutma

şeklinde sıralanabilir.

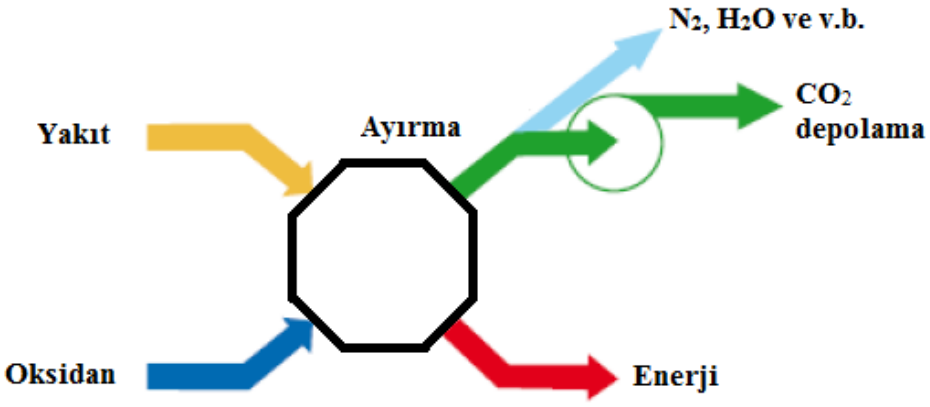
Temel olarak her üç yöntem de ortaya çıkan karbondioksitin tutulmasını ve sonrasında atmosferden uzun vadede uzaklaştıracak şekilde depolanmasını içerir. CO_2

tutum ve depolanması, doğal gaz işletim tesislerinde fosil yakıtların hazırlanması ya da elektrik santrallerinde fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan karbondioksitin tutulmasını kapsar. Ayrıca biyokütle esaslı yakıtların yakılmasında, hidrojen, demir-çelik, amonyak ve çimento üretimi gibi bazı endüstriyel süreçlerde ortaya çıkan karbondioksitin tutulması için uygulanabilir(Arslan, 2009).

Yukarıda da bahsedildiği üzere tüm bu endüstriyel alanlarda karbondioksit tutumu, karbondioksitin süreçten çıkan diğer gazlardan ayrılmasını ardından da depolama sahasına taşınmalıdır. Karbondioksitin atmosferik konsantrasyonlarında azaltma yönünde önemli bir değişiklik için, depolama rezervlerinin yıllık gaz emisyonlarına yakın ya da daha büyük miktarda olması gerekliliği de dikkate alınmalıdır(Arslan, 2009).

2.3.1. Yakma sonrası karbondioksit tutma sistemi

Yakma sonrası karbondioksit yakalama/tutma sistemi baca gazından kükürt giderme benzeri bir *aşağı akış* prosesidir. Özellikle elektrik üretim santrallerinin baca gazlarından CO_2 ayrımı için kullanılan en basit karbondioksit yakalama yöntemidir. Biyokütle ya da fosil yakıtın yanmasından sonra üretilen baca gazından CO_2, Şekil 2.2.'de verilen şema çerçevesinde tutulur. Tutma işlemi kimyasal ve fiziksel absorpsiyon, membran ile ayırma, adsorpsiyon ve kriyojenik ayırma yöntemlerinden birisi ile gerçekleştirilir. Yaygın yaklaşım ise kimyasal bir çözücü kullanılması durumudur. Tutulan CO_2 depolamaya gönderilirken diğer gazlar da ayrıştırılabilir veya atmosfere salınır(Arslan, 2009; Kothandaraman, 2010).



Şekil 2.2. Yakma sonrası tutma sisteminin şematik gösterimi(Kothandaraman, 2010)

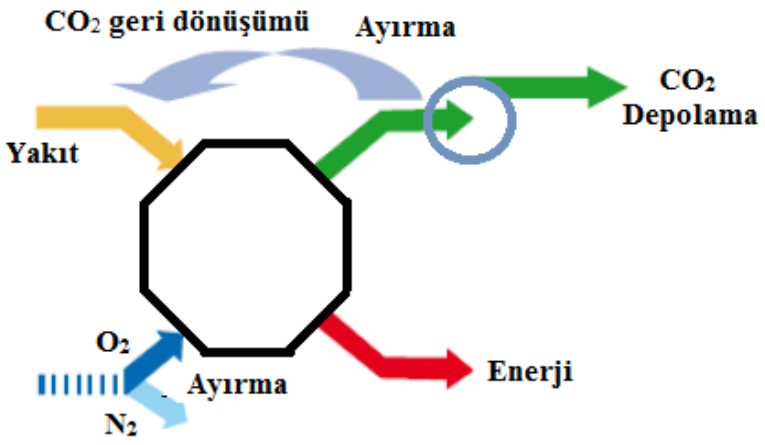
Yanma sonrası baca gazlarından karbondioksitin yakalanması için bir takım yöntemler mevcuttur. Bunlar:

- Kimyasal absorpsiyon,
- Fiziksel absorpsiyon,
- Membran ile ayırma,
- Kriyojenik yöntemler,
-Adsorpsiyon

yöntemleridir.

2.3.2. Oxy-Yakıt yakma ile karbondioksit tutma sistemi

Pek çok endüstri dalında yakıtın yakılmasında temelde hava kullanıldığından baca gazları yüksek miktarda azot içermektedir. Yakma sonrası yakalama sistemlerinde CO_2 bu yüksek miktarda azot ve azot-oksitten ayrılmak zorundadır. Hava kullanılmadan, örneğin sadece oksijen ile yakma da ise baca gazları esas olarak CO_2 ve H_2O içermekte, ayrıca kullanılan yakıta bağlı olarak NO_x ve SO_x gibi yanma ürünleri de oluşmaktadır. Oxy-yakıt sisteminin avantajı da budur. Çünkü yakıt endüstriyel oksijen ile yakılmakta, oksijen içerisinde de ihmal edilebilir miktarda azot olduğu için NO_x oluşumu da azalmaktadır(Kothandaraman, 2010). Bu koşullarda oluşabilecek herhangi bir NO_x bileşiği yakıttaki azottan kaynaklanmaktadır(Ishida ve Jin, 2001).



Şekil 2.3. Oxy-yakıt tutma sisteminin şematik gösterimi(Kothandaraman, 2010)

Bu yaklaşımı esas alan Oxy-yakıt yakımı ile CO_2 tutumu şematik olarak Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Karbondioksit yakalama verimliliği bu sistemlerde %90'ın

üzerindedir. SO_x ve NO_x gibi asidik gazların seviyeleri CO_2 emisyonu için öngörülen seviyelerin üzerinde ise bunların tekrar ayrıştırılması gerekebilir(Arslan, 2009; Kothandaraman, 2010). Karbondioksit akımındaki yabancı maddeler, kullanılan yakıttan meydana gelen HCl, SO_x ve NO_x ile sisteme hava sızıntısı ile giren gaz molekülleridir. Oxy-yakıt yakmada kullanılan oksijen genellikle düşük sıcaklıklarda havanın ayrıştırılması ile üretilmekte, metal üretim endüstrilerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.3. Yakma öncesi karbondioksit tutumu

Yakma öncesi CO_2 tutma sistemi diğer süreçlerden farklı bir amaç gütmektedir. Örneğin yakıt, özellikle yüksek basınçta oksijen ve buhar ile tepkimeye sokularak karbonmonoksit ve hidrojen gazı elde edilmekte, ardından karbon monoksit gazı yakılarak karbondioksit gazı elde edilmektedir. Yanma enerjisi herhangi bir başka süreç için kullanılırken, hidrojen gazı ise kombine çevrim santrallerinin gaz türbinlerinde yakılarak yine enerji elde edilmektedir. Bu sistemde yanma gazındaki CO_2 kısmi basıncı yüksek olması nedeni ile yakalama işleminde fiziksel absorpsiyon yöntemi kullanılabilmektedir (Ramdin ve ark., 2012).

2.4. Karbondioksit Tutma Teknikleri

Yukarıdaki kısımda karbondioksitin tutum ve depolanmasında kullanılan üç ayrı temel yaklaşımdan bahsedilmiştir. Bu yaklaşımlar dahilinde karbondioksit; membranlar, solventler veya sorbentler kullanılarak gaz akımı içerisinde seçici olarak ayrılmaya çalışılmaktadır(Özkutlu, 2014). Aşağıdaki kısımda bu mekanizmaların detayları verilmiştir.

2.4.1 Adsorpsiyon yöntemi ile karbondioksit tutma

Atom ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan atom ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Yüzeyinde madde tutanlara adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorban) adı verilir. Adsorpsiyon herhangi iki farklı fazın ara kesitinde oluşabilir; sıvı-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz gibi(Şengül ve Küçükgül, 1990). Adsorpsiyonun hızı

adsorbent yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için adsropsiyon işlemlerinde kütle/yüzey alanı oranı büyük olan malzemeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basıncın yükseltilmesiyle, adsorbentin tutabileceği madde miktarı arttırılabilir.(Karaman, 2010).

Adsorpsiyon süreci karmaşık bir süreç olup sıcaklık ve basınç gibi çevresel koşullardan da etkilenmektedir. Fakat temelde bu yaklaşımda yüksek gözenek miktarına sahip katı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler ile baca gazlarından karbondioksit yüksek basınçta fiziksel absorpsiyonla tutulabilmekte ve düşük basınçta tekrar desorplanabilmektedir(Choi ve ark., 2009). Örneğin bazı gözenekli polimerlerin yüzeyine tutunan karbondioksit polimer ile kovalent bir bağlanma yapmadığından rejenerasyon işlemi için gerekli enerji ihtiyacı diğer karbondioksit tutma yöntemlerine göre çok daha düşük olmaktadır (Özkutlu, 2014). Karbondioksit tutmada kullanılan çeşitli gözenekli malzemeler bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak alümina(Bali ve ark., 2013), aktif karbon(Zhang ve ark., 2013), silika(Aboudi ve Vafaeezadeh, 2015), zeolitler(Hardie ve ark., 2005), sodyum ve potasyum karbonatlar(Gao ve ark., 2015), kovalent organik çerçeveler (COF)(Patel ve ark., 2013a) ve metal organik çerçeveler (MOFs)(Sumida ve ark., 2011) verilebilir. Bunlar arasında zeolit, aktif karbon ve metal organik çerçeveler geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için yüksek CO_2 yakalama kapasitelerine sahiptirler ancak adsorpsiyon işlemi yüksek basınç gerektirmektedir(Özkutlu, 2014). Ayrıca zeolitler ve aktif karbonun karbondioksit seçicilik özellikleri oldukça düşüktür(Xiao ve ark., 2008). Daha da önemlisi hem zeolitler hem de aktif karbon su buharı ile temasta bozunmaya uğradığından baca gazından karbondioksit ayrıştırma işleminde dezavantaja sahiptirler. Diğer taraftan COF gibi malzemeler su buharında bozunmaya uğramamaktadırlar.

Genel olarak, bakıldığında hem diğer gazlar hem de CO_2'nin, yanma gazlarından ayrıştırılmasında kullanılacak adsorbentin yüksek yüzey alanına sahip olması, ayıracağı gaza karşı yüksek seçicilik göstermesi, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek ve adsorpsiyon / desorpsiyon sürecinin de yüksek kinetiğe sahip olması gerekmektedir. Hem verimlilik hem de maliyet ve işletim kolaylığı açısından adsorbentin adsorpsiyon / desorpsiyon çevrimlerinden sonra bozunmaması, ısıl ve mekanik dayancının yüksek olması, gaz akışında da basınç düşüşüne neden olmaması gerekmektedir(Li ve ark., 2009; Ebner ve ark., 2011).

Gaz ile adsorbentin etkileşimi esas alındığında, CO_2 ayrıştırması için kullanılan adsorbanlar iki ayrı kategoride ele alınabilir; fiziksel ve kimyasal adsorbanlar. Bu etkileşimler aşağıda ayrıntılı şekilde ele alınmıştır.

2.4.1.1 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, ortama maruz kalan yüzeyde oluşan bir kimyasal tepkime ile başlayan bir adsorpsiyon alt sınıfıdır(Songolzadeh ve ark., 2014). CO_2 özelinde düşünüldüğünde, özellikle metalik oksitler (CaO, MgO), alkali metal bileşik ve tuzları (lityum silikatlar, zirkonatlar vb.), talk esaslı malzemeler ve çift tuzlar, CO_2 ile kimyasal olarak reaksiyona sokulmakta, sonrasında ise uygun ortam şartlarında; örneğin ısıtılarak CO_2 depolanmak üzere geri alınmaktadır. Bu alanda en önemli malzeme kalsiyum oksittir ve yüksek oranda karbondioksit adsorpsiyon kapasitesine ve düşük maliyetle hammadde teminine sahiptir(Helwani ve ark., 2012). Yapılan çalışmalar lityum tuzlarının da yüksek karbondioksit adsorplama kapasitesi gösterdiğini kanıtlamakla birlikte Li'un yüksek maliyeti kullanılabilirliği sınırlandırmaktadır. Çift tuzlar ise kolayca yenilenebilmekte, düşük enerji harcayarak depolama yapabilmektedir. Ancak düşük kararlılığa sahip olduklarından kullanımları da sınırlıdır(Lee ve ark., 2012; Songolzadeh ve ark., 2014).

Kimyasal adsorpsiyon ile CO_2 tutma verimliliğinin artırılması için oldukça yüksek yüzey alanı nedeni ile hızlı reaksiyon kinetiği gösterebilen nano yapılı adsorbentlerin sentezi önemlidir. Kimyasal adsorbsiyon açısından bir diğer önemli nokta ise reaksiyon sıcaklıklarının, özellikle de rejenerasyonun düşük sıcaklıklara çekilme zorunluluğudur(Mohamed ve ark., 2012).

2.4.1.2 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, bir gaz molekülünün fiziksel olarak katı bir yüzeye tutunmasını içerir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorplayıcı yüzeyine zayıf Van der Waals bağları ile tutunurlar. Bağlanma kuvvetinin düşük olması desorpsiyonun daha kolay ve hızlı gerçekleşmesini sağlar. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta oluşur ve tersinirdir. Geri bırakma işlemi genelde sıcaklığın tutunma sıcaklığından daha yukarı çekilmesi ile sağlanır. Basınç düşürme ile geri kazanım da oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Fiziksel adsorpsiyonda

adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) olabilir(Berkem ve Baykut, 1975; Karaman, 2010).

2.4.2. Membran yöntemi ile karbondioksit tutma

Membran ile ayırma yöntemi, gazların ayrımında kullanılan basınca dayalı sürekli, kararlı, temiz ve basit bir işlemdir(Favre, 2011; Songolzadeh ve ark., 2014). Gerekli proses ekipmanı çok basit, kompakt, kullanımı ve kontrolü kolay olup prosesin netleştirilmesi ve ölçeklendirilmesi de kolaydır(Songolzadeh ve ark., 2014). CO_2'yi tutan absorbent, solvent ve baca gazı arasında arayüz görevi gören membranlar, ancak belirli koşullarda seçici geçirgenliğe sahiptirler(Powell ve Qiao, 2006). Örneğin, CO_2'nin özellikle SO_2 ve NO_x karışımlarından ayrılmasında önemli sorunlar ortaya çıkmaktadır(Songolzadeh ve ark., 2014).

