

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEMİLER İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTMA SİSTEMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin GÜLER

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEMİLER İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTMA SİSTEMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Engin GÜLER
(508171006)**

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selma ERGİN

HAZİRAN 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 508171006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Engin GÜLER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GEMİLER İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTMA SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Selma ERGİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Osman Azmi Özsoysal**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Uğur Buğra ÇELEBİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 27 Nisan 2020
Savunma Tarihi : 23 Haziran 2020





Eşim Gizem'e ve aileme,



ÖNSÖZ

Bu çalışmada bana yol gösterip desteklerini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Selma Ergin'e, yüksek lisans eğitimim boyunca bana yardımcı olan Piri Reis Üniversitesi'ndeki çalışma arkadaşlarım ve değerli hocalarıma, her zaman yanımda olan sevgili eşim Gizem Güler'e ve sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nisan 2020

Engin Güler
Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2 Literatür Araştırması	5
2. DENİZ ULAŞIMINDA KARBONDİOKSİT EMİSYONLARI	9
2.1 Taşımacılıkta CO ₂ Emisyonları.....	9
2.2 CO ₂ Emisyon Dağılımı ve Denizcilikteki Durumu.....	9
2.3 CO ₂ Emisyonlarını Azaltmak için Uluslararası Denizlik Örgütünün (IMO) Yaptığı Çalışmalar	10
3. GEMİLERDE CO₂ EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİ	15
3.1 Tekne Form Optimizasyonu	15
3.2 Direnci Azaltacak Malzeme Kullanımı	15
3.3 Hava Yağlaması Uygulamaları	16
3.4 Dalga Direncini Azaltmaya Yönelik Takıntı Kullanımı	17
3.5 Sevk ve Pervane Sistemlerinin İyileştirilmesi.....	17
3.6 Yenilenebilir Enerji	17
3.7 Kojenerasyon ve Atık Isı Yönetimi.....	18
3.8 Seyir ve Tasarım Hızı Düşürme	18
3.9 Doğal Gaz ve Alternatif Yakıt Kullanımı	19
3.10 Yakıt Pilleri	20
3.11 Karbondioksit Azaltım Yöntemlerinin Etkinlikleri.....	21
4. KARBON TUTUM VE DEPOLAMA SİSTEMLERİ	23
4.1 Farklı Tutum Metotları.....	24
4.1.1 Yanma öncesi tutum.....	24
4.1.2 Yanma sonrası tutum	25
4.1.2.1 Sıvı çözücüler (absorplama) ile tutum	25
4.1.2.2 Katı yüzerme (adsorplama)	26
4.1.2.3 Sıvılaştırılmış baca gazının damıtılması	26
4.1.2.4 Membranlar ile tutum.....	27
4.1.3 Oksi-yakıt yanma sistemlerinde tutum	27
4.2 Karbon Tutum Sistemlerinin Bileşenleri.....	28
4.3 Karbon Tutum Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	30
4.4 Tutulan Karbondioksitin Endüstride Kullanımı	32

4.5 Çözücü Bazlı Karbon Tutum Sistemlerinin Gemilere Uygulanması	35
4.5.1 Farklı gemi tipleri için sistemin boyutları ve yerleşimi	36
4.5.2 Sistemin ağırlığı ve navluna etkisi	37
4.5.3 Sistem için uygulanacak kural ve konvansiyonlar	38
5. ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMLERİNİN TASARIMI	39
5.1 Ayırıştırma ve Temelleri	40
5.2 Tutum ve Temelleri	44
5.2.1 Fiziksel tutum.....	46
5.2.2 Kimyasal tutum	51
5.3 Çok Bileşenli Sistemlerde Titiz Çözüm	60
5.3.1 Genel çözüm metodları	61
5.3.2 Tersyüz metodu	62
5.3.2.1 Tersyüz metodunun MESH denklemleri.....	63
5.3.2.2 Tersyüz metodunun hassas ve titiz termodinamik modelleri	64
5.3.2.3 Tersyüz metodunun yaklaşık termodinamik modelleri	69
5.3.2.4 Tersyüz metodunun algoritması	71
5.4 Kolon ve Ekipman Tipleri	75
5.5 Plaka Tipi Kolonların Hidrolik Tasarımı	83
5.5.1 Çalışma aralığı.....	84
5.5.2 Plakalar arası mesafe.....	84
5.5.3 Kolon çapı	84
5.5.4 Taşma kontrolü.....	86
5.5.5 Sıvı akış elemanlarının yerleşimi	87
5.5.6 Açıklıklandırılabilir alan	88
5.5.7 Açıklıkların büyüklükleri	88
5.5.8 Plaka bendi boyutlandırması ve iniş borusu alanı	89
5.5.9 Sıvı sürüklenmesi kontrolü	89
5.5.10 Damlama kontrolü.....	89
5.5.11 Plaka basınç kaybı hesabı ve kontrolü	89
5.5.12 İniş borusu rezerv kontrolü	93
5.5.13 Plaka verimi.....	95
5.6 Oran Temelli Modeller	99
6. BİR VLCC TANKERİ İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMİNİN İNCELENMESİ	103
6.1 Modelin Oluşturulması ve Kabuller	103
6.2 Değişik Parametrelerin Karbondioksit Tutumuna ve Sistem Maliyetine Olan Etkilerinin İncelenmesi	114
6.2.1 Tutucu kolon çapı.....	115
6.2.2 İniş borusu genişliği	116
6.2.3 Tutucu kolon plakalar arası dikey mesafe.....	116
6.2.4 Tutucu kolon plaka bendi yüksekliği	117
6.2.5 Tutucu kolon tipi	117
6.2.6 Baca gazının tutucu kolona giriş sıcaklığı.....	118
6.2.7 Tutucu kolon plaka sayısı.....	120
6.2.8 Tutucu kolon sıvı-gaz oranı.....	121
6.2.9 Ana makinenin çalışma yükü	121
7. ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMLERİNİN ALTERNATİF KARBONDİOKSİT EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI.....	125
7.1 Hız Düşürme.....	126

7.2 Doğal Gaz Kullanımı	128
7.3 Doğal Gaz Taşıyıcı Gemiler İçin Karbondioksit Emisyonlarının Azaltılması	131
8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	137
KAYNAKLAR	145
EKLER.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	163





KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AIChE	: The American Institute of Chemical Engineers (Amerikan Kimya Mühendisliği Enstitüsü)
CCS	: Carbon Capture System (Karbon Tutum Sistemi)
CCU	: Carbon Capture and Utilization (Karbon Tutumu ve Kullanımı)
CMAP	: Carbonate Mineralization by Aqueous Precipitation (Sıvı Çökeltmeli Karbon Mineralizasyonu)
DC	: Downcomer (İniş Borusu)
DENO_x	: Azot Oksit Emisyonu Azaltım Sistemi
DMA	: Danish Maritime Authority (Danimarka Denizcilik Otoritesi)
DWT	: Deadweight Tonnage (Dedveyt Ton)
EEDI	: Energy Efficiency Design Index (Enerji Verimliliği Tasarım Endeksi)
EGR	: Exhaust Gas Recirculation (Egzoz Gazı Geriçevrimi)
EOR	: Enhanced Oil Recovery (Artırılmış Petrol Kurtarımı)
EUA	: European Union Allowances (Avrupa Birliği Emisyon Tahsisleri)
HFO	: Heavy Fuel Oil (Ağır Petrol Yakıtı)
HYSIM	: Hypothetical Simulation (Kuramsal Simülasyon)
HYSYS	: Hypothetical Systems (Kuramsal Sistemler)
ICAO	: International Civil Aviation Organization (Uluslararası Sivil Havacılık Örgütü)
IMO	: International Maritime Organization (Uluslararası Denizcilik Örgütü)
IPCC	: Intergovernmental Panel On Climate Change (Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslar Arası Standartlar Örgütü)
JT	: Joule-Thomson
LNG	: Liquefied Natural Gas (Sıvılaştırılmış Doğal Gaz)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MARPOL	: International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (Denizlerin Gemilerden Kirlenmesini Önleme Uluslararası Sözleşmesi)
MCFC	: Molten Carbonate Fuel Cell (Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi)
MCR	: Maximum Continuous Rate (Maksimum Sürekli Güç)

MEA	: Monoetanolamin
MEPC	: Marine Environment Protection Committee (Deniz Çevresini Koruma Komitesi)
MESH	: Mass Equilibrium Summary Heat (Kütle Denge Toplam Isı)
NR	: Newton-Raphson
NRTL	: Non-random Two Liquid (Rastgele Olmayan İki Sıvı)
NSGA	: Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm (Hızlı Baskılanamayan Sıralama Yaklaşımı)
UNFCCC	: United Nations Framework Convention on Climate Change (Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi)
PCC	: Post Combustion Capture (Yanma Sonrası Tutum)
PEC	: Polietilen Karbonat
PPC	: Polipropilen Karbonat
PVC	: Polivinil Klorür
Qmax	: Qatar-max
Qflex	: Qatar-flex
SCR	: Selective Catalytic Reduction (Seçimli Katalitik İndirgeme)
SEEMP	: Ship Energy Efficiency Management Plan (Gemilerde Enerji Verimliliği Yönetim Planı)
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell (Katı Oksit Yakıt Pilleri)
VLCC	: Very Large Crude Carrier (Çok Büyük Ham Petrol Taşıyıcısı)
WHR	: Waste Heat Recovery (Atık Isı Geri Kazanımı)

SEMBOLLER

C₄H₁₁NO₂	: Dietanolamin
C₁₆H₁₈	: 4-Etil-Bibenzil
CH₃OH	: Metanol
CO₂	: Karbondioksit
H₂O	: Su
H₂S	: Hidrojen sülfür
m/m	: Kütlece bileşen
N₂	: Azot
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH₃	: Amonyak
NO_x	: Azot oksit
O₂	: Oksijen
SO_x	: Sülfür oksit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	: MAN 6S70ME makinenin doğal gaz ve ağır yakıt kullanımındaki emisyonları.	20
Çizelge 3.2	: Karbondioksit emisyonlarının azaltılmasında kullanılan yöntemlerin uygulamada emisyonları azaltma miktarı.	22
Çizelge 5.1	: MESH denklemleri parametreleri.....	44
Çizelge 5.2	: CO ₂ -MEA çözeltisi kimyasal denklem sabitleri.....	55
Çizelge 5.3	: Saf suyun statik dielektrik katsayıları.....	68
Çizelge 5.4	: Plaka tiplerinin kıyaslanması.....	81
Çizelge 6.1	: 300,000 DWT kapasiteli VLCC tankerlerin ana boyut ve ana makine güçlerinin listesi.....	103
Çizelge 6.2	: Tutucu kolon plaka sıvı ve gaz debileri ile kütlenin korunumunun sağlandığının gösterilmesi.....	107
Çizelge 6.3	: Tutucu kolon plaka sıvı ve gaz CO ₂ derişimleri, sıcaklıklar, basınçlar ile buna bağlı denge sabitleri ve sıvı buhar faz dengesi hatalarının gösterilmesi.....	108
Çizelge 6.4	: Tutucu kolon plakalarına giren ve plakalardan çıkan CO ₂ miktarının korunmasının gösterilmesi.....	108
Çizelge 6.5	: Tutucu kolon plakalarındaki sıvı ve gaz entalpileri, plakalara giren ve çıkan toplam enerjiler ile enerji hatalarının gösterilmesi.	109
Çizelge 6.6	: Çevrimdeki akış elemanlarının koşulları ve bileşenleri	111
Çizelge 6.7	: En düşük maliyetli çalışma koşullarının maliyet parametreleri	123
Çizelge 6.8	: Tutucu ve ayrıştırıcı kolonun boyutları ve hidrolik parametreleri. ..	124
Çizelge 6.9	: Plakalardaki kuru ve ortalama toplam basınç ile verimlerin gösterilmesi.....	124
Çizelge 7.1	: VLCC tankeri hız düşürme yöntemi için karlılığın ve karbondioksit azaltma maliyetinin incelenmesi.	128
Çizelge 7.2	: VLCC tankeri doğal gaz ve hız düşürme yöntemlerinin birlikte kullanımı için karlılığın ve karbon tutum maliyetinin incelenmesi..	130
Çizelge 7.3	: Çalışmaya yeni başlayan LNG tankerlerinin baskın tahrik tipi ve ortalama kapasitesi (Novotony, 2018).....	132
Çizelge 7.4	: Farklı boyutlarda LNG taşıyıcı gemileri için ekonomik değerlendirme anahtar parametreleri ve sonuçları.....	134



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Farklı taşımacılık türleri için salınan CO ₂ emisyonları miktarları (Buhaug ve diğ, 2009).	9
Şekil 2.2	: Emisyonların kaynaklarına göre yüzdelik dağılımı (Buhaug ve diğ, 2009).	10
Şekil 2.3	: 1995-2004 yılları arasında inşa edilmiş kuru yük gemilerinin EEDI değerleri ve ortalama eğrisi.	12
Şekil 3.1	: Direnç bileşenlerinin toplam direnç üzerindeki etkisi (Harvald, 1992).	16
Şekil 4.1	: Petro Nova karbon tutum tesisi	24
Şekil 4.2	: Karbon tutma sistemleri proseslerinin şematik olarak gösterilmesi.	25
Şekil 4.3	: Absorplama ile tutumun şematik olarak gösterilmesi	26
Şekil 4.4	: Adsorplama ile tutumun şematik olarak gösterilmesi	27
Şekil 4.5	: Membranlar ile tutumun şematik olarak gösterilmesi.	28
Şekil 4.6	: Allam çevriminin şematik olarak gösterilmesi.	28
Şekil 4.7	: Karbondioksit faz diyagramı	30
Şekil 4.8	: CO ₂ kullanımıyla gerçekleştirilen EOR işleminin şematize edilmesi.	34
Şekil 4.9	: CCS ve LNG yakıt kullanan 8000 DWT konteyner gemisi tasarımının merkez hattı kesit görüntüsü (van den Akker, 2017)	37
Şekil 4.10	: CCS ve LNG yakıt kullanan 8000 DWT konteyner gemisi ana güverte kesiti üstten görünümü (van den Akker, 2017)	38
Şekil 5.1	: Tek ve çok beslemeli ayırıştırıcı kulelerin şematize edilmesi.	40
Şekil 5.2	: Bir damıtma işlemi için yapılan optimum geri akış oranının tespit edilmesi.	42
Şekil 5.3	: n. kademedeki akışın gösterilmesi.	43
Şekil 5.4	: CO ₂ ve CO'in sudaki çözünürlüğünün sıcaklık ve basınçla değişimi.	45
Şekil 5.5	: A bileşeninin gaz ve sıvı filmleri arasındaki konsantrasyonun değişimi	47
Şekil 5.6	: Gaz ve sıvı fazındaki itici kuvvetler.	49
Şekil 5.7	: Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon için konsantrasyon profili.	52
Şekil 5.8	: Çeşitli $CBLiCAi$ değerleri için $k2DLCBL12kL$ değerlerine karşılık, $N''AkLCAi$ grafiği	54
Şekil 5.9	: İki film teorisine göre CO ₂ 'in MEA çözeltisi içerisinde çözülmesi ile bileşenlerin derişim değişiminin gösterilmesi.	56
Şekil 5.10	: 298 K sıcaklıkta, $G'=0.24-0.25$ kg/m ² s için CO ₂ 'in NaOH çözeltisinde absorpsiyonu.	57
Şekil 5.11	: CO ₂ 'in farklı absorpsiyon oranlarında farklı sayıda azot içeren amin grupları için transfer katsayılarının değişimi. $L'=1.85$ kg/m ² s ²	57
Şekil 5.12	: Su - amonyak karışımının farklı sıcaklıklar için faz denge eğrisi.	59
Şekil 5.13	: Debye - Hückel ozmotik katsayısının sıcaklık ile ilişkisi	69

Şekil 5.14	: Endüstriyel absorpsiyon ve ayırma ekipmanları: (a) plakalı kolon, (b) paket kolon, (c) spreyci kolonu, (d) kaynamalı kolon, (e) santrifüj ayırıcı	76
Şekil 5.15	: Paket tipi bir kolonun iç detayları	77
Şekil 5.16	: Paket tipi kolonlardaki tipik dolgu malzemeleri	78
Şekil 5.17	: Paket tipi kolonlarda tipik yapısal malzemeler	79
Şekil 5.18	: Plaka tipi bir kolonun iç detayı	80
Şekil 5.19	: Delikli (a), vanalı (b), kabarcık fincanlı (c), açıklıklar ve vanalı açıklıkların plakada gösterilmesi (d).	81
Şekil 5.20	: Delikli tipte bir plakanın çalışma aralığı	85
Şekil 5.21	: Taşma hızı sabiti grafiği.	86
Şekil 5.22	: Plaka içi akış tipleri: Tek taraflı akış (a), ters akış (b), çift taraflı akış (c)	88
Şekil 5.23	: Akış tipi seçimi.	90
Şekil 5.24	: Plakanın yapısal elemanları.	90
Şekil 5.25	: Sıvı sürüklenmesi miktarı grafiği.	91
Şekil 5.26	: Damlama katsayısının tespiti.	93
Şekil 5.27	: İniş borusu rezervi ve eleman yüksekliklerinin gösterimi.	94
Şekil 5.28	: Bir absorpsiyon kolonunda çalışma ve faz denge eğrilerinin gösterimi	97
Şekil 5.29	: Plaka verimleri, nokta verimleri ve Peclet sayısı arasındaki ilişkisi.	99
Şekil 5.30	: Oran ve faz dengesi temelli modellerin sıcaklık profilleri	101
Şekil 6.1	: Ana makine ve ekipmanlarının Aspen programındaki modeli.	105
Şekil 6.2	: Karbon tutum sisteminin Aspen programındaki modeli	106
Şekil 6.3	: Karbon sıvılaştırma ve depolama sisteminin Aspen programındaki modeli.	110
Şekil 6.4	: VLCC tanker günlük ortalama kiralama bedeli ve VLCC tankerlerin toplam sözleşme fiyatı (Clarkson Research Services Limited, 2019).	113
Şekil 6.5	: WHR sisteminin Aspendeki modeli.	114
Şekil 6.6	: Tutucu kolon çapı ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	115
Şekil 6.7	: İniş borusu (DC) genişliği ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	116
Şekil 6.8	: Tutucu kolon levhalar arası mesafe ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	117
Şekil 6.9	: Tutucu kolon plaka bendi yüksekliği ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	118
Şekil 6.10	: Tutucu kolon tipi ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	119
Şekil 6.11	: CO ₂ yükleme yoğunluğunun sıcaklık ve basınç ile ilişkisinin gösterimi	120
Şekil 6.12	: Baca gazı tutucu kolona giriş sıcaklığı ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	120
Şekil 6.13	: Tutucu kolon plaka sayısı ile tutulan CO ₂ miktarı ve toplam tutum maliyeti arasındaki ilişki.	121
Şekil 6.14	: Tutucu kolon sıvı gaz oranı ile tutulan CO ₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.	122
Şekil 6.15	: MCR ile tutulan CO ₂ miktarı ve toplam tutum maliyeti arasındaki ilişki.	122

Şekil 7.1	: EUA verilerine göre karbondioksitin euro cinsinden değerinin yıllara göre değişimi (Markets Insider, 2019).	125
Şekil 7.2	: 300,000 DWT VLCC tanker için EEDI değerleri ve grafiği.....	127
Şekil 7.3	: Yakıt fiyatlarının yıllık kar – zarar ve karbon azaltma maliyetlerine etkisi.	131
Şekil 7.4	: VLCC kiralama ücretlerinin yıllık kar – zarar ve karbon azaltma maliyetlerine etkisi.	131
Şekil 7.5	: Sevk türüne göre LNG filosu (Dynagas LNG Partner LP, 2018). ...	133
Şekil 7.6	: 160,000 m ³ kapasiteye ve TFDE sevk sistemine sahip bir LNG taşıyıcısının 2012 – 2018 yılları arasındaki günlük kiralama bedeli (Dynagas LNG Partner LP, 2018).	133





GEMİLER İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTMA SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Sera gazı etkisi nedeniyle küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine sebep olan karbondioksit emisyonlarının dünyanın geri kalanında olduğu gibi denizlerde ve deniz taşımacılığında da azaltılması ve kontrol edilmesi giderek önem kazanmaktadır. Uluslararası Denizcilik Örgütü özellikle 2008'den bu yana bu konudaki çalışmalarını büyük bir şekilde hızlandırmakta ve gemilerin karbondioksit emisyonlarını sınırlayan bir dizi kurallar ve kaideler getirmektedir. 2018 yılı nisan ayında Londrada yapılan 72. Deniz Çevresini Koruma Komitesi toplantısı neticesinde ise 2050'ye kadar karbondioksit emisyonlarının 2008 yılına göre yüzde 50 düşürüleceği kabul edilmiştir.

Karbondioksit emisyonlarının azaltılması yönünde atılan adım ve alınan kararlar çevre ve dünya iklimleri açısından olumlu olmakla birlikte getirdiği ekonomik yükümlülükler nedeniyle denizcilik ve dünya ticareti açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Doğal gaz gibi karbondioksit emisyonu azaltıcı yakıt kullanmak, yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmak, seyir ve tasarım hızını düşürmek gibi yöntemler karbondioksit emisyonlarını düşürmek için kullanılsa da her zaman ve her koşulda yeterince ekonomik çözümler olamamaktadırlar. Enerji verimliliğini artırmak, tekne gövde ve form tasarımını iyileştirmek, güç ve sevk sistemlerini iyileştirmek gibi yöntemler ise emisyonların azaltılması konusunda sınırlı etkiye sahiptir. Ayrıca hız düşürme hariç bahsi geçen yöntemlerin hiçbiri tek başına Uluslararası Denizcilik Örgütünün 2050 hedefini sağlayabilecek nitelikte değildir.

Karbondioksit tutum ve depolaması, karbondioksitin endüstriden ve enerjiye ilişkin kaynaklardan alınarak depo bölgesine gönderilmesi ve atmosferden uzun vadede ayırma işlemini içeren bir uygulamadır. Karbondioksit tutum ve depolamasının en büyük avantajı kara tesisleri için uygulamada %85 ile %95 arasında tutum sağlayabiliyor olmasıdır. Dolayısıyla Uluslararası Denizcilik Örgütünün 2050 hedefini tek başına sağlayabilecek olan bu sistemin tezde tanıtılması, sistemin gemilere uygulanabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Karbon tutum ve depolama sisteminin gemilerde henüz uygulaması olmayıp uygulanmasının önünde engel teşkil eden bazı problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Bu problemlerden birisi sistemin ekipmanlarının fazla ve boyutlarının büyük olmasıdır. Bu durum sistemin hangi gemi tiplerinde uygulanabilir olabileceği, uygulanabilir gemilerde ise sistem ekipmanlarının yerleşiminin nasıl olması gerektiği sorularını beraberinde getirmektedir. Ayrıca kara tesislerinde oldukça uzun olan tutucu ve ayrıştırıcı kuleler gemilerde uygulanabilse dahi bu yükseklik büyük stabilite problemlerine sebep olacaktır. Bu tezde sistemin en büyük hacim gerektiren elemanları olan karbondioksit depolama tankları ile karbondioksitin tutulması ve ayrıştırılması işlemlerini gerçekleştiren kulelerin boyutlandırılmasına özel bir önem gösterilmiştir. Daha önce hiçbir çalışmada gemilerde karbon tutum sistemlerinin tutma ve ayrıştırma kulelerinin boyutlandırılması için hidrolik tasarım esasları dikkate alınmamış olup ilk defa bu çalışmada örnek bir gemi için boyutlandırma çalışması

yapılıp tasarım esasları ile verilmiştir. Sonuç olarak literatürde bilinen kolon uzunluklarının oldukça altında değerler örnek çalışması için elde edilmiştir. Ayrıca sistemin yerleşimi için daha önceki çalışmalarda yapılan yerleşim önerileri ve sistemin hangi gemiler için uygulanabileceği burada verilmiştir.

Başka bir problem ise sistemin getirdiği ağırlıktır. Sistemin getirdiği ağırlık dolayısıyla gemi daha az yük taşımak zorunda kalacak ve bu durum karlılığı düşürecektir. Daha önce yapılan hiçbir çalışmada gemiler için bu durum göz önüne alınmamış olup tezdeki örnek çalışmada bu etki dikkate alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

Karbon tutum sistemin en büyük problemi ise kara tesislerinde olduğu gibi sistemin maliyetidir. Sistemin kullanılabilir olması için karbondioksit emisyonlarını kontrol etmede kullanılan diğer yöntemlerden daha düşük maliyetli olmalıdır.

Bu bağlamda, yanma sonrası tutum yöntemleri arasında en yaygın olan çözücü bazlı karbon tutum sistemlerinin tasarımı detaylandırılmış ve çok büyük ham petrol taşıyıcı bir tanker için örnek bir sistem Aspen programı yardımıyla modellenmiştir.

Modellenen sistem üzerine etki eden tutucu kolon çapı, iniş borusu genişliği, tutucu kolon plakaları arası dikey mesafe, tutucu kolon plaka bendi yüksekliği, tutucu kolon tipi, baca gazının tutucu kolona giriş sıcaklığı, tutucu kolon plaka sayısı, tutucu kolon sıvı-gaz oranı ve ana makinenin çalışma yükü parametreleri, tutulan karbondioksitin ana makineden çıkan toplam karbondioksit emisyonuna göre yüzdelik miktarı ve tutulan karbondioksit miktarı başına maliyet cinsinden incelenmiş, ihtiyacı karşılayan en ekonomik çözüm belirlenmiştir. Bu çalışmadan önce hiçbir çalışmada boyutla ilgili parametreler olan kolon çapı, iniş borusu genişliği, kolon plakaları arası dikey mesafe, kolon plaka bendi yüksekliği ve kolon plaka sayısı parametrelerinin maliyet üzerine etkisi incelenmemiştir.

Ekonomik bir modelin oluşturulabilmesi için atık ısıdan faydalanılmış ve baca gazındaki basınç kaybı minimize edilmeye çalışılmıştır. Atık ısı sisteminin enerji elde etmek yerine karbon tutum sisteminde kullanılmasının dolaylı bir maliyeti vardır. Bu dolaylı maliyetin gemilerde karbon tutum sistemlerinin maliyeti üzerine etkisi yine ilk defa bu tezde verilmiştir.

Ayrıca daha önce karbon tutum sistemleri ile ilgili gemiler için yapılan hiçbir çalışmada maliyetler kaynaklarına göre incelenmemiştir. Bu çalışmada maliyetler çözücü tedarik maliyeti, yük kaybı maliyeti, tutum için gereken güç ve ısı maliyeti, sıvılaştırma için gereken güç ve ısı maliyeti, atık ısı sistemi kullanılmamasından kaynaklanan dolaylı maliyet, tutum ekipmanları maliyeti ve sıvılaştırma ekipmanları maliyeti kalemleri olarak ayrı ayrı her bir parametre için incelenmiştir.

Belirlenen çözüm Avrupa Birliği Emisyon Tahsisleri'nin (European Union Allowances) belirlediği günümüz ve gelecekteki karbon fiyatları da dikkate alınarak gemilerde doğal gaz kullanımı ve hız düşürme yöntemleriyle ekonomik olarak kıyaslanmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken hız düşürme yöntemi için tasarım hızı değişikliğine bağlı olarak navlun kaybı maliyeti ve yakıt kazancının etkileri; ana makine değişikliğinden dolayı özgül yakıt tüketimi, güç gereksinimi, makine ve sevk sistemlerinin ilk maliyetinin etkileri dikkate alınmıştır. Doğal gaz kullanım yöntemi içinse doğal gaz kullanımından dolayı yakıt maliyeti, doğal gaz yakabilen hibrit makine ve sevk sistemlerinin ilk maliyeti, sıvılaştırılmış doğal gaz kullanımından kaynaklanan ekipman ve doğal gaz depolama tank maliyetleri, scrubber sistemi maliyeti ve scrubber sisteminde kullanılan üre maliyetlerinin etkileri göz önüne alınmıştır.