Bu yöntemde genellikle, baca gazı membran içerisindeki tüp demetlerinden geçerken, karbondioksit seçici solvent ceket kısmından geçerek, solvent tarafından absorplanmaktadır. Daha sonra solvent desorpsiyon için bir ayırıcıya ya da başka bir membrana giderek desorbe edilir ve tekrar kullanılmak üzere membrana beslenir(Simons, 2010). Baca gazının olabildiğince basıncının yüksek ve CO_2 konsantrasyonunun yüksek olması membran ayırma performansını artırmaktadır(Bounaceur ve ark., 2006).

Yanma sonrası karbondioksit yakalama işleminde membran yönteminin yararlı olabilmesi için; membranın yüksek karbondioksit geçirgenliği ve seçiciliğine sahip olması, ısıl, mekanik ve kimyasal kararlılığının yüksek olması ayrıca tekrar kullanılabilirlik ve düşük üretim maliyetlerinin sağlanabilmesi gerekir.

Membran prosesi ile yanma sonrası CO_2 yakalamaya yönelik seramik ve metalik çeşitli malzeme grupları üzerine çalışmalar mevcuttur(El-Azzami ve Grulke, 2009). Membran yapısı modifiye edilerek fonksiyonelliğin arttırılabilmesi önemli bir avantajdır. Örneğin, silika esaslı membranlarda amin fonksiyonel grupların yapı içerisinde rastgele dağıtılması membranın CO_2'yi yüksek seçicilik ile ayırabilmesine olanak vermektedir(El-Azzami ve Grulke, 2009).

Günümüzde membran yöntemi edüstriyel olarak kullanılmakla birlikte, büyük ölçekli CO_2 emisyonları için herhangi bir uygulaması mevcut değildir. Kullanılan membranların tekrar kullanılamaması ve membran üretiminde kullanılan malzemelerin maliyetinin fazla olması yöntemi pahalı kılmaktadır(Radosz ve ark., 2008).

2.4.3. Kriyojenik yöntemler ile karbondioksit tutma

Yukarıda verilen yakalama işlemlerinin dışında, CO_2 tutulmasında kullanılabilecek bir diğer alternatif yöntemde kriyojenik ayrıştırmadır. Bu yöntem genellikle yüksek saflıkta CO_2 içeren (≥%90) kaynaklarda kullanıma daha uygundur ve saflaştırma için oldukça düşük sıcaklıklar (195,5 K) kullanılır. Yöntem dâhilinde sıvı karbondioksit doğrudan üretildiğinden depolama ve taşıma daha kolaydır. Ayrıca endüstriyel ölçekli olarak kullanılabilir. Fakat oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden maliyet problemi küresel ölçekte CO_2 tutumu için yaygın kullanımını engellemektedir(Shimekit ve Mukhtar, 2012).

2.4.4. Solventler ile karbondioksit tutma

Günümüzde yüksek verimli CO_2 gazının tutumu için en çok kullanılan yöntem, solvent yardımıyla CO_2' nin baca gazından ayrılması yöntemidir. Solvent kullanımı ile CO_2 tutumu temel olarak katı adsorbentlerin kullanımına benzer. Fakat fiziksel veya kimyasal absorpsiyon, katı yerine sıvı bir çözücü ile gerçekleştirilir. Baca gazı ile temas ettirilen solvent seçici olarak karbondioksitin solvente tutunmasını sağlar ve diğer baca gazlarından ayırır(Springer, 2003). Daha sonrasında CO_2 bakımından miktarca zengin çözelti desorpsiyon bölümüne gelerek burada ısıtma yardımı ile CO_2 gazı ayrıştırılır. Bu şekilde yüksek saflıkta elde edilebilen karbondioksit depolanır ve aynı zamanda solvent de desorbe edilmiş olunur. Daha sonra solvent tekrar kullanılmak için absorpsiyon kolonuna gönderilir(Ramdin ve ark., 2012).

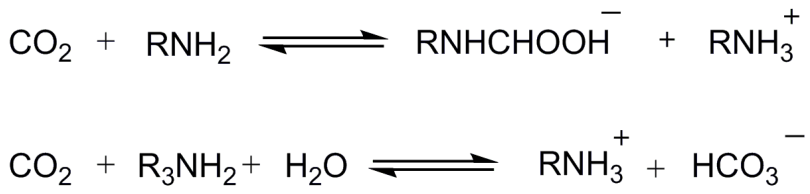
Yöntemin verimi solventin kapasitesine, kinetik hızına, buhar basıncının düşük, kimyasal ve ısıl kararlılığının yüksek olmasına bağlıdır(Li ve ark., 2009). CO_2 absorpsiyonunda kullanılan çözücüler iki kategoriye ayrılabilir: fiziksel ve kimyasal absorpsiyon yapan solventler. Fiziksel solvent proseslerinde kimyasal tepki yerine asit gaz bileşenleri fiziksel olarak absorbe olduklarından organik çözücüler kullanılırken, kimyasal solvent absorpsiyonunda alkali solventler kullanılarak asit bazlı nötrleştirme reaksiyonları gerçekleştirilir(Cavenati ve ark., 2006).

2.4.4.1. Aminler

Yanma sonrası "yaş temizleme" CO_2 yakalama teknolojileri 50 yılı aşkın bir süredir endüstriyel olarak kullanılmaktadır ve çoğunlukla endüstriyel olarak önemli bir birincil alkanol amin monoetanolamin ile gerçekleştirilmektedir(Rochelle, 2009). Asidik gazların absorpsiyonunda kullanılabilecek solvent olarak sulu alkanolaminlerin geliştirilmesi R.R. Bottoms'un 1930'larda aldığı patente dayanmaktadır(Kohl ve Nielsen, 1997).Trietanolamin (TEA), günümüzde ticari olarak temin edilebilen ve gaz işleme tesislerinde kullanılan ilk alkanolamindir(Kohl ve Nielsen, 1997; Singh, 2011). TEA'ya ilaveten gaz absorpsiyonuna yönelik olarak piyasada monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) ve metildietanolamin (MDEA) gibi diğer alkanolaminler de bulunmakta ve bu solventler gaz saflaştırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır(Kohl ve Nielsen, 1997; Singh, 2011).

Trietanolamin bu alanda kullanılan ilk alkanolamindir. Fakat yüksek eşdeğer ağırlığından kaynaklanan düşük absorpsiyon kapasitesi, reaktivitesi nispeten düşük, ayrıca termal karalılığı zayıf olduğundan günümüzde kullanılmamaktadır(Singh, 2011).

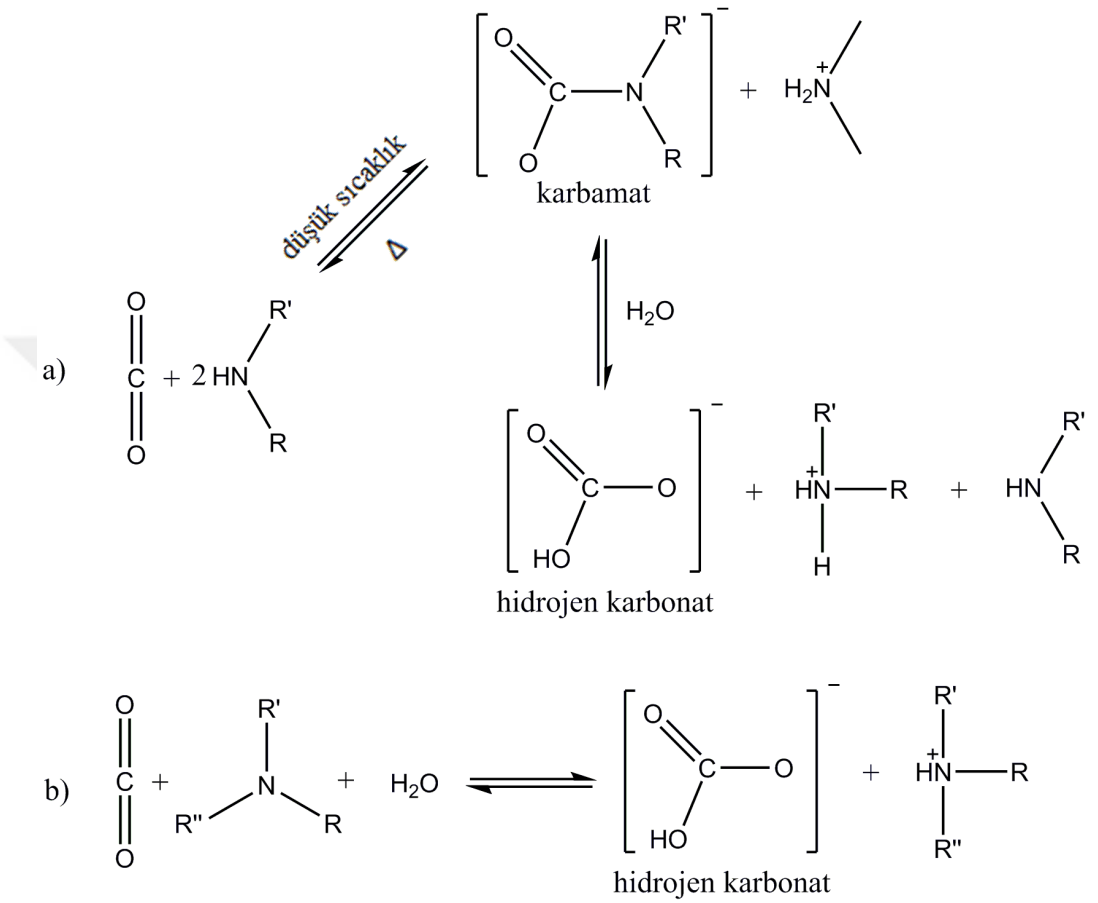
Aminler temel olarak birincil (RNH_2), ikincil (R_2NH) ve üçüncül amin (R_3N) olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Teorik olarak birincil (primer) ve ikincil (sekonder) aminlerin 1 molü 0,5 mol CO_2 absorplarken, üçüncül (tersiyer) aminler 1:1 mol oranında CO_2 absorplamaktadır(Mimura ve ark., 1995). Primer ve tersiyer aminlerin karbondioksit ile reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



Şekil 2.4. Primer ve tersiyer aminlerin karbon dioksit reaksiyon mekanizması

Karbondioksit yakalama işleminin sulu amin solventler ile gerçekleştirilmesinde öncelikle işletme ve malzeme maliyeti göz önünde bulundurulmalıdır. Absorpsiyon ve desorpsiyon sıcaklığı, uçuculuk nedenli çözücü kayıpları, çözücünün ısı ve oksidatif bozunması, solvent nedenli korozyon, çözücünün özelliklerine bağlı olarak kullanılan araçların boyutları ve işletimi toplam maliyetleri etkilemektedir. Amin çözeltilerinin karbondioksit tutma reaksiyon hızı işletme maliyetini etkilerken, kimyasal bağ enerjisi

de rejenerasyon maliyetini etkilemektedir(Singh, 2011). Bundan dolayı amin çözeltilerinin absorplama kapasitesi, absorpsiyon hızı ve korozif etkilerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi üzerine bir çok çalışma yapılmakta ve karbondioksit absorpsiyonu için performansları geliştirilmeye çalışılmaktadır(Singh, 2011).



Şekil 2.5. (a) Birincil veya ikincil amin çözücüler (b) üçüncül amin çözücüler tarafından CO_2'nin kimyasal absorpsiyonu için genel reaksiyon şeması(D'Alessandro ve ark., 2010)

Amin bazlı solventler korozif etkileri nedeniyle sulu çözeltiler şeklinde kullanıldığından, solventin içindeki toplam oranları hacimce ancak %15-20 oranındadır. Bu sebeple solventin absorpsiyon kapasitesi relatif olarak düşüktür. Çözeltiye korozyon ve oksidasyon inhibitörlerinin eklenmesi ile amin oranının %30'a kadar çıkarıldığı Fluor Daniel prosesi de amin çözeltilerinin gerektirdiği yüksek enerji ihtiyacına çözüm değildir(Özkutlu, 2014). Buna ilaveten eklenen inhibitörler toksisiteye de neden olmaktadır(Özkutlu, 2014). Bu soruna çözüm olarak karmaşık moleküler halinde sentezlenebilen sterik engelli aminler geliştirilmiştir. Mono etanolaminin (MEA) sterik engelli yapısı olan 2-amino-2-metil1-propanol (AMP), 1 mol amin başına 1 mol CO_2

absorplayabilmektedir(Shen ve ark., 1991). Buna benzer sterik engelli olan amin sistemlerinde, tutma sonrası oluşan karbamat iyonunun kararsız yapıda olması serbest amin oluşmasına sebep olmaktadır. Serbest aminler yüksek miktarda CO_2 absorpsiyon kapasitesine sahip olmakla beraber, sterik engel olması sebebiyle reaksiyon hızları düşüktür(Ume ve ark., 2013). Sterik engelli olan aminlerin özellikle düşük CO_2 kısmi basıncında düşük bağlanma hızları sebebiyle piperazin gibi aktive edicilerle birlikte kullanılarak reaksiyon hızlarının arttırıldığı çalışmalar mevcuttur(Seo ve Hong, 2000).

Amin çözeltilerinden CO_2'nin alınması ve solventin tekrar kullanılabilir hale getirilme süreci, harcanan toplam enerjinin %70'ine tekabül etmektedir (Sema ve ark., 2012). Rejenerasyon işlemi enerji girdisini azaltmak için kullanılan yöntem farklı aminlerin bir arada kullanılmasıdır(Mandal ve ark., 2001). Farklı aminlerin birleştirilmesiyle elde edilen solventler üzerinde yapılan çalışmalar; MEA ve MDEA, DEA ve MDEA, MDEA ve AMP gibi amin karışımlarının; tersiyer ve engelli aminlerin yüksek denge kapasitesi, birincil ve ikincil aminlerin ise yüksek reaksiyon hızı özelliklerinin kombinasyonuna sahip olduğunu göstermiştir(Lu ve ark., 2012a).

Sulu bir amin solüsyonu (tipik olarak ağırlıkça % 25-30) ile CO_2 tutumunda, solüsyon ve karbondioksit içeren baca gazı bir emme kulesinde bir araya getirilir. Kullanılan amin çözeltisi ve CO_2 etkileşimi sonucunda, ortam sıcaklığı ve nem miktarına bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.5.'de verilmektedir. Yaklaşık 40 °C'lik bir sıcaklıkta, CO_2'nin amin ile reaksiyonu zwitter iyon mekanizması ile gerçekleşmekte ve karbamatlar oluşmaktadır(Vaidya ve Kenig, 2007; D'Alessandro ve ark., 2010). Karbondioksitçe zenginleşmiş olan amin solventi ayırıcı kolondan geçer ve karbondioksiti serbest bırakmak için tekrar ısıtılır. Rejenerasyon, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda (100-140°C) ve atmosfer basıncından daha düşük basınçlarda gerçekleştirilir. Bu rejenerasyonun ardından amin çözeltisi tekrardan karbondioksit absorpsiyon için tutma kolonuna gönderilir (D'Alessandro ve ark., 2010).

Şekil 2.5. (a)' da gösterildiği gibi, birincil ve ikincil aminlerin CO_2 yükleme kapasitesi, 1 mol amin başına 0,5-1 mol aralığında CO_2 denk gelmektedir. Karbamat türlerinin bir bölümü hidrojen karbamatlar oluşturmak üzere hidrolize edildiği için 1mol amin başına 0,5-1 mol CO_2 denk gelmektedir. Tersiyer aminler birincil aminler ile karşılaştırıldığında CO_2' e karşı reaktivitesi daha düşük olmasına rağmen 1 mol amin başına daha fazla karbondioksit tutmaktadır. Karbamat reaksiyonu üçüncül amin reaksiyonlarında (Şekil 2.5.(a)) ilerleyemez; bu reaksiyon yerine hidrojen karbonat oluşturmak üzere baz katalizörlü bir karbondioksit hidrasyonuna yol açar(Şekil 2.5.(b)).

2.4.4.2. İyonik sıvılar

Karbondioksit yakalama işleminde amin solventlerin dışında kullanılan bir diğer etkili çözücü sınıfı da oldukça seçici şekilde ayrım yapabilen iyonik sıvılardır(Radosz ve ark., 2008). İyonik sıvılara büyük organik katyonların ve daha küçük inorganik anyonların kombinasyonlarını içerirler ve tipik olarak viskoz davranış sergilerler(Anthony ve ark., 2004).

İyonik sıvılar, düşük buhar basınçları, apolar ve polar çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri, rejenerasyon işlemi esnasında solvent kaybını engelleyen yüksek termal kararlılıkları ve aynı zamanda çevre açısından zararsız olmalarından dolayı pek çok endüstriyel kullanım alanına sahiptirler(Anthony ve ark., 2004; D'Alessandro ve ark., 2010; Özkutlu, 2014). Yakalama mekanizması genellikle fiziksel absorpsiyona dayalıdır ve iyonik sıvı ile CO_2 molekülleri arasındaki bağ kuvveti zayıftır(Anthony ve ark., 2004). Dolayısıyla düşük reaksiyon ısısına sahiptir. Bu durum rejenerasyon için daha az enerji harcanmasına sebep olmaktadır(D'Alessandro ve ark., 2010).

İyonik sıvıların CO_2 yakalama kapasitesi karbondioksitin gaz karışımındaki kısmi basıncı ile doğru orantılıdır ve 1-2 bar'ın üzerindeki basınçlarda gerçekleşir. Bu nedenle başlangıçtaki ön yanma uygulamaları için iyonik sıvı önerilmiştir. Ancak bazı iyonik sıvılar CO_2 ile bir kimyasal izolasyon mekanizması içerisinde reaksiyona girmektedir. Buna ek olarak, iyonik sıvılar aynı kısmi basınçta, aynı anda CO_2 ve SO_2'yi tutmakta, bu durumda da CO_2' in SO_2'den ayrılması için ek bir adım daha gerekmektedir(Anderson ve ark., 2006).

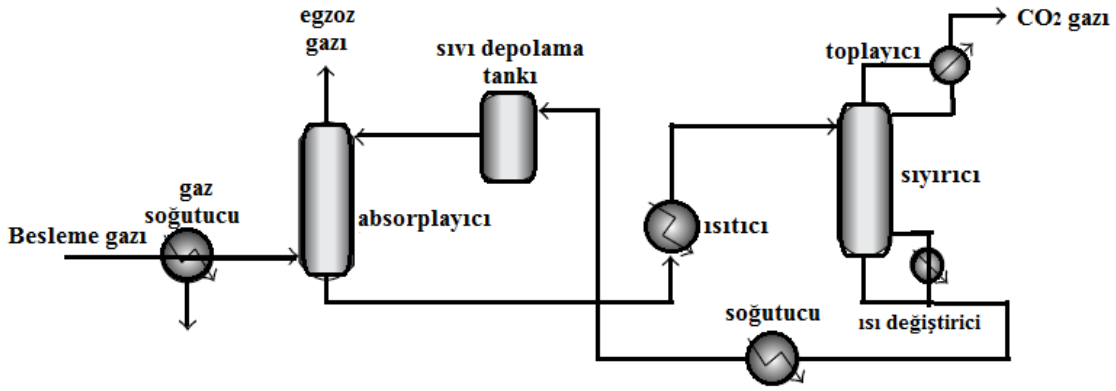
Karbondioksitin iyonik sıvılarda yüksek çözünebilirliği, iyonik sıvıların yapısındaki katyon ve anyon gruplarının seçiciliğinden kaynaklandığı bilinmektedir(Cadena ve ark., 2004). CO_2 çözünürlüğünde asıl rolü anyon grupları oynamakta ve iyonik sıvı ile CO_2 arasındaki etkileşim Lewis asit-baz çifti şeklinde gerçekleşmektedir. Burada anyon grubu Lewis bazı, karbondioksit ise Lewis asidi olarak davranmaktadır. Karbondioksit molekülü, anyon grubunun yapısında bulundurduğu gözeneklere tutunduğundan yapısında daha fazla gözenek bulunduran florlu anyonların karbondioksit tutma kapasitesinin de daha yüksek olduğu belirlenmiştir(Marland ve ark., 2003; Özkutlu, 2014).

Diğer taraftan iyonik sıvıların absorpsiyon kapasiteleri amin bazlı solventlerle kıyaslandığında daha düşüktür. Özellikle de yakma sonrası tutma sistemlerinde CO_2 basıncının düşük olması sebebiyle iyonik sıvıların tutma oranı %5 mol'den daha yüksek

değerlere çıkamamaktadır. Absorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik olarak iyonik sıvıların yapılarına amin fonksiyonu eklenmektedir(Ahmady ve ark., 2010). Bu konu üzerinde oldukça yoğun biçimde çalışılmış ve pek çok iyileştirme yapılmış olsa da, yüksek viskozite problemi sebebiyle, karbondioksit tutumunda amin fonksiyonlu iyonik sıvıların yerine, oda sıcaklığında daha yüksek miktarda absorpsiyon yapabilen iyonik sıvıların geliştirilmesi daha anlamlı bir yaklaşımdır(Bates ve ark., 2002; Marland ve ark., 2003; Gurkan ve ark., 2010).

2.4.5. Kimyasal absorpsiyon

Günümüzde CO_2'nin yanma sonrasında yakalanması için en çok tercih edilen yöntemlerden biri de kimyasal absorpsiyon sistemidir. Bu yöntem 1930'lardan beri amonyak fabrikalarında ve gıda uygulamalarında CO_2'nin yakalanması için kullanılmaktadır. Kimyasal absorpsiyon ile gaz tutumu santraller için gerekli olan ölçekte olmasa da ticari olarak kullanılan bir teknolojidir(Kothandaraman, 2010).



Şekil 2.6. CO_2 kimyasal absorpsiyon pilot tesisinin şematik gösterimi(Songolzadeh ve ark., 2014)

Yöntemin ayrıntıları ana hatları ile şematik olarak Şekil 2.6.'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere süreç öncelikle baca gazı soğutulması (45 °C ile 50 °C sıcaklıkları arasında) ve soğutulan baca gazı içerisinde yer alan CO_2'nin bir çözücü tarafından absorblandığı soğurma sütununa beslenmesi ile başlar. CO_2 bakımından zengin olan çözelti, sıcaklığını arttırmak için bir ısıtıcının içine beslenir daha sonra da CO_2'i serbest bırakmak için ısıtılan çözelti bir sıyırma kolonuna gönderilir. Burada salınan CO_2 sıkıştırılır ve yenilenmiş olan absorbent (emici) absorblama sütununa geri gönderilir(Songolzadeh ve ark., 2014).

Kimyasal absorbsiyon yöntemi ile baca gazlarından karbondioksit yakalamak için genelde amin bazlı çözücüler kullanılmaktadır(Singh, 2011). Burada kullanılan kimyasal absorpsiyon yönteminde, karbondioksitin amin gruplu emici maddelerin sulu çözeltileri ile sıcaklığa bağlı olarak tersinir tepkime göstermesi özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu sistem bir absorplayıcı ve desorplayıcı bileşenlerinden oluşur. Kimyasal absorpsiyon proseslerinde genellikle bir amin ile sulu alkalin solvent kimyasal reaksiyonu kullanılır. Bu süreç sonunda CO_2 solüsyondan ayrılır ve sıkıştırılarak depolama işlemi uygulanır(Kothandaraman, 2010; Singh, 2011).

Yakma sonrası CO_2 yakalama işlemi gerek kullanılan çözücüler, gerekse ısıtma ve soğutma basamakları nedeni ile oldukça enerji yoğun bir süreçtir. Bu nedenle, son zamanlarda yapılan araştırmalarda, yakalama maliyetinin azaltılması için belirli bir kütle için daha fazla CO_2 işleyebilecek ve sıyırma için daha az enerji gerektiren uygun çözücüler bulunması üzerine yoğunlaşmıştır(MacDowell ve ark., 2010; Pellegrini ve ark., 2010).

2.4.6. Katı adsorbentler

Karbondioksit tutulmasında yaygın olarak kullanılan ve fiziksel olarak CO_2'yi tutan malzemeler alümina gibi metal oksitler, aktif karbon, MOF'lar, COF'lar ve zeolitlerdir. Bu malzemeler arasında özellikle MOF'lar, COF'lar ve gözenekli polimerler ön plana çıkmaktadır(Zhao ve ark., 2007; Karaman, 2010).

Zeolitler; genel olarak yüksek katyon değişim yeteneğine sahiptir. Bu malzemeler petrol kirliliğini temizleme, kâğıt imalatında dolgu maddesi, sıvı ayırıcı ve kurutucu gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Zeolitlerin tüm bu alanlarda başarıyla kullanılmasının temel sebebi kristal yapılarının gözenekler içeren kafesler şeklinde oluşmasıdır(Wang ve Zhu, 2006).

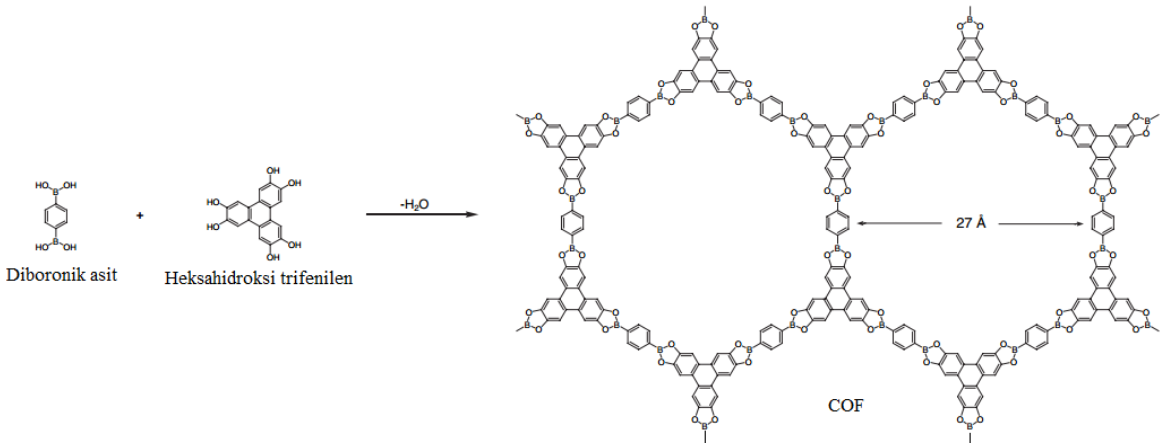
Metal organik çerçeveler oldukça geniş yapısal ve kimyasal çeşitlilikleri neden ile gaz depolama, iyon değişimi, moleküler ayırma ve heterojen kataliz uygulamalarına yönelik olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır(Batten ve Robson, 1998; D'Alessandro ve ark., 2010). MOF'lar, kuvvetli kovalent bağ yapabildikleri için çubuk benzeri organik bağlayıcılar ile metal iyonlarının birleşmesiyle meydana gelen mikro-gözenekli malzemelerdir(Haque ve ark., 2011). Mikro gözenekli kristal haldeki bu katı maddeler, genel olarak 3 Å ile 20 Å aralığında gözenek çaplarına sahiptirler. MOF' lar üç boyutlu geliştirilmiş bir ağ oluşturulması amacıyla metal tabanlı bağlanmalara koordine edilmiş

ve organik köprü kurucu ligantlardan oluşturulurlar. Bu yapılarda bağlanmalar genellikle organik köprü kurucu ligantlardan spesifik bir işlevsel grup vasıtasıyla sağlanır(D'Alessandro ve ark., 2010). Özellikle depolama, ayırma ve kataliz uygulamalarına yönelik olarak geliştirilen MOF' ların dayanımları, ısıl ve kimyasal kararlılıkları, iç yüzey alan ve boşluk hacimleri artırılmış, yoğunlukları da olabildiğince azaltılmıştır. MOF'ların mikro gözenekli kristal diziliminin düzenli yapısı, bu sistemleri diğer gözenekli malzemelerden ayıran önemli bir özelliktir. Buna ek olarak, metal organik çerçevelerin gözenek boyutları ve yüzey kimyası sistematik olarak ayarlanabildiğinden, zeolit esaslı malzemelerde görülmeyen özellikler ortaya çıkarılabilmektedir(Wong-Foy ve ark., 2006). Metal organik çerçeveler özellikle 10 bar üzerindeki basınçlarda zeolitlere oranla daha verimli ve yüksek kapasitede karbondioksit yakalayabilmektedir(Bhown ve Freeman, 2008; D'Alessandro ve ark., 2010).

Genel olarak, organik moleküllerin güçlü kovalent bağlarla bağlandığı gözenekli polimerler, koordinasyon bağı ile organize edilen metal organik çerçevelere kıyasla, daha iyi ısıl ve kimyasal kararlılık ile daha fazla miktarda gözenekliliğe sahip şekilde üretilebilirler(Dawson ve ark., 2011; Patel ve ark., 2013b).

COF' ların sentezini ise ilk kez Cote ve arkadaşları 2005 yılında yapmıştır(Cote ve ark., 2005). Bu polimerdeki organik yapı birimleri atomik hassaslıkla düzenlenerek bir geometrik şekilde birleşirler. İlk COF sentezinin ardından potansiyel kullanım alanlarının çokluğu nedeniyle COF sentezi oldukça ilgi çekmiş ve birçok araştırma kovalent organik çerçevelerin sentezi ve işlevi konusu üzerine odaklanmıştır.

COF'lar genelde uygun bir fonsiyonel grup ve monomerin kimyasal bağlanması ile elde edilirler(Patel ve ark., 2012). Örneğin Şekil 2.7.' de verildiği üzere hidroksil benzen türevlerinin aril boronik asitler ile reaksiyona sokulmasıyla gözenekli COF elde edilebilir(Cote ve ark., 2005).



Şekil 2.7. Heksahidroksi trifenilen ile diboronik asitin reaksiyonu sonucu oluşan kovalent organik çerçeve(Cote ve ark., 2005)

COF'lar polimer sentez sürecinin optimize edilmesi ile birlikte oldukça farklı gözenek boyutlarına sahip şekilde üretilebilmelerine rağmen, halihazırda pratik uygulamalarda 9285 mg/g 'lık teorik CO_2 tutma değerlerine ulaşılabilmiş değildir(Patel ve ark., 2012). Tipik olarak MOF'ların CO_2 adsorpsiyon kapasitesi COF'lardan daha yüksek olmakla birlikte, metal-ligand bağlarının doğasına bağlı olarak MOF'ların oksidasyonu ve hidrolizi nemli koşullarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. COF'ların pek çoğu için bu durum söz konusu değildir. Daha önceden de bahsedildiği üzere zeolitler içinde benzer bir durum mevcuttur. Örneğin zeolitlerin suya ilgisi, CO_2'yi adsorplama ilgisinden daha yüksektir(Dawson ve ark., 2011; Patel ve ark., 2013b).