Karbon tutma sistemlerinin maliyetlerinin sonuçları incelendiğinde ise sistemin ekipman ve ilk yatırım maliyetinin toplam yaşam maliyeti üzerindeki etkisinin işletme maliyetine göre çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Karbondioksit emisyon miktarı arttıkça sistemin birim karbondioksit tutma maliyeti düşmektedir. Dolayısıyla sistemin güç gereksinimi büyük olan gemiler için daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Ancak tutulan karbondioksit miktarı arttıkça ayrıştırma kulesinin ısı ihtiyacı da artmaktadır. Isı ihtiyacı geminin atık ısı sistemi ile sağlayabileceğinden yüksekse sistemin maliyeti fazladan yakıt tüketimi ve fazladan ısıtıcı kullanılması sebebi ile ivmelenerek artmaktadır. Sonuç olarak optimum ayrıştırma miktarı, Uluslararası Denizcilik Örgütünün kriterlerini karşılayan karbon tutma miktarı ile atık ısının sağlayabileceği maksimum karbon tutma miktarı arasındadır.

Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün 2050 kriterlerini sağlamak adına karbondioksit emisyonlarını düşürmek için kullanılan yöntemlerden hız düşürmenin, günümüz koşullarındaki yakıt ve navlun fiyatlarında, düşük navlun değerlerine sahip ve ham petrol tankerleri gibi ekonomik gerekçelerle yavaş seyir hızında ilerleyen tipte gemiler için en ekonomik çözüm olduğu tespit edilmiştir. Ancak sonuçlar navlun değeri ve yakıt maliyetine göre hassas olup Katar-max (Q_{max}) ve Katar-flex (Q_{flex}) sınıfı sıvılaştırılmış doğal gaz taşıyıcıları gibi yüksek navlunlu ve dolayısıyla ekonomik hızı yüksek olan gemilerde çözücü bazlı karbon tutum sistemlerinin kullanımı hız düşürme ve sıvılaştırılmış doğal gaz kullanma yöntemlerine göre daha düşük maliyetlidir.

Sonuç olarak karbon tutum ve depolama sistemlerinin kullanımı gemilerde karbondioksit emisyonlarının azaltılması için büyük bir gelecek vaat etmektedir. Farklı çözümler, çevrimler ve teknolojiler kullanılarak sistemin başta ilk maliyetleri olmak üzere toplam maliyetlerinin zamanla daha da azaltılması mümkün görülmektedir.



AN INVESTIGATION ON THE SOLVENT BASED CARBON CAPTURE SYSTEMS FOR SHIPS

SUMMARY

Carbon dioxide emissions cause global warming and climate change due to greenhouse effect. Reducing and controlling carbon dioxide emissions is becoming increasingly important in marine and maritime transport as well as in the rest of the globe. The International Maritime Organization has been accelerating its efforts in this regard, especially since 2008, and introducing a set of rules and regulations that limit the carbon dioxide emissions of ships. As a result of the 72nd Marine Environmental Protection Committee meeting held in London in April 2018, it was accepted that carbon dioxide emissions by 2050 would be reduced by 50 percent compared to 2008.

The decisions taken to reduce carbon dioxide emissions are positive for the environment and world climate, but they have negative consequences for maritime and world trade due to the economic obligations it imposes. Although methods such as using carbon dioxide emission reducing fuel like natural gas, making use of renewable energy sources, reducing the cruising and design speeds of ship are used to reduce carbon dioxide emissions, they can not provide enough economic solutions. Methods such as improving energy efficiency, improving hull and form design, improving power and propulsion systems have a limited impact on reducing emissions. Moreover, except speed reduction, none of these methods alone can meet the IMO's 2050 target. In this thesis, carbon capture system, which can meet the IMO's 2050 criterion alone, and its application to ships are introduced.

The status of carbon dioxide emissions in transportation is analyzed and ships' emissions are compared with different transportation vehicles in terms of emissions per unit weight and per unit transportation distance. Also, the total distribution of the total carbon dioxide emissions in the world by sectors is examined. The total distribution rate and total amount of emissions from maritime activities in international and inland waters are given. Then the first steps taken internationally to reduce carbon dioxide emissions and the work done by International Maritime Organization are given in chronological order.

Different carbon control methods are given with their carbon reducing activities in thesis. The advantages and disadvantages of the methods, their applicability and feasibility, the percentage of carbon reducing that they provide in practice, and the estimated carbon reducing that they can provide in the future are mentioned.

Carbon capture and storage systems are introduced as general in thesis. Carbon capture and storage is an application that involves the transfer of carbon dioxide from industry and energy sources to the storage area, and the long term separation from atmosphere. The main advantage of the system is that it can provide between 85 percent to 95 percent capture rate in practice for plants on land. The system basically includes 3 different capture methods: pre combustion, post combustion and oxy-fuel combustion. The application of post combustion on ships is the most feasible system. Post

combustion also includes different methods in itself. The most important methods are absorption, adsorption, using membranes and distillation of liquefied flue gas for post combustion. Then, carbon capture systems components, advantages, disadvantages and applications in industry are given in this thesis respectively.

Solvent based carbon capture systems applications on ships is investigated in details. Solvent based absorption is the most proper method for carbon capture on board according to literature. Because solvent based absorption is the most commercially proven solution. Also, ships are quite restricted in terms of area and volume. Liquefaction for storing is considered as least volume and area required. However, use of solvent based carbon capture systems on ships has some problems and disadvantages that need to be solved. First one is system equipments' size and arrangement. There are many equipment for using this system and they bring their size. Especially, absorption and stripping towers are extremely tall and this situation cause stability problems on ships. Special consideration is given to column size problem at designing a sample system stage of thesis. None of previous study, hydraulic design principles were taken into account for the dimensioning of the absorber and stripping towers of carbon capture systems in ships. For the first time in this study, a sizing study of an example case was made and given in terms of hydraulic design. As a result, in the sample study, column height values were quite small compared to the literature. In addition, the general arrangement proposal of the system on ships and which ships the system can be applied is given in accordance with the previous study.

The other problem is systems weight and its effect on freight value. Freight loss cause an extra cost. In any previous study, this situation was not taken into account for ships. Besides, liquefaction system according to design temperature and pressure, system may be at high pressure or/and low cryogenic temperatures. Using such systems bring some restrictions and rules. Possible solutions of these problems are introduced in thesis.

The biggest problem of the carbon capture system is the cost of the system, as in land facilities. For the carbon capture system to be feasible, the total cost of the carbon capture system must be able to compete with other carbon control methods.

Before modelling the sample system to determine the cost of system, solvent based carbon capture systems theory, design and calculations are introduced in thesis. Solvent based carbon capture system is based on two similar process: absorption and stripping. Basics of the process can be explained by distillation. Distillation with stripping and then, absorption theory is explained in thesis. In both process, mass transfer is taken place. A basic but still used for most problems solution concept, two film theory, is represented. Then rigorous solution methods are introduced for mass transfer calculations. One of these methods, inside-out algorithm, is quite detailed with solution procedure and solution model assumptions. Because this model is minimized the solution time, generally enhance the solution stability and has a great accuracy at most problem solutions. Then, separation columns or equipment types and selection criterias of them are introduced. For the case study case a selection is made according to advantages and disadvantages of column types. As a result, plate type is chosen for case. For plate type columns, hydraulic design is introduced with lots of parameters which affect the results of carbon capture and its cost. These parameters are operating conditions, distance between plates, column diameter, flooding control, liquid flow arrangement, perforated and hole areas, hole sizes, weir and downcomer design, entrainment control, weeping control, pressure loss. Almost in the every problem,

mass transfer is not happened as ideal. For provide both phase and chemical equilibrium, separation units need big contact area and contact time. However, none of the separation units cannot provide enough time and/or area. This situation lead to predict stage and separation unit efficiency. According to not only physical conditions of the solvent and flue gas but also columns hydraulic design parameters, plate efficiency calculation is considered in this thesis. Finally, an another advanced solution method which has more realistic assumptions than equilibrium based solution methods is mentioned shortly.

A sample solvent based carbon capture system for a very large crude carrier tanker is modeled with the help of Aspen program. Main engine power system and exhaust gas are modelled in thesis. Than model of carbon capture, liquefaction and storage system is formed according to main engine power system. The parameters which have effects on the model are absorber column diameter, downcomer width, height of absorber trays between each other, height of absorber weir, absorber type, flue gas inlet temperature to the absorber, absorber column plate number, absorber column inlet liquid-gas ratio and operating cycle of main engine. These parameters are examined in terms of the percentage of captured carbon dioxide by the total carbon dioxide emitted from the main engine and the cost per captured carbon dioxide amount, then the most economical solution that meets the requirement is determined. In none of the previous studies, the effects of dimensional parameters which are column diameter, downcomer width, vertical distance between column plates, weir height and column plate number on cost are investigated.

Waste heat is utilized to create an economic model and pressure loss in the flue gas is minimized. There is an indirect cost to use the waste heat recovery system in carbon capture system instead of employing energy. The effect of this indirect cost of the carbon capture systems in ships is given for the first time in this thesis.

In addition, in any previous study for ships related to carbon capture systems, costs have not been examined detailed according to their sources. In this study the costs are investigated as solvent supply cost, freight loss cost, power and heat loss cost for capture, power and heat loss cost for liquefaction, indirect cost caused by using waste heat for stripping instead of energy obtaining, carbon capture equipments cost, and liquefaction equipment costs for each parameter respectively.

The determined solution is compared economically with the use of natural gas on ships and speed reduction methods, taking into account the current and future carbon prices set by the European Union Allowances. When making this comparison, the effects of freight loss and fuel gain due to the design speed change; specific fuel oil consumption, power requirement, engine and propulsion system cost due to the main engine change; fuel price, liquefied natural gas tank and equipment cost, engine and propulsion system cost due to using different fuel and liquefied natural gas fueled engine; scrubber system and urea cost using scrubber system, are considered to estimate the methods cost.

When the results on the costs of the carbon capture systems are analyzed, it is obtained that the effect of the system's equipment and initial investment cost on the total cost is much higher than the operating cost. As the amount of carbon dioxide emissions amount increases, the unit captured carbon dioxide cost decreases. Therefore, the system is more suitable for ships with large power requirements. However, as the amount of captured carbon dioxide increases, the heat requirement of the stripping tower also increases. If the heat requirement for the desired capture is higher than the ship's provided waste heat, the cost of the system accelerates because of using extra

fuel for extra heater. Consequently, the optimum separation amount is between the carbon capture amount that meets the criteria of the International Maritime Organization and the maximum carbon capture amount that waste heat can provide.

To meet the International Maritime Organization's 2050 criteria, speed reduction method which used for reducing carbon dioxide emissions is determined the best cost-oriented solution method with today's fuel and freight price for slow steaming ships like large crude carriers. However, the results are very sensitive according to fuel and freight prices. For ships with high freight prices so with high economic speeds like Qmax and Qflex, solvent based carbon capture systems cost is lower than using speed reduction and liquefied natural gas. In addition, some further studies are suggested for reducing system costs.

As a result, carbon capture and storage systems promise a great future for reducing carbon dioxide emissions from ships. By, using different solvents, carbon capture cycles and technologies, it is possible to reduce the total costs of the system, especially the initial costs, over time.



1. GİRİŞ

Sanayi devrimiyle birlikte enerjiye duyulan ihtiyaç gün geçtikçe hızla artmaktadır. İnsanlığın başlangıcından beri fosil yakıtlar ihtiyaç duyulan enerjiyi karşılamada en önemli kaynak olmuşlardır. Her ne kadar son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına büyük bir önem verilse de 2016 verilerine göre küresel enerji talebinin %85.5'i fosil yakıtlardan elde edilmektedir (Dudley, 2017).

Karbondioksit emisyonları, Kyoto protokolüne göre küresel iklim değişikliğine sebep olan 6 sera gazından biri olup fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkar (UNFCC, 2009). Sanayi devriminden önce havadaki ortalama karbondioksit yoğunluğu 280 ppm olarak tahmin edilirken 11 Mayıs 2019 itibarıyla Mauna Loa gözlemlerine göre 415 ppmi geçmiştir (Dockrill, 2019).

Sera gazı etkilerini azaltmak amacıyla karbondioksit emisyonlarının azaltılması gerekmektedir. Ancak artan enerji ihtiyacına rağmen emisyonları düşürmek oldukça güçtür. Emisyonları azaltmak adına kullanılacak yöntemlerden birisi olan karbondioksit tutum ve depolaması Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'ne (IPCC) göre karbondioksitin endüstriden ve enerjiye ilişkin kaynaklardan alınarak depo bölgesine gönderilmesini ve atmosferden uzun vadede ayırma işlemini içeren bir uygulamadır (IPCC, 2001).

1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada karbon tutma sistemlerinin gemilere uygulanması incelenecek olup gemiler için Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) 2050 yılı hedefi olan karbondioksit emisyonlarını yüzde 50 indirme kriterini sağlayan yöntemlerin maliyetlerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda öncelikle karbondioksit emisyonlarının taşımacılıkta ve denizcilikteki durumu incelenecek, IMO'nun emisyonları azaltmak için attığı adımlardan bahsedilecektir. Sonra karbondioksit emisyonlarını azaltmak için gemilerde mevcut olarak kullanılan ve ileride kullanılabilecek yöntemlerden

bahsedilecek, bu yöntemlerin etkinlikleri karşılaştırılacaktır. Bu yöntemlerden birisi olup gemilerde henüz uygulaması olmayan karbon tutum sistemleri tanıtılacak, farklı tutum yöntemlerinden bahsedilecektir. Her bir alt sistem avantaj ve dezavantajlarıyla kıyaslandıktan sonra gemiler için kullanımı diğerlerine göre daha uygun olduğu iddia edilen çözücü (solvent) bazlı karbon tutum sistemlerinin gemilere uygulanması incelenecektir. Bu incelemede özellikle sistemin gemilere uygulanmasını zorlaştıran faktörler ve bunların çözümü üzerinde durulacaktır. Daha sonra çözücü bazlı karbon tutum sistemlerinin tasarımı, tasarımı etkileyen bütün parametreler detaylandırılarak anlatılacaktır. Buna göre bir çok büyük ham petrol taşıyıcısı (VLCC) tankeri için örnek bir sistem modellemesi yapılacak ve çeşitli parametrelerin etkisi incelenecektir. İncelenen parametreler doğrultusunda en düşük maliyetli tutum sistemi tespit edilecektir. İncelenen VLCC tankerinin karbon tutum sistem modeli, karbondioksit emisyonlarını düşürmek için kullanılan hız düşürme ve doğal gaz kullanımı yöntemleriyle maliyet açısından karşılaştırılacaktır. Hız düşürme ve doğal gaz kullanımı yöntemlerinin maliyetleri genel olarak birçok gemi tipi için diğer karbondioksit kontrol yöntemlerine göre daha düşüktür.

Karbon tutum sisteminin modeli ana makine ve güç çevrimi, karbon tutum çevrimi ile soğutma çevrimi olarak 3 ana bölümden oluşmaktadır. Güç çevrimini oluşturmak için 300,000 dedveyt ton (DWT) taşıyabilen VLCC tankerler, gemilerin ana boyutları ve sevk için kullanılan ana makinelerinin toplam maksimum güçleri ile Veristar veri tabanından elde edilmiştir. Buna göre örnek bir tanker ve bu tanker için ortalama güç ihtiyacı belirlenmiş, MAN Ceas programı yardımıyla örnek gemi için ana makine seçilmiştir. Seçilen makine üreticinin verdiği özellikler doğrultusunda modellenmiştir. Bu çevrimde gaz hal denklemleri için Peng-Robinson denklem takımı kullanılmıştır. Çevrimdeki yanma ise Gibbs serbest enerjisi ile modellenmiştir. Kullanılan yakıt olan ağır petrol yakıtı (HFO) 380 aynı kalorifik değeri sağlayan kütlece %96.5 $C_{16}H_{18}$ ve %3.5 H_2S karışımı olarak (40030 kJ/kg alt ısı değeri) modellenmiştir. Deniz suyu pompa giriş sıcaklığı 32 °C, yeniden denize verilebileceği maksimum sıcaklık ise 42 °C olacak modellenmiştir. Makine NO_x emisyonları açısından Tier III'e uygun olup NO_x emisyonlarının azaltılmasını sağlayan herhangi bir sisteme gerek duymamaktadır. Ancak SO_x emisyonlarının azaltılması için scrubber kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada scrubber kullanımı ve SO_x emisyonlarının azaltılması göz önüne alınmamıştır.

Karbon tutum çevriminde kütle geçişi hesabı içinse faz dengesi temelli bir metod olan kuramsal simülasyon (HYSIM) tersyüz metodu, çözümün daha hızlı yakınsaması için adapte edilebilir sönümleyici ile uygulanmıştır. Plaka verimleri için Amerikan Kimya Mühendisliği Enstitüsü (AICHe) ve arayüzey alanı için Scheffe metodu uygulanmıştır. Gaz fazındaki termodinamik özelliklerin belirlenmesi için Peng-Robinson denklem takımı, sıvı fazındaki termodinamik özelliklerin ve kimyasal tepkimeler için Elektrolit Rastgele Olmayan İki Sıvı (NRTL) denklem takımı kullanılmıştır. Denge hatası toleransı 10^{-5} , ısı hatası toleransı 5×10^{-4} olacak şekilde çözüm yapılmıştır. Monoetanolaminin (MEA) çözeltideki ağırlıkça oranı oranı %50 olacak şekilde modellenmiştir. Egzoz gazının devredeki basınç kayıpları tutucu kolon dışında 3 kPa olarak kabul edilmiştir. Tasarımda ısı değiştiriciler için pinç noktası sıcaklık farkları genel olarak minimum 10 °C kabul edilmiştir. Ancak ayrıştırıcı kolonun kazanı ve yoğunlaştırıcısı ile karbondioksit ana soğutucusundaki pinç noktası sıcaklık farkları buralarda ısı geçişi miktarının kritik olması dolayısıyla minimum 5 °C alınmıştır. Genel olarak ısı değiştiricileri, kazanlar ve yoğunlaştırıcıların sıvı akışının olduğu kısımlarda basınç kayıpları 50 kPa olarak alınmış, gaz akışının olduğu kısımlarda ise basınç kayıpları ihmal edilmiştir. Yalnızca karbondioksit ana soğutucusunda basınç kaybı kritik olduğundan 20 kPa olarak alınmıştır. Isı değiştiricilerinin adyabatik olduğu, pompa ve kompresörlerin adyabatik verimlerinin %75 olduğu kabul edilmiştir. Tutucudan çıkan temizlenmiş baca gazı yaklaşık 40 – 50 °C olup HFO 380 gibi sülfür içeren yakıtın kullanıldığı çevrimlerde sülfürün yoğunlaşan baca gazı su buharında çözünmesinin önüne geçmek için bu sıcaklığın yükseltilmesi gerekmektedir. Bu durum VLCC tankeri örneği için göz önüne alınmadan modelleme yapılmıştır.

Karbon tutum sisteminin maliyet hesabı için geminin çalışma ömrünün 30 yıl ve enflasyondan bağımsız faiz oranının (interest rate) %8 olduğu varsayılmaktadır. Enflasyonun etkisi bütün gider ve kazançları eşit etkileyeceği varsayıldığından ihmal edilmiştir. Toplam ilk yatırım maliyetinin ekipman ve kurulum maliyetinin %145.5'i olduğu varsayılmıştır. Ekstra ısıtıcının kullanıldığı durumlar için ısı verim 0.9 olarak kabul edilmiştir. Yıllık çalışma saati 7500 saat olarak belirlenmiştir. Yakıt fiyatı HFO 380 için ton başına ortalama 265 \$ kabul edilmiştir. MEA fiyatı ise ton başına 1325 \$ kabul edilmiştir. VLCC günlük kiralama 38000 \$ kabul edilmiştir. VLCC için karbon depolama süresi 1000 saat kabul edilmiştir. Atık ısı geri kazanımı (WHR) sisteminin ekipman ve kurulum maliyetleri 103 \$/kW olarak kabul edilmiştir. WHR sistemini

kullanamamadan kaynaklanan maliyetin hesaplanması için tezde WHR sistemi de modellenmiştir. Burada egzoz gazının minimum sıcaklığı 180 °C'ye düşecek kadar baca gazından atık ısı elde edilmiştir. Baca kazanı için pinç noktası 30 °C ve atık ısı çevriminin termal verimi %18.5 olacak şekilde kabul edilerek modelleme yapılmıştır.

Karbondiyoksit tutum sistemleri ile karşılaştırılacak diğer karbondiyoksit emisyonu azaltma metotlarının maliyetleri için de çeşitli kabuller yapılmıştır. Hız düşürmenin etkisini anlayabilmek için VLCC gemisinin çalışma ve servis hızı Holtrop, sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) taşıyan gemilerin çalışma ve servis hızı Seri 60 yöntemleri kullanılarak tespit edilmiştir. Değişen ana makinelerin ve buna bağlı olarak sevk sistemlerinin maliyetini hesaplamak için ağır yakıt yakabilen iki zamanlı bir makine için ilk yatırım maliyeti 235 \$/kW, hem doğal gaz hem de ağır yakıt yakabilen bir makine için 280 \$/kW, sevk sistemi ise 220 \$/kW olarak kabul edilmiştir. Pilot yakıt olarak kullanılan dizelin fiyatı ton başına 560 \$, VLCC için doğal gaz yakıt fiyatı ton başına 390 \$, buharlaşan kargo gazını kullanan LNG taşıyıcıları doğal gaz yakıt fiyatı ton başına 220 \$ kabul edilmiştir. LNG tank ve ekipmanlarının ilk yatırım maliyeti 365 \$/kW, scrubber sistemi için ilk yatırım maliyeti 70 \$/kW kabul edilmiştir. Üre fiyatı ton başına 237.8 \$ kabul edilmiştir. Gereken üre miktarı belirlerken tutucu kolonun SO_x emisyonlarını yaklaşık %40 kadar tuttuğu da göz önüne alınmıştır. Günlük kiralama bedeli geleneksel LNG taşıyıcısı için 70,000 \$, Qflex tipi gemi için 98,000 \$, Qmax tipi gemi için 125,000 \$ kabul edilmiştir. LNG'nin günlük buharlaşma oranı %0.06 olarak kabul edilmiştir. LNG taşıyıcıları için karbon depolama süresi 600 saat kabul edilmiştir.

Kurulan modelde egzoz fanının güç gereksinimini düşürmek için tutucu kolonun basınç kaybı, sistemin toplam maliyeti göz önüne alınarak, tutucu kolonun tipi ve hidrolik tasarım parametreleri analiz edilmek suretiyle minimize edilmiştir. Ayrıştırıcı kolonun kazanı için gereken ısı ise ayrıştırıcı kolonun hidrolik tasarım parametreleri ile çalışma koşulları analiz edilerek azaltılmıştır. Ayrıca ayrıştırıcı kolonun kazanı için gereken ısı geminin baca gazı, yanma havası ve ayrıştırıcı kolon yoğuşturucusundan elde edilen atık ısıdan sağlanmıştır. Soğutma sisteminin enerji gereksinimi de yine sistemin toplam maliyeti göz önüne alınarak, literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda soğutucu gaz olarak amonyağın kullanıldığı bir kapalı çevrim kullanılarak, karbondioksitin depolama çalışma koşulları da 17.5 bar ve -24 °C seçilerek azaltılmaya çalışılmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

Karbon tutum sistemleri karbondioksit emisyonlarını azaltma amacı taşımadan önce ilk olarak 1920'li yıllarda doğal gaz rezervlerinde karbondioksiti metandan ayırmak için kullanılmıştır (IEAGHG, t.y.). Shoeld tarafından ilk defa 1934 yılında çözücü bazlı ayrı akışlı ayırma önerilmiştir (1934). Rochelle ve diğerleri 1977'de bu ayırma yönteminin karbondioksidi baca gazından ayırma işleminde kullanılmasını önermiştir (Rochelle ve King, 1977). Bu sistemlerde sıvı buhar faz dengesi hesabı için çokça kullanılan elektrolit-NRTL modeli Chen ve diğerleri tarafından kurulmuştur (Chen ve diğ, 1979). Monoetanolamin (MEA) bazlı tutucu ve ayrıştırıcı kolon yardımıyla tutum sistemleri için buhar faz dengesi deneysel verileri 1995 yılında Jou ve diğerleri tarafından toplanmıştır (Jou ve diğ, 1995). Dang ise 2001 yılında yapılan çalışmada şu an en geçerli kabul edilen oran temelli tutum modelini önermiştir (Dang ve Rochelle, 2003).

Daha yakın tarihte ise daha çok sistemin maliyetlerini düşürmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bounaceur ve diğerleri çözücü bazlı tutumun yüksek enerji gerektirmesi dolayısıyla 2006 yılında membranlar ile yanma sonrası tutumu önermiştir (Bounaceur ve diğ, 2006). Brunetti ve diğerleri 2009'da farklı seçiciliği olan malzemelerin membranlar olarak baca gazından karbon tutumu üzerine etkilerini incelemiştir (Brunetti ve diğ, 2010). Alabdulkarem ve diğerleri 2012'de sıvılaştırma temelli karbon tutum sistemlerinde soğutma ve basınçlandırma enerji ihtiyacını düşürmek amacıyla farklı soğutucular ve çok kademeli farklı soğutma çevrimlerini incelemiştir (Alabdulkarem ve diğ, 2012).

Karbondioksitin gemilerle taşınmasıyla ilgili yapılan ilk önemli çalışmanın Mitsubishi Heavy Industry'nin karbondioksitin sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) gemilerinde taşınabilmesi için 2002'de almış olduğu patent olduğu söylenebilir (Brownsort, 2015). Bundan hemen sonra 2004 yılında Mitsubishi Uluslararası Enerji Ajansı için karbondioksitin gemilerde taşınmasıyla ilgili rapor hazırlamıştır (IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2004). Aslında karbon dioksit taşıyıcı gemilerin tarihi daha eskiye dayanmakla birlikte bu gemiler EOR (arttırılmış petrol kurtarımı) projelerinden ziyade yiyecek ve içecek endüstrisinin ihtiyacını karşılamaktaydı. Bu gelişmelerden sonra EOR projelerinde kullanılmak için inşa edilen ve dönüştürülen

gemi sayısı oldukça artmıştır (Brownsort, 2015). İlerleyen tarihlerde ise sıvılaştırılmış karbondioksitin borular yerine gemilerle taşınması önerilmiş ve gemiler ile taşınmasının maliyetlerinin incelenmesine başlanmıştır. Seo ve diğerleri 2015 yılındaki çalışmasında depolanan karbondioksitin gemi ile taşınması durumunda karbon tutum sistemlerinin açık ve kapalı 4 farklı çevrim için ekipmanların arıza durumunda kullanılamamasından kaynaklanan durumun maliyetini de hesaba katarak, soğutma suyu sıcaklığı, sıvılaştırılan karbondioksit miktarı, elektrik fiyatları gibi farklı parametrelerin toplam maliyet üzerine etkisini incelemiştir (Seo ve diğ, 2015). 2016 yılındaki çalışmalarında ise farklı çalışma basınçlarının etkisini hesaba katıp maliyeti optimize etmeye çalışmıştır (Seo ve diğ, 2016). 2017 yılında ise depolama tankı ve depolama maliyetinin de etkisini ve bununla ilgili parametreleri incelemiş ve toplam maliyeti optimize etmeye çalışmıştır (Seo ve diğ, 2017).