Günümüzde mevcut katı adsorbentlerle adsorpsiyon yolu ile büyük çaptaki baca gazından CO_2'yi adsorplayabilmek pek de pratik görünmemektedir. Büyük çaplı tesislerde adsorbant malzemelerin düşük kapasiteleri ciddi zorluklara sebep olabilmektedir. Ayrıca, mevcut adsorbantların CO_2 seçiciliğinin düşük olması hem ayrıştırmayı zorlaştırmakta hem de emisyonları artırmaktadır(Zhao ve ark., 2007). Bu nedenle ekonomik olarak üretilip, CO_2'yi seçici olarak tutabilecek, tekrarlı kullanıma uygun yeni malzemelere ihtiyaç vardır. Bu sebeple bu tez çalışmasında tritiyosiyanurik asit monomeri kullanarak yeni bir gözenekli kovalent organik polimer üretilmeye çalışılmış, optimum sentez şartları ortaya koyulmuş ve CO_2 tutumu iki ayrı sıcaklık için belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kovalent Organik Polimer Sentezi

Bu tez çalışması karbondioksit tutumuna yönelik olarak disülfit bağlı kovalent organik polimer (COP) sentezini konu almaktadır. Polimer üretiminde literatürdeki genel yaklaşımdan farklı olarak, katalizör kullanmadan senteze imkân veren oksidatif birleştirme polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır(Ataş, 2017). Sentez ana hatları ile düşünüldüğünde; 80 °C sıcaklıktaki dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü ortamında tritiyosiyanurik asit (TCA) monomerlerinin oksidatif birleşmesi şeklinde gerçekleştirilmiş ve gözenekli kovalent organik polimer üretimi sağlanmıştır. Saflaştırma aşamasında tetrahidrofuran çözeltisi kullanılarak nihai ürün elde edilmiştir.

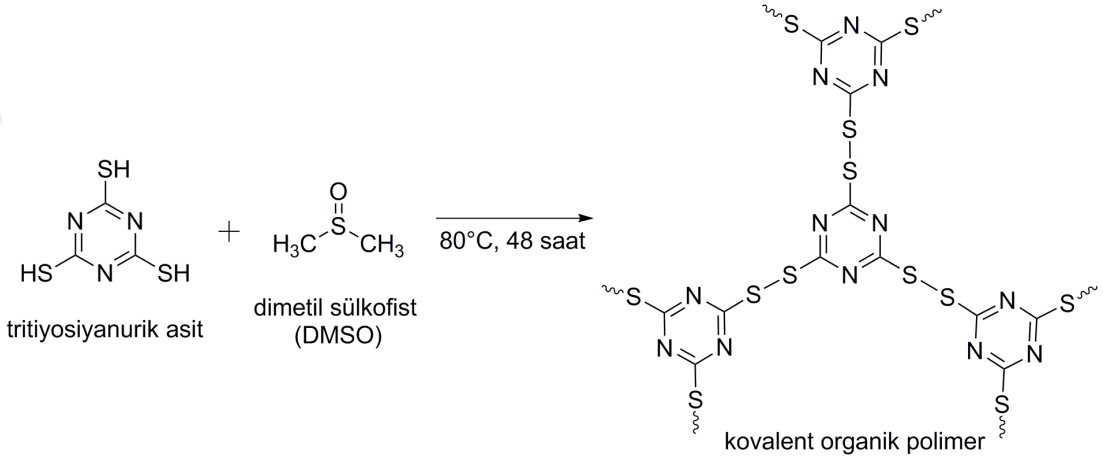
COP sentezinde kullanılan kimyasallar (monomer, çözücü ve saflaştırıcı) Çizelge 3.1.' de verilmektedir. Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak temin edilmiş olup sentez öncesi herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır.

Çizelge 3.1. Kovalent organik polimer (COP) için kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların kullanım amaçları

Kimyasallar	Amacı
Tritiyosiyanurik asit (% 95, Sigma Aldrich)	Monomer
Dimetil sülfoksit (DMSO), (%99, Sigma Aldrich)	Çözücü
Tetrahidrofuran (THF), susuz (%99.9, Sigma Aldrich)	Saflaştırma

Çizelge 3.1.'de verilen malzemeler kullanılarak sentezlenen kovalent organik polimere ait sentez şeması Şekil 3.1.'de verilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere tritiyosiyanurik asit ile dimetilsülfoksitin oksidatif reaksiyonunda; DMSO molekülünde bulundan oksijen atomu üzerindeki elektron çiftlerinin, tiyol molekülünden(-S-H) bir proton koparması sonucunda radikal(-S.) oluşmaktadır. Tiyol gruplarından meydana gelen radikaller de kendi aralarında reaksiyona girerek polimerizasyon ile polimerleşmeye neden olmaktadır. Çalışma sürecinde karbondioksit tutumuna yönelik olarak optimum özelliklere sahip polimer elde edebilmek amacı ile monomer:çözücü oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi değişken parametreler olarak kabul edilmiş ve

denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerde kullanılan parametreler Çizelge 3.2.'de verilmektedir. Deneme deneylerinin ayrıntıları da deney numaraları esas alınarak aşağıda sıralı şekilde verilmektedir. Bu denemeler sonucunda en uygun polimer eldesinin Çizelge 3.2.' de deney 8 olarak gösterilen parametrelerle yani molce monomer:çözücü oranının 1:12,47, sıcaklığın 80 °C ve 48 saatlik bir reaksiyon sonrasında elde edildiği görülmüştür. Bu parametrelerin esas üretim yöntemi olarak kullanılmasında sentez sonucunda elde edilen yüzey alanı temel seçim kriteri olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1. Tritiyosiyanurik asit ile dimetil sülfoksitin oksidatif reaksiyonu

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında COP sentezi için kullanılan reaksiyon parametreleri

Deney No:	TCA (mol)	DMSO (mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Saflaştırma
1	5,641x10⁻³	0,042x10⁻³	80	48	THF
2	5,641x10⁻³	0,042x10⁻³	80	72	THF
3	11,28x10⁻³	84,44x10⁻³	80	72	THF
4	5,641x10⁻³	98,55x10⁻³	80	48	THF
5	5,641x10⁻³	0,042x10⁻³	25	96	THF
6	5,641x10⁻³	0,042x10⁻³	40	96	THF
7	5,641x10⁻³	0,042x10⁻³	120	48	THF
8	4,512x10⁻³	56,32x10⁻³	80	48	THF

Deney 1

Deneysel süreçte 20 mL'lik cam bir vial içerisinde 1 g ($5{,}641\times10^{-3}$ mol, 1eq) TCA hassas terazi ile tartılmış ve üzerine mikropipet yardımı ile 3 mL ($0{,}042\times10^{-3}$ mol, 7,48 eq) DMSO eklenmiştir. Tritiyosiyanurik asit monomerlerinin çözücü içerisinde homojen çözünmesi amacıyla çözelti vorteks cihazı ile oda sıcaklığında 5 dk.

karıştırılmıştır. Bu süreçte çözeltinin berrak açık sarı bir renk aldığı gözlemlenmiştir. Polimerleşme reaksiyonuna yönelik olarak bu çözelti 80 °C sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosunda 400 rpm hızında karıştırılmaya devam edilmiştir.

Yukarıda verilen şartlarda işleme tabi tutulan solüsyondaki ilk katı oluşumu 8 sa sonra gözlemlenmiş ve artan zamanla oluşan katı miktarında da artış görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon 48 sa süreyle 80 °C' de 400 rpm hızında karıştırılarak devam ettirilmiştir. 48 sa sonunda reaksiyon ortamında biriken kirli beyaz renkte katı gözlenmiştir.

Saflaştırma işlemine yönelik olarak çökelen kovalent organik polimer 40 mL THF içerisinde 24 sa oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Böylece elde edilen polimerin gözeneklerinin açılması ve gözeneklerde bulunan reaksiyona girmeyen monomerlerin çözünüp polimerden uzaklaştırılması sağlanmıştır. 24 sa sonunda santrifüj yardımı ile polimer çöktürülüp bir pipet yardımı ile THF'den ayrıştırılmıştır. Tüpte kalan polimerin üzerine tekrardan 40 mL THF eklenip oda sıcaklığında 6 sa daha karıştırma ve ayırma işlemi sonrası katı polimer vakumlu fırında 80 °C sıcaklıkta kurutulmaya bırakılarak THF'inde uzaklaşması sağlanmıştır. Yapılan BET ölçümleri sonucunda 13,51 m^2/g'lık bir yüzey alanı ölçülmüştür.

Bu sonuçlardan yola çıkarak reaksiyon verimini ve yüzey alanını arttırabilmek amacı ile reaksiyonun gerçekleştiği şartlar (sıcaklık, süre, çözücü ve monomer oranları) değiştirilerek diğer denemeler yapılmıştır.

Deney 2

Bu deneyde bir önceki deneyden farklı olarak sentez süresi 48 saatten 72 saate çıkarılmıştır. Diğer tüm basamaklarda aynı süreç kullanılmasına rağmen yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir.

Deney 3

Deney süresi bu denemede de yine 72 sa olarak ayarlanış fakat reaktanların miktarı artırılmıştır. Böylece tek basamakta daha fazla çökelme elde edilmeye çalışılmış ancak yüzey alanında bir ilerleme kaydedilememiştir.

Deney 4

Bu denemede diğer deneylerden farklı olarak DMSO miktarı arttırılmış fakat yüzey alanı açısından bir gelişme kaydedilmemiştir.

Deney 5

Bu deneme sentez sıcaklığının verim üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Sentez 1. deney koşullarında ve oda sıcaklığında tekrarlanmış fakat süre 96 sa olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda verimin çok düşük olması nedeniyle deney sonlandırılmıştır. Benzer bir deneme deney 6 olarak 40 °C'de gerçekleştirilmiş fakat ürün oluşumu görülmemiştir.

Deney 7

Bu denemede de sıcaklık 120 °C'ye çıkarılmıştır. Yüksek sıcaklık nedeni ile ürün oluşumu ilk 15 dk. içinde başlamış, 48 sa sonunda tamamlanan deneyde elde edilen ürünün yüzey alanı 1 nolu deneyde elde edilen üründen daha düşük çıkmıştır.

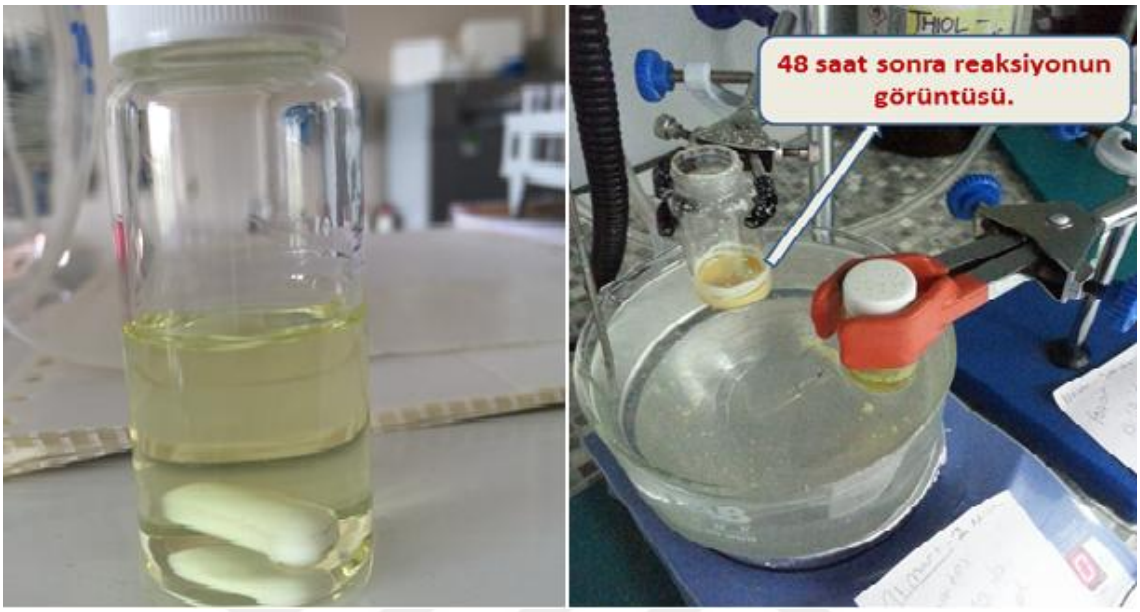
Deney 8

Bu deneyde, deney 1 ile aynı sıcaklık ve süre parametreleri kullanılmış ama TCA ve DMSO oranları değiştirilmiştir. Sentez sürecinde 20 mL'lik cam bir vial içerisinde 0,8 g ($4{,}512 \times 10^{-3}$ mol, 1eq) TCA hassas terazi ile tartılmış ve üzerine mikropipet yardımı ile 4 mL ($56{,}32 \times 10^{-3}$ mol, 7,48 eq) DMSO eklenmiştir. Tritiyosiyanurik asit monomerlerinin çözücü içerisinde homojen çözünmesi amacıyla çözelti vorteks cihazı ile oda sıcaklığında 5 dk. karıştırılmıştır. Bu süreçte çözeltinin berrak açık sarı bir renk aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.2.(a)). Polimerleşme reaksiyonuna yönelik olarak bu çözelti 80 °C sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosunda 400 rpm hızında karıştırılmaya devam edilmiştir.

Yukarıda verilen şartlarda işleme tabi tutulan solüsyondaki ilk katı oluşumu 8 sa sonra gözlemlenmiş ve artan zamanla oluşan katı miktarında da artış görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon 48 sa süreyle 80 °C' de 400 rpm hızında karıştırılarak devam ettirilmiştir. 48 sa sonunda reaksiyon ortamında biriken kirli beyaz renkte katı Şekil 3.2. (b)' de görülmektedir.

Saflaştırma işleminde monomerin oda sıcaklığında THF içerisinde kolaylıkla çözünmesi, ürünün ise çözünme özelliği göstermemesinden dolayı bu çözücü üretilen polimerin saflaştırma işleminde kullanılmıştır. Böylece elde edilen polimerin gözeneklerinin açılması ve gözeneklerde bulunan ve reaksiyona girmeyen monomerlerin çözünüp polimerden uzaklaştırılması sağlanmıştır. 1 gün sonunda santrifüj yardımı ile (9000 rpm'de) polimer THF'den ayrıştırılmıştır. Bu işlem 3 defa 40 mL THF ve oda sıcaklığında 6 sa karıştırma şeklinde tekrar edilmiştir. Santrifüj ile ayırma işlemi sonrası polimer malzeme etüvde 0,8 bar basınç altında 80 °C'de 12 sa kurutulmuştur.