Gemilerde karbon tutum sistemlerinin uygulanmasının incelenmesi ise Zhou ve Wang'ın gemilerde tutulan karbondioksitin katılaştırılması ve depolanmasını incelediği 2014 yılındaki çalışması ile başlamıştır (Zhou ve Wang, 2014). Gemilerde çözücü bazlı karbon tutum sistemlerinin sistematik olarak incelendiği ilk çalışma ise Luo ve Wang'ın 2017 yılında yaptığı çalışmadır (Luo ve Wang, 2017). Daha sonra 2019 yılında Awoyomi ve diğerleri karbondioksit ve sülfür oksidin birlikte tutulduğu bir çevrimi gemilerde karbondioksit ve sülfür oksitlerin tutumu için tasarlamışlardır. Bu çalışmada her iki emisyonu da tutmak için amonyak kullanılmış olup amonyak derişimi ve makinenin farklı yüklerinin karbondioksit ve sülfür oksit tutumuna olan etkileri incelenmiştir (Awoyomi ve diğ, 2019). Yine aynı yıl Feenstra ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada farklı 2 makine gücü, farklı 2 çözücü hem dizel hem LNG yakıtlı bir geminin makinesi için incelenmiştir (Feenstra ve diğ, 2019). Trivyza ve diğerleri 2018'deki çalışmalarında bir Aframax tankerinin çevre koşulları için uyulması gereken koşulları dikkate alarak doğal gaz kullanımı, dizel yakıt kullanımı, Egzoz Gazı Geriçevrimi (EGR), seçimli katalitik indirgeme (SCR), scrubber, yakıt hücresi, karbon tutum sistemleri gibi enerji ve emisyon azaltıcı sistemlerinin seçimi ve optimizasyonu alanında çalışmışlardır. Bu çalışmada optimizasyon tekniği olarak Hızlı Baskılanamayan Sıralama Yaklaşımı (NSGA) - II genetik algoritması kullanılmıştır (Trivyza ve diğ, 2018). Yine Trivyza ve diğerleri 2019'da yayınlanan bir sonraki çalışmasında bir cruise gemisi için LCC'yi 4 farklı karbon vergisi politikasına göre yaptığı fiyatlandırma ile incelemiştir. Pareto analizi ile IMO'nun

2050 hedefini sağlayacak en iyi çözümün yakıt olarak doğal gazın kullanıldığı, atık ısı sistemi ve karbon tutum sistemini bir arada kullanan bir sistem olduğu sonucuna varmıştır (Trivyza, Rentizelas ve Theotokatos, 2019).

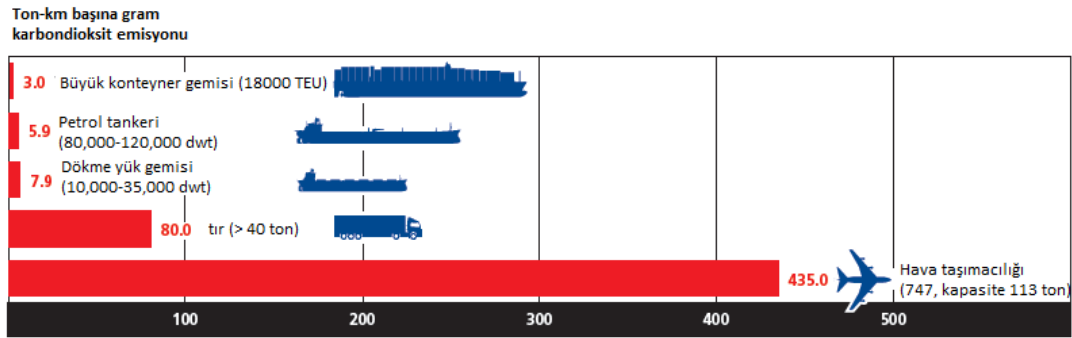
Daha önce yapılan bu çalışmalar gemilerde karbon tutum sistemlerinin uygulanması konusunda oldukça faydalı olmuştur. Ancak daha önce yapılan çalışmaların hiçbirinde kolonların tasarımı ve tasarımı etkileyen parametrelerin karbon tutum miktarı ve karbon tutum maliyeti üzerine etkisi incelenmemiştir. Ayrıca yine hiçbir çalışmada karbon emisyonlarını azaltıcı metodlardan biri olan hız düşürme metodu ile karbon tutum sistemlerinin maliyetleri karşılaştırılmamıştır. LNG kullanımı ile karbon tutum metodunun ayrı ayrı kullanımının karşılaştırılması Trivyza ve diğerlerinin yaptığı çalışmalarda mevcuttur. Ancak burada LNG fiyatı için ithalat ve ihracat değerleri kullanılmış olup liman değerleri limandaki depolama ve soğutma maliyetleri sebebiyle Danimarka Denizcilik Otoritesi'ne (DMA) göre yaklaşık 170 €/ton daha fazla olacaktır (Danish Maritime Authority, 2012). Bu çalışmada bu durum da hesaba katılarak daha gerçekçi bir yaklaşım yapılmıştır. Bu çalışmada yine diğerlerinden farklı olarak karbon tutum yönteminin sağlayabileceği maksimum tutum yerine IMO 2050 kriterlerini sağlamaya yetecek kadar tutum modeli önerilmiş ve böylece daha düşük maliyetli çözümler hedeflenmiştir. Karbon tutum sistemi gibi karbon miktarını azaltmak için bu tezde incelenmek üzere seçilen diğer sistemlerin de aynı şekilde IMO 2050 kriterini sağlayabilecek şekilde kullanımına dikkat edilmiştir.



2. DENİZ ULAŞIMINDA KARBONDİOKSİT EMİSYONLARI

2.1 Taşımacılıkta CO₂ Emisyonları

Deniz ticareti ve taşımacılığı karbon emisyonları açısından çevreye en az zararı veren lojistik taşımacılık türüdür. Şekil 2.1’de farklı taşımacılık türlerinin birim yükü birim yol başına taşımak için saldıkları ortalama emisyon miktarları gösterilmiştir. Şekle göre deniz taşımacılığının emisyon miktarları diğer taşımacılık türlerine göre bariz bir şekilde düşüktür. Her ne kadar deniz taşımacılığı en düşük emisyon değerlerine de sahip olsa dünya ticaret hacminin yük ağırlığı olarak yaklaşık %84’ünü deniz taşımacılığının oluşturduğunu düşünürsek emisyonları azaltmanın çevre için etkisi oldukça büyük olacaktır (Deniz Ticaret Odası, 2017).

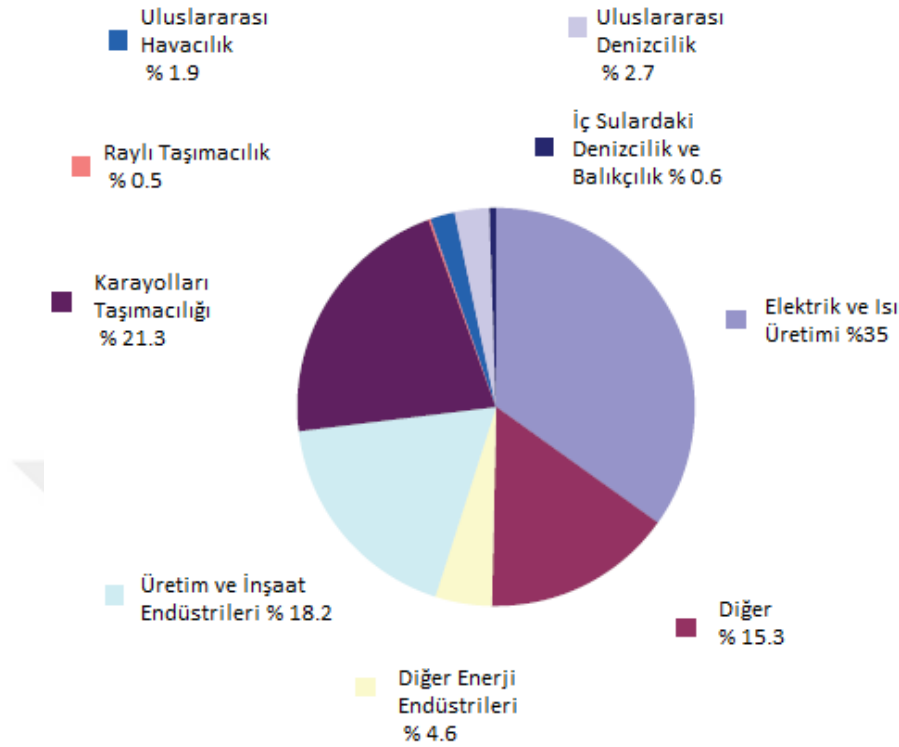


Şekil 2.1 : Farklı taşımacılık türleri için salınan CO₂ emisyonları miktarları (Buhaug ve diğ, 2009).

2.2 CO₂ Emisyon Dağılımı ve Denizcilikteki Durumu

2007 yılı karbondioksit emisyonlarının kaynaklarına göre dağılımı Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir. Uluslararası ve iç sulardaki denizcilik faaliyetleri sonucu açığa çıkan emisyon toplam emisyonun yüzde 3.3 civarındadır. Bu verilere göre ise bu değer 1 milyar 75 milyon tona denk gelmektedir (Buhaug ve diğ, 2009). Bu rakam oldukça ciddi bir rakam olup düşürülebilmesi adına Uluslararası Denizcilik Örgütü bazı kural ve konvansiyonlar getirmiştir. Ayrıca 1996 yılı için yapılan çalışmada uluslararası denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan CO₂ emisyon miktarı dünyada salınan toplam CO₂ emisyon miktarının %1.8’ini oluştururken 2007’de bu miktarın %2.7’ye çıkması, denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonların azaltılması ile ilgili çalışmaları

hızlandırmak için güçlü bir itki oluşturmuştur (International Maritime Organization, 2000).



Şekil 2.2 : Emisyonların kaynaklarına göre yüzdelik dağılımı (Buhaug ve diğ, 2009).

2.3 CO₂ Emisyonlarını Azaltmak için Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) Yaptığı Çalışmalar

Küresel ısınmanın yarattığı tehditlere uluslararası alanda dikkat çekilmesi, 1960 ve 1970'li yıllarda bilim insanlarının bu yöndeki artan bulguları sonucu başlanmıştır. 1988'de Hükümetlerarası iklim değişikliği paneli (IPCC) ile Dünya Meteoroloji Örgütü ve Birleşmiş Milletler Çevre Programı kurulmuştur. Bu kuruluşlar tarafından 1990'da 400 bilim insanının görüşünü yansıtan ve küresel ısınmanın gerçek olduğunu belirten bir rapor yazılmıştır. Panelin bulguları, hükümetleri 1992'de Rio de Janeiro'da Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesini (UNFCCC) oluşturmaya teşvik etti. 1997'de Japonya'nın Kyoto kentinde 37 sanayileşmiş ülke sera gazı emisyonlarını azaltmak için Kyoto Protokolünü kabul etmişlerdir. Kyoto Protokolü 16 Şubat 2005'te yürürlüğe girmiştir. Kyoto Protokolü, uluslararası havacılık ve deniz taşımacılığından kaynaklanan sera gazı emisyonlarını azaltmak için hükümler içerir. Küresel aktivitelerinden dolayı önceki çalışmalardan farklı olarak, bu sektörlerdeki faaliyetleri Uluslararası Sivil Havacılık (ICAO) ve Uluslararası Denizcilik Örgütü

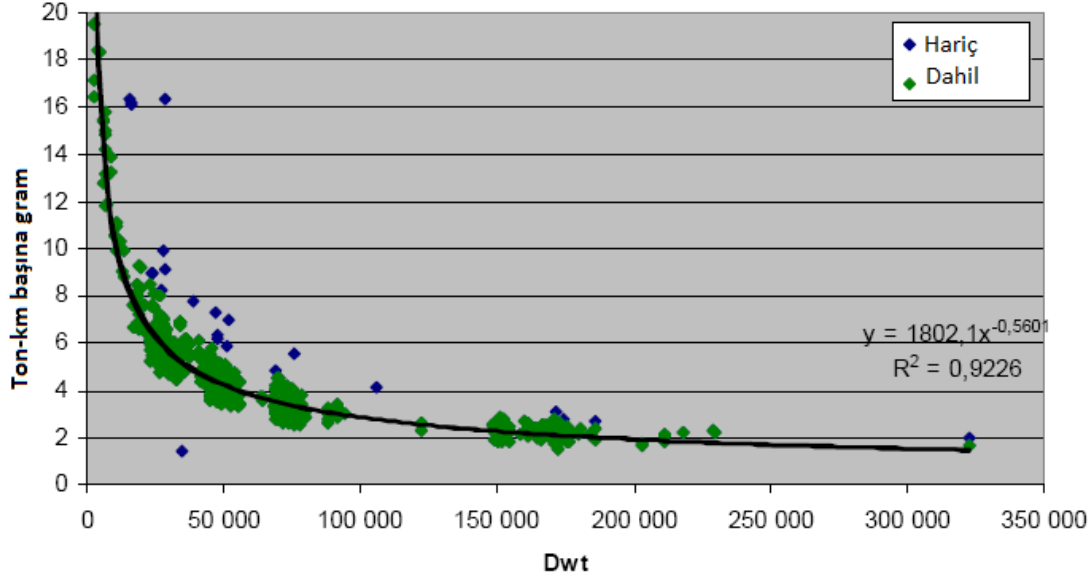
(IMO) aracılığıyla yürütür. ICAO ve IMO çalışmaları hakkında ilerlemeyi düzenli olarak UNFCCC'ye bildirmektedir (International Maritime Organization, 2019).

Eylül 1997'de, Denizlerin Gemilerden Kirlenmesini Önleme Uluslararası Sözleşmesi (MARPOL) Ek VI'yı değiştirmek için, 1997 Protokolünü kabul eden MARPOL Sözleşmesi Uluslararası Konferansı'nın tarafları, gemilerden kaynaklanan CO₂ emisyonları ile ilgili 8 numaralı kararı da kabul etti. Bu karar Deniz Çevre Komitesi'ni (MEPC), CO₂ ile diğer atmosferik ve deniz kirleticileri arasındaki ilişki ışığında hangi CO₂ azaltma stratejilerinin mümkün olabileceğini düşünmeye davet etti. Kararda ayrıca IMO, UNFCCC ile işbirliği içinde, küresel CO₂ emisyonları envanterinin bir parçası olarak gemilerden kaynaklanan CO₂ emisyonlarının miktarını ve yüzdesini belirlemek amacıyla gemilerden gelen CO₂ emisyonları üzerine bir araştırma yapmaya davet etti (International Maritime Organization, 2019).

IMO tarafından ilki 2000, ikincisi 2009, üçüncüsü 2014'te yayınlanan sera gazı çalışmaları yapmıştır. Daha önce belirtildiği gibi 2007 yılı için uluslararası sulardaki denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan %2.7'lik emisyon yüzdesi üçüncü çalışmada 2012 için %2.2'ye düştüğü yönünde tahmin edilmiştir. Dördüncü çalışmanın 2020 sonbaharında yayınlanacağı tahmin ediliyor. Bu yayın da 2012-2018 yılları arasındaki uluslararası denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan emisyon tahminlerine güncelleme getireceği öngörülmektedir (International Maritime Organization, 2019).

Temmuz 2011'de IMO uluslararası denizcilik sektörü için ilk kez zorunlu olan küresel enerji verimliliği standardını temsil eden MEPC.203 (62) numaralı kararla uluslararası deniz taşımacılığının enerji verimliliğini artırmak için zorunlu olan tedbirleri kabul etti. Bu karar aynı zamanda uluslararası endüstri sektörü için küresel anlamda ilk zorunlu sera gazı düşürme rejimidir. Bu kararla MARPOL Ek VI'ya 'Gemiler için enerji verimliliği yönetmeliği' başlıklı 4. Kısım eklenmiştir. 400 gross ton (GT) ve üstü gemiler için geçerli olan bu teknik yönetmelik, birim ağırlığı birim yol taşımak için harcanan emisyon miktarını gözeterek üstlenilen iş için minimum enerji verimliliği seviyesini belirler. Enerji verimliliği dizayn indeksi olarak bilinen bu teknik yönetmelik pakedi farklı tipte ve büyüklükte gemiler için geçerlidir ve farklı enerji verimliliği seviyesi belirler. Bu kararla birlikte gemiler için enerji verimliliğini operasyonel olarak artıran gemi enerji verimliliği yönetim planı (SEEMP) oluşturulması da gerekmiştir. Bu uygulamalar 1 Ocak 2013'te yürürlüğe girmiştir (International Maritime Organization, 2019). IMO 2014 verilerine göre 400 gross ton

ve üstü, 1995-2004 yılları arasında inşa edilmiş kuru yük gemileri için enerji verimliliği dizayn indeksi (EEDI) eğrisi ve bu gemilerin değerleri Şekil 2.3'te verilmiştir (Smith ve diğ, 2014).



Şekil 2.3 : 1995-2004 yılları arasında inşa edilmiş kuru yük gemilerinin EEDI değerleri ve ortalama eğrisi.

Araştırmalar EEDI'nın yanı sıra SEEMP tedbirlerinin alınmasının kısa ve orta vadede CO₂ emisyonlarının düşürülmesi için önemli bir etkiye sahip olacağını ve filonun yenilenene kadar uygun bir çözüm olacağını göstermektedir.

EEDI ek gemi türlerinin de dahil edilmesinin ardından uluslararası deniz taşımacılığında kaynaklanan emisyonların yaklaşık %85'ini kapsamaktadır. EEDI Faz 3 olarak bilinen zorunlu kurala göre 2025 yılı ve sonrasında inşa edilen gemilerin 2014 yılına göre inşa edilenlere göre en az %30 daha enerji verimli olması gerekmektedir. Ekim 2016'da MEPC 70 kararında ise EEDI Faz 3 gereksinimlerinin kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmesi kararı alınmıştır. Bu bağlamda, Mayıs 2019'da MEPC 74 kararında bazı gemi tipleri için Faz 3'ün yürürlüğe girme tarihi 2025'ten 2022'ye çekilmiştir. Ayrıca bazı gemi tipleri için CO₂ emisyon azaltma oranının daha da artırılmasını onayladı. Örneğin 200,000 DWT ve üzeri konteynerler için 2025'te %30 CO₂ emisyon azaltma zorunluluğu 2022'de %50 olarak güncellenmiştir (International Maritime Organization, 2019).

MEPC 70 ile birlikte gemilerin akaryakıt tüketimlerini kaydetmeleri ve raporlamaları kararı alınmıştır. Marpol Ek VI'daki değişiklikler kapsamında 1 Ocak 2019'dan

başlayarak uluslararası sularda çalışan 5000 GT ve üzeri gemilerin kullandıkları her bir yakıt türü ve taşımacılık verilerini toplayıp her takvim yılının bitiminden sonra bayrak devletine teslim etmeleri ve gereksinimlere uygun raporlandığının onayını almaları gerekmektedir. Bayrak devletleri ise bu verileri daha sonra IMO veritabanına aktaracaktır. 2019'da toplanan verileri analiz eden ve özetleyen ilk IMO raporu, 2021 baharında MEPC 77'de sunulacaktır (International Maritime Organization, 2019).

Nisan 2018 tarihli MEPC 72'de gemilerden kaynaklanan sera gazı emisyonlarının azaltılmasına ilişkin IMO Başlangıç Stratejisi (Initial IMO Strategy) hakkında MEPC.304 (72) kararını kabul etmiştir. Bu önemli anlaşma, uluslararası denizcilikle ilgili gelecekteki vizyonu ortaya koyan Komitenin (MEPC), daha ileri eylemleri için çerçeveyi temsil etmektedir. IMO Başlangıç Stratejisi, gemilerden ve uluslararası denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonları azaltmak adına ilk kez 2050 için CO₂ emisyonlarının %50 düşürüleceğini öngördü. Başlangıç Stratejisi ayrıca Mevcut Filo İyileştirme Programı'nın oluşturulması, hız düşürme ve hız optimizasyonu kullanımı, ulusal eylem planlarının geliştirilmesi ve güncellenmesi, yenilenebilir kaynaklardan karasal güç kaynağı gibi liman gelişmeleri, yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve uygulanması için ilk hamle teşvikleri, alternatif düşük karbonlu ve sıfır karbonlu yakıtların etkili bir şekilde kullanılması, sera gazı emisyonlarını azaltmayı teşvik edici pazara dayalı (karbon vergisi gibi) önlemler, yenilikçi emisyon azaltma mekanizmalarının (karbon tutum ve depolama) teşvik edilmesi gibi çalışmaları içermektedir. Stratejinin 2023 yılında IMO üye ülkeleri tarafından gözden geçirilmesi kabul edilmiştir (International Maritime Organization, 2019).



3. GEMİLERDE CO₂ EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİ

Prensipte denizcilik faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonları azaltmak için 4 temel seçenek kategorisi vardır. Bunlar:

1. Enerji verimliliğinin artırılması, yani aynı enerji tüketimi ile daha fazla yükün taşınması veya aynı yükün daha uzun mesafe taşınabilmesi. Bu çözüm gemilerin hem tasarımı hem de işletmesi için uygulanabilir.
2. Rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanmak.
3. Doğal gaz ve biyo-yakıtlarda olduğu gibi birim enerji başına daha az CO₂ emisyonu salan yakıt kullanmak.
4. Kimyasal dönüşüm, karbon tutum ve depolama gibi CO₂ emisyon indirgeyici teknolojiler kullanmak.

Bu kategoriler kapsamında pratikte uygulanabilirliği burada verilmeyenlere göre daha fazla olan karbon kontrol metotları bu bölümde her biri ayrı başlık altında incelenmiştir.

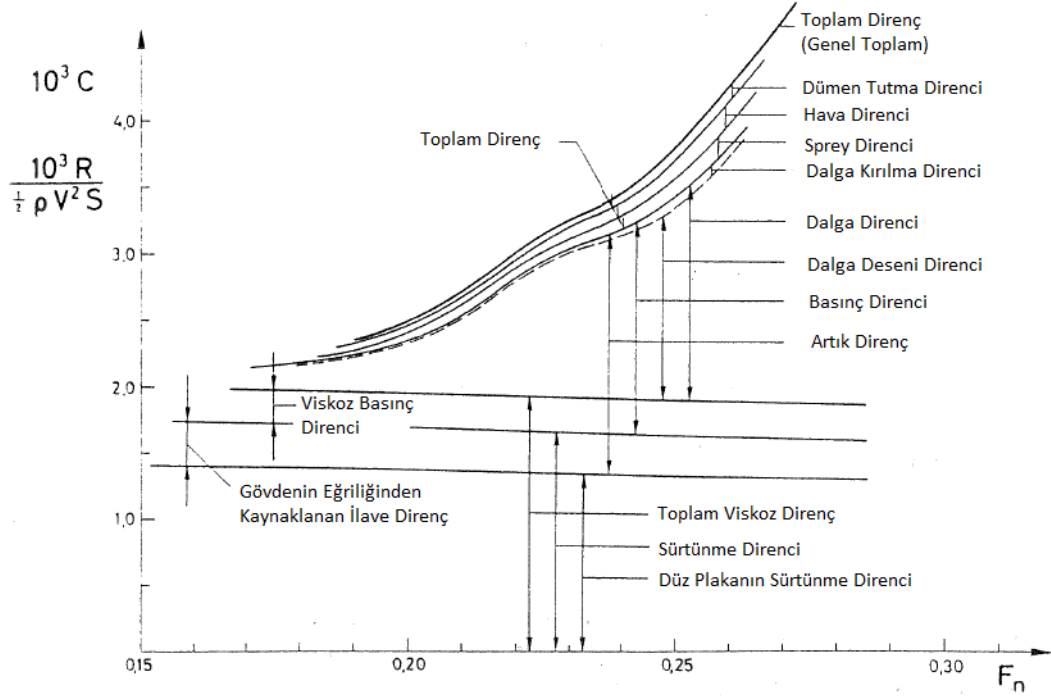
3.1 Tekne Form Optimizasyonu

Su altı tekne formunun optimizasyonu direnci ve dolayısıyla güç ihtiyacını düşürmek suretiyle emisyonların düşürülmesine katkıda bulunur. Yeni gemi tasarımlarına düzenli olarak uygulanır. Dünya filosunun ne kadarının optimizasyon sürecinden geçtiği bilinmese de bugün çoğu yeni tasarım, düşük direnç ve gelişmiş sevk verimine odaklı bir optimizasyon sürecinden geçmektedir. Özellikle kık form başta olmak üzere gövde tasarımı, pervane ve sevk sistemleri tasarımı ile ilişkilidir ve bu optimizasyon birlikte gerçekleştirilir.

3.2 Direnci Azaltacak Malzeme Kullanımı

Gemi gövdesine etki eden sürtünme kuvvetleri, geminin toplam direnci üzerinde oldukça etkili unsurlardır. Gemi hızı düştükçe sürtünme kuvvetlerinin toplam direnç üzerine yüzdelik etkisi daha da artmaktadır. Farklı kuvvetlerin toplam direnç üzerine

etkisi Şekil 3.1’de görülmektedir. Ayrıca dünya ticaret filosunun taşınan yük miktarına göre dağılımına bakıldığında yükün büyük çoğunluğunun büyük deplasmanlı ve düşük hızlı gemilerde taşındığı gözlenmektedir. Bu durumda geminin dış formunda direnci azaltacak malzeme ve kaplama kullanmak direnci ve dolayısıyla enerji verimliliğini artırmak adına oldukça önemlidir.



Şekil 3.1 : Direnci bileşenlerinin toplam direnci üzerindeki etkisi (Harvald, 1992).

Teknenin ağırlığını azaltmak, herhangi bir yükte ıslak yüzey alanını ve sürtünmeyi azaltır, böylece enerji tasarrufu sağlanır. Ağırlığı azaltmak için kullanılan malzemeler birim ağırlığına göre daha fazla mukavemet sağlar. Günümüzde alüminyum, karbon fiber ve sandviç yapıli cam elyaf gibi hafif malzemeler ağırlıklı olarak yüksek hızlı teknelerin üretiminde kullanılır.

3.3 Hava Yağlaması Uygulamaları

Sürtünme direnci gövdenin ıslak yüzey alanını değiştirerek, örneğin tekne yüzeyine hava kabarcıkları uygulanması ile azaltılabilir. Gövdedeki hava yağlaması ile ilgili araştırmalar devam etmekte ve konvansiyonel gemiler için formlar oluşturulmaktadır. Ancak şu ana kadar önemli gelişmeler sağlanamamıştır. Hava yağlama teknolojisinin %5’i aşan dirençte azalma sağladığı iddia edilmektedir (Buhaug ve diğ., 2009).

3.4 Dalga Direncini Azaltmaya Yönelik Takıntı Kullanımı

Bazı durumlarda enerji verimliliği yüksek verimli finler, asimetrik dümenler gibi takıntılarla artırılabilir. Bu takıntılar çoğunlukla pervanenin dönme enerjisini geri kazandırmaya katkı sağlarlar (Buhaug ve diğ, 2009).

3.5 Sevk ve Pervane Sistemlerinin İyileştirilmesi

Yeni makinelerle birlikte artan ısı verimleri enerji verimliliğine önemli katkı sağlamaktadır. Ayrıca eskiyen turboşarjlerin değiştirilmesi de verimi artıracaktır ancak beraberinde maliyeti getirdiği de unutulmamalıdır. Pervanenin iyileştirilmesi ve veriminin artırılması kavitasyon, gemi formu, draft, trim, maliyet gibi birçok parametreyle ilişkili olup tasarımı karmaşıktır. Ancak enerji verimliliğine katkıda bulunacak bir çözümdür.