Ölçüm sonucunda ürünün 23,4337 m²/g'lık yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle yukarıda da belirtildiği üzere deney 8'deki parametreler tez çalışması için esas alınmış ve üretim bu parametreler ile devam ettirilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 3.2. (a) Tritiyosiyanurik asitin dimetilsülfoksit içerisinde çözünmesi sonucu elde edilen homojen çözelti ve rengi (b) çözeltinin 80 °C'de 400 rpm 48 sa karıştırılması sonucu oluşan katı çökelti

Saflaştırma işlemlerinin ardından elde edilen gözenekli polimer malzemenin yüzey alanı ve gözenek boyutları Branuer-Emmet-Teller (BET) ölçümleri ile tayin edilmiştir. Ölçüm öncesi numuneler 80 °C'de 24 sa boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin yapıldığı düzenek ve BET cihazı sırasıyla Şekil 3.4. (a) ve (b)'de verilmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 3.4. (a) BET analizi öncesi degaz işleminin yapıldığı ünite (b) BET cihazı

BET ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip polimerin eldesine imkan veren deney şartları optimum deneysel koşullar olarak kabul edilmiştir. Yukarıda da bahsedildiği üzere bu şartlar Çizelge 3.2.' de deney 8 ile belirtilen şartlardır. Tez çalışmasının geri kalan kısmı yani karbondioksit tutumu ve diğer karakterizasyon aşamaları bu numune üzerinden yürütülmüştür.

3.2. Karbondioksit Tutum Çalışmaları

Çizelge 3.2.'de verilen, deney 8 şartları altında üretilen kovalent organik polimer daha önce literatürde yapı bakımından üretilmemiş çeşitte bir malzemedir. Bu COP malzemenin karbondioksit tutma verimi diğer üretilen numunelerle de karşılaştırılarak Micromeritics TriStar II 3020 azot adsorpsiyon-desorpsiyon cihazında gerçekleştirilen adsorpsiyon analizleri ile belirlenmiştir. Her ölçüm öncesinde BET cihazının ölçüm tüpleri 120 °C'lik etüvde düşük vakum altında tamamen kurutulmuştur. Vakumlu etüv içerisinde soğutulan tüpler ağızları kapalı şekilde hassas terazide tartılmıştır. Tüp, içerisinde 0,15 g COP yerleştirilmiş şekilde 70 °C'de 24 sa gaz gidermeye tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından tekrar ağırlık ölçümü gerçekleştirilmiş ve degaz işlemi öncesi ve sonrası kaydedilen değerler BET cihazına girilmiştir. BET cihazı ile CO_2 tutumu iki ayrı sıcaklık değerinde (0 °C K ve 25 °C) belirlenmiştir. Ölçümler, vakuma alınmış tüplerin kademeli olarak $13x10^{-3}$ bar – 1,2 bar basınç aralığında CO_2 gazı ile doldurulması şeklinde alınmıştır. Malzeme tarafından toplam adsorblanan CO_2 miktarı, basınçtaki düşüşe bağlı olarak hesaplanmış ve mmol/g cinsinden belirlenmiştir. Gaz adsorplama sürecinden sonra, aynı sıcaklıkta, tüp üzerindeki gaz basıncı yine kademeli olarak azaltılmış ve polimer malzemede bağlanan karbondioksitin desorplanma miktarı mmol/g cinsinden ölçülmüştür.

3.3. Karakterizayon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen gözenekli kovalent organik polimerlerin yapısal, kimyasal, yüzey ve karbondioksit tutum özellikleri; Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR), elementel analiz, Branuer-Emmett-Teller (BET), katı hal nükleer manyetik resonans (C-NMR) ve Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

3.3.1. Fourier dönüşüm kızılötesi

Tez çalışmasında sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu Bruker marka VERTEX-70 model FTIR spektroskopi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları 4000-450 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlük kullanılarak elde edilmiştir.

3.3.2 Elementel analiz

Sentez süreci sonunda, polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediği LECO marka, CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile C, H ve N miktarları üzerinden belirlenmiştir. Teorikte olması beklenen elementlerin miktarları ile deneysel olarak sentezlenen numunelerin element miktarları birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler yaklaşık 2 mg' lık katı organik bileşik üzerinden yapılmıştır.

3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı ölçümleri

Üretimi gerçekleştirilen COP malzemenin, BET yüzey alanı ölçümleri Micromeritics TriStar II 3020 azot adsorbsiyon-desorbsiyon cihazı ile belirlenmiştir. Ölçüm sırasında gaz tutunma kinetiğini arttırabilmek amacıyla, ölçüm öncesi numuneler 80 °C'de 24 sa boyunca gaz-giderme (degassing) işlemine tabi tutulmuştur. Ölçümlerde 0,15 g katı kovalent organik polimer kullanılmıştır.

3.3.4. Termogravimetrik analiz

Sentezlenen kovalent organik polimerin bozunma sıcaklıkları Mettler Toledo Stare TGA/DSC sistemi kullanılarak azot ve hava ortamları için belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığı-800 °C aralığında ve 5 °C/dk. ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Katı hal nükleer manyetik rezonans analizi

Sentezlenen polimerlerin moleküler yapıları ve kimyasal özellikleri Bruker marka Supercondicting FT-NMR Spectrometre kullanılarak belirlenmiştir. Bu sayede yapı, bağlanma özellikleri ve moleküler formül hakkında bilgi edinilmiştir.

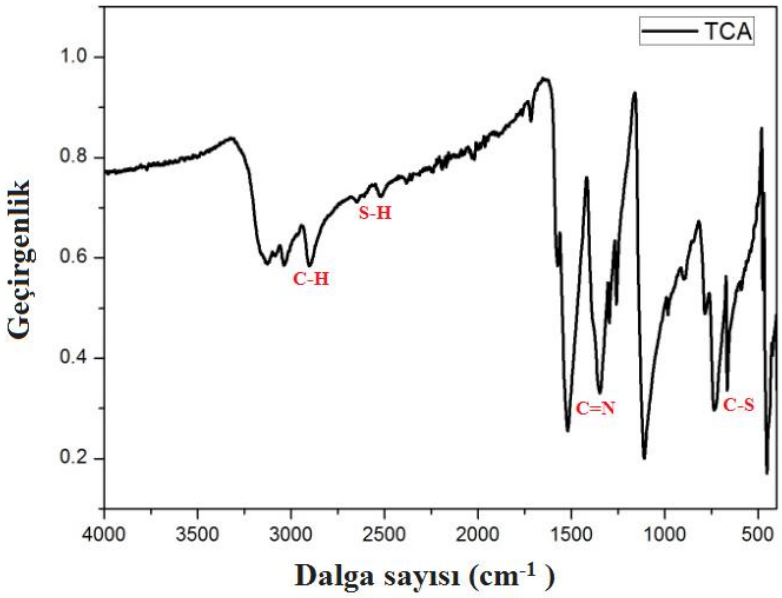
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal, Kimyasal ve Morfolojik Özellikler

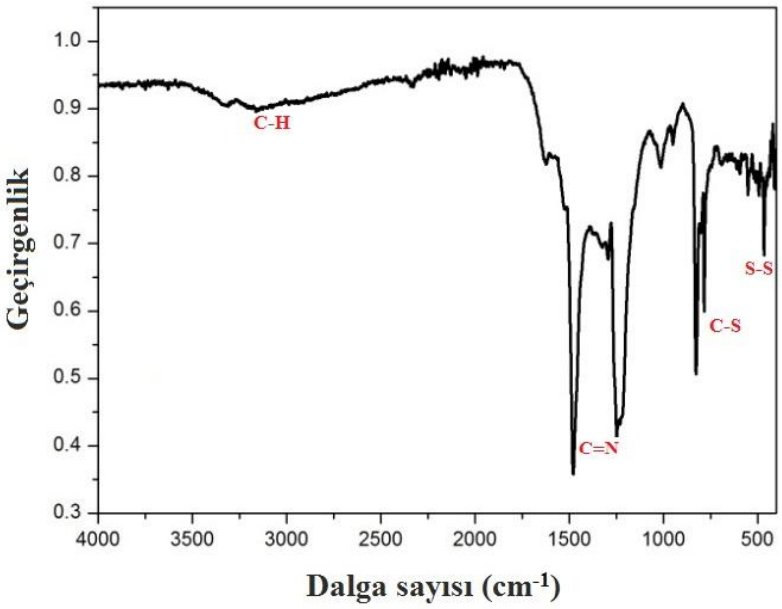
Tez çalışmasında sentezlenen kovalent organik polimerin moleküler yapısı, kimyasal, yüzey ve morfolojik özellikleri; Bölüm 3.3.'te ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, FT-IR, elementel analiz, katı C-NMR, TGA ve BET kullanılarak incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda tartışılmaktadır.

Gözenekli kovalent organik polimerlerin sentezinde kullanılan tritiyosiyanurik asit monomerinin 4000-450 cm^{-1} aralığında kaydedilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.'de verilmektedir. Spektrum üzerinde gösterilen ve sırasıyla 670, 1478, 2511 ve 2900 cm^{-1}'deki -C-S-, -C=N-, -S-H- ve -C-H- fonksiyonel gruplarına ait, TCA karakteristik titreşim pikleri literatür ile uyum içerisindedir(Rosenthal ve ark., 2011; Fu ve ark., 2015).

Sentez sonunda elde edilen üründe bulunması beklenen-S-S-, -C-S, -C=N ve -C-H fonksiyonel gruplar için karakteristik titreşim pikleri literatür araştırmalarında sırasıyla 470-500 cm^{-1}, 673 cm^{-1}, 1478 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} olarak bulunmuştur(Rosenthal ve ark., 2011; Patel ve ark., 2014; Fu ve ark., 2015). Bu tez çalışmasında kullanılan monomerde bulunan fonksiyonel tiyol gruplarının, S-H gerilmesine karşılık gelen 2511 cm^{-1}'deki güçlü pik, Şekil 4.2.'de verilen COP ürünün spektrumunda görülmemiştir. Bununla birlikte monomere ait spektrumda görülmeyen 474 cm^{-1}'de S-S gerilmeleri, sentezlenen COP malzemede S-S bağlarının oluşumunu teyit etmektedir(Rosenthal ve ark., 2011; Patel ve ark., 2014; Fu ve ark., 2015). Genellikle 670 cm^{-1}'de görülen C-S sinyalinin ise reaksiyon sonrası 673 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Bu gözlem, TCA molekülünde mevcut bulunan karbon atomunun reaksiyon öncesi hidrojen atomundan etkilenmesi, polimerleşme reaksiyonundan sonra ise sülfür atomundan etkilenmesi nedeniyledir. Bu sebeple pik pozisyonunda da belirli oranda bir kayma meydana gelmektedir.



Şekil 4.1. COP sentezinde kullanılan TCA monomerinin 4000-450 cm^{-1} aralığında kaydedilen FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. Sentezlenen COP'un 4000-450 cm^{-1} aralığında elde edilen FT-IR spektrumu

Sentezlenen kovalent organik polimerin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi amacı ile yapılan elementel analiz sonuç değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelgedeki teorik değerler sentez sonucu oluşacağı tahmin edilen kovalent organik polimer yapının içerisinde bulunması gereken C, H ve N elementlerinin kütlece yüzde oranlarını göstermektedir. Deneysel değerler ise sentezlenen kovalent organik polimer için elementel analiz sonucu elde edilen kütlece oranları vermektedir.

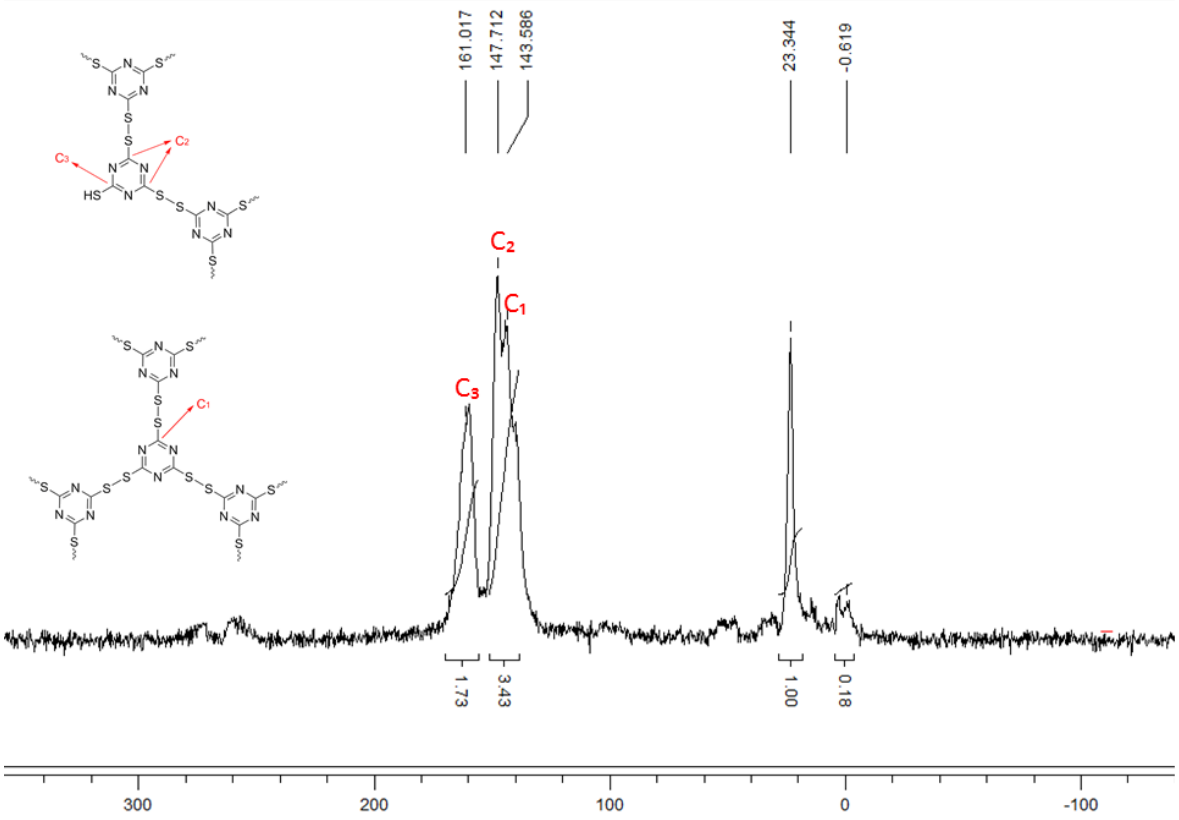
Çizelge 4.1. Sentezlenen COP malzeme için teorik ve deneysel olarak elementlerin kütlece % miktarları

	% C		% H		% N	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
COP	20,30	20,32	1,70	1,19	23,70	25,10

Teorik ve deneysel elementel analiz sonuçlarına göre %C miktarı teorikte %20,30 olarak hesaplanırken, sentezlenen yapının elementel analiz ölçümlerinde %20,32 olarak belirlenmiş olup % 0,09 fark olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde % H miktarı teorikte %1,70 olarak hesaplanırken, sentezlenen yapının deneysel ölçümünde %1,19 olduğu ve farkın % 30 olduğu görülmüştür. % N miktarının ise teorikte miktarı % 23,70 iken elementel analiz sonuçlarına göre miktarın % 25,10 olup farkın % 5,9 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, sentezlenmesi hedeflenen yapının, teorik hesaplaması ile sentezlenen kovalent organik polimer malzemenin elementel analiz sonucunun birbirine oldukça yakın olduğu açıkça görülebilir. Literatürde de buna benzer olarak deneysel sonuçlar ve teorik sonuçlar arasında farkların oldukça az olduğu görülmüştür(Patel ve ark., 2014). Elde edilen bu sonuca bakıldığında hedeflenen triazin tabanlı disülfit grupları içeren kovalent organik polimer ağ yapısı sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ortaya çıkmaktadır.