3.6 Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir enerji gemilerde doğrudan kullanılabilir veya enerji kıyıda üretilerek elektriğe dönüştürülerek bataryalar aracılığıyla gemilere aktarılabilir. Yaygın olanları güneş, rüzgar, dalga enerjisi kullanımıdır.

Rüzgar enerjisi gemilerde yelken, paraşüt veya Flettner tipi rotorlar sayesinde sevk gücü olarak kullanılabilir (Buhaug ve diğ, 2009). Rüzgar koşulları bölgeler arasında ve zaman içinde farklılıklar gösterir. Berlin üniversitesi tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı gemi tipi için farklı yelken tipleri 3 farklı rotaya göre modellenmiş. Rüzgar enerjisiyle enerji ve yakıttan elde edilen tasarrufu değerlendiren çalışmada 5 yıllık gerçek hava durumları kullanılmıştır. Bu çalışmaya göre Kuzey Atlantik ve Kuzey Pasifik'te elde edilen enerjinin potansiyeli Güney Pasifikten daha iyi bulunmuştur. Ayrıca 15 knot hız için %5 civarında ve 10 knot hız için %20'ye kadar yakıttan tasarruf etmek mümkün (Clauss ve diğ, 2007).

Güneş enerjisinden faydalanan güneş pili teknolojisi bir tanker için tüm güverte alanı fotovoltaik hücrelerle kaplı olsa bile yardımcı güç gereksinimlerinin sadece bir kısmını karşılamak için yeterlidir. Doğal olarak güneş enerjisi yalnızca bazı zamanlarda ortalama yardımcı güç gereksinimlerinin üstünde olabilecektir. Ayrıca güneş enerjisi her zaman mevcut olmadığından yedek güce de ihtiyaç duyulacaktır. Bu nedenle güneş enerjisi tamamlayıcı bir kaynak olarak ilgi çekmektedir. Mevcut teknoloji ile toplam enerji ihtiyacının yalnızca küçük bir yüzdesinden tasarruf edebilmek mümkündür. Bununla birlikte günümüzün maliyet seviyeleri ve güneş enerjisi verimliliği ile güneş enerjisinin emisyonları azaltmak adına kullanımı maliyet etkin bir çözüm olmaktan uzaktır (Eide ve diğ, 2009).

Dalga enerjisi kullanımı gemi hareketlerini kullanma kabiliyeti de dahil edildiğinde jiroskop tabanlı sistemler, dalga folyoları, kış kapakları, trimaran gibi çoklu gövde tasarımları emisyonları azaltıcı çözümler olabilir. Bu sistemler yüksek teknik karmaşıklığa, sınırlı potansiyel enerjiye veya verime sahiptir. Uygulamada istenilen emisyon azaltım kapasitesine sahip değildir ve ekonomik bir çözüm sunamamaktadırlar (Buhaug ve diğ, 2009).

3.7 Kojenerasyon ve Atık Isı Yönetimi

Özellikle ana makinenin baca gazından olmak üzere yardımcı makine baca gazlarından ve yanma havası kompresörlerinden elde edilen ısı, buhar türbini sayesinde Rankine veya Organik Rankine çevrimleri ile elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ayrıca ham petrol tankerlerinde kargo tanklarının, ağır yakıt kullanan gemilerde servis ve dinlendirme tanklarının ısıtılmasında, yaşam alanları için gerekli sıcak su ve havanın sağlanmasında atık ısıdan faydalanılabilir. Atık ısıdan elde edilen ısıнын kullanımı enerji verimliliğine büyük ölçüde katkı sağlayacaktır (Buhaug ve diğ, 2009).

3.8 Seyir ve Tasarım Hızı Düşürme

Teoride gemi direnci hızın karesiyle orantılıdır. Dolayısıyla da güç hızın 3. kuvvetiyle doğru orantılıdır. Gerçek ölçümler belirli bir hava durumu için güç ve seyir hızı ilişkisinin oldukça makul olduğunu gösterirken, güç ve gemi hızı ilişkisi genellikle hızın üçüncü kuvvetinden daha yüksek bir kuvvetle görülür. Normal gemi hızı

aralığındaki tahminler için kullanılacak makul bir ilişki aşağıdaki gibi olabilir (MAN Diesel, 2006):

- Konteyner gemileri gibi büyük ve yüksek hızlı gemiler için:

$$P = c * V^{4.0} \quad (3.1)$$

- Besleyici konteyner, Roll-on/roll-off gibi orta büyüklükte ve orta hızlı gemiler için:

$$P = c * V^{3.5} \quad (3.2)$$

- Tanker ve dökme yük gemileri gibi düşük hızlı gemiler için:

$$P = c * V^{3.2} \quad (3.3)$$

Burada P ana makine seyir gücünü ve V tasarım seyir hızını temsil etmektedir. Dolayısıyla CO₂ emisyonlarını azaltmak adına etkili yöntemlerden birisi V tasarım seyir hızını düşürmektir.

3.9 Doğal Gaz ve Alternatif Yakıt Kullanımı

CO₂ emisyonlarını azaltmada etkili yöntemlerden birisi de biyoyakıt, doğal gaz, hidrojen gibi alternatif yakıt kullanımınıdır.

Günümüzde biyoyakıtlar şekerden, bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilir. Bu yakıtların çoğu küçük bir adaptasyon veya hiçbir değişikliğe gerek kalmadan kolayca kullanılabilir. Ancak bu yakıtların kaynağına bağlı olarak kararlılık, asidik olma, filtreleri tıkama, mum oluşumu, artan motor tortuları gibi dikkat edilmesi gereken birçok problemi vardır. Biyoyakıtlar biyolojik kirlenmeye karşı özellikle hassas olduğundan, su içeriği ve kontaminasyonlardan kaçınmak için özen gösterilmelidir. Biyoyakıtların dizel ve ağır yakıtlarla harmanlanması teknik olarak mümkündür. Ancak az önce bahsedilen problemlerin çözüldüğünü kontrol etmek gerekir (Opdal ve Hojem, 2007; Ollus, 2007; Matsuzaki, 2004). Ayrıca birinci nesil yakıtlar rafinerilerde hidrojenize edilebilirler. Ancak bu durumda da hidrojenize etmek için enerji harcanacak ve ilave emisyon salınımına neden olacaktır. Birinci nesil biyoyakıtların bir diğer problemi ise gıdaları insan gıda zincirinden uzaklaştırıp gıda kıtlığı ve yüksek fiyatlara sebep olabilme korkusudur. Ayrıca artan ihtiyacı karşılamak için ormanlık alanlarının tarım arazilerine dönüştürülmesi, toprak erozyonu, su kaynaklarının

kullanımı gibi konularda olumsuz sonuçlara neden olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak biyoyakıtların yukarıdaki sebeplerden dolayı uzunca bir müddet uygun bir çözüm olamayacağı düşünülmektedir.

Sıvılaştırılmış doğal gaz, hidrojen hariç diğer yakıtlara kıyasla daha yüksek hidrojen/karbon oranına sahip olması sebebiyle birim kütle başına daha düşük karbondioksit emisyon salınımına neden olur. Kükürt içermez ve yanma işleminde daha düşük pik sıcaklıklar elde edildiğinden SO_x emisyonlarını %90'a kadar azaltır. Ayrıca kalorifik değerinin diğer yakıtlara göre yüksek olmasından dolayı birim ısı veya enerji başına saldığı emisyon daha da düşmektedir. Hem ağır yakıt hem de LNG kullanabilen 6S70ME model bir MAN makine için emisyon değerleri Çizelge 3.1'deki gibidir. Buna göre CO₂ emisyonlarında %22'lik bir emisyon düşüşü sağlanmıştır (MAN Diesel & Turbo, 2014).

Çizelge 3.1 : MAN 6S70ME makinenin doğal gaz ve ağır yakıt kullanımındaki emisyonları.

6S70ME-C İçin Tahmini Emisyonlar		6S70ME-GI İçin Tahmini Emisyonlar	
Tam Yük (%100)	g/kWh	Tam Yük (%100)	g/kWh
CO ₂	577	CO ₂	446
O ₂	1359	O ₂	1340
CO	0.64	CO	0.79
NO _x	11.58	NO _x	10.12
HC	0.19	HC	0.39
SO _x	10.96	SO _x	0.88
PM (mg/m ³)	0.54	PM (mg/m ³)	0.34

Diğer taraftan doğal gaz büyük miktarlarda metan içerip oldukça uçucudur. Metan gazı da bir çeşit sera gazı olup gemilerde depolanması, seyir esnasında bir miktarının atmosfere salınmasına neden olacak ve küresel ısınmaya olan faydasını bir miktar azaltacaktır. Sonuç olarak yaklaşık %15 – 25 dolaylarında karbondioksit emisyonu azaltılmasını sağlamaktadır (Einang, 2007).

3.10 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri yüksek potansiyel termal verime ve düşük emisyonu sahiptir. Bu nedenle yakıt pili teknolojisi prensipte, geleneksel içten yanmalı makinelerle ilgi çekici bir

alternatif gibi görülmektedir. Yakıt pilleri bağımsız olarak veya egzoz ısısının olduğu kombine bir çevrimde ek güç üretimi için kullanılabilir (Mertens, 2008).

Gemilerde yakıt pillerinin kullanımı ile ilgili birçok sorun vardır. Yakıt pilleri hidrojen veya metanol gibi konvansiyonel olmayan yakıtların işlenmesini gerektirir. Ayrıca getirdiği yüksek maliyetler ve güvenlik endişeleri nedeniyle diğer karbondioksit kontrol yöntemlerine göre bu sistemin daha az ilgi çekici olmasına neden olmuştur. Diğer problemler ise birim enerji başına aşırı ağır ve hacimli olması, yerleşik depolama gerektirmeleridir (Bøhlerengen ve diğ., 2004). Buna göre diğer Ar-Ge öncelikleri şunları içermektedir:

- Sıvı yakıtlarla çalışabilen yakıt pilleri birimleri için yakıt işleme sistemlerinin geliştirilmesi.
- Enerji geri kazanım sistemleri ile eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC) ve katı oksit yakıt pilleri (SOFC) gibi yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi sistemlerinin entegrasyonu.
- Yakıt hücresi sistemlerinin 0.5 – 1 MW ebatlarında modüllere standardizasyonu.
- Yakıt elleçleme ve depolama sistemlerinin emniyeti.
- Sistemlerin deniz ve gemi ortamında (tuzluluk, nem, titreşim, tepki verme süresi vb.) kullanımlarının geliştirilmesi ve tam ölçekli validasyonu.

3.11 Karbondioksit Azaltım Yöntemlerinin Etkinlikleri

Karbondioksit emisyonlarının azaltılması için bir dizi seçenek önceki paragraflarda incelenmiştir. Bu seçenekleri değerlendirerek daha uygun olan yöntemleri veya bu yöntemlerin kombinasyonunu farklı gemi tipleri ve farklı çalışma koşulları için belirlemek gerekir. Uluslararası Denizcilik Örgütünün 2009'da yaptığı sera gazı çalışması sonucu Çizelge 3.2'de gösterilmiştir (Buhaug ve diğ., 2009). Bu çalışmaya göre hız düşürme hariç hiçbir yöntem IMO'nun 2050 yılı CO₂ emisyon hedeflerini tek başına karşılayabilecek durumda değildir. Şekildeki veriler uygulamadaki veriler olup henüz karbon tutum ve depolama sisteminin gemilerde uygulaması olmadığı için emisyon azaltımı olmadığı görülmektedir. Düşük karbonlu yakıt kullanımı ise şekildeki verilerden farklı olarak daha öncede belirtildiği gibi güncel verilerde %15-25 emisyon düşüşü sağlamaktadır. Ayrıca hava yağlaması, yenilenebilir enerji

kaynaklarının kullanımı ve yakıt hücresi kullanımı güncel verilere göre yüksek maliyetli çözümler olup işletmeciler tarafından daha düşük maliyetli olana kadar tercih edilmeyeceği açıktır. Sonuç olarak tezde incelenecek karbon tutum sistemlerinin yanında karbondioksit emisyonlarını düşürmenin daha düşük maliyetli ve etkili yöntemleri dizayn ve operasyon hızı düşürme, LNG kullanımı, atık ısı yönetimi ve kojenerasyon ile bu yöntemlerin kombinasyonları olacaktır.

Çizelge 3.2 : Karbondioksit emisyonlarının azaltılmasında kullanılan yöntemlerin uygulamada emisyonları azaltma miktarı.

Tasarım (Yeni Gemi)	Ton-mil başına CO2 Azaltımı (%)	Kom.	Kom.
Konsept, Hız ve Kapasite	2-50	10-50	25-75
Gövde ve Üst Bina	2-20		
Güç ve Sevk Sistemleri	5-15		
Düşük Karbonlu Yakıtlar	5-15		
Yenilenebilir Enerji	1-10		
Egzoz Gazı Karbondioksit İndirgemesi	0		
Operasyon (Bütün Gemiler)			
Filo Yönetimi ve Lojistik	5-50	10-50	
Sefer Optimizasyonu	1-10		
Enerji Yönetimi	1-10		

4. KARBON TUTUM VE DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Karbondiyoksit tutum ve depolaması, karbondiyoksitin endüstriden ve enerjiye ilişkin kaynaklardan alınarak depo bölgesine taşıma ve atmosferden uzun vadede ayırma işlemini içeren bir uygulamadır.

Karbondiyoksit tutumu büyük kaynak noktalarına uygulanabilir. Elde edilen karbondiyoksit sıkıştırılarak jeolojik formasyonlara, okyanuslara, mineral karbonatlar içerisine enjekte edilerek kalıcı olarak depolanabilir veya endüstriyel olarak kullanılabilir.

Büyük ölçekli karbondiyoksit kaynakları fosil yakıtlı ya da biyokütle kullanılan enerji işlemlerini, yüksek karbondiyoksit salımlı endüstrileri, doğal gaz üretimini, sentetik yakıt enstitülerini ve fosil yakıt bazlı hidrojen üretim işletmelerini kapsar.

Karbon tutum sistemleri projelerine, 1972’de Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) açılan ve 2017’de endüstriyel ölçekte çalışmaya başlayan Terrell Doğal Gaz İşleme Tesisi ile başlamıştır. 1982’de Koch Nitrogen şirketinin sahibi olduğu, yüksek saflıkta azotlu gübre elde etmek için kurulan Enid Fertilizer tesisin çalışmaya başlamasıyla ikinci büyük ölçekli karbon tutum tesisi hayata geçirilmiş oldu. İki proje de elde edilen karbondiyoksiti artırılmış petrol kazanımı (EOR) projelerinde kullanılmak üzere petrol sahalarına taşınmış ve elde ettiği ekonomik gelirler ile işletme maliyetlerini düşürmüşlerdir (Global CCS Institute, 2020).

2013 yılı ortalarında 5 adet büyük ölçekli, baştan sona bütün çevrimi (tutumdan kalıcı depolamaya kadar) uygulayan Karbon tutum sistemi (CCS) tesisi faaliyetlerini sürdürmekte olup bunların hiçbirisi yanma sonrası tutum gerçekleştiren tesisler değildi. Bu tesislerin ömürleri boyunca depoladığı toplam CO₂ emisyon miktarı 2013’e kadar 30 milyon tondan fazladır (IPCC Climate Change, 2014). 2017 yılı Kasım ayı itibarıyla büyük ölçekli 37 CCS tesisi ortaya çıkmış olup bunların 21’i aktiftir ve yıllık CO₂ tutum miktarı 30 milyon ton civarına çıkmıştır (CCS Global, 2018). Ayrıca 2014 yılında geleneksel pulverize kömür yakıtlı enerji tesisi Boundary Dam’ın çalışmaya başlamasıyla ilk defa baştan sona bütün çevrimi uygulayan büyük ölçekli bir yanma sonrası karbon tutum tesisi faaliyete geçmiştir (Stéphenne, 2014). İkinci büyük ölçekli

ve yanma sonrası tutum gerçekleştiren tesis olan Petra Nova, 240 MW net üretim gücüne sahip ve %90 oranında karbon tutumu sağlamaktadır. Ürettiği karbondioksidi 82 mil mesafedeki Doğu Ranch Petrol Sahasına göndermekte ve böylece petrol sahasının günlük üretim kapasitesini 300 varilden 4000 varile, yani %1300'ünden fazlasına artırmaktadır. Petro Nova karbon tutum tesisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir (NRG Enerji, 2019).



Şekil 4.1 : Petro Nova karbon tutum tesisi

4.1 Farklı Tutum Metotları

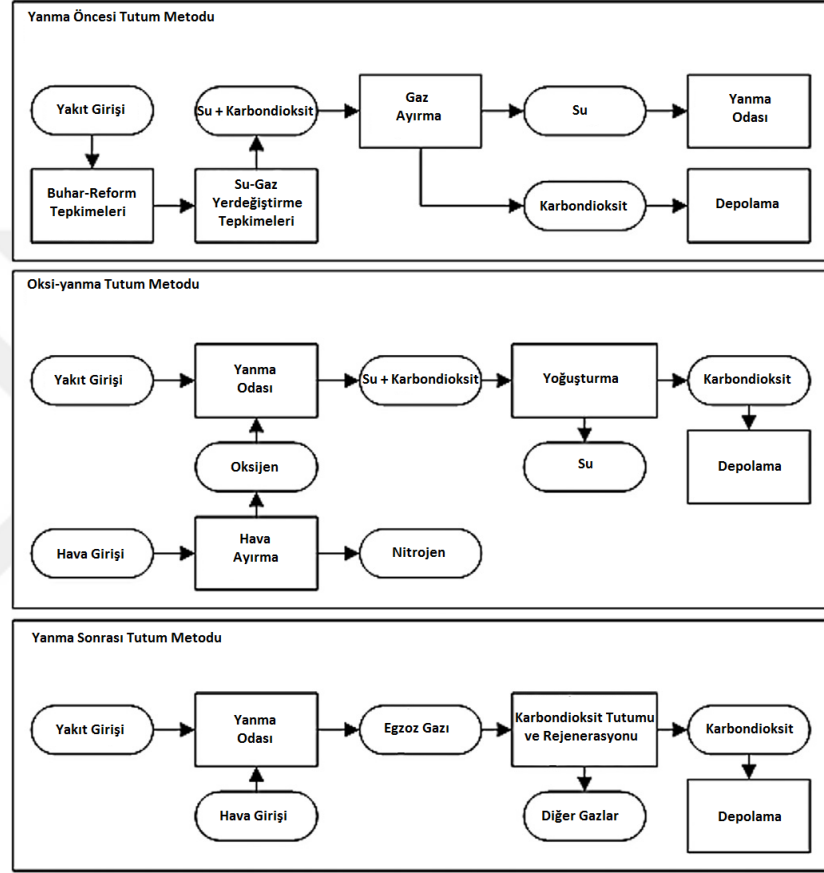
Karbondioksit için temelde 3 farklı tipte tutma sistemi mevcuttur. Bunlar yanma sonrası tutum, yanma öncesi tutum ve oksî-yakıt yanmadır. Şekil 4.2'de bu tutum metotlarının nasıl çalıştıkları şematize edilerek gösterilmiştir (Zhou ve Wang, 2014). Gaz akımındaki CO₂ konsantrasyonu, gaz akımının basıncı ve yakıt türü tutma sistemlerinin seçilmesinde etkili birkaç faktördür (Rubin ve De Coninck, 2005).

4.1.1 Yanma öncesi tutum

Yanma öncesi sistemlerde tutum genellikle gübre üretimi ve kömürün gazlaştırılması gibi hidrojen üretim işlemlerinde kullanılmaktadır. Yanma öncesi tutumun ilk dönüşüm basamakları, daha ayrıntılı ve masraflı olmasına rağmen gaz akımında daha yüksek CO₂ konsantrasyonu ve yüksek basınç ayırtırmayı kolaylaştırır (Rubin ve De Coninck, 2005). Uygulamada oldukça yaygın olan bir tutum yöntemidir.

4.1.2 Yanma sonrası tutum

Yanma sonrası tutum, tesis ve santrallerden yanma sonrası çıkan baca gazındaki karbondioksitin çeşitli yöntemlerle tutulmasıdır. Buradaki tutum farklı yöntemlerle yapılabilmekte olup diğerlerine göre daha yaygın olan ve bilinenleri sıvı çözücüler (absorplama), katı yüzerme (adsorplama), sıvılaştırılmış gazın damıtılması ve membranlar ile tutumdur.



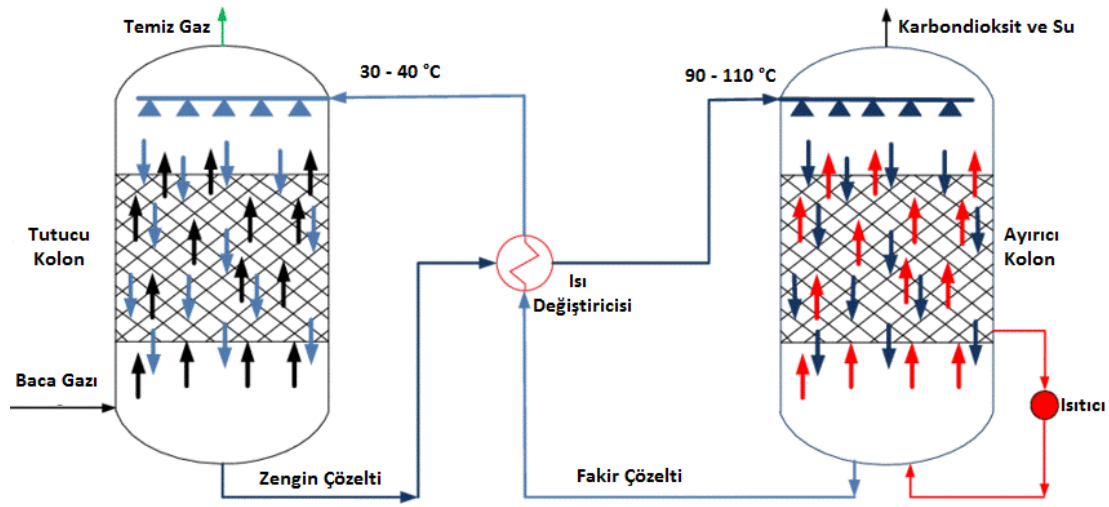
Şekil 4.2 : Karbon tutma sistemleri proseslerinin şematik olarak gösterilmesi.

4.1.2.1 Sıvı çözücüler (absorplama) ile tutum

Temelde absorplama fiziksel ve kimyasal olarak iki grupta incelenebilir. Fiziksel absorpsiyon karbondioksitin bir çözücünde Henry kanunlarına göre çözülmesine dayanmaktadır. Fiziksel absorpsiyon, karbondioksit yoğunluğunun %15 ve üstü, karbondioksitin yüksek kısmi basınçlarda olduğu durumlarda uygun bir method olmaktadır (International Energy Agency, 2004).

Kimyasal absorpsiyon ise karbondioksitin baca gazından çözücü ile kimyasal olarak çözülmesi ilkesine dayanır. Bu metotta kimyasal reaksiyon zayıf ara bileşikler

oluşturmalıdır, böylece zengin karbondioksit içerikli çözelti rejenere edilebilir. Rejenerasyon uygulamak için basıncın düşürülmesi veya sıcaklığın atırılması gerekmektedir. Güç kaynağından çıkan egzoz gazı düşük basınçta olacağından rejenerasyon için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Amonyak, çeşitli aminler, piperazin veya farklı karışımlar çözücü olarak kullanılabilir. Enerji sektöründeki baca gazlarından karbondioksit eldesi için diğerlerine göre daha uygun sistemlerin amin bazlı absorpsiyon sistemleri olduğu belirtilmektedir. (Fernandez ve diğ, 2012). Absorplama ile tutum ve çözeltinin rejenere edilişi Şekil 4.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Absorplama ile tutumun şematik olarak gösterilmesi

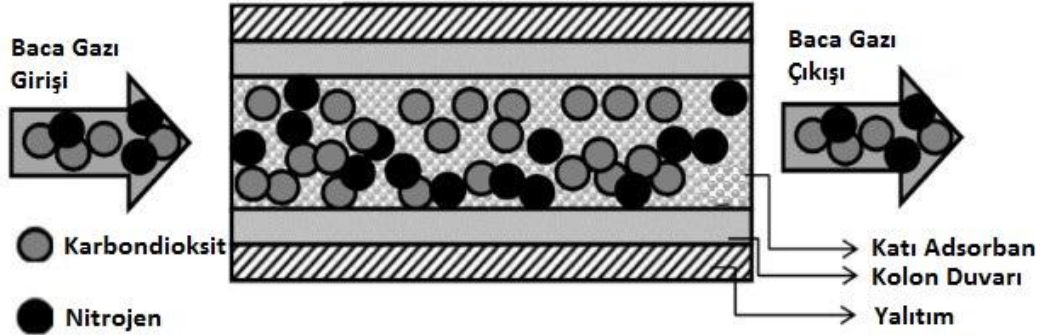
4.1.2.2 Katı yüzerme (adsorplama)

Adsorbsiyon, katı bir yüzeye adsorbe edilecek bir akışkana sahip olma prensibine dayanır. Bu işlem kullanıldığında, paralel olarak iki adsorpsiyon hattı olmalıdır. Çünkü basınç veya sıcaklık değişikliği ile tutulan karbondioksitin rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu yöntem doğal gaz bazlı elektrik santralleri gibi büyük ölçekli emisyon tutumları için uygun olmayabilir. Çoğu adsorbanın düşük seçiciliği nedeni ile karbondioksitten arındırılacak baca gazlarının yüksek karbondioksit konsantrasyonuna sahip olması gerekmektedir (Wang ve diğ, 2011). Adsorplama ile tutum Şekil 4.4'te şematik olarak gösterilmiştir.

4.1.2.3 Sıvılaştırılmış baca gazının damıtılması

Sıvılaştırılmış baca gazının damıtılması, diğer adıyla kriyojenik ayırma, karbondioksitin yoğuşma yolu ile baca gazından ayrıldığı işlemdir. İlke, bileşenlerin

kaynama noktalarının farklılığından faydalanır. Bu metot karbondioksit yoğunluğunun baca gazı içerisinde %90 ve üstü olduğu durumlar için uygundur. Bu yoğunlukta bir baca gazı elde etmek ise sadece, ileride bahsedilecek olan, oksî-fuel yanma ile mümkün görünmektedir (Chakravarti ve diğ., 2001).



Şekil 4.4 : Adsorplama ile tutumun şematik olarak gösterilmesi

4.1.2.4 Membranlar ile tutum

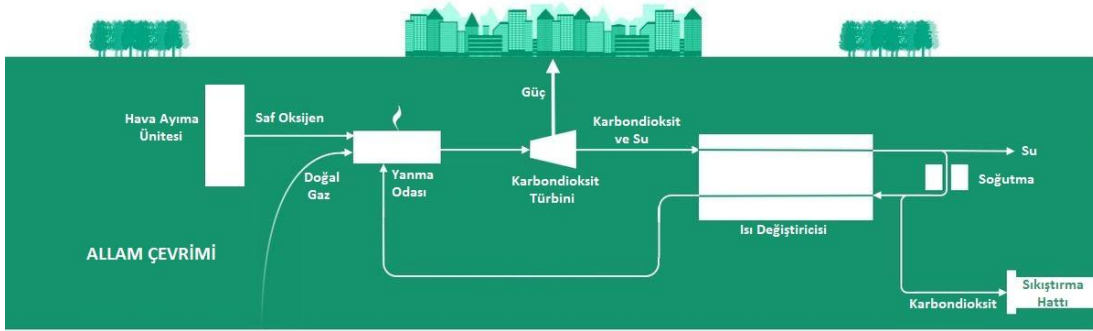
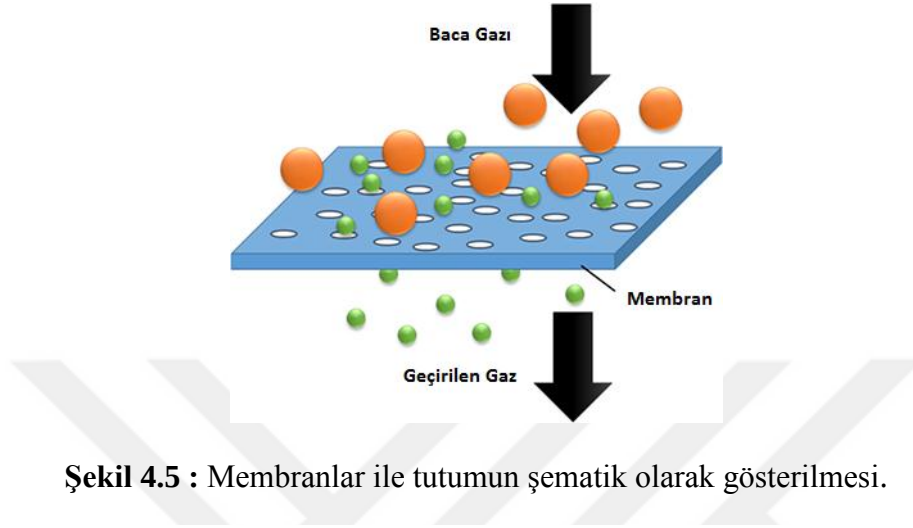
Membranlar ile tutum veya ayırma, bir zar ile ayrılan iki akışa dayanmaktadır. Membran çoğu zaman yarı geçirgen, ince, gözeneksiz, polimerik bir filmidir. Genel olarak membranların seçiciliği ve karbondioksit ayırma fraksiyonu düşüktür. Dolayısıyla çok kademeli membran sistemleri kullanılması gerekmektedir. Bu da yatırım ve işletme maliyetlerini artırmaktadır (Wang ve diğ., 2011; Seader ve diğ., 1998). Membranlar ile tutum Şekil 4.5'te şematik olarak gösterilmiştir.

4.1.3 Oksî-yakıt yanma sistemlerinde tutum

Oksî-yakıt yanma sistemlerinde yanma havası yerine saf oksijen veya oksijen yoğunluğu artırılmış hava kullanılmaktadır. Dolayısıyla yanma ürünlerinde karbondioksitin yoğunluğu artmakta, NO_x ve SO_x emisyonları azalmaktadır. Eğer saf oksijen kullanılırsa NO_x emisyonları oluşmamakta, baca gazının neredeyse tamamını CO_2 ve su buharı oluşturmaktadır. Dolayısıyla CO_2 'i yakalamak çok daha kolaylaşmaktadır.

Bu sistemlerin en büyük problemi oksijeni havadan ayırmanın oldukça maliyetli olmasıdır. Ancak CO_2 tutumu daha kolay olacağından tutum maliyeti düşmekte, rejenerasyon için gereken ısı ise enerji elde etmede kullanılabileceğinden verimliliği artırmaktadır. Doğal gaz yakıtlı enerji tesislerinde %62'lere kadar çıkan çevrim verimleri karbon tutumu ile %48'lere kadar düşmekte iken oksî-yakıt yanma

sisteminden faydalanan ve Mayıs 2018’te faaliyete giren Net Power Doğal Gaz Yakıtlı Elektrik Santrali’nde verim karbon tutumu dahil %59 seviyelerine çıkmaktadır (Roberts, 2018). 50 MW net güç üreten tesis Allam Çevrimi’ni kullanmış olup çevrim şematik olarak Şekil 4.6’da gösterilmiştir (NetPower, t.y.).



4.2 Karbon Tutum Sistemlerinin Bileşenleri

Karbon tutum sistemlerinin ve karbon çevriminin farklı tutum metotları için ara basamakları çeşitlilik gösterse de çevrim genel olarak üretim tesisiyle başlar, tutum gerçekleşir, tutulan karbondioksit başka bir forma dönüştürülür, dönüştürülen formda geçici olarak depolanır, kalıcı olarak depolanacak alana transfer edilir ve kalıcı olarak depolanır.

Bir önceki başlıkta değerlendirilen tutum metotları uygulamaları sonrası tutulan karbondioksitin eğer direkt gaz halinde kompresörler yardımı ile yakınındaki kuyuya enjeksiyonu yapılmıyorsa katı veya sıvı başka forma dönüştürülmesi gerekmektedir. Kalsiyum karbonat yani kireç taşı formunda katılaştırma basınç ve

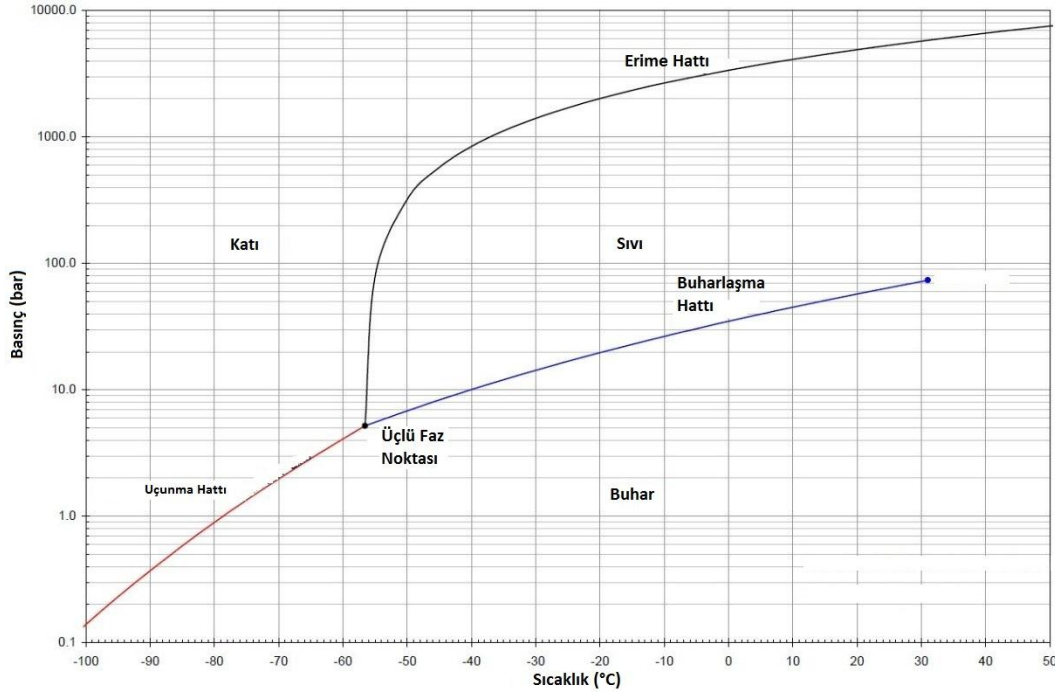
soğutma gerektirmeyen tanklarda depolanma gibi bir avantaja sahiptir. Ancak bu durumda da elde edilen ürünün elleçlenmesi gerekmektedir . Ayrıca kapladığı hacim sıvıya göre daha fazla olacağından gemiler için düşünülecek olursa navlun kaybı maliyeti açısından sıvılaştırmaya göre daha yüksek bir maliyeti olacaktır. Ancak büyük ölçekli dökme yük gemileri için uygun olabileceği düşünülmektedir (Zhou ve Wang, 2014).

Karbondiyoksit'in üçlü faz noktasındaki basınç değeri 5.18 bar olup sıcaklık değeri -56.6 C'dir. Karbondiyoksit faz diyagramı Şekil 4.7'de gösterilmiştir (ChemicaLogic, 1999). Eğer karbondiyoksit sıvı formda depolanacaksa silindirik veya küresel bir tankta basınçlandırma ve soğutma uygulanarak depolanması gerekir. Eğer sıvılaştırma için buna yakın basınç değerleri seçilecekse düşük sıcaklıklardan dolayı tankın, hatta ekipmanların malzemesi değişecektir. Diğer yandan basınç arttıkça malzeme kalınlığı ve kompresör güç ihtiyacı artacak, soğutma güç ihtiyacı ise düşecektir. Ayrıca yoğunluk da azalacağından başta tank olmak üzere sistem ekipmanlarının da boyutu artacaktır. Tank boyutunun artması ise beraberinde bir miktar kargo maliyetine sebep olacaktır. Dolayısıyla uygun çalışma basıncı ve sıcaklığı bir optimizasyon gerektirmektedir (Seo ve diğ, 2015; Seo ve diğ, 2016; Seo ve diğ, 2017).

Tutulan karbondiyoksit'in taşınması tesisin ve enjeksiyonun yapılacağı alanla ilgilidir. Kara tesislerinde boru yoluyla ve gemiyle olmak üzere 2 tip taşıma söz konusudur. Eğer enjeksiyonun yapılacağı alan deniz aşırı olmayan bir karadaysa veya denizde olup karaya yakın bir yerdeyse (yaklaşık 350 km) taşıma işleminin boruyla yapılması daha uygundur (Decarre ve diğ, 2010). Taşınacak akışkan gaz fazında kompresörlerle ya da sıvı fazında pompalarla iletilir. Ancak gemide bu durum söz konusu olmayıp, gemiler için depolanan karbondiyoksidi terminal limanlarda boşaltma ve oradan da enjeksiyon kuyusuna gönderme modeli üzerinde oldukça durulan modeldir (Lee ve diğ, 2012).

CO₂'in derinde, kıyıda ya da açığındaki jeolojik formasyonlarda depolamasında, petrol, gaz ve tuz formasyonları için ekonomik uygunluğu ispat edilmiş birçok teknoloji türü kullanılır. Eğer CO₂ 800 metre derinliğin altında uygun tuz formasyonları ya da petrol veya gaz arazilerine enjekte ediliyorsa, çeşitli fiziksel ve jeokimyasal kapan mekanizmaları ile tekrar yeryüzüne çıkması engellenebilir. Genellikle gerekli fiziksel kapan mekanizması örtü kayasıdır. Kömür yataklarında depolama daha sığ derinliklerde yer alabilir ve kömür üzerinde CO₂ adsorpsiyonuna bağlıdır. Gelişmiş

petrol kurtarımı ya da potansiyel olarak gelişmiş kömür yatağı metan kurtarımı ile farklı CO₂ depolama kombinasyonları, petrol ve gaz kurtarımından ek gelir elde edilmeye yönlendirilebilir. Petrol sondajı teknolojisi, enjeksiyon teknolojisi, depolama haznesi performansının bilgisayar simülasyonu ve mevcut uygulamalardan metotların monitörlenmesi, jeolojik depolama projelerinin yürütülmesi ve tasarımda kullanımı için daha da geliştirilmiştir.



Şekil 4.7 : Karbondioksit faz diyagramı

Okyanusal depolama ise potansiyel olarak iki yolla yapılabilir. Sabit bir boru hattı ya da hareket halindeki bir gemiden CO₂'in tipik olarak 1000 metrenin altındaki su sütunu içerisine enjeksiyonu ve çözündürülmesi ile ya da bir boru hattı veya kıyıdan açıkta bir platformdan, sudan daha yoğun olduğu ve yakın çevresinde erimesini geciktirecek bir göl modeli oluşturması beklenen 3000 metre altındaki derinliklerde deniz zemini üzerine bırakılması. Ancak okyanusal depolamanın deniz ekosistemleri üzerindeki etkisi çalışılmalıdır.

4.3 Karbon Tutum Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Karbon tutum sistemlerinin en büyük avantajlarından birisi kara tesisleri için uygulamada karbondioksit emisyonlarının %85-95 kadarını tutabiliyor olmasıdır.

Sistemin en büyük dezavantajlarından birisi ise CCS bulundurmeyen bir tesise göre daha fazla enerji gerektirmesidir. Kara tesislerinde bu rakam %10-40 arasında olup tutulan karbondioksit miktarı, soğutma çevrimi gibi parametrelerle değişmektedir.

Sistemin diğer bir büyük dezavantajı ise fazla ekipman gerektirmesi ve bunların ilk maliyetidir. Toplam maliyet olarak karadaki enerji tesislerinde tutum için ton başına 15-75 \$ bir tutum maliyeti gerekmektedir. Ancak bu kadar yüksek emisyon azaltma oranlarında özellikle büyük kara tesisleri için düşük maliyetli çözümlerden birisidir.

Bir avantajı ise depolama alanlarının oldukça uzun süreler boyunca yetecek olmasıdır. Mevcut bilgiler dünya genelinde jeolojik formasyonlarda en az 2000 giga ton CO₂ depolama kapasitesinin teknik potansiyeli olabileceğini göstermektedir. Tuz formasyonlarında ise çok daha fazla potansiyel bulunabileceği düşünülmektedir. Okyanuslarda ise depolama kapasitesinin, atmosferin tahmin edilen stabilizasyon seviyesi ve okyanus pH değişimi gibi çevresel kısıtlamalara bağlı olarak binlerce giga ton olacağı tahmin edilmektedir (Rubin ve De Coninck, 2005).

Karbon tutum ve depolama sistemlerinin bazı riskleri mevcuttur. Bugün hidrokarbon taşımacılığında meydana gelen tehlikelere benzer şekilde CO₂ taşımacılığı daha düşük de olsa risk taşır. Çoğunlukla düşük nüfus yoğunluklu alanlardaki CO₂ hatlarının varlığında, boruların kilometre başına yarattığı tehlikeler çok azdır. Büyük çapta beklenmedik CO₂ salınımı, havadaki konsantrasyonunu %7-10'dan daha yoğun duruma getirdiğinde insan hayatı ve sağlığı için ani tehlike yaratır. Popülasyonun bulunduğu bölgelerden geçen CO₂ taşıma hattı, yol seçimi, yüksek basınç koruması, sızıntının bulunması ve diğer faktörler üzerinde dikkat gerektirir. Gemi ile taşımacılıkta ise bu risk yalnızca gemi personeli, ara terminaldeki popülasyon ve enjekte edilecek kuyu ve çevresi için mevcuttur ve daha düşüktür.

Diğer bir risk ise CO₂'nin enjekte edileceği formasyondan sızıntı riskidir. Sızıntı iki şekilde gerçekleşebilir. Başarı sağlanamayan enjeksiyon kuyusu ya da terk edilmiş kuyudaki ani sızıntı bunlardan ilkidir. Diğerisi ise saptanmamış fay, kırık ya da kuyular boyunca aşamalı sızıntıdır. Yer altında yüzeye yakın bölgelerde CO₂ konsantrasyonlarının yükselmesi bitkiler ve toprak altı canlılar için öldürücü, yer altı suları için kirlетici etki yapar. Suyun yükselmesi sonucu dengeli atmosfer koşulları ile birleşmesi, havadaki CO₂ konsantrasyonunun insan ve hayvanlara zarar verecek kadar yükselmesine sebep olur. Depolama sahasında sızıntı oluşması halinde, sızıntıyı

durdurmak için uygulanacak iyileştirme çalışmaları, standart kuyu onarım teknikleri ya da CO₂ sığ akifere sızmadan önce durdurma ve çıkarma işlemlerini kapsar. CO₂'nin jeolojik depolaması için uzun periyotlarda bölgesel görüntüleme gerekli olabilir.

CO₂'in okyanusa eklenmesi ya da okyanus zemininde sıvı CO₂ havuzları oluşturulması, bölgenin kimyasal ortamını endsütriyel ölçekte değiştirecektir. 550 ppmv CO₂'te denge için %10 indirgeme sağlayacak olan okyanusal depolamanın, 7 bölgede 3000 metre derinlikte CO₂ bırakıldığı varsayımı üzerine yapılan model simülasyonları okyanus hacminin yaklaşık %1'inde 0.4 pH düşüşü, dolayısıyla asitlik derecesinin artışı ile sonuçlanmıştır (Rubin ve De Coninck, 2005). Bu seviyedeki pH değişimlerinde, okyanus yüzeyine yakın bölgelerde yaşayan organizmalarda bazı tesirler görülmüş, ancak uzun vadede etkileri henüz çalışılmamıştır. Bu etkileri daha iyi anlamak için, ayrıntılı bir risk değerlendirmesi yapılmalıdır.

4.4 Tutulan Karbondioksitin Endüstride Kullanımı

Karbon tutum ve kullanımı (CCU) karbon tutum ve depolamasından (CCS), karbondioksitin kalıcı olarak depolanması yerine endüstride kullanımı ve fayda elde edilmesi yönünden farklıdır. CCU tutulan karbondioksitin plastik, beton, biyoyakıt gibi daha yüksek ekonomik değeri olan malzeme ve ürünlere dönüştürmek için kullanmayı amaçlar (Cuéllar-Franca ve Azapagic, 2015; Dibenedetto ve diğ, 2014).

CCU atmosfere pozitif bir net karbon emisyonu salınımı ile sonuçlanmaz. Ancak yeni ürünlerin işlenmesi için enerji gerekmekte ve gereken enerjiyi sağlamak için daha fazla yakıt kullanmak gerekmektedir. Bu yakıt miktarının düşük olmasına veya gerekli gücü sağlayacak tesisin de CCS veya CCU kullanımına dikkat etmek gerekmektedir. Ayrıca, CCU ölçeğine ilişkin endişeler CCU'ya yatırım yapılmasına karşı önemli bir argümandır. CCU'ya yatırım yapmadan önce bir ürün oluşturmak için diğer hammaddelerin mevcudiyeti de dikkate alınmalıdır.

CCU'nun uygulanması için itici güçlerden birisi karbon fiyatı veya karbon vergisidir. Karbon vergisi, atmosfere salınan CO₂'in azaltılmasını teşvik edecektir. Bu nedenle CCU, bir şirketin faydalı ticari ürünler yaratmak için yayılan CO₂'i yeniden kullanması için ana alternatiflerden birisi olabilir (Biniek ve diğ, 2018).

CH₃OH kimyasal formülüne sahip olan metanol karbon-nötr bir yakıttır. Metanol, tesislerde tutulan karbondioksit kullanılarak üretilbilir ve karbon-nötr

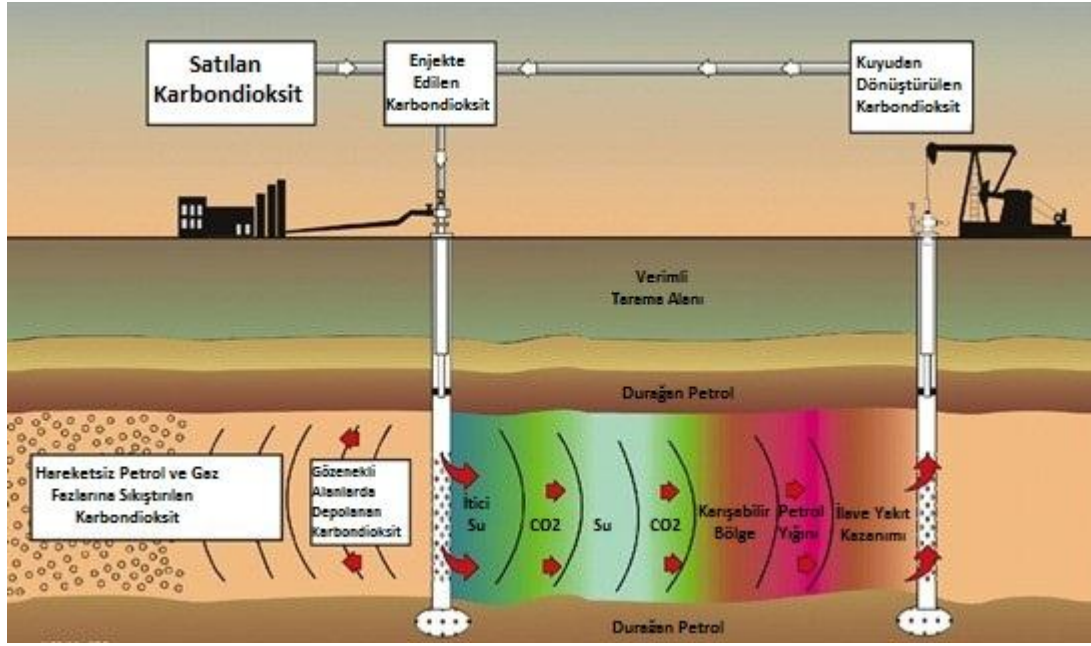
sürdürülebilirliğe ulaşmak için enerji üretiminde fosil yakıtlara alternatif olabilir (Olah, 2005; Hagen, 1976). İzlanda Grindavik'te üretim tesisi bulunan Carbon Recycling International, yılda 5500 ton CO₂ emisyonu dönüşümünden 4000 ton metanol üretimi gerçekleştirmektedir (Carbon Recycling International, t.y.).

CO₂ kimyasal sentezle çinko bazlı polikarbonatlar, asetik asit, üre ve polivinil klorür (PVC) gibi diğer organik ürünlere dönüştürülebilir. Günlük ürünlerin sentezinde çalışan bir kimya şirketi olan Novomer polietilen karbonat (PEC) ve polipropilen karbonat (PPC) üretmekte olup bu ürünlerin %50'ye kadar CO₂ içerdiğini iddia etmektedir. Bu uygulamanın ticarileştirilmesi ve düzenli üretime geçilmesi için çeşitli kaynaklardan finansman alan şirket 2009 yılı aralık ayında pilot fabrikasını 1500 litrelik reaktörüyle açtı. CO₂ kaynağı olarak baca gazı ve etanol fermantasyonundan faydalanılmıştır. Global CCS Enstitüsü'nün Mart 2011 raporunda bu yöntemle CO₂ emisyonlarının yılda 22.5 milyon ton azaltılma potansiyeli olduğu belirtilmiştir (Brinckerhoff, 2011). Novomer tarafından yapılan bu kimyasal sentezin bir avantajı da plastiklerin karakteristiği için çeşitli seçenekler sunmasıdır. Ancak burada en büyük sorun CO₂ bazlı polimerlerin düşük maliyetli polimerlere karşı rekabet edebilmesidir. Diğer kimyasal reaksiyon içeren çözümler ise çoğunlukla yeni olup daha fazla araştırma gerektirir.

CCU'nun en büyük uygulaması EOR projelerindedir. Tersiyer geri kazanım olarak da adlandırılan artırılmış petrol geri kazanımı, başka türlü çıkarılamayan veya yetersiz kalan petrol alanından ham petrol çıkarılması uygulamasıdır. EOR bir yakıt rezervuarının ortalama yaklaşık %30-60 arasında üretimini artırırken birincil ve ikincil geri kazanımlarda bu oran %20-40 arasında kalmaktadır (U. S. Department of Energy, t.y.; Palo Alto, 1999; Clean Air Task Force, t.y.). ABD Enerji Bakanlığı'na göre EOR için termal, gaz enjeksiyonu ve kimyasal enjeksiyon olmak üzere üç temel teknik vardır. Termal enjeksiyonda geri kazanımla üretim %40 oranında artarken gaz enjeksiyonunda ortalama %60 oranında artış sağlanmaktadır (U. S. Department of Energy, t.y.).

Gaz enjeksiyonu veya karışabilir taşkın, günümüzde artırılmış petrol kazanımında en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Gaz enjeksiyonu için kullanılan gazlar arasında CO₂, LNG ve N₂ bulunmaktadır. En sık kullanılan sıvı/gaz ise CO₂'dir. Çünkü petrol viskozitesini azaltır ve LNG veya LPG'den daha ucuzdur. CO₂'in fiyatı petrol piyasası ile doğru orantılı olacak şekilde dalgalanma göstermektedir. Petrolün varil fiyatı 15-20

\$ dolar seviyelerinde iken CO₂'in ton başına fiyatı yaklaşık 10-16 \$ mertebelerindeydi (Austell, 2005; Dione Oil Ltd., t.y.). Son zamanlarda petrol fiyatları varil başına 50-60 \$ maliyetlerde olup karbondioksit fiyatlarının da giderek yükseleceği aşıkardır. ABD Enerji Bakanlığı'na göre 20 milyar ton tutulmuş CO₂'in 67 milyar varillik petrol potansiyelinin geri kazanımını ekonomik olarak sağlayabileceği öngörülmektedir (Hebert, 2015). Şekil 4.8'de CO₂ kullanımı ile gerçekleştirilen EOR işlemi şematize edilmiştir (Melzer, 2010).



Şekil 4.8 : CO₂ kullanımıyla gerçekleştirilen EOR işleminin şematize edilmesi.

Baca gazından gelen karbondioksit, stabil katı karbonatlar oluşturmak için magnezyum oksit ve kalsiyum oksit gibi minerallerle reaksiyona sokulur. Karbonatlar daha sonra inşaat ve diğer tüketici ürünleri için kullanılabilir. Bu teknoloji yılda 300 milyon ton karbondioksit emisyonu azaltılmasına imkan verecek potansiyele sahiptir. Calera şirketi tarafından, sıvı çökelmeli karbon mineralizasyonu (CMAP) metodu ile CO₂'i mineralize etme yöntemi önerildi. İlk karbon tutum tesisini Kaliforniyada 10 MW net güç üreten Dynegy's Moss Landing doğal gaz enerji tesisinde kuran şirket, yılda 30 bin ton CO₂'i ticari değeri olan inşaat malzemelerine dönüştürmektedir. Ancak elde edilen ürünün mali açıdan mevcut çimento sektörü ile rekabet edebilmesi en büyük problemdir (Wesoff, 2010).

Gelişmekte olan teknolojilerden biri olan Biyo CCS Algal Sentez, plastik, taşıt yakıtı ve hayvancılık faaliyetleri için besleyici stok üretiminde kullanılmak üzere güneş

membranlarında yağ açısından zengin algler üretmektedir. CO₂ ve tutulan diğer sera gazları atık su içeren membranlara enjekte edilir. Bu algler güneş ışığı veya ultraviyole (UV) ışık sayesinde her 24 saatte biyokütlelerini iki katına çıkarmaktadır. Biyo CCS Algal Sentez sistemi, Avustralya'nın en büyük 3 kömür yakıtlı güç üretim tesisi olan Tarong, Eraring ve Loy Yang tesislerinde yanma öncesi karbon tutum sistemi ile denenmeye başlanmıştır (Brinckerhoff, 2011). Başka bir çalışma da mikro alglerin enerji kaynağı olarak kullanılabileceğini önermiştir (Oncel, 2013). Baca gazı ile beslenen mikroalg havuzunda üretilen 1 metrik ton kuru alg biyokütlesi üretimi başına 1.8 ton CO₂ tutumu elde edilmiştir. Yosun dolu havuzun çevresindeki ortamı ve ekosistemi nasıl etkileyebileceğine dair endişeler bulunmaktadır.