Sentezlenmiş olan triazin tabanlı ve disülfit gruplar içeren kovalent organik polimerin yapısının, yüksek miktarda çapraz bağ içeren polimer yapılarına benzemesi sebebiyle, çözücüler ile çözünme göstermesi zordur. Standart karbon NMR (C-NMR) spektroskopisinin analizinde kullanılacak numunenin solüsyon içinde çözünmüş olması gerektiğinden, bu çalışmada sentezlenmiş olan yapının, standart karbon NMR spektroskopisi ile analiz edilmesi mümkün değildir. Bu nedenle analiz işleminde katı hal C-NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Analiz öncesi numune vakum altında 70 °C' de 3 gün bekletilmiş ve üretimden gelebilecek çözücüler uzaklaştırılmıştır. Analiz sonucu elde edilen patern Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekil 4.3.'ün içerisinde şematik olarak verilmiş olan COP'un kimyasal yapısına bakıldığında, belirgin ve aromatik 3 farklı karbon yapısının olduğu görülmektedir. Şekil 4.3'de verilen katı hal C-NMR spektroskopi analizi sonucu elde edilen piklere bakıldığında 3 farklı pik oluştuğu gözlemlenebilir. Katı-C-NMR spektrumuna göre üçlü bağlanma sonucu oluşan polimerde aromatik yapı üzerinde bulunan karbon atomu (C_1) sinyali, ikili bağlanma

sonucu oluşan polimerde aromatik yapı üzerinde bulunan karbonlar (C_2 ve C_3) tespit edilmiştir. Böylece katı hal C-NMR spektrumu ile COP'un kimyasal yapısı doğrulanmış ve başarılı bir şekilde sentezlendiği ortaya koyulmuştur.



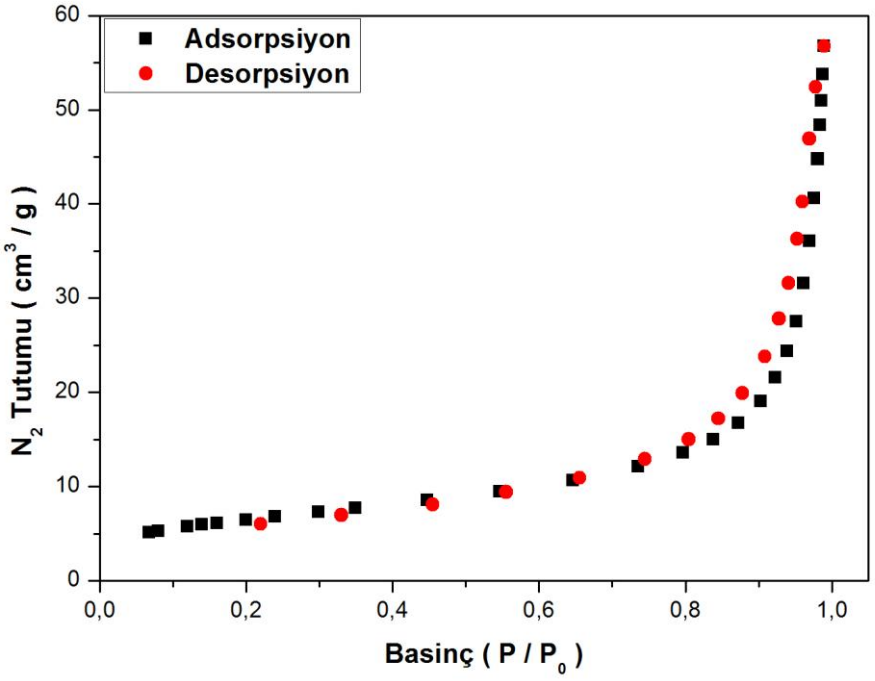
Şekil 4.3. Sentezlenen kovalent organik polimerin katı C-NMR spektrumu

Çalışma kapsamında sentezlenen kovalent organik polimerin yüzey alanı ve gözenek boyutu, 77 K sıcaklıkta elde edilen ve Şekil 4.4.'de verilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca ölçümlerden elde edilen yüzey alanı ve gözenek özellikleri Çizelge 4.2.' de verilmektedir. Üretilen polimer malzemenin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon isothermleri relatif basıncın 0,8 bar'dan daha düşük olduğu değerlerde gaz tutumunun oldukça az olduğunu göstermektedir. Basıncın artması ile birlikte gaz tutumunun da arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum N_2 adsorpsiyonunun temelde dış yüzey ve aglomere partiküller arasındaki porlarda gerçekleştiğini göstermektedir(Weber ve ark., 2008).

Çizelge 4.2. Sentezlenen kovalent organik polimer için BET analiz sonuçları

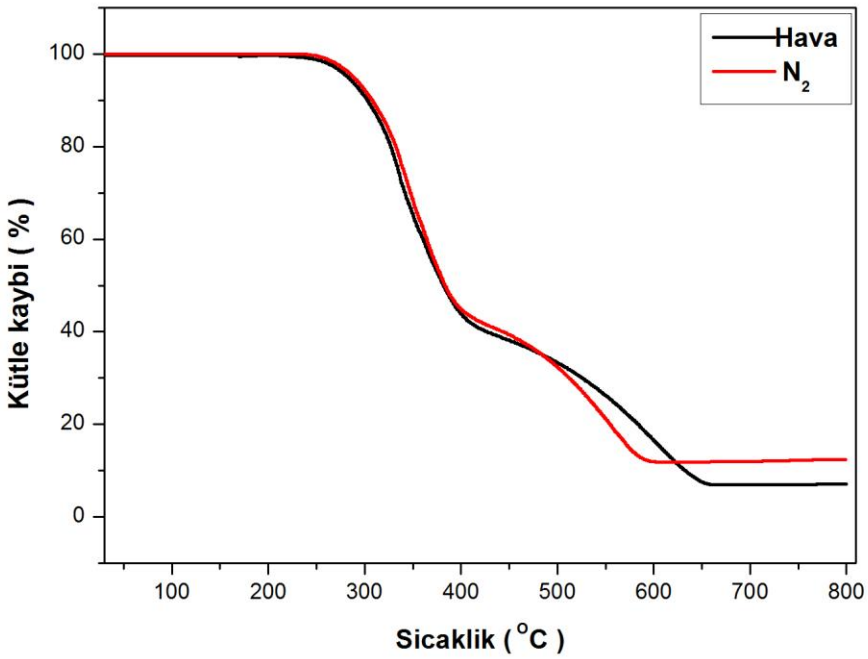
Parametreler	Değerler
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	23,433
Langmuir Yüzey Alanı (m^2/g)	32,56
Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	12,768
Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,075

Çizelge 4.2' den de görüleceği üzere çalışma kapsamında sentezlenen gözenekli polimerik ağ yapısının BET yüzey alanı 23,433 m^2/g, Langmuir yüzey alanı 32,56 m^2/g, ortalama gözenek boyutu 12,768 nm ve gözenek hacmi ise 0,075 cm^3/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuç üretilen malzemenin gözenekli bir yapıda polimerleştiğini göstermektedir. Ayrıca polimerin sahip olduğu ortalama gözenek boyutu, sentezlenen COP'un mezo-gözenekli yapıda oluştuğuna işaret etmektedir. Ağ-yapılı polimerlerin yüzey alanları, kullanılan monomerlerin ve hedeflenen ağ yapısının kimyasal yapılarına bağlıdır. Ayrıca reaksiyona giren monomerlerin başlangıç oranlarındaki farklılıkların da hedeflenen ağ yapısının yüzey alanı ve gözenek büyüklüğünü doğrudan etkilendiği bilinmektedir. Özellikle yapıdaki gözeneklerin rastgele yönlenmesi elde edilebilecek maksimum yüzey alanını azaltmaktadır(Waller ve ark., 2015). Benzer bir durum mevcut çalışma için de geçerli olabilir. Çünkü sentez sürecinde, polimerleşmenin 2'li ya da 3'lü devam etmesi kontrol edilememektedir. Bu sebeple de üretilen COP malzemenin gözenekleri rastgele yönlenmiş olabilir. Bu durumda da elde edebileceğimiz yüzey alanından daha düşük bir yüzey alanına ulaşılmış olabilir. Ayrıca, adsorpsiyon sırasında polimerde meydana gelen şişme ve N_2 molekülünün dar mikroporlara sınırlı girebilmesi nedeni ile N_2 adsorpsiyonu ile porozite boyutunun tam olarak belirlenemediği bilinmektedir(Qian ve ark., 2013).



Şekil 4.4. Gözenekli COP malzemenin -196 °C sıcaklıkta ölçülen N_2 adsopsiyon/desorpsiyon izotermi

Sentezlenen polimerlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak bozunma davranışları azot ve hava ortamında TGA analizi ile belirlenmiştir. Ölçümler 800 °C'ye kadar 5 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Her iki ortam için de elde edilen sıcaklığa karşı % bozunma eğrileri Şekil 4.5.' de verilmektedir. Bu sonuçlara göre kovalent organik polimer yapısının 277 °C' de bozunmaya başladığı ve bu bozunmanın azot ortamında yaklaşık 605 °C'de, hava ortamında ise yaklaşık 650 °C'de tamamlandığı gözlenmiştir. Kovalent organik polimer yapısının gözlemlenen kütle kayıplarının azot ve hava ortamlarında sırasıyla % 87,4 ve % 92,79 olduğu görülmüştür. Hava ortamındaki kütle kaybının daha yüksek olması ortamdaki O_2 varlığından dolayıdır. Kovalent organik polimer yapısında gözlemlenen kütle azalmalarının sebebi COP'un dendrimer parçalarının dekompozisyonudur. Şekil 4.5.' te verilen TGA eğrileri sentezlenen polimer malzemenin hem azot hem de hava ortamında oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç COP'un CO_2 tutumunda yüksek sıcaklıklarda da kullanılabileceğine işaret etmektedir

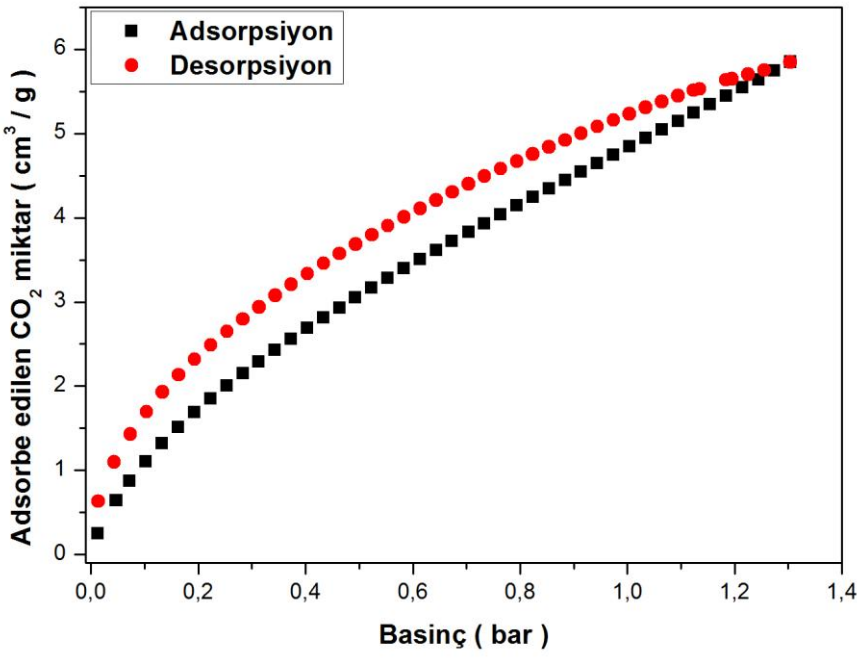


Şekil 4.5. Gözenekli COP malzemenin azot ve hava ortamı için termogravimetrik analiz eğrileri

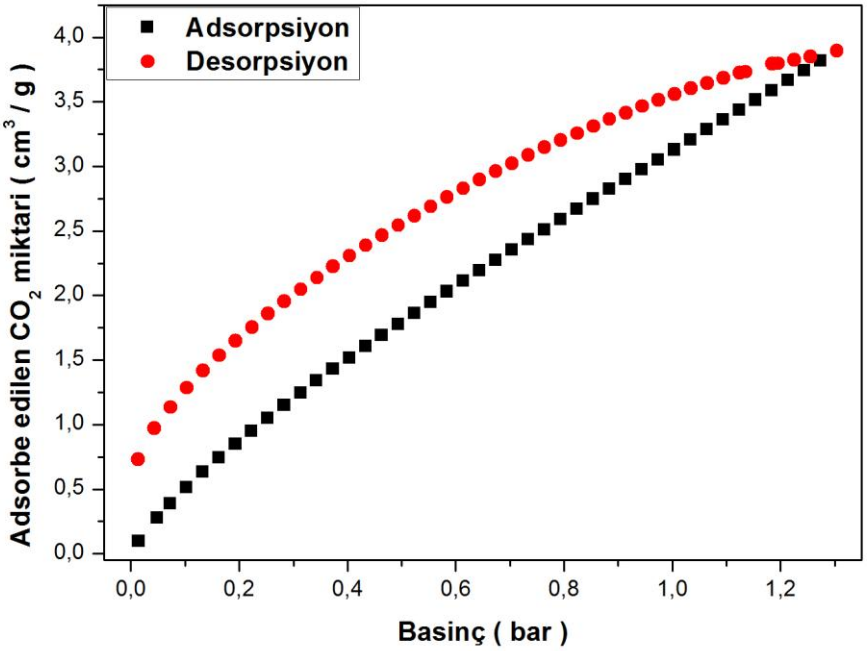
4.2. Karbondioksit (CO_2) Tutum Özellikleri

Bu tez çalışmasında elde edilen gözenekli kovalent organik polimerin CO_2 tutma davranışı BET cihazında 0 °C ve 25 °C' de olmak üzere iki farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Bu sıcaklıklar için BET karbondioksit adsropsiyon/desorpsiyon izotermleri sırası ile Şekil 4.6 (a) ve (b)'de verilmektedir. İzotermlerden de görüleceği üzere, sentezlenen kovalent organik polimer malzeme 0 °C sıcaklıkta 1 bar basınç altında 4,8 cm^3/g CO_2 adsorplayabilmektedir, Şekil 4.6 (a). Deney sıcaklığının 25 °C' ye çıkarılması durumunda ise aynı basınç değerinde adsorplanabilen CO_2 miktarı 3,1 cm^3/g olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, basınç azaltma şeklinde gerçekleştirilen desorpsiyonun her iki sıcaklık için nerdeyse tamamen tersinir olduğu görülmektedir. Bu gözlem tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen polimer malzemenin ılımlı şartlar altında karbondioksiti tersinir olarak adsorpladığını göstermektedir. Bununla birlikte, 0 °C ve 1,3 bar basınç altındaki CO_2 adsorpsiyon izoterminde gözlemlenen belirli miktardaki histerezis gaz tutumunun yüksek oranda fizisorpsiyon temelli olduğunu göstermektedir(Yaqub ve ark., 2016). Nitekim Şekil 4.4' de verilen N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinde de histerezisin olmadığı gözlemlenebilir. CO_2 tutumunda histerezis; a) mesoporozite katkısı, b) normalde polimerin poroz olmayan bölgelerinde

çözünmüş adsorban moleküllerin etkisi ile ve adsorbe edilen gazın açık porlara girmesi sonucu esnek polimer ağ yapısında şişme meydana gelmesi, ve dahası c) adsorban ile adsorbant arasındaki kuvvetli etkileşimden meydana gelmektedir(Tang ve Landskron, 2010; Feng ve ark., 2014). Adsorbanlar CO_2'yi kimyasal olarak da tutabilme kapasitesine sahip olduklarından CO_2 aktif bölgelerden tam olarak desorbe olamamaktadır. Benzer sonuçlar amin içeren bazı adsorbanlarda da görülmüştür. Histerezis oluşumu 25 °C'de gerçekleştirilen CO_2 tutum deneyinde daha açık şekilde görülmektedir. Şekil 4.6' da dikkat çeken bir diğer husus da deney sıcaklığında 25 °C' lik bir artışın, depolama kapasitesinde yaklaşık % 26'lık bir azalmaya neden olmasıdır. Benzer durum literatürde gözenekli polimerler ile CO_2 tutumunu hedefleyen pek çok çalışma için de geçerlidir. Düşük sıcaklıkta gaz molekülleri daha düşük kinetik enerjileri nedeniyle daha yavaş hareket etmekte ve dolayısıyla polimer yapısında bulunan amin gruplarına daha fazla miktarda bağlanmaktadır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda daha fazla CO_2 adsorpsiyon verimi gözlenmektedir(Sun ve ark., 2015).