4.5 Çözücü Bazlı Karbon Tutum Sistemlerinin Gemilere Uygulanması

Gemilerde karbon tutum sistemlerinin henüz bir uygulaması olmayıp uygulamanın düşünülmesi ve akademik anlamdaki literatür çalışmaları bizi oldukça yakın bir geçmişten öteye götürmemektedir. Var olan az sayıdaki çalışmaların neredeyse hepsi CO₂'in çözücü bazlı sistemler ile tutulması üzerinde durmuştur. Bir çalışmada tutulan CO₂'in katı olarak depolanması üzerinde durulurken (Zhou ve Wang, 2014) geriye kalan tüm çalışmalarda sıvılaştırılarak taşınması önerilmiştir (Luo ve Wang, 2017; Awoyomi ve diğ., 2019; Feenstra ve diğ., 2019). CO₂'in katı olarak taşınmasının gerektirdiği hacmin navluna etkisi bu çalışmada yalnızca dökme yük tipi gemi için incelenmiş olup katı olmayan yük veya konteyner gibi diğer kargo tipleri taşıyan gemiler için bu depolama uygun görünmemektedir. Ayrıca bu sistem elleçleme gerektirir. Diğer taraftan, çözücü bazlı CO₂ tutumuna ve tutulan CO₂'in sıvı olarak depolanmasına fiziki anlamda oldukça benzeyen, SO_x emisyonlarının tutumunda kullanılan scrubberlar gemilerde oldukça yaygın kullanılan ve bilinen bir teknolojidir. Dolayısıyla CO₂'in gemilerde çözücü bazlı olarak tutulması ve sıvı olarak depolanması diğerlerine kıyasla daha uygulanabilir sistem gibi görünmektedir.

Kara tesislerindeki uygulamalarında bile bazı dezavantajları olan sistemin gemilere uygulanmasında da kara tesislerinden farklı bazı zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklardan en büyüğü sistemin ebatları ve yerleşimidir. Sistem ısı değiştiricileri, pompalar, kompresörler, tanklar gibi birçok ekipman ve donatım malzemesi gerektirmektedir. Ayrıca tutucu ve ayrıştırıcı kuleler kara tesislerinde oldukça büyük ebatlarda olup boyları 20-30 metreleri bulabilmektedir (Luo ve Wang, 2016;

Agbonghae ve diğ, 2014; Mores ve diğ, 2014). Zaten ağır olan bu kuleler bir de uzun olduğu için stabilite anlamında çok büyük olumsuzluklara sebep olacak hatta belki de küçük gemiler için sistemi uygulanamaz kılacaktır.

Geminin düzensiz ama sürekli hareket halinde olması ise bu sistemin hem stabilite açısından hem de bir kaza neticesinde CO₂'in etrafa yayılması ile insan sağlığı açısından riskli ve tehlikeli kılmaktadır. Karbondioksitin yüksek basınçlı olarak depolanması da bir sızıntı veya kaza sonucu patlamaya ve ağır hasarlara sebebiyet verebilir.

Tutulan karbondioksitin depolanması, geminin güç, CO₂ tutum miktarı, CO₂'in hangi basınçta depolanacağı, seyir süresi ve depolanan CO₂'i boşaltma sıklığı gibi parametrelerine bağlı olmak üzere oldukça yüksek bir hacim gerektirir ve ağırlığa sebep olur. Bu durum yük ve navlun kaybına sebep olur, geminin kazancını düşürür.

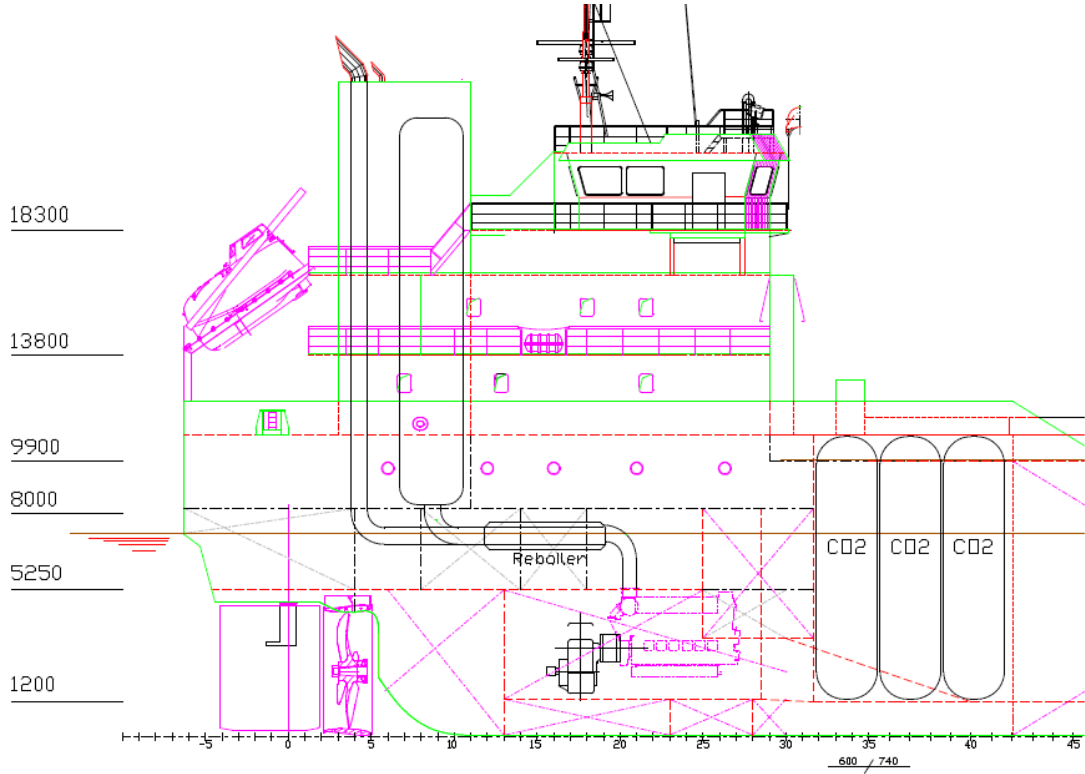
4.5.1 Farklı gemi tipleri için sistemin boyutları ve yerleşimi

Daha önce de belirtildiği gibi çözücü bazlı karbon tutum sistemi fazla sayıda ekipman içermekte, tutucu ve ayrıştırıcı kolonlar kara tesislerinde 20 – 30 metre uzunluğu bulabilmektedir. Ancak kara tesislerinde emisyonların tutulacağı tesisin net gücü gemilerde üretilen toplam güçten çok daha fazla olduğundan tutulacak emisyon miktarı ve kolonların başta boyları olmak üzere ebatları gemilerde daha küçük olacaktır. Bir çalışmada seyir gücü yaklaşık 18 MW olan bir kargo gemisi için %73 tutum sağlayan bir sistemin çapı 4.2 metre ve uzunluğu 12.5 metre olarak modellenmiştir (Luo ve Wang, 2017). Ancak yine de sistem alan ve hacim açısından büyük gemiler için daha uygulanabiliridir. Özellikle de tankerler ve dökme yük gemileri güvertelerinde yük taşımadıkları için sistemin uygulanmasında hacim ve alan problem çekmeyecektir.

DNV GL'in yaptığı çalışmada sistemin başta alan ve hacim açısından VLCC tankerlerine uygun ve uygulanabilir olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada tutucu ve ayrıştırıcı kolonların güverte üzerinde baca boyunca uzanmalarının, geri kalan ekipmanların da üst bina arkasındaki güverte alanı kullanılarak yerleştirilmesinin iyi bir seçenek olduğu belirtilmiştir (Ship Technology, 2013). En büyük hacmi kaplayan tanklar ise ana güverte üzerinde yatay bir şekilde yerleştirilebilir. Böylece kargo kapasitesi tank hacminden dolayı düşmeyecektir. Bu çalışmada da karbon tutum

sistemi daha önce bahsedilenlerden dolayı öncelikle bir VLCC tanker için modellenmiştir.

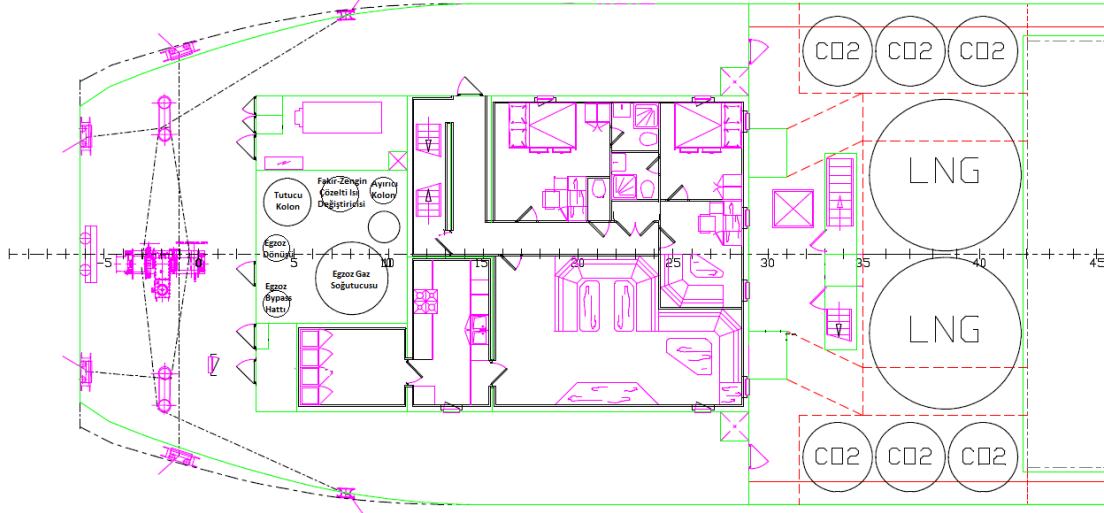
Delft Üniversitesi'nde yapılan başka bir çalışmada 8000 DWT bir konteyner için hem LNG yakıt hem de CCS kullanan bir sistem modellenmiş ve bu modelin genel yerleşim planları Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir (van den Akker, 2017).



Şekil 4.9 : CCS ve LNG yakıt kullanan 8000 DWT konteyner gemisi tasarımının merkez hattı kesit görüntüsü (van den Akker, 2017)

4.5.2 Sistemin ağırlığı ve navluna etkisi

Güverte yüksekliği gemilerde ilk maliyeti önemli ölçüde etkiler. Özellikle ticari gemilerde stabilite ve yükleme koşullarını sağlayan en küçük freeboard seçimi kritiktir. Karbon tutum sistemlerinde tutulan karbondioksitin, tankerlerin ve ana güvertesinde yük taşımayan gemilerin güvertelerinin üzerindeki tanklarda depolanması kargo tank hacmini etkilemese de sistemin getirdiği ağırlığın bir etkisi vardır. Sistemin getirdiği ağırlık ya taşınan yük miktarının azalmasına ya da dizayn aşamasında geminin güverte yüksekliğinin artmasına neden olacaktır. Dolayısıyla tasarım yaparken, bu çalışmada olduğu gibi bu etkiler göz önüne alınmalı ve navlun kaybı maliyetleri hesaplanmalıdır.



Şekil 4.10 : CCS ve LNG yakıt kullanan 8000 DWT konteyner gemisi ana güverte kesiti üstten görünümü (van den Akker, 2017)

Navlun kaybı maliyetini azaltabilmek için birim güç/enerji tüketimine karşılık taşınan yük miktarının fazla olması gerekmektedir. Bu durumda karbon tutum sistemlerinin yine tıpkı VLCC gibi büyük gemilerde uygulanması daha düşük maliyetli olacaktır. Mitsubishi Heavy Industry için konsept olarak tasarlanan karbon tutum-metanizasyon çevrimli bir VLCC için sistemin toplam ağırlığı 4500 ton olup geminin toplam ağırlığının yaklaşık %2'sine denk gelmektedir (Lipsith, 2009).

4.5.3 Sistem için uygulanacak kural ve konvansiyonlar

DNV GL'in daha önce bahsedilen çalışmasında sınıvlandırılmış CO₂'in bir gemide taşınması için gereken kurallar herhangi bir gaz taşıyıcı gemide uygulanan kurallar ve standartlardan farklı değildir. Ayrıca kriyojenik tanklar ve soğutma sistemleri içinse soğutmalı gemilerde uygulanan kuralların dışında bir kural ve standart yoktur (Ship Technology, 2013).

LNG taşıyan gemilere göre soğutma sıcaklığı yüksek ve soğutma ihtiyacı çok daha düşük olduğundan daha uygulanabilir ve kurallar açısından daha büyük esnekliğe sahiptir. Ayrıca çalışma basıncına göre değişmekle birlikte çok büyük basınçlarda (yaklaşık 60 bar ve üstü) soğutma ihtiyacına bile gerek kalmadan depolama yapılabilir.

5. ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMLERİNİN TASARIMI

Çözücü bazlı karbon tutum sistemlerinin tasarımının temeli tutma (absorpsiyon) ve ayrıştırma (stripping) işlemlerine dayanmaktadır. Bu iki işlem için de buhar-sıvı faz dengesinden faydalanılır. Her iki işlemde de kullanılan kolonların yapı özellikleri ile tasarım yöntemleri birbirlerine çok benzer. Aralarındaki en temel fark ise ayrıştırmanın her aşamasında sıvının kısmi buharlaşması ile buhar üretilmesinin gerekmesidir. Bu sebepten ayrıştırmada sıcaklık kaynama noktaları seviyesindedir. Tutmada ise sıcaklık değerleri kaynama noktasının oldukça altındadır. Ayrıştırmada moleküllerin her iki yönde difüzyonu mevcuttur. Tutumda ise gaz molekülleri sıvıya difüze olur. Tutumda tersi yönde bir difüzyon da gerçekleşebilir ancak bu ihmal edilebilecek bir düzeydedir (Sinnott, 2014; Richardson ve diğ, 2002).

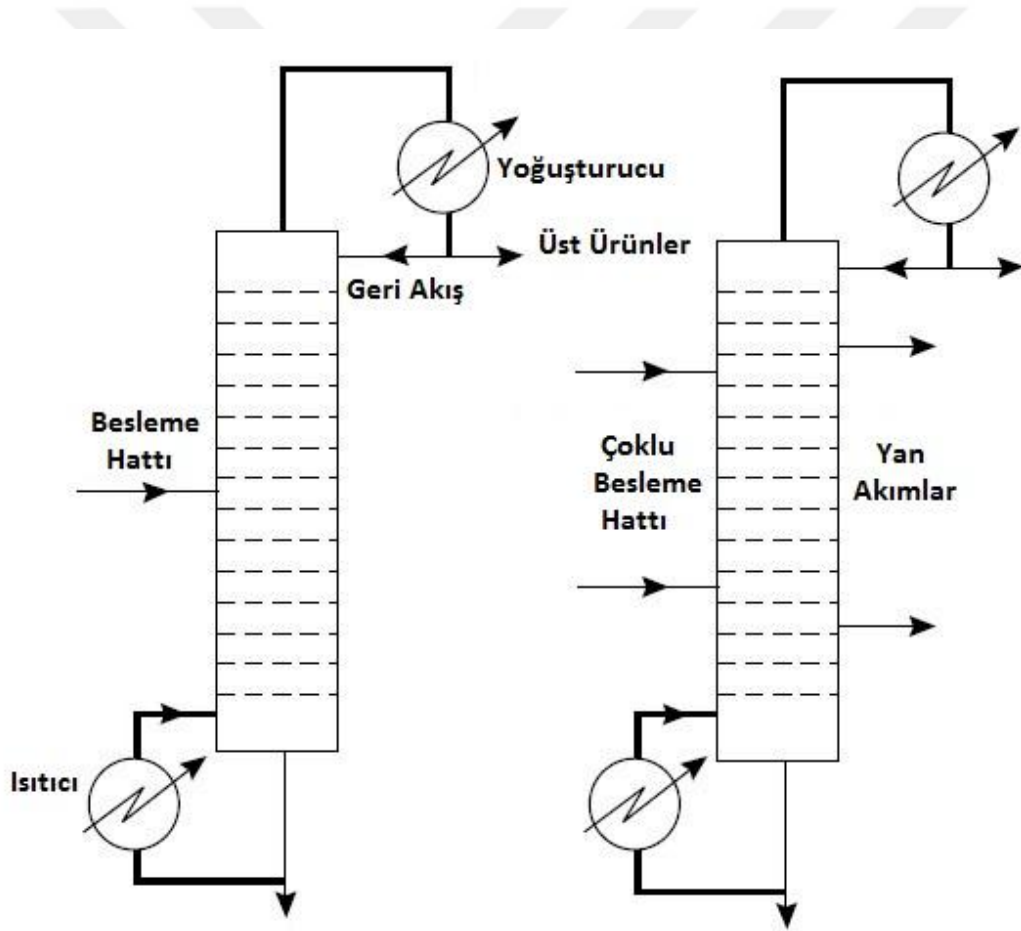
Bir ayrıştırma veya tutma kolonunun tasarımı aşağıdaki adımlara ayrılabilir:

1. Gereken ayırma derecesi ve ürün özellikleri ayarlanır.
2. Düzenli veya düzensiz ayrıştırma gibi çalışma koşulları ile işletme basıncı belirlenir.
3. Temasın sağlandığı kolonun plaka veya paket tipi gibi temas tipi seçilir.
4. Kademe sayısı ve reflux (geri akış) gereksinimleri belirlenir.
5. Sütunun çap gibi boyut parametreleri, boyut parametrelerine göre verimi ve verimine göre yeniden kademe sayısı tespit edilir.
6. Plakalar, distibütörler ve iç destek elemanları gibi kolonun iç kısımları tasarlanır.
7. Destek elemanları ve montaj gibi yapısal ve mekaniğin tasarımı gerçekleştirilir (Sinnott, 2014).

5.1 Ayırıştırma ve Temelleri

Sıvı karışımların ayırıştırılması sıvıların uçuculuklarına bağlıdır. Göreli uçuculuğu yüksek olan sıvılar daha kolay ayırıştırılacaktır. Ayırıştırma Şekil 5.1’de görüldüğü gibi şematize edilmiştir (Sinnott, 2014).

Kolona akım besleme noktası denilen yerden giriş yapar. Besleme noktasının altındaki bölümde ısı yardımıyla daha uçucu bileşenler sıvıdan ayırıştırılır. Bu bölüm sıyırma (stripping) bölümü olarak bilinir. Beslemenin üstünde ise uçucu bileşenler artar. Bu işlemin gerçekleştiği kısma zenginleştirme, diğer adıyla takviyelendirme (rectifying) bölümü denir. Şekil 5.1’de de görüleceği üzere alt ve üst ürünler olmak üzere iki adet ürün çıkışı bulunmaktadır.



Şekil 5.1 : Tek ve çok beslemeli ayırıştırıcı kulelerin şematize edilmesi.

Zenginleştirme kısmındaki bileşenlerin içerisinde bir miktar istenmeyen ürün de bulunmaktadır. Soğutma ve geri akış yardımıyla istenmeyen ürün atılabilir veya zenginleştirilmek istenen ürün kısmi yoğuşturucu ile yoğuşturulur ve asıl ayırıştırılmak

istenen ürünün yoğunluğu artırılır. Çok bileşenli bir sistemde ise eğer en uçucu bileşenin dışındaki bileşenler de ayrıştırılmak isteniyorsa birçok kolon gerekecektir.

Geri akış oranı denklem 5.1'deki gibi tanımlanır.

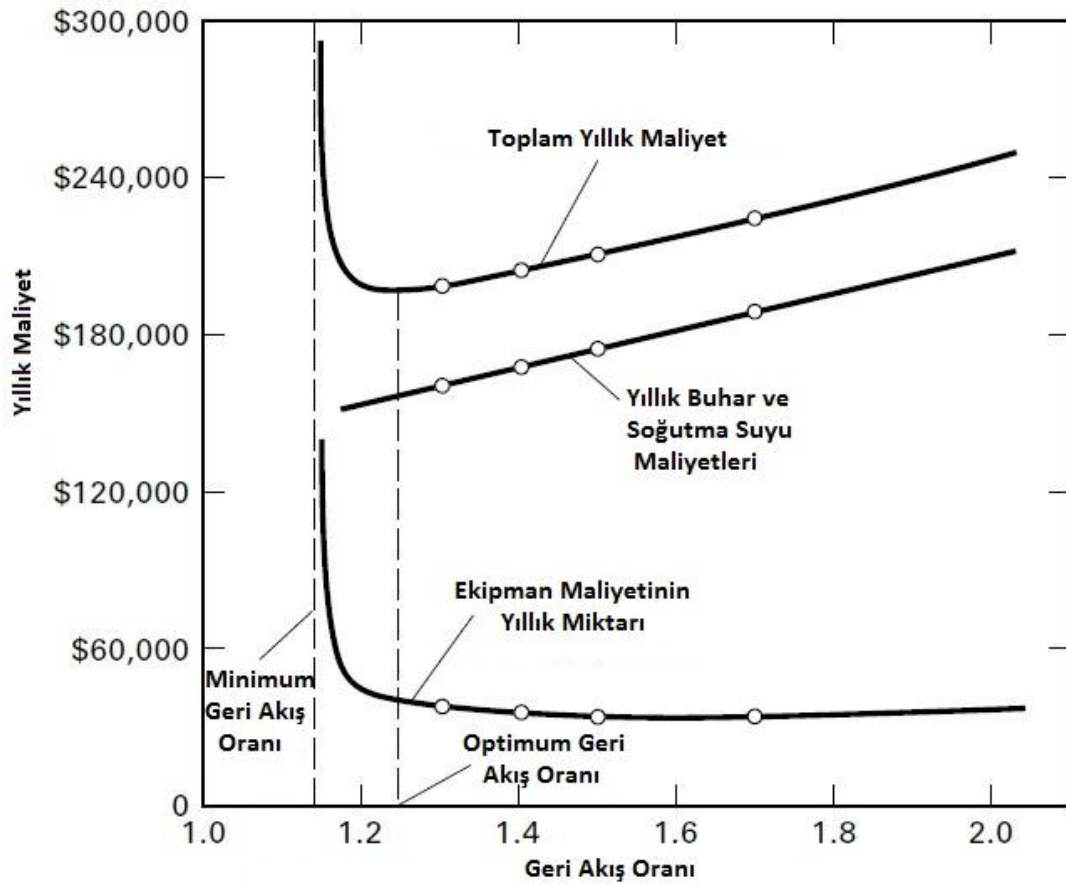
$$R = \frac{\text{geri akış miktarı}}{\text{üst ürünlerdeki ürün çıkış miktarı}} \quad (5.1)$$

Kolonların kademe (stage) sayısı geri akış oranına bağlıdır. Bir kolonda etkin geri akış oranı, kolon duvarındaki ısı kaybından dolayı buharın yoğunlaşması ile artar.

Tam geri-akış (total reflux), üst ürünlerin tamamen yoğunlaştırılarak kolona geri gönderilmesi durumudur. Kolonlar ilk çalışmaya başladıklarında istikrarlı ve zamandan bağımsız (steady) koşula ulaşana kadar tam geri-akışta çalıştırılırlar. Ayrıca kolonların testinde yine tam geri-akış durumu incelenir. Tam geri-akış pratikte mümkün olmasa da teoride minimum kademe sayısının belirlenmesinde ve başlangıç dizaynında oldukça etkilidir (Sinnott, 2014).

Eğer geri akış oranı dönüm noktasına (pinch point) kadar düşerse ayrışma sonsuz sayıda kademe gerektirecektir. Bu durum minimum geri akış oranının tespit edilmesini gerektirir. Uygulamadaki geri akış oranı minimum ve tam geri akış oranları arasındadır. Geri akışı artırmak kademe sayısını düşürür ancak bu sefer de kolon içerisinde daha fazla sıvının sirkülasyonuna, dolayısıyla da işletme maliyetinin artmasına sebep olur. Sonuç olarak geri akış oranının optimize edilmesi gerekmektedir. Kesin ve katı kurallar olmamakla birlikte genelde birçok sistem için geri akış oranı 1.2 ile 1.5 arasındadır (Sinnott, 2014). Bir damıtma işleminde geri akış oranının optimizasyonu için yapılan bir çalışmada ise toplam maliyeti en düşük hale getiren optimum geri akış oranı yaklaşık 1.2 olarak bulunmuştur. Sonuçlar grafik olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir (Peters ve diğ, 1968).

Kolonun çalışma basıncının seçiminde en önemli kriter ayrıştırma için gereken sıcaklık ve kolondaki basınç kaybıdır. Yüksek basınçlarda çalışan kolonlar için gereken kaynama noktası sıcaklığı daha yüksek olup daha fazla ısı gerektirir. Düşük basınçlarda ise basınç kaybı kontrol edilmelidir. Ayrıca çığlenme noktası çalışma basıncında soğutma suyunun sıcaklığının üstünde olmalıdır.



Şekil 5.2 : Bir damıtma işlemi için yapılan optimum geri akış oranının tespit edilmesi.

Ayrıştırma ve tutma kolonları tiplerine göre çeşitli kademelerden oluşur. Şekil 5.1’de kesikli çizgilerle gösterilen kısımlar kolonun kademelerini temsil etmekte olup sıvı-buhar faz dengesine göre kütle geçişinin yaşandığı kısımlar kademelerdir. Kademeye giren ve kademedan çıkan akışkanlar Şekil 5.3’de şematize edilmiştir (Sinnott, 2014).

Hem ayrıştırma hem de tutumda her bir kademe 4 denklemi sağlar. Bunlar madde dengesi, malzeme dengesi, sıvı-buhar faz dengesi, sıvı ve buhar bileşenlerin toplamı dengesidir. Bu 4 denklem İngilizce isimlerinin (material balance, equilibrium balance, summation balance, heat balance) baş harfleri kullanılarak daha kısa ve yaygın olarak kullanılan MESH denklemleri olarak bilinir. Bu denklem setinin çözümü, ayrıştırma ve tutma işlemlerinin çözüm metodlarının temelini oluşturur. Bu denklemler:

Madde dengesi:

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_{n-1}x_{n-1} + F_nz_n = V_ny_n + L_nx_n + S_nx_n \quad (5.2)$$

Enerji dengesi:

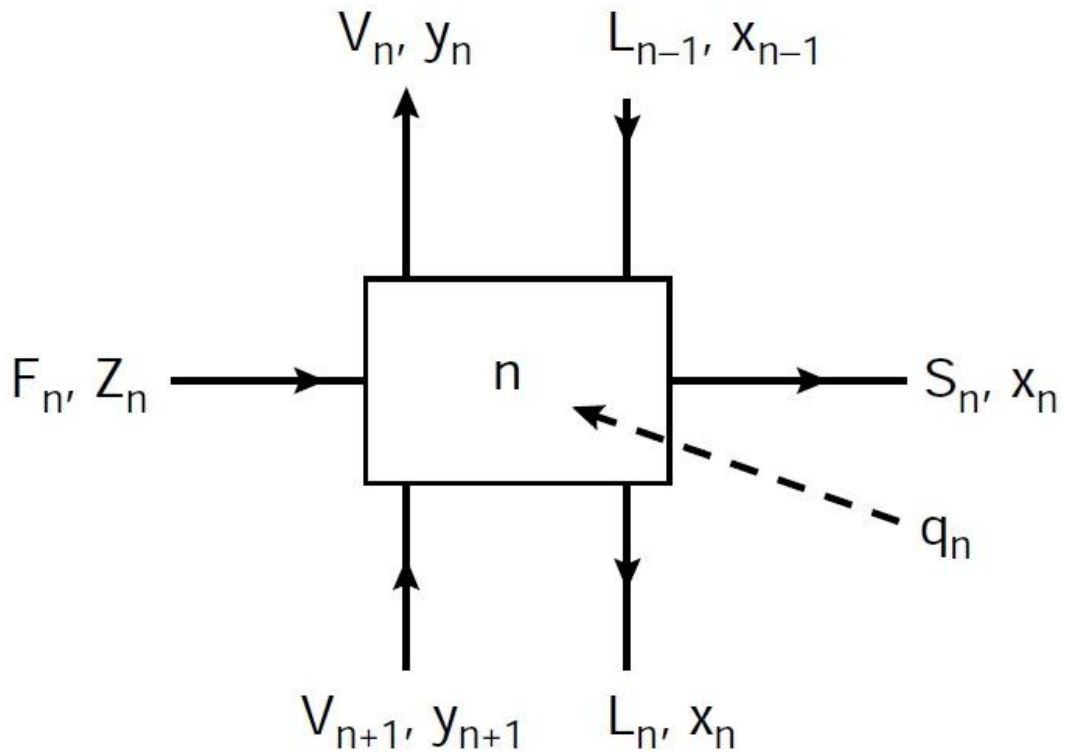
$$V_{n+1}H_{n+1} + L_{n-1}h_{n-1} + F_n h_f + q_n = V_n H_n + L_n h_n + S_n h_n \quad (5.3)$$

Sıvı-buhar faz dengesi:

$$y_i = K_i x_i \quad (5.4)$$

Sıvı-buhar bileşenlerin toplam dengesi:

$$\sum x_{i,n} = \sum y_{i,n} = 1 \quad (5.5)$$



Şekil 5.3 : n. kademedeki akışın gösterilmesi.