(a)



(b)

Şekil 4.6. Üretilen kovalent organik polimerin farklı sıcaklıklardaki CO_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri, (a) 0 ºC, (b) 25 ºC

Çizelge 4.3 literatürde yakın zamanda yayımlanan ve bu tez çalışmasına benzer yaklaşımla CO_2 tutumu üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen polimerlerin yüzey alanı ve CO_2 tutma özelliklerini bu çalışmayla kıyaslı şekilde vermektedir. Çizelgede gaz adsorpsiyonunda kullanılan deneysel koşullar da belirtilmiştir. Tablodan görüleceği üzere sentezlenen COP malzemelerin yüzey alanları kendi içinde karşılaştırıldığında çok düşük ve çok büyük yüzey alanı değerine sahip malzeme üretilebildiği görülmektedir. Yüzey alanlarındaki farklılık malzemenin üç boyutlu yapısından kaynaklanmaktadır. Örneğin literatürde mevcut TB-COP-1 sentezi için kullanılan monomer, TB-COP-2 için kullanılan monomere kıyasla daha karmaşık bir molekül geometrisine sahiptir. Dolayısıyla sterik etki söz konusudur ve molekül içi bağların dönmesi(serbestliği) kısıtlıdır. Bu nedenle polimerizasyon sonrası oluşan polimer malzeme de daha fazla yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu tez çalışmasında da üç boyutlu bir monomer kullanılmış, monomer uçlarında bulunan 3 tiyol gruplarından bağlanma sonrası disülfit bağları oluşarak polimerizasyon gerçekleşmiştir. Disülfit bağlarının dönme hareketlerinin önünde herhangi bir kısıtlama olmadığından üretilen COP'ların yüzey alanı da ortalama değerlerde kalmıştır.

Çizelge 4.3. Çeşitli polimer malzemelerin BET yüzey alanları ve CO_2 adsorplama verileri

Malzeme	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Basınç (bar)	Sıcaklık (K)	Adsorbe Edilen CO_2 Miktarı (mmol/g)	Referans
COP-1	168	1 bar	298 K	60 mmol/g	(Patel ve ark., 2012)
COP-2	158	1 bar	298 K	41 mmol/g	(Patel ve ark., 2012)
TB-COP-1	1340	1 bar	273 K	5,19 mmol/g	(Byun ve ark., 2014)
TB-COP-2	0,094	1 bar	273 K	0,95 mmol/g	(Byun ve ark., 2014)
TB-COP-1	1340	1 bar	298 K	3,16 mmol/g	(Byun ve ark., 2014)
TB-COP-2	0,094	1 bar	298 K	0,5 mmol/g	(Byun ve ark., 2014)
TRITER-1	716	5 bar	273 K	13,38 mmol/g	(Gomes ve ark., 2015)
TRITER-1	716	5 bar	298 K	3,11 mmol/g	(Gomes ve ark., 2015)
1,3,5- Triazine Frameworks	40	1 bar	273 K	0,68 mmol/g	(Wu ve ark., 2015)
1,3,5- Triazine Frameworks	40	1 bar	298 K	0,43 mmol/g	(Wu ve ark., 2015)
COP	23,433	1 bar	273 K	0,21 mmol/g	Bu Çalışma
COP	23,433	1 bar	298 K	0,14 mmol/g	Bu Çalışma

Polimer malzemelerin CO_2 tutma reaksiyonu, malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı ayrıca içerdiği amin grupları ile ilgilidir. Çizelge 4.3 incelendiğinde görüleceği üzere aynı basınç ve sıcaklık koşullarında bu çalışmada üretilen COP malzemeden çok daha yüksek miktarlarda CO_2 adsorplanan çalışmalar mevcuttur. Diğer taraftan birim ağırlık başına depolanan CO_2 miktarı esas alındığında bu çalışmada üretilen malzemenin CO_2 tutma miktarı, özellikle 0 ºC sıcaklık ve 1 bar gaz basıncında literatür için ortalama değerlere tekabül etmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, gözenekli kovalent organik polimerler ailesine mensup yeni bir malzeme sentezlenmiştir. Bu malzeme sentezinde monomer olarak 3 tiyol grubu içeren aromatik monomer kullanılmış ve polimerizasyon reaksiyonu, katalizör kullanılmadan ılımlı şartlar altında tek basamakta gerçekleştirilerek, disülfit bağ (S-S) içeren yeni bir COP sentezlenmiştir. FT-IR spektroskopisi, katı C-NMR ve elementel analiz sonuçları ile polimerin teorik reaksiyon şartlarına göre oluştuğu ortaya koyulmuştur. BET analizi sonucu malzemenin literatürdeki benzer malzemelerle karşılaştırıldığında ortalama bir yüzey alanı değerine (23,44 m^2/g) sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen gözenek boyutları esas alındığında sentez sonucunda malzemenin mezo-gözenekli (12,8 nm) şekilde oluştuğu belirlenmiştir. 0 °C ve 25 °C'de gerçekleştirilen CO_2 tutma ve geri bırakma deneyleri sonucu malzemenin düşük ve yüksek sıcaklıkta sırasıyla 0,21 mmol/g ve 0,14 mmol/g miktarda gazı tersinir olarak depolayabildiği görülmüştür. Gaz tutma deneyleri, üretilen COP malzemenin içerdiği amin grupları ve gözenek yapısı ile CO_2 tutumu açısından geliştirilmeye açık bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır. Termogravimetrik analizler, üretilen yapının hem hava hem de azot ortamında yaklaşık olarak 280 °C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca polimerin çözücülerde, örneğin THF'de kararlılığı nedeniyle oda sıcaklığından daha yüksek ve kimyasal aşınmanın olduğu ortamlarda tekrarlı şekilde kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, tez çalışması kapsamında CO_2 adsroplama uygulamalarına yönelik olarak sentezlenen bu COP malzemenin, gözenekli ve azot içeren polimerlerin şu anda sınırlı olan kütüphanesini daha da genişleteceği söylenebilir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında, oksidatif birleşme ile katalizörsüz olarak polimerize olabilen disülfit bağlı gözenekli ağ yapısına sahip kovalent organik bir polimer üretilmiştir. Elde edilen mezo-gözenekli malzemenin potansiyel bir katı adsorbent olarak CO_2 tutmada kullanılabileceği gösterilmiştir. Çalışmada, polimerin üretiminde, yüksek yüzey alanı eldesine yönelik olarak aromatik yapıda bir monomer seçilmiş,

ayrıca CO_2 ilgisinin artırılması için de monomerin amin grup içermesine dikkat edilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında polimer sentez aşamasının geliştirilmesi ile daha yüksek yüzey alanına ve gaz karışımlarından CO_2'yi seçici olarak ayırabilecek gözenek boyutu ve fonksiyonel gruba sahip COP'ların üretimi ileriki çalışmalar olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

Aboudi, J. ve Vafaeezadeh, M., 2015, Efficient and reversible CO 2 capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system, *Journal of advanced research*, 6 (4), 571-577.

Ahmady, A., Hashim, M. A. ve Aroua, M. K., 2010, Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO2 in aqueous mixtures of methyldiethanolamine with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (12), 5733-5738.

Anderson, J. L., Dixon, J. K., Maginn, E. J. ve Brennecke, J. F., 2006, Measurement of SO2 solubility in ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (31), 15059-15062.

Anstey, M. H., 2013, Climate change and health–what's the problem?, *Globalization and health*, 9 (1), 4.

Anthony, J. L., Aki, S. N., Maginn, E. J. ve Brennecke, J. F., 2004, Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture, *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4 (1-2), 105-115.

Arslan, E. R., 2009, KARBONDİOKSİT TUTUM VE DEPOLAMASI.

Ataş, Ş., 2017, Disülfit-Bağlı Kovalent Organik Polimerler Kullanarak Sulu Solüsyondan Zehirli Katyonik Tekstil Boyalarının Seçici Olarak Uzaklaştırılması.

Athipongarporn, N., Saiwan, C. ve Tontiwachwuthikul, P., 2013, Effect of Amines on High Internal Phase Emulsion Adsorbents for Carbon Dioxide Adsorption, In: 16th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Eds: Varbanov, P., Klemes, J. J., Seferlis, P., Papadopoulos, A. I., Voutetakis, S. ve Pierucci, S., p. 415-420.

Backus, W., 2010, Carbon Capture Technology: A Techno economic Evaluation of Absorption, *Gasification, and Oxy-Coal Combustion for Coal Power Plants*.

Bali, S., Chen, T. T., Chaikittisilp, W. ve Jones, C. W., 2013, Oxidative stability of amino polymer–alumina hybrid adsorbents for carbon dioxide capture, *Energy & fuels*, 27 (3), 1547-1554.

Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. ve Davis, J. H., 2002, CO2 capture by a task-specific ionic liquid, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (6), 926-927.

Batten, S. R. ve Robson, R., 1998, Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement, *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (11), 1460-1494.

Berkem, A. ve Baykut, S., 1975, Fizikokimya-Adsorpsiyon, *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul*.

Bhown, A. ve Freeman, B., 2008, Program on technology innovation: post-combustion CO2 capture technology development, *EPRI, Palo Alto, CA*, 1016995.

Bounaceur, R., Lape, N., Roizard, D., Vallieres, C. ve Favre, E., 2006, Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study, *Energy*, 31 (14), 2556-2570.

Byun, J., Je, S.-H., Patel, H. A., Coskun, A. ve Yavuz, C. T., 2014, Nanoporous covalent organic polymers incorporating Tröger's base functionalities for enhanced CO 2 capture, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (31), 12507-12512.

Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F. ve Maginn, E. J., 2004, Why is CO2 so soluble in imidazolium-based ionic liquids?, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (16), 5300-5308.

Cavenati, S., Grande, C. A. ve Rodrigues, A. E., 2006, Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption, *Energy & fuels*, 20 (6), 2648-2659.

Chiao, C.-H., Chen, J.-L., Lan, C.-R., Chen, S. ve Hsu, H.-W., 2011, Development of carbon dioxide capture and storage technology taiwan power company perspective, *Sustainable Environment Research*, 21 (1).

Choi, S., Drese, J. H. ve Jones, C. W., 2009, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem*, 2 (9), 796-854.

Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'keeffe, M., Matzger, A. J. ve Yaghi, O. M., 2005, Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, 310 (5751), 1166-1170.

D'Alessandro, D. M., Smit, B. ve Long, J. R., 2010, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (35), 6058-6082.

Davison, J., 2007, Performance and costs of power plants with capture and storage of CO 2, *Energy*, 32 (7), 1163-1176.

Dawson, R., Stöckel, E., Holst, J. R., Adams, D. J. ve Cooper, A. I., 2011, Microporous organic polymers for carbon dioxide capture, *Energy & Environmental Science*, 4 (10), 4239-4245.

Ebner, A. D., Gray, M., Chisholm, N., Black, Q., Mumford, D., Nicholson, M. A. ve Ritter, J. A., 2011, Suitability of a solid amine sorbent for CO2 capture by pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (9), 5634-5641.

El-Azzami, L. A. ve Grulke, E. A., 2009, Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen: Facilitated transport in arginine salt–chitosan membranes, *Journal of Membrane Science*, 328 (1), 15-22.

Farha, O. K., Yazaydin, A. O., Eryazici, I., Malliakas, C. D., Hauser, B. G., Kanatzidis, M. G., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q. ve Hupp, J. T., 2010, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature chemistry*, 2 (11), 944.

Favre, E., 2011, Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects, *Chemical Engineering Journal*, 171 (3), 782-793.

Feng, L.-J., Chen, Q., Zhu, J.-H., Liu, D.-P., Zhao, Y.-C. ve Han, B.-H., 2014, Adsorption performance and catalytic activity of porous conjugated polyporphyrins via carbazole-based oxidative coupling polymerization, *Polymer Chemistry*, 5 (8), 3081-3088.

Feron, P. ve Hendriks, C., 2005, CO2 capture process principles and costs, *Oil & Gas Science And Technology*, 60 (3), 451-459.

Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. ve Srivastava, R. D., 2008, Advances in CO 2 capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International journal of greenhouse gas control*, 2 (1), 9-20.

Fu, X., Zhang, Y., Gu, S., Zhu, Y., Yu, G., Pan, C., Wang, Z. ve Hu, Y., 2015, Metal Microporous Aromatic Polymers with Improved Performance for Small Gas Storage, *Chemistry–A European Journal*, 21 (38), 13357-13363.

Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M. ve Kim, J., 2010, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science*, 329 (5990), 424-428.

Gao, S., Guo, D., Jin, H., Li, S., Wang, J. ve Wang, S., 2015, Potassium Carbonate Slurry-Based CO2 Capture Technology, *Energy & fuels*, 29 (10), 6656-6663.

Gomes, R., Bhanja, P. ve Bhaumik, A., 2015, A triazine-based covalent organic polymer for efficient CO 2 adsorption, *Chemical Communications*, 51 (49), 10050-10053.

Gurkan, B. E., de la Fuente, J. C., Mindrup, E. M., Ficke, L. E., Goodrich, B. F., Price, E. A., Schneider, W. F. ve Brennecke, J. F., 2010, Equimolar CO2 absorption by anion-functionalized ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (7), 2116-2117.

Haque, E., Jun, J. W. ve Jhung, S. H., 2011, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of hazardous materials*, 185 (1), 507-511.

Hardie, S., Garnett, M., Fallick, A., Rowland, A. ve Ostle, N., 2005, Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (13 C and 14 C) of respiration, *Radiocarbon*, 47 (03), 441-451.

Helwani, Z., Wiheeb, A., Kim, J. ve Othman, M., 2012, Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions, *International journal of greenhouse gas control*, 7, 127-136.