Denklemlerde ve Şekil 5.3'te bulunan n indisleri kademenin kaçınıcı olduğunu, i ise herhangi bir bileşeni temsil etmektedir. Denklemlerin sembolleri ise Çizelge 5.1'de açıklanmıştır.

Kademelerin, yoğunlaştırucunun ve kazanın sıcaklıklarını tahmin etmek için yoğunlaşma ve kaynama noktalarının hesaplanması prosedürleri gerekir. Bu hesap için de sıvı-buhar faz dengesi ve bileşenlerin toplam dengesi denklemlerinden faydalanılır.

Kaynama noktası için denklem,

$$\sum y_i = \sum K_i x_i = 1 \quad (5.6)$$

Yoğuşma noktası için denklem,

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (5.7)$$

şeklinde. Çok bileşenli sistemlerde verilen basınçlar için bu denklemleri karşılayan sıcaklıklar deneme yanılma ve iteratif bir yol ile bulunur.

Çizelge 5.1 : MESH denklemleri parametreleri.

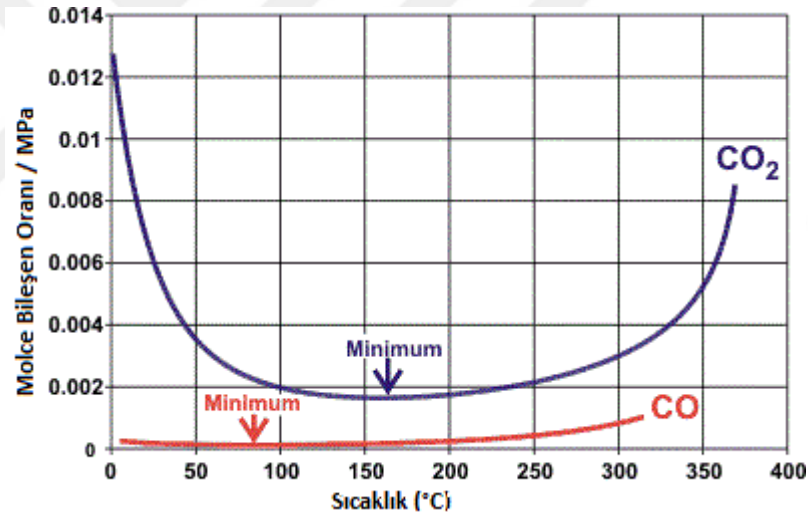
Sembol	Parametre	Boyut
V_n	Kademeden çıkan buhar akışı	mol/s
V_{n+1}	Kademeye giren buhar akışı	mol/s
L_n	Kademeden çıkan sıvı akışı	mol/s
L_{n-1}	Kademeye giren sıvı akışı	mol/s
F_n	Kademeye giren besleme akışı	mol/s
S_n	Kademeden çıkan yan akış	mol/s
q_n	Kademeden çıkan veya kademeye giren ısı	J/mol
n	Kolonun tepesinden başlayarak sayılan kademe sayısı	-
z	Besleme hattındaki herhangi bir i bileşenin mol fraksiyonu (bileşen iki fazlı olabilir)	-
x	i bileşenin sıvı fazındaki mol fraksiyonu	-
y	i bileşenin gaz fazındaki mol fraksiyonu	-
H	Gaz fazındaki özgül entalpi	J/mol
h	Sıvı fazındaki özgül entalpi	J/mol
h_f	Beslemedeki özgül entalpi (sıvı+gaz)	J/mol
K	Sıvı-buhar denge sabiti	-

5.2 Tutum ve Temelleri

Absorpsiyon yoluyla bileşenlerin bir gaz karışımından çıkarılıp bir sıvıya geçişi, kimya mühendisliğinde difüzyon oranları ile kontrol edilen fazlar arası kütle transferine dayalı en büyük ikinci operasyondur (Richardson ve diğ, 2002). Bu işlemde ana gereklilik, gazın sıvı ile yakın temasa geçirilmesidir. Ekipmanların verimliliği büyük ölçüde iki faz arasındaki temasın ne kadar sağlandığıyla belirlenir.

Absorpsiyonda besleme sütunun altına verilen bir gazdır ve çözücü bir sıvı kolonun tepesinden verilir. Absorbe edilen gaz ve çözücü alt sıvıda kalır ve absorbe edilmeyen bileşenler üstten gaz olarak ayrılır.

Gaz karışımları için absorpsiyon etkinliği absorbe edilecek bileşen veya bileşenlerin kısmi basıncı tarafından belirlenir. Bir gazın çözünürlüğü gazın kısmi basıncı sabit ise 5 bara kadar toplam basınçtan önemli ölçüde etkilenmez. Ancak genellikle sıcaklık artışı ile çözünürlük önemli ölçüde düşmektedir (Richardson ve diğ, 2002). Şekil 5.4'te CO₂ ve CO gazları için sudaki çözünme miktarları farklı sıcaklık değerleri için verilmiştir (Chaplin, 2019). CO₂ molekülü hem daha büyük olup hem de dipol bağı içermemesine rağmen CO'ye göre daha suda daha kolay çözünmektedir (Watanabe ve Dooley, 2004). Bunun sebebi sudaki hidrojen ve çözünen moleküllerdeki oksijenin kurduğu bağlarla ve CO₂ ile H₂O'nun moleküllerinin titreşim enerjisi kaybı etkisi ile açıklanır (Sato ve diğ, 2000; Sadhukhan ve diğ, 2014).



Şekil 5.4 : CO₂ ve CO'nin sudaki çözünürlüğünün sıcaklık ve basınçla değişimi.

CO₂, CO'ye göre suda daha iyi çözünse de diğer akışkanlara kıyasla genellikle düşük çözünürlüğe sahiptir. Oksijenin sudaki çözünürlüğü 13.3 kPa kısmi basınçta 303 Kelvinde 0.535×10^{-3} mol fraksiyon MPa⁻¹ iken aynı basınç ve sıcaklıkta orta derece çözünürlüğe sahip SO₂ 2.406 mol fraksiyon MPa⁻¹, iyi çözünen NH₃ için 6.604 mol fraksiyon MPa⁻¹ çözünürlüğe sahiptir. CO₂, O₂'e göre suda daha iyi çözünse de diğer gazlara kıyasla çözünürlüğü oldukça düşüktür (Richardson ve diğ, 2002).

5.2.1 Fiziksel tutum

Çoğu gazın seyreltik ve bazı gazların daha geniş bir aralıktaki konsantrasyonları için denge ilişkisi Henry yasası tarafından verilir. Henry yasası,

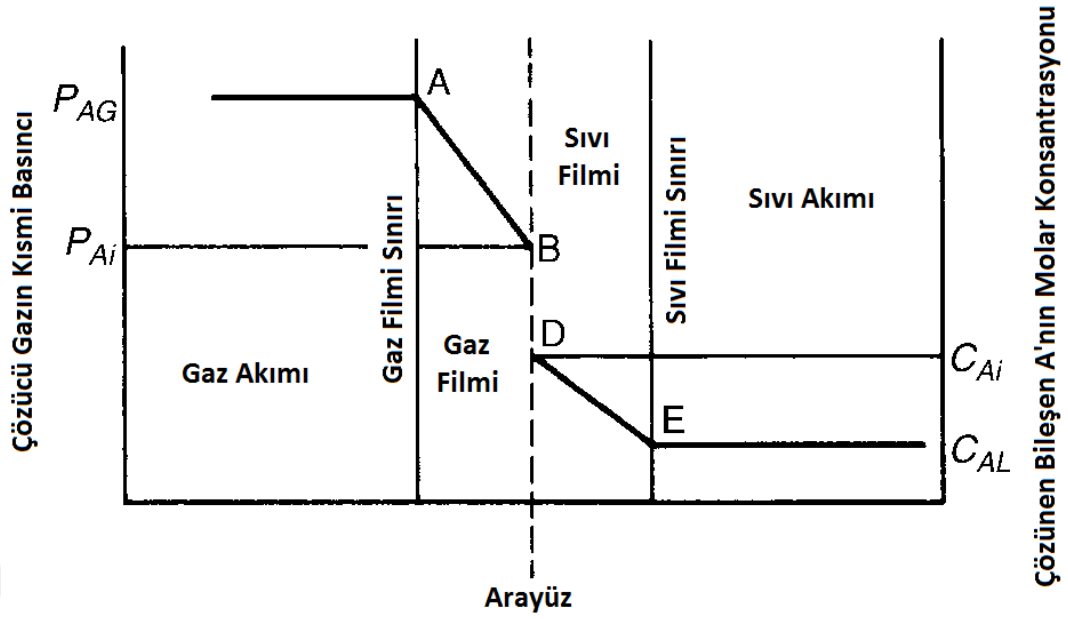
$$P_A = HC_A \quad (5.8)$$

Şeklindedir. Burada P_A , A bileşeninin gaz fazındaki kısmi basıncını, C_A sıvı fazdaki bileşenin konsantrasyonunu, H ise Henry sabitini temsil eder.

Absorpsiyon işleminin en kullanışlı konsepti iki film teorisi tarafından verilmiştir . Bu teoriye göre malzeme konveksiyon ile fazlar arasında aktarılır. Bu teoride konsantrasyon farklılıkları fazlar arasında, arayüzün çevresi hariç ihmal edilebilir olarak kabul edilir. Bu arayüzler dışında akışkanların iyice karıştırıldığı ve aktarımın yalnızca moleküler difüzyon yoluyla gerçekleştiği varsayılır. Bu film bütün sınır tabakaya eşdeğer bir direnç sunduğu için laminer alt katmandan biraz daha kalın olacaktır (Whitman, 1923).

Malzemenin arayüz boyunca aktarılma yönü, yalnızca konsantrasyon farkına bağlı değildir. Aynı zamanda denge (equilibrium) ile de ilişkilidir. Bu nedenle, arayüz boyunca çok büyük bir konsantrasyon gradyanı olmasına rağmen, kütle transferi gerçekleşmeyebilir veya beklenenden düşük olabilir. Gaz ve sıvı fazları boyunca bir bileşenin konsantrasyonundaki değişim Şekil 5.5’de gösterilmiştir (Richardson ve diğ., 2002). Şekle göre P_{AG} absorbe edilecek gazın arayüz dışındaki kısmi basıncını, P_{Ai} absorbe edilecek gazın arayüzdeki kısmi basıncını, C_{AL} absorbe edilecek bileşenin arayüz dışında sıvıdaki konsantrasyonu, C_{Ai} absorbe edilecek bileşenin arayüzde sıvıdaki konsantrasyonu temsil etmektedir. Böylece bu teoriye göre arayüzdeki konsantrasyonlar denge durumundadır ve aktarıma karşı direnç her iki taraftaki ince filmde ortalanmıştır.

Fick yasasına göre difüzyon transfer oranı, konsantrasyon gradyanı ve üzerinde difüzyonun meydana geldiği arayüz alanıyla doğru orantılıdır (Sinnott, 1993). Fick yasası absorbe edilen bileşenin konsantrasyonun düşük olduğu durumlarla sınırlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda yığın akışı oluşur ve kütle aktarım hızı Stefan yasasına göre toplam gaz konsantrasyonun çözülmeyen bileşenin konsantrasyonuna oranına bağlı olarak değişir. Bu şartlarda ise Şekil 5.5’te görülen AB ve DE doğruları konsantrasyon gradyenleri sabit olmadığından artık eğri olacaktır.



Şekil 5.5 : A bileşeninin gaz ve sıvı filmleri arasındaki konsantrasyonun değişimi
Stefan yasasına göre kütle geçişi şu şekilde gerçekleşmektedir (Sinnott, 1993):

$$N'_A = -D_V \frac{C_T}{C_B} \frac{dC_A}{dz} \quad (5.9)$$

Burada N'_A birim alan ve birim zamandaki mol miktarı cinsinden kütle aktarımını, D_V gaz diffüzivitesini, z kütle transferinin gerçekleştiği yöndeki mesafe değişimini, C molar konsantrasyonu, A çözünen bileşeni, B çözünmeyen bileşeni ve T toplam gazı temsil etmektedir.

Denklemleri bütün gaz filminin kalınlığı olan z_G üzerinde integre ettiğimizde ve arayüzün her iki tarafının konsantrasyonlarını 1 ve 2 alt notasyonlarında belirttiğimizde denklem aşağıdaki hali almaktadır:

$$N'_A = D_V \frac{C_T}{z_G} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad (5.10)$$

İdeal gaz için,

$$C_T = P/RT \quad (5.11)$$

Olup, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve P basıncı temsil etmektedir. Denklem 5.10 ve 5.11 birlikte çözüldüğünde aşağıdaki hali alır:

$$N'_A = \frac{D_V P}{RT z_G} \ln \frac{P_{B2}}{P_{B1}} \quad (5.12)$$

P_{B1} ve P_{B2} kısmi basınçlarının logaritmik ortalaması cinsinden P_{Bm} ,

$$P_{Bm} = \frac{P_{B2} - P_{B1}}{\ln(P_{B2}/P_{B1})} \quad (5.13)$$

Olarak yazılır. Bu durumda denklem 5.12 aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$N'_A = \frac{D_V P}{RT z_G} \frac{P_{B2} - P_{B1}}{P_{Bm}} = \frac{D_V P}{RT z_G} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{Bm}} \quad (5.14)$$

Endüstriyel işlemlerin büyük çoğunluğunda film kalınlığı bilinmemektedir. Bu sebepten absorpsiyon işlemi için film kalınlığı yerine gaz-film transfer katsayısı adı verilen ve birim arayüz alanı ile birim kısmi basınç farkına karşılık absorpsiyon miktarını gösteren bir katsayı kullanılmaktadır. Bu katsayı k_G olarak gösterilir ve aşağıdaki gibi formülize edilir.

$$k_G = \frac{D_V P}{RT z_G P_{Bm}} = \frac{k'_G P}{P_{Bm}} \quad (5.15)$$

Denklem 5.14 sırasıyla k'_G ve k_G cinsinden

$$N'_A = k_G (P_{A1} - P_{A2}) = k'_G P \left[\frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{Bm}} \right] \quad (5.16)$$

Olarak yazılır.

Sıvılardaki difüzyon ise oranı gazlardan ve sıvı karışımlardan çok daha yavaştır ve iyice karıştırılmadığı sürece dengeye ulaşması zaman alabilir. Bu kısmen, sıvılarda moleküllerin arasındaki boşluğun gazlara göre çok daha az olması sebebiyle moleküler çekimin fazla olmasından kaynaklanır. Gazların kinetik teorisine kıyasla sıvılarda difüzyon hızı ile ilgili teorik bir temel yoktur. Ancak seyreltik konsantrasyonlar ve gazlar için kullanılan temel denklemler benzer bir şekilde burada da kullanılabilir. Bu durumda difüzyon hızı sırasıyla film kalınlığına ve film transfer katsayılarına göre aşağıdaki denklemlerde olduğu gibidir:

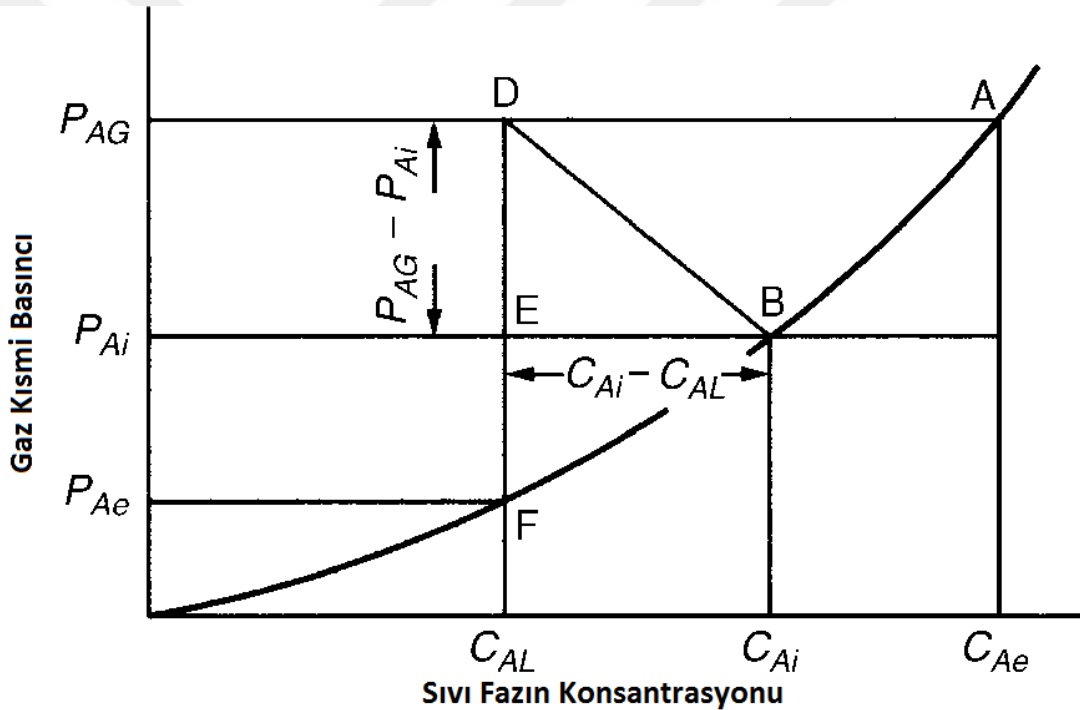
$$N'_A = -D_L \frac{(C_{A2} - C_{A1})}{z_L} = k_L (C_{A1} - C_{A2}) \quad (5.17)$$

Burada, D_L sıvı difüzivitesini, z_L difüzyonun gerçekleştiği sıvı film kalınlığını, k_L sıvı film transfer katsayısını temsil etmektedir.

Zamandan bağımsız bir absorpsiyon işleminde gaz filmde sıvı filme ve sıvı filmde gaz filmde eşit olacaktır. Dolayısıyla A bileşeninin kütle geçişinin genel denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$N'_A = k_G(P_{AG} - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (5.18)$$

Burada P_{AG} absorbe edilecek bileşenin kütle transferi öncesinde gazın kısmi basıncını, C_{AL} absorbe edilecek bileşenin kütle transferi öncesinde konsantrasyonunu, P_{Ai} ve C_{Ai} ise sırasıyla absorbe edilecek bileşenin arayüzdeki kısmi basınç ve konsantrasyonunu temsil etmektedir. Şekil 5.6'da bu koşullar grafik olarak gösterilmiştir. Şekilde ABF eğrisi denge eğrisini göstermektedir. Grafiğe göre DE çizgisi gaz fazının itici gücünü, BE çizgisi ise sıvı fazın itici gücünü temsil etmektedir.



Şekil 5.6 : Gaz ve sıvı fazındaki itici kuvvetler.

Absorbe edilecek gazın çözünürlüğü arttıkça denge eğrisi konsantrasyon eksenine, E ve F noktaları birbirine çok yaklaşır. Bu durumda k_G ve K_G değerleri neredeyse birbirine eşittir.

Absorbe edilecek gazın çözünürlüğü düşük ise EB ve AD çizgilerinin uzunluğu birbirine çok yakındır. Bu durumda k_L ve K_L değerleri neredeyse birbirine eşittir.

k_L ve k_G değerlerinin doğrudan ölçümünü elde etmek için arayüzdeki konsantrasyonlar gerekli olacaktır. Ancak bu değerler çok özel koşullarda tespit edilebilir. Bu sebeple tam katsayılar (overall coefficients) olarak adlandırılan K_G ve K_L katsayıları bulunmuştur. Bu katsayıların kütle geçişi ile ilgisi aşağıdaki gibidir:

$$N'_A = K_G(P_{AG} - P_{Ae}) = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) \quad (5.19)$$

Bu durumda tam kat sayıların film katsayılarıyla ilişkisi gaz fazı için aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{AG} - P_{Ae}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] = \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{AG} - P_{Ai}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] + \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{Ai} - P_{Ae}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] \quad (5.20)$$

Denklem 5.18'den gaz ve sıvı film katsayıları arasındaki ilişki,

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_L} \left[\frac{P_{AG} - P_{Ai}}{C_{Ai} - C_{AL}} \right] \quad (5.21)$$

Şeklinde kurulur. Denklem 5.20 ve 5.21 birleştirilirse denklem,

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L} \left[\frac{P_{Ai} - P_{Ae}}{C_{Ai} - C_{AL}} \right] \quad (5.22)$$

Halini alır. $(P_{Ai} - P_{Ae}) / (C_{Ai} - C_{AL})$ denge eğrisinin ortalama eğimi olup, çözüm Henry yasasına uyar:

$$H = \frac{dP_A}{dC_A} \approx \left[\frac{P_{Ai} - P_{Ae}}{C_{Ai} - C_{AL}} \right] \quad (5.23)$$

Böylece,

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (5.24)$$

Olup benzer şekilde,

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L} \quad (5.25)$$

Yazılır. Bu durumda sıvı ve gaz filmleri tam katsayıları arasındaki ilişki,

$$\frac{1}{K_G} = \frac{H}{K_L} \quad (5.26)$$

Şeklinde olacaktır (King, 1964).

Kütle geçiş denklemleri mol fraksiyonları cinsinden ise aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$N'_A = k''_G(y_A - y_{Ai}) = K''_G(y_A - y_{Ae}) \quad (5.27)$$

$$N'_A = k''_L(x_{Ai} - x_A) = K''_L(x_{Ae} - x_A) \quad (5.28)$$

Burada x_A ve y_A sırasıyla sıvı ve gaz fazındaki A bileşeninin mol fraksiyonu göstermektedir. K''_G , K''_L , k''_G , k''_L , ise transfer katsayılarının mol fraksiyonları cinsinden gösterimidir.

Denge eğrisinin eğimi m , yaklaşık olarak $(y_{Ai} - y_{Ae})/(x_{Ai} - x_A)$ 'e eşittir. Bu durumda gaz fazı için kütle transfer katsayıları arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilebilir:

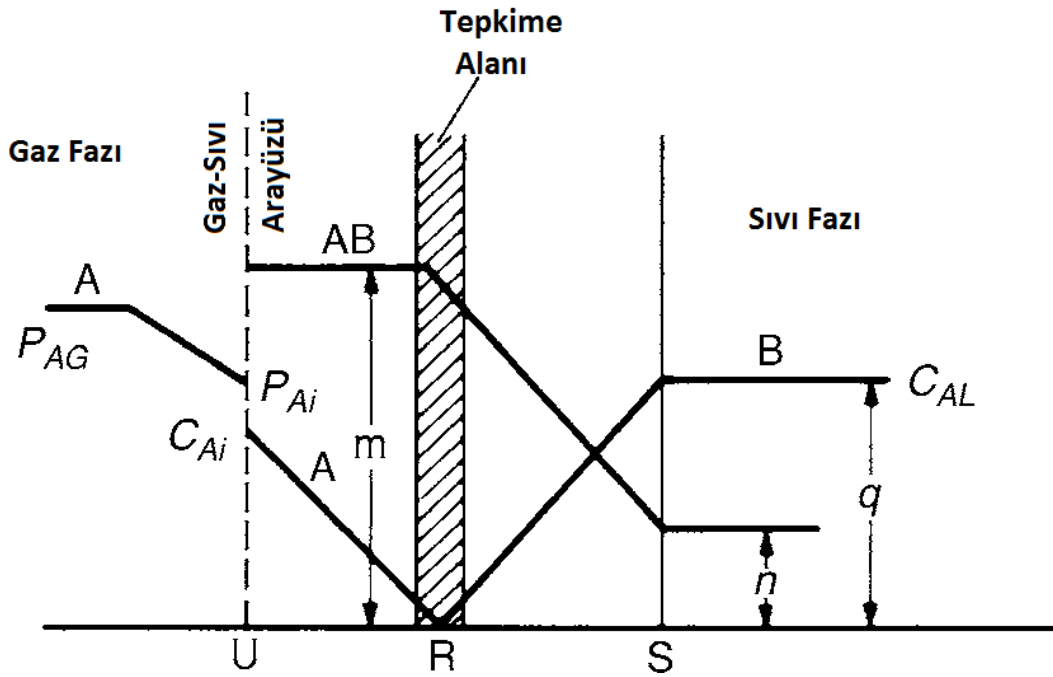
$$\frac{1}{K''_G} = \frac{1}{k''_G} + \frac{m}{k''_L} \quad (5.29)$$

5.2.2 Kimyasal tutum

Şu ana kadar ele alınan durumlarda gazın sıvı içerisindeki absorpsiyon işlemi tamamen fizikseldi. Ancak birçok durumda gazın absorpsiyonu sıvı fazın bir bileşeni ile kimyasal reaksiyonu olarak gerçekleşmektedir. Örneğin CO_2 'in etanol amin veya kostik soda çözeltisine absorpsiyonunda amin ve gaz veya kostik soda ve gaz arasındaki kimyasal tepkime gerçekleşmektedir. CO_2 'in sudaki çözünürlüğü Şekil 5.4'e göre 13.3 kPa kısmi basınçta 303 Kelvinde yaklaşık $5-6 \times 10^{-3}$ mol fraksiyon MPa^{-1} iken ağırlıkça %35 MEA içeren bir çözeltide yaklaşık 4.5-5 mol fraksiyon MPa^{-1} seviyelerine çıkabilmektedir (Freguia, 2002).

Bu tür işlemlerde gaz fazı için kütle geçişi daha önce tartışılanlara benzer şekilde gerçekleşmektedir. Sıvı fazda ise bir sıvı film ve bunu takiben bir reaksiyon bölgesi oluşur. Difüzyon ve kimyasal reaksiyon süreci yine film teorisinin genişletilmiş bir haliyle temsil edilebilir (Hatta, 1933). Buna göre kimyasal reaksiyon tersinmez olup kütle geçişiyle absorbe edilen A bileşeni bu kez de sıvı fazdaki B maddesi tarafından absorbe edilir ve $A + B \rightarrow AB$ denklemine göre tepkimeye girer. Böylece yeni

oluşturulan ürün AB sıvıya difüze olur. Arayüzdeki B konsantasyonu düşer. Bu da B'nin sıvı faz hacminden ara yüzeye difüzyonu ile sonuçlanır. Gaz-sıvı arayüzünün ötesinde sıvı faza geçiş evresine doğru bir reaksiyon alanı mevcuttur ve A ile B'nin reaksiyonu bu bölgede gerçekleşir. Bu reaksiyon bölgesinin son konumu, A'nın gaz-sıvı arayüzünden difüzyon hızı ile B'nin sıvı fazından tepkime bölgesine difüzyon hızının eşit olduğu yerdir. Bu koşula ulaşıldığında A, B ve AB konsantrasyonları Şekil 5.7'de olduğu gibi gösterilebilir (Richardson ve diğ, 2002).