Herzog, H. J., 2011, Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons, *Energy Economics*, 33 (4), 597-604.

Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K. ve Johnson, C., 2001, Climate change 2001: the scientific basis, The Press Syndicate of the University of Cambridge, p.

House, K. Z., Harvey, C. F., Aziz, M. J. ve Schrag, D. P., 2009, The energy penalty of post-combustion CO 2 capture & storage and its implications for retrofitting the US installed base, *Energy & Environmental Science*, 2 (2), 193-205.

Ishida, M. ve Jin, H., 2001, Fundamental study on a novel gas turbine cycle, *TRANSACTIONS-AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS JOURNAL OF ENERGY RESOURCES TECHNOLOGY*, 123 (1), 10-14.

Karaman, İ., 2010, SOMA LİNYİTİNİN FİZİKSEL AKTİVASYONU VE AKTİFLENMİŞ ÜRÜNE BOYARMADDE ADSORPSİYONU, *ANKARA ÜNİVERSİTESİ*.

King, D., 2005, Climate change: the science and the policy, *Journal of Applied Ecology*, 42 (5), 779-783.

Kohl, A. L. ve Nielsen, R., 1997, Gas purification, Gulf Professional Publishing, p.

Koornneef, J., van Keulen, T., Faaij, A. ve Turkenburg, W., 2008, Life cycle assessment of a pulverized coal power plant with post-combustion capture, transport and storage of CO 2, *International journal of greenhouse gas control*, 2 (4), 448-467.

Korkmaz, K., 2007, Küresel Isınma ve Tarımsal Uygulamalara Etkisi, *Alatarım dergisi*, 6 (2), 43-49.

Kothandaraman, A., 2010, Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study, 01, p.

Krishna, R., 2009, Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (46), 19756-19781.

Krooss, B. v., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H. ve David, P., 2002, High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals, *International Journal of Coal Geology*, 51 (2), 69-92.

Lee, Z. H., Lee, K. T., Bhatia, S. ve Mohamed, A. R., 2012, Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (5), 2599-2609.

Li, G., Xiao, P., Webley, P. A., Zhang, J. ve Singh, R., 2009, Competition of CO2/H2O in adsorption based CO2 capture, *Energy Procedia*, 1 (1), 1123-1130.

Lu, B.-H., Jin, J.-J., Zhang, L. ve Li, W., 2012a, Absorption of carbon dioxide into aqueous blend of monoethanolamine and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *International journal of greenhouse gas control*, 11, 152-157.

Lu, W., Sculley, J. P., Yuan, D., Krishna, R., Wei, Z. ve Zhou, H. C., 2012b, Polyamine-Tethered Porous Polymer Networks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (30), 7480-7484.

MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C. S., Williams, C. K., Shah, N. ve Fennell, P., 2010, An overview of CO 2 capture technologies, *Energy & Environmental Science*, 3 (11), 1645-1669.

Mandal, B., Guha, M., Biswas, A. ve Bandyopadhyay, S., 2001, Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions, *Chemical Engineering Science*, 56 (21), 6217-6224.

Marland, G., Boden, T. A., Andres, R. J., Brenkert, A. ve Johnston, C., 2003, Global, regional, and national fossil fuel CO2 emissions, *Trends: A compendium of data on global change*, 34-43.

Metz, B., 2001, Climate change 2001: mitigation: contribution of Working Group III to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, p.

Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. ve Meyer, L., 2005, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, *Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III*.

Mimura, T., Shimojo, S., Suda, T., Iijima, M. ve Mitsuoka, S., 1995, Research and development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant, *Energy conversion and management*, 36 (6), 397-400.

Mohamed, A. R., Bhatia, S., Lee, K. T., Foo, C. Y. H., Lee, Z. H. ve Razali, N. A., 2012, Nanomaterials as environmentally compatible next generation green carbon capture and utilization materials, *Transactions on GIGAKU*, 1, 1-7.

O'Neill, B. C. ve Oppenheimer, M., 2002, Dangerous climate impacts and the Kyoto Protocol, *Science*, 296 (5575), 1971-1972.

Olajire, A. A., 2010, CO 2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications–a review, *Energy*, 35 (6), 2610-2628.

Olivier, J., Janssens-Maenhout, G., Muntean, M. ve Peters, J., 2014, Trends in global CO2 emissions: 2014 Report. Netherlands Environmental Assessment Agency. The Hague. 2014.

Özkutlu, M., 2014, İyonik Sıvı-Amin İkili Sisteminin Co2 Absorpsiyonu Kinetiği.

Patel, H. A., Karadas, F., Canlier, A., Park, J., Deniz, E., Jung, Y., Atilhan, M. ve Yavuz, C. T., 2012, High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (17), 8431-8437.

Patel, H. A., Je, S. H., Park, J., Chen, D. P., Jung, Y., Yavuz, C. T. ve Coskun, A., 2013a, Unprecedented high-temperature CO2 selectivity in N2-phobic nanoporous covalent organic polymers, *Nature communications*, 4, 1357.

Patel, H. A., Karadas, F., Byun, J., Park, J., Deniz, E., Canlier, A., Jung, Y., Atilhan, M. ve Yavuz, C. T., 2013b, Highly Stable Nanoporous Sulfur-Bridged Covalent Organic Polymers for Carbon Dioxide Removal, *Advanced Functional Materials*, 23 (18), 2270-2276.

Patel, H. A., Yavuz, M. S. ve Yavuz, C. T., 2014, Exceptional organic solvent uptake by disulfide-linked polymeric networks, *RSC Advances*, 4 (46), 24320-24323.

Pekin, M., 2006, Ulaştırma Sektöründen Kaynaklanan Sera Gazı Emisyonları, Yüksek Lisans Tezi,. TÜ, *Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul*.

Pellegrini, G., Strube, R. ve Manfrida, G., 2010, Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO 2 capture, *Energy*, 35 (2), 851-857.

Portugal, A., Sousa, J., Magalhães, F. ve Mendes, A., 2009, Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of amino acid salts, *Chemical Engineering Science*, 64 (9), 1993-2002.

Powell, C. E. ve Qiao, G. G., 2006, Polymeric CO 2/N 2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *Journal of Membrane Science*, 279 (1), 1-49.

Qian, H., Zheng, J. ve Zhang, S., 2013, Preparation of microporous polyamide networks for carbon dioxide capture and nanofiltration, *Polymer*, 54 (2), 557-564.

Radosz, M., Hu, X., Krutkramelis, K. ve Shen, Y., 2008, Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (10), 3783-3794.

Ramdin, M., de Loos, T. W. ve Vlugt, T. J., 2012, State-of-the-art of CO2 capture with ionic liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (24), 8149-8177.

Rao, A. B. ve Rubin, E. S., 2002, A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO2 capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environmental science & technology*, 36 (20), 4467-4475.

Rochelle, G. T., 2009, Amine scrubbing for CO2 capture, *Science*, 325 (5948), 1652-1654.

Rosenthal, E. Q., Puskas, J. E. ve Wesdemiotis, C., 2011, Green polymer chemistry: Living dithiol polymerization via cyclic intermediates, *Biomacromolecules*, 13 (1), 154-164.

Schach, M.-O., Schneider, R. d., Schramm, H. ve Repke, J.-U., 2010, Techno-economic analysis of postcombustion processes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (5), 2363-2370.

Sema, T., Naami, A., Fu, K., Edali, M., Liu, H., Shi, H., Liang, Z., Idem, R. ve Tontiwachwuthikul, P., 2012, Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO 2 absorption into aqueous solutions of blended MDEA–MEA, *Chemical Engineering Journal*, 209, 501-512.

Seo, D. J. ve Hong, W. H., 2000, Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (6), 2062-2067.

Sharma, P., Seong, J.-K., Jung, Y.-H., Choi, S.-H., Park, S.-D., Yoon, Y. I. ve Baek, I.-H., 2012, Amine modified and pelletized mesoporous materials: Synthesis,

textural–mechanical characterization and application in adsorptive separation of carbondioxide, *Powder technology*, 219, 86-98.
Shekhawat, D., Luebke, D. R. ve Pennline, H. W., 2003, A review of carbon dioxide selective membranes, *US department of energy*, 9-11.
Shen, K. P., Li, M. H. ve Yih, S. M., 1991, Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-piperidineethanol aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (8), 1811-1813.
Shimekit, B. ve Mukhtar, H., 2012, Natural gas purification technologies-major advances for CO2 separation and future directions, INTECH Open Access Publisher Croatia, Europe, p.
Simons, K., 2010, Membrane technologies for CO2 capture, University of Twente, p.
Singh, P., 2011, Amine based solvent for CO2 absorption" From molecular structure to process", University of Twente, p.
Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M. ve Songolzadeh, R., 2014, Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions, *The Scientific World Journal*, 2014.
Springer, U., 2003, The market for tradable GHG permits under the Kyoto Protocol: a survey of model studies, *Energy Economics*, 25 (5), 527-551.
Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T.-H. ve Long, J. R., 2011, Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks, *Chemical reviews*, 112 (2), 724-781.
Sun, L.-B., Kang, Y.-H., Shi, Y.-Q., Jiang, Y. ve Liu, X.-Q., 2015, Highly selective capture of the greenhouse gas CO2 in polymers, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (12), 3077-3085.
Svedarsky, W. D., Trauger, D. L. ve Schad, D. R., 2014, Natural resource management in an energy-constrained future in the United States, *Wildlife Society Bulletin*, 38 (2), 395-400.
Şeker, A., 2013, Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılarda (Co2Tos) Farklı Alkollerin Kullanımının Karbon Dioksit Tutma Performansına Etkisi.
Şengül, F. ve Küçükgül, E. Y., 1990, Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi, p.
Tang, Y. ve Landskron, K., 2010, CO2-sorption properties of organosilicas with bridging amine functionalities inside the framework, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (6), 2494-2498.
Türkeş, M., Şen, Ö., Kurnaz, L., Madra, Ö. ve Şahin, M., 2013, İklim Değişikliğinde Son Gelişmeler: IPCC 2013 Raporu, *Sabancı Üniversitesi, İstanbul Politikalar Merkezi*.
Ume, C. S., Alper, E. ve Gordesli, F. P., 2013, Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Aqueous Mixture of Piperazine and 2-Amino-2-ethyl-1, 3-propanediol, *International Journal of Chemical Kinetics*, 45 (3), 161-167.
Vaidya, P. D. ve Kenig, E. Y., 2007, CO2-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies, *Chemical Engineering & Technology*, 30 (11), 1467-1474.
Waller, P. J., Gándara, F. ve Yaghi, O. M., 2015, Chemistry of covalent organic frameworks, *Accounts of chemical research*, 48 (12), 3053-3063.
Wang, S. ve Zhu, Z., 2006, Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 136 (3), 946-952.
Weber, J., Antonietti, M. ve Thomas, A., 2008, Microporous networks of high-performance polymers: elastic deformations and gas sorption properties, *Macromolecules*, 41 (8), 2880-2885.

Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J. ve Yaghi, O. M., 2006, Exceptional H2 saturation uptake in microporous metal− organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (11), 3494-3495.

Wu, S., Gu, S., Zhang, A., Yu, G., Wang, Z., Jian, J. ve Pan, C., 2015, A rational construction of microporous imide-bridged covalent–organic polytriazines for high-enthalpy small gas absorption, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2), 878-885.

Xiao, P., Zhang, J., Webley, P., Li, G., Singh, R. ve Todd, R., 2008, Capture of CO 2 from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption, *Adsorption*, 14 (4), 575-582.

Xu, G., Liang, F., Yang, Y., Hu, Y., Zhang, K. ve Liu, W., 2014, An improved CO2 separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory, *Energies*, 7 (5), 3484-3502.

Yaqub, S., Pei, L. S., Mellon, N. ve Shariff, A. M., 2016, Performance Evaluation of Covalent Organic Polymer Adsorbent Prepared via Microwave Technique for CO 2 and CH 4 Adsorption, *Procedia Engineering*, 148, 249-253.

Yuan, D., Lu, W., Zhao, D. ve Zhou, H. C., 2011, Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities, *Advanced Materials*, 23 (32), 3723-3725.

Zhang, C., Song, W., Sun, G., Xie, L., Wang, J., Li, K., Sun, C., Liu, H., Snape, C. E. ve Drage, T., 2013, CO2 capture with activated carbon grafted by nitrogenous functional groups, *Energy & fuels*, 27 (8), 4818-4823.

Zhang, X., Zhang, X., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, S. ve Huang, Y., 2012, Carbon capture with ionic liquids: overview and progress, *Energy & Environmental Science*, 5 (5), 6668-6681.

Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L. ve Stolten, D., 2008, A parametric study of CO 2/N 2 gas separation membrane processes for post-combustion capture, *Journal of Membrane Science*, 325 (1), 284-294.

Zhao, Z., Cui, X., Ma, J. ve Li, R., 2007, Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents, *International journal of greenhouse gas control*, 1 (3), 355-359.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ekrem GÖREN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : SOMA / 06.09.1991
Telefon : 0 506 611 67 15
Faks : -
e-mail : grnekrem@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Selendi Anadolu Lisesi, Selendi, Manisa	2009
Üniversite	:	Balıkesir Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	Devam ediyor

YABANCI DİLLER

İngilizce

KONFERANSLAR

- 18. Ege Onkoloji Günleri Ve Uluslararası Sempozyum (11.2013 – İzmir/Türkiye)

- COST TD1004 Action ORGANIZER (3-4 Ekim 2014 – İstanbul/Türkiye)

- COST TD1004 Action – Nanothermometers: Measuring temperature change in nanometer scale on photothermal therapeutic nanostructures
  Hüseyin Sakalak, Burak Buyukbekar, Halit Cavusoglu, Ekrem Goren, Mehmet Sahin Atas, Semra Filikci, Aysenur Ozkaya, Zeynep Katırcıoglu, Emine Yavuz, Mehmet Ulasan, Mustafa Selman Yavuz (4 Ekim 2014 – İstanbul/Türkiye)

- 3. İlaç Kimyası Kongresi (Görevli) (20-22 Mart 2015 – Antalya/Türkiye)

- 251 st American Chemical Society National Meeting & Exposition (13-17 March 2016 –San Diego, California)
  Ekrem Goren, Halit Cavusoglu, Mustafa Selman Yavuz., Efficient CO_2 Adsorption By Disulfide Linked Covalent Organic Polymers, 2016, 16 March, ACS.
  Burak Zafer Büyükbekar, Halit Cavusoglu, Ekrem Goren, Mustafa Selman Yavuz., Synthesis and Characterization of Thiol-ene Based Nanoporous Covalent Organic Polymers for CO_2 Capture, 2016, 16 March, ACS.

Ekrem Goren, Halit Cavusoglu, Mustafa Selman Yavuz., Disulfide-linked triazine based porous polymer networks for CO_2 capture, , 13 March 2016, ACS.

LABORATUVAR CİHAZ SERTİFİKALARI

-Zeta Potansiyel ve Nanopartikül Boyut Ölçüm Cihazı (DLS) (13.08.2014)
-Micromeritics marka, ‘Tristar II 3020’ model Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı (BET) (11.07.2014)
-HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi)(21/08/2014)
-GC-FID (Gaz Kromatografisi- Alev İyonizasyon Dedektörü)(22-23/08/2014)
-GC-MS (Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi)(22-23/08/2014)
-LC-MS (Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi)(24-26/08/2014)