Şekil 5.7 : Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon için konsantrasyon profili.

Şekil 5.7'ye göre A'nın gaz fazından sıvı faza geçişi için itici kuvvet ($P_{AG} - P_{Ai}$), sıvı-gaz filmi arayüzünden tepkime bölgesine geçişi için itici kuvvet C_{Ai} , B bileşeninin sıvı fazdan tepkime bölgesine geçişi için itici kuvvet q , AB bileşeninin kimyasal tepkime bölgesinden sıvı fazına geçişi için itici kuvvet ise $(m-n)$ 'dir.

Kimyasal reaksiyonun etkisi, A'nın arayüzden çıkarılmasını hızlandırmaktır ve bu etki normal kütle geçiş hızını r katına çıkarır diye kabul edilir:

$$N''_A = rk_L(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (5.30)$$

Sıvı filmi kalınlığı z_L sıvı film transfer katsayısıyla,

$$k_L = D_L/z_L \quad (5.31)$$

Şeklinde ilişkilendirilirse, denklem 5.30,

$$N''_A = \frac{rD_L}{z_L}(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (5.32)$$

Şeklinde olacaktır. CO₂'in alkalın çözeltisinde absorpsiyonunu inceleyen bir çalışmada r faktörünün C_{Ai} , D_L , k_L , B bileşenin sıvı fazdaki konsantrasyonunu temsil eden C_{BL} , ikinci derece tepkime oran sabitini temsil eden k_L ile ilişkili olduğu gösterilmiştir (Van Krevelen ve Hoftijzer, 1948). Çalışmaya göre bu ilişki Şekil 5.8'de gösterilmiştir (Richardson ve diğ, 2002).

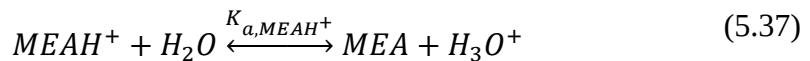
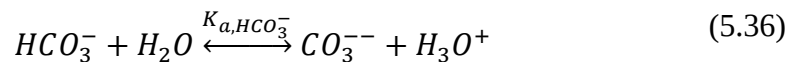
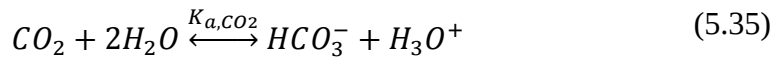
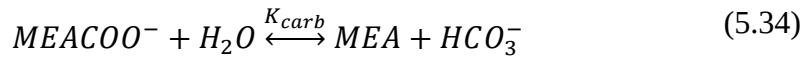
Burada r, $N''_A/k_L C_{Ai}$ olarak, $(k_2 D_L C_{BL})^{1/2}/k_L$ değerlerine karşılık çeşitli C_{BL}/iC_{Ai} değerleri için çizilmiştir. Burada indis olmayan i bir kmol A ile tepkimeye giren B'nin kmol sayısını temsil etmektedir.

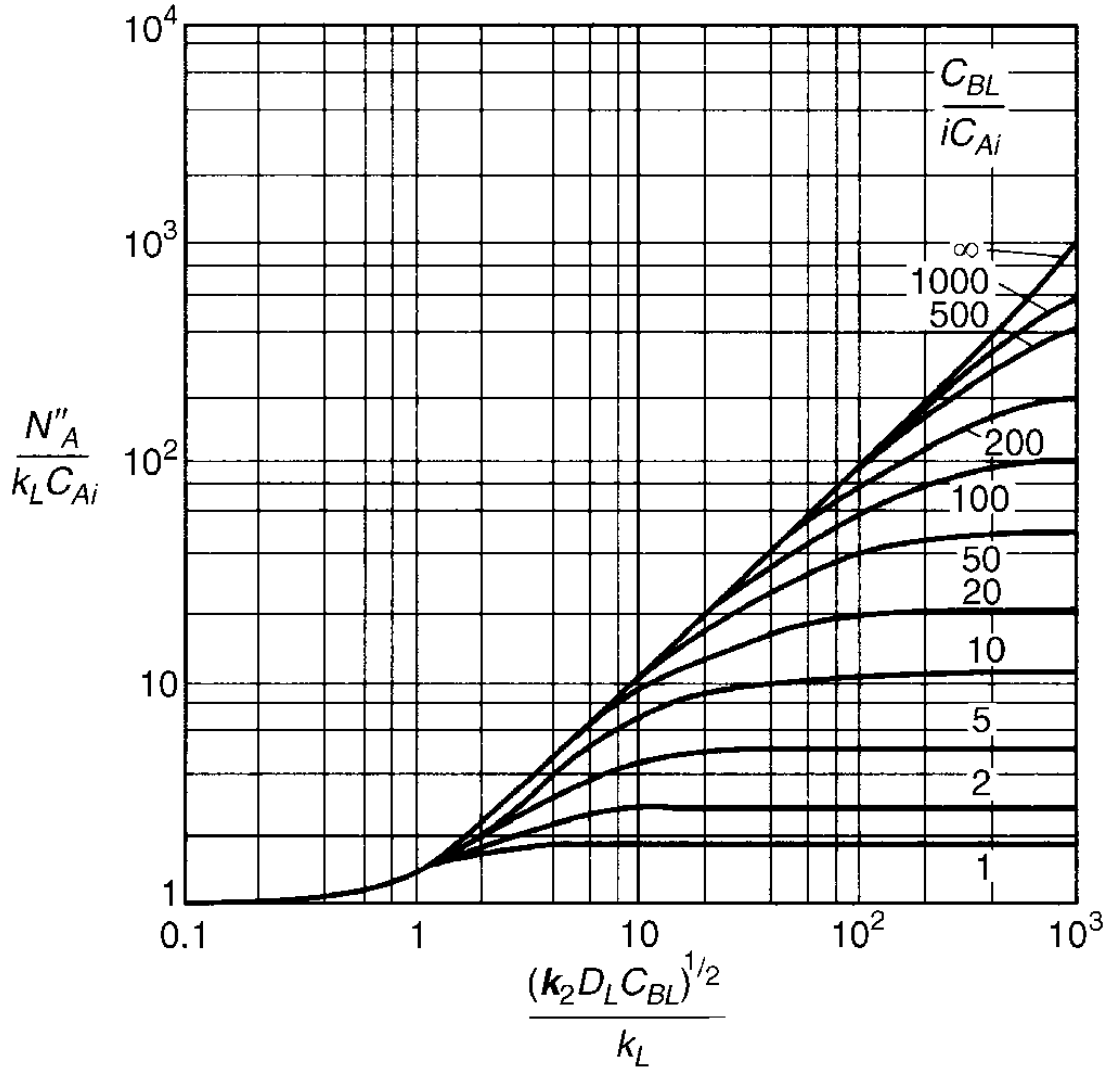
Şekil 5.8'e göre eğer k_2 değeri çok küçükse $r \approx 1$ ve koşullar fiziksel absorpsiyona benzer. Eğer k_2 değeri çok büyükse $r \approx C_{BL}/iC_{Ai}$ ve işlem hızı B'nin faz sınırlarına geçişine göre belirlenir. Eğer k_2 ara değerlerde ise $r \approx (jD_L C_{BL})^{1/2}/k_L$ işlemin hızı kimyasal reaksiyonun hızına bağlıdır. Bu durumda denklem 5.32 aşağıdaki hali alacaktır:

$$N''_A = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \frac{(k_2 D_L C_{BL})^{1/2}}{k_L} = (C_{Ai} - C_{AL})(k_2 D_L C_{BL})^{1/2} \quad (5.33)$$

Denkleme göre kütle geçişinin kontrol parametresi artık k_2 olacaktır. Bu çalışmanın sonuçları başka araştırmacılar tarafından da doğrulanmıştır (Nijsing ve diğ, 1959).

CO₂'in MEA çözeltisi içerisinde absorpsiyonun incelendiğinde aşağıdaki tersinir tepkimeler gerçekleşir:





Şekil 5.8 : Çeşitli C_{BL}/iC_{Ai} değerleri için $(k_2 D_L C_{BL})^{1/2}/k_L$ değerlerine karşılık, $N''_A/k_L C_{Ai}$ grafiği

MEA, CO₂ ve H₂O'nun termodinamik özelliklerini saptamak için verilen sıcaklık ve basınçta sıvı ve gaz fazındaki molce oranlarını bilmek gerekmektedir. Diğer bileşenler iyon halinde olup iyonlar uçucu değildir. Sıvı fazda toplam 9 bileşen ve 3 adet gaz fazında bileşen olmak üzere 12 adet bilinmeyen vardır. Bilinen veriler ise çözeltideki MEA oranı ve çözeltinin molce CO₂ tutma kapasitesidir. 12 adet bilinmeyen için 12 adet denklem yazılır:

$$K_j = \prod_1^{prod} (a_i)^{v_i} / \prod_1^{reactant} (a_i)^{v_i} \quad (5.39)$$

$$x_{CO_2, total} = x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{--}} + x_{MEACOO^-} \quad (5.40)$$

$$x_{MEA, total} = x_{MEA} + x_{MEA H^+} + x_{MEACOO^-} \quad (5.41)$$

$$1 = x_{CO_2} + x_{MEA} + x_{H_2O} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{--}} + x_{MEACOO^-} + x_{MEA H^+} + x_{H_3O^+} + x_{OH^-} \quad (5.42)$$

$$0 = (x_{HCO_3^-} + x_{MEACOO^-} + x_{OH^-} + 2x_{CO_3^{--}}) - (x_{MEA H^+} + x_{H_3O^+}) \quad (5.43)$$

$$Py_{CO_2} = \gamma_{CO_2} H_{CO_2} x_{CO_2} \quad (5.44)$$

$$Py_{H_2O} = \gamma_{H_2O} P_{H_2O}^* x_{H_2O} \quad (5.45)$$

$$Py_{MEA} = \gamma_{MEA} P_{MEA}^* x_{MEA} \quad (5.46)$$

Burada denklem 5.39 daha önce verilen 5 adet kimyasal tepkime için ayrı ayrı yazılır. Denklem 5.40 CO₂ malzeme dengesi, denklem 5.41 MEA malzeme dengesi, denklem 5.42 toplam malzeme dengesi, denklem 5.43 toplam iyon dengesi, denklem 5.44, 5.45, 5.46 sırasıyla CO₂, MEA ve H₂O faz dengesi için yazılır. Bu denklemlerde K_j , her bir j denklemi için denklem denge sabitini, a_i her bir i bileşeni için aktivite katsayısını, ν_i her bir i bileşeni için stokiyometrik katsayısı, H Henry sabitini, P^* buhar basıncını ve γ buhar-sıvı faz denge sabitini temsil etmektedir. Burada K_j denklem denge sabitleri sıcaklığın bir fonksiyonu olup,

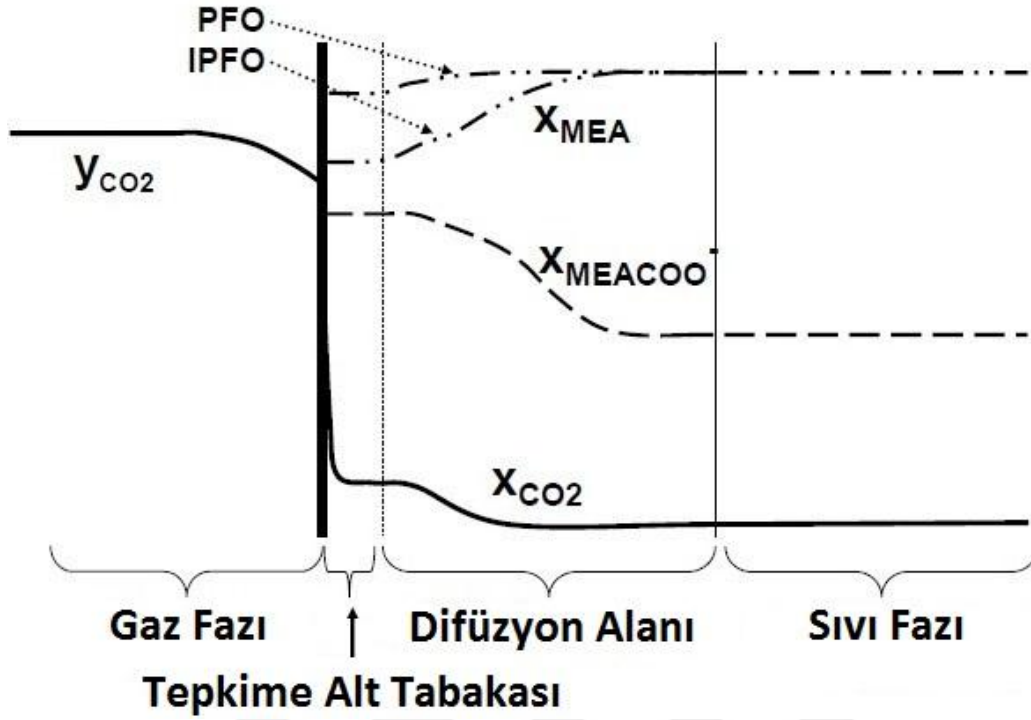
$$\ln K_j = A + B/T + C \ln T + DT \quad (5.47)$$

Şeklinde temsil edilmektedir. Burada A, B, C, D katsayıları 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 ve 5.38 denklemleri için Çizelge 5.2’de verilmiştir (Austgen, 1989).

Çizelge 5.2 : CO₂-MEA çözeltisi kimyasal denklem sabitleri

Parametre	K _{6.34}	K _{6.35}	K _{6.36}	K _{6.37}	K _{6.38}
A	-0.52	231.46	216.05	-3.038	132.89
B	-2545.5	-12093	-12432	-7008.3	-13446
C	0	-36.78	-35.48	0	-22.47
D	0	0	0	-0.00313	0

CO₂’in MEA çözeltisi içerisindeki absorpsiyonu ise Şekil 5.9’da temsil edilmiştir.



Şekil 5.9 : İki film teorisine göre CO₂'in MEA çözeltisi içerisinde çözülmesi ile bileşenlerin derişim değışiminin gösterilmesi.

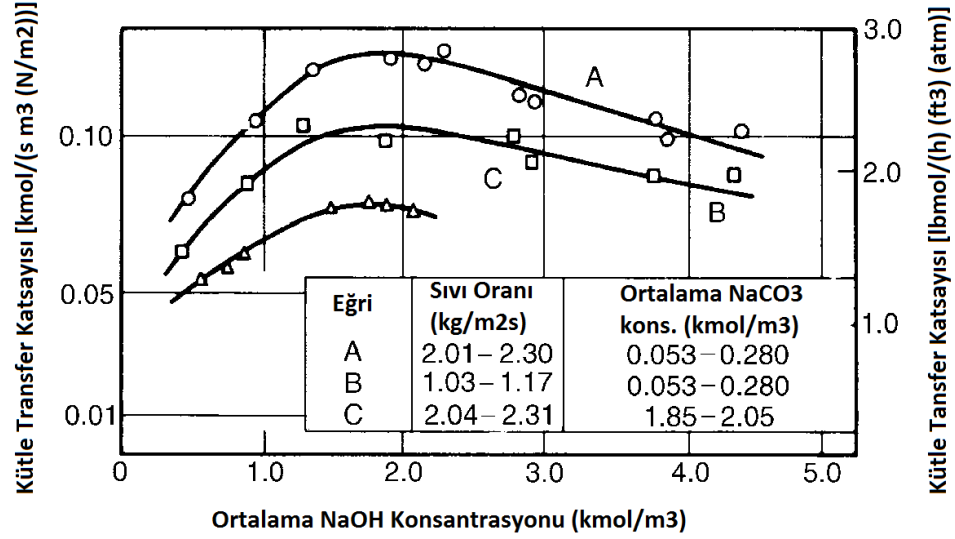
CO₂'in NaOH çözeltisi içerisinde absorpsiyonun incelendiğı bir çalışmada 150 mm çaplı, 915 mm derinliğe sahip bir paket kolonda 12.5 mm çaplı Raschig yüzükleri kullanılmıştır. Bu deneyin sonuçları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Şekle göre NaOH çözeltisinin 2 kmol/m³'e kadar artırılması film transfer katsayısı K_{Ga}'nin de artmasına neden olmuştur. Bu çalışmada gaz miktarının değışmesi sonuçları önemszenmeycek derecede etkilerken sıvı miktarının değışimi $L'^{0.28}$ oranında değıştirmiştir (Tepe ve Dodge, 1943).

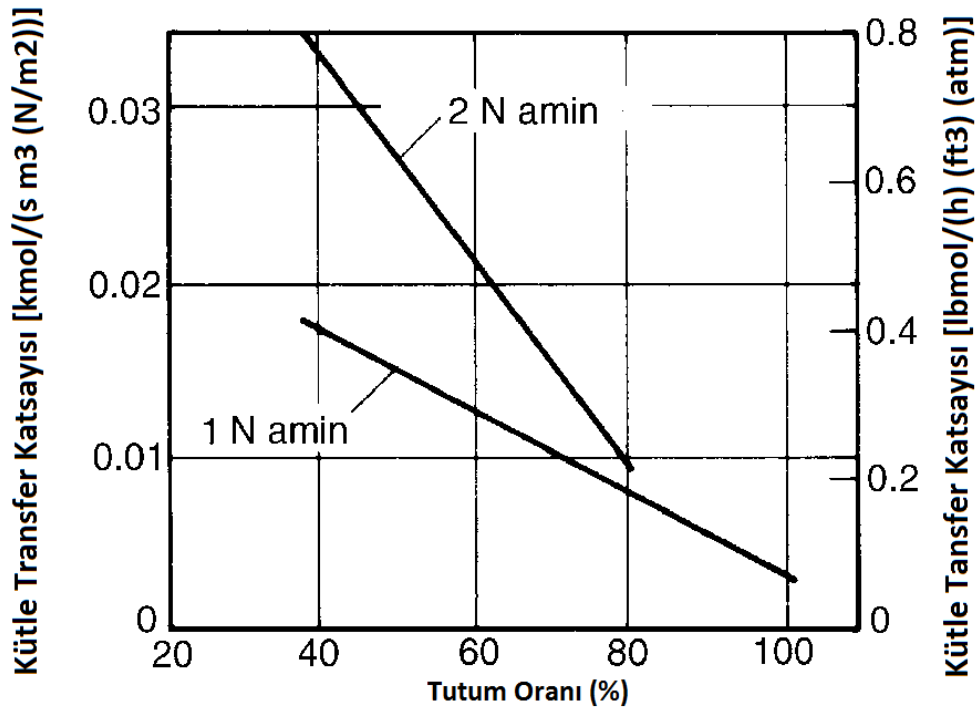
CO₂'in C₄H₁₁NO₂ (dietanolamin) çözeltisindeki absorpsiyonu 20 mm çaplı yüzüklerle doldurulmuş 200 mm çaplı bir paket kolonda incelenmiştir. Yine bu çalışmada da gaz miktarının transfer katsayısına etki etmediğı sıvı miktarının artışıyla da katsayının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sonuçlar 2 azot atomu içeren bileşikler ile farklı absorpsiyon oranları için kıyaslanmış ve bu sonuçlar Şekil 5.11'da gösterilmiştir (Cryder ve Maloney, t.y.).

CO₂'in, iyi karıştırılmış bir sıvı amin çözeltisinde absorpsiyonu inceleyen başka bir çalışmada tepkimenin 2 aşamada gerçekleştiğı gözlemlenmiştir. İlk reaksiyonda amin karbamat hızlı bir şekilde oluşmuş, ikincisinde ise karbamat sıvı içerisinde bikarbonata kısmen ve yavaş bir şekilde hidrolize olmuştur. Katalizör olarak sodyum arsenitin

kullanılması, bu ikinci reaksiyonu önemli derecede hızlandırarak absorpsiyon işleminin kapasitesinin uygun katalizörler ile büyük ölçüde artırılabilceğini göstermiştir (Danckwerts, 1967).



Şekil 5.10 : 298 K sıcaklıkta, $G'=0.24-0.25 \text{ kg/m}^2\text{s}$ için CO_2 'in NaOH çözeltisinde absorpsiyonu.



Şekil 5.11 : CO_2 'in farklı absorpsiyon oranlarında farklı sayıda azot içeren amin grupları için transfer katsayılarının değişimi. $L'=1.85 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

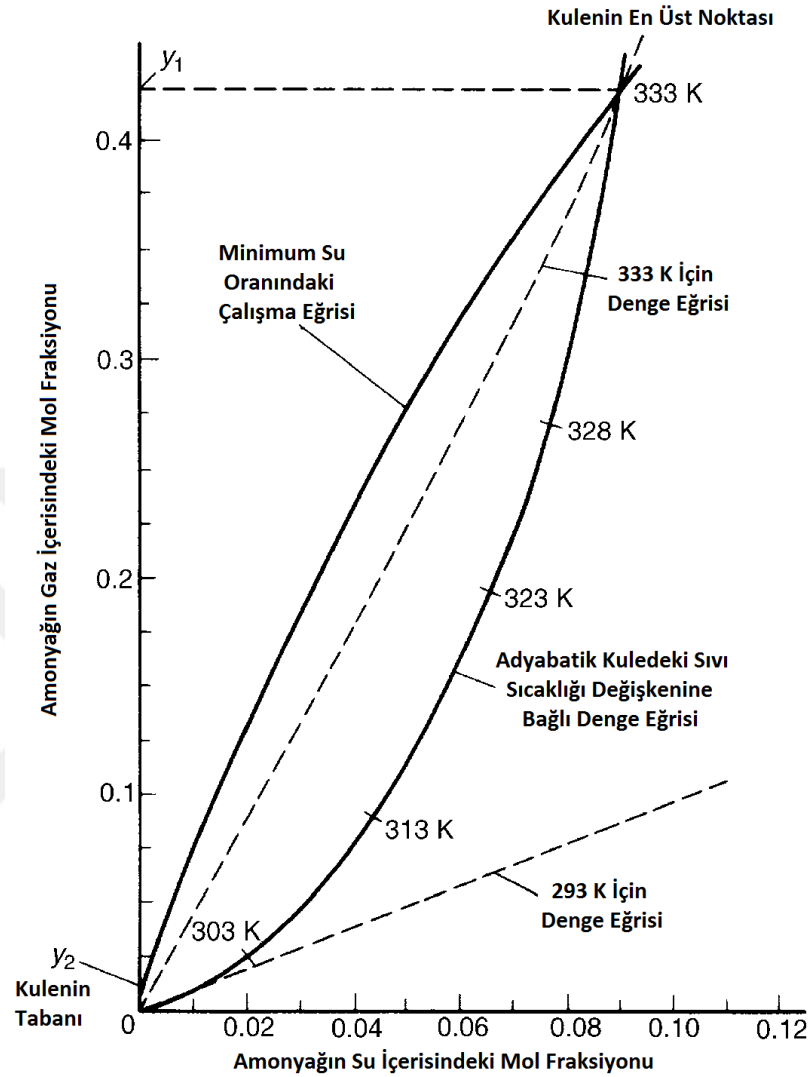
Özellikle kimyasal tepkimenin gerçekleştiği absorpsiyon işlemlerinde tepkime sonrası ısı salınımı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan ısı sıvıya geçmekte, artan sıcaklıklar dengeyi ve denge eğrisini olumsuz yönde etkilemektedir. Adyabatik ve neredeyse adyabatik işlemlerde kolondan çıkan sıvının sıcaklığı kolona giren sıvıdan genellikle yüksek olur. Bunun önüne geçmek için genelde sıvı/gaz oranının yüksek olmasına dikkat edilmektedir. Plaka tipi kolonlarda ise ardışık plakalar arasına ısı değiştiricisi koymak veya plakların üstüne soğutma serpantinleri yerleştirerek işlemin sıcaklığı düşürülmeye çalışılır. Adyabatik absorpsiyon kulesi yerine ara soğutmalı daha küçük bir kule tercih edilmesi arasında ekonomik bir optimizasyon yapılması önemlidir (Coggan ve Bourne, 1969). Şekil 5.12’de su içerisindeki bir amonyak çözeltisinin denge eğrisinin farklı sıcaklıklarda değişimini gösteren bir grafik görülmektedir (Sherwood ve diğ, 1975).

İki film teorisine göre arayüzde türbülansın kaybolduğu ve akımın yüzeye paralel olduğu kabul edilir. Higbie tarafından ileri sürülen ve daha sonra Danckwerts ve Kennedy tarafından geliştirilen alternatif bir teoride ise sıvı yüzeyinin çok sayıda küçük elemandan oluştuğu düşünülmektedir. Her bir eleman bir süre için gaz fazına maruz bırakılmakta, daha sonra sıvı fazdaki elemanlar transferden kaynaklanan elemanlarla değiştirilmektedir (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951; Danckwerts ve Kennedy, 1954). Bu teorilerde kütle geçiş oranının konsantrasyon farkı ($C_{Ai}-C_{AL}$) ile doğru orantılı olduğu verilmiştir. Ancak iki film teorisinin aksine Higbie-Danckwerts teorisi kütle geçişinin sıvı difüzyon hızı ile değil de sıvı difüzyon hızının karekökü ile orantılı olduğu iddia edilmiştir. Bu teoriye penetrasyon teorisi adı verilmektedir.

Penetrasyon teorisinin deneysel sonuçları ıslak duvarlı kolonlar için incelenmiştir. Saf SO_2 ’in su ve çeşitli tuzları içeren sulu çözeltiğinde absorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar teoriye göre yapılan tahminlere yakın çıkmıştır. Sadece çok kısa kolonlarda kütle transfer oranı deney sonuçlarının üstünde tahmin edilmiştir. Daha sonra çalışma içi küreler ile doldurulmuş paket tipi kolonlar için de uygulanmış ve yöntem uygun bulunmuştur (Lynn ve diğ, 1955).

Gaz absorpsiyonun yenilenmiş bir teorisinin test girişiminde, CO_2 ’in farklı sıvı çözeltiğinde hareketli bir tamburdan geçirilerek kütle geçişi ölçülmüştür. Sonuçlar standart bir paket kolon sonuçları ile kıyaslanmış ve kıyaslanabilir düzeyde iyi bir sonuç alınabilmesi için, paket tipi kolonlarda temas süresinin bir saniyeden uzun

olması gerektiği sonucuna varılmıştır (Danckwerts ve Kennedy, 1958). Bu süre hareketli tambura göre daha uzundur.



Şekil 5.12 : Su - amonyak karışımının farklı sıcaklıklar için faz denge eğrisi.

Kolayca yorumlanabilen sonuçlar elde etmek için basit sistemlerle ve basit geometrilerle çalışmak oldukça önemlidir. Bu sebeple birçok çalışmada laminar jet kullanılmıştır. Yine bu çalışmalardan birinde CO_2 'in laminar jet akışındaki absorpsiyonu incelenmiş olup en kesitler boyunca uniform hızlarda absorpsiyon miktarının teorik hesaplamalara çok yakın olduğu, hız profili parabolik olduğunda ise ölçülen absorpsiyon miktarının hesaplanandan düşük olduğu görülmüştür. Bu da hidrodinamik giriş etkilerinin sonuca etki ettiğini göstermiştir (Cullen ve Davidson, 1957).

Başka bir çalışmada CO₂ absorpsiyonu su jeti akışında 1 milisaniyenin altında temas ettirilmiş ve absorpsiyon oranı sıvı yüzey tabakasının tahmini doyma miktarının %4'ünden fazla olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumda ara yüzey direncinin etkileri önemli değildir. Eğer jet akışı uzun ince kılcal bir boruda sağlanırsa parabolik bir hız profili oluşmakta ve bu da tahmin edilenden düşük bir kütle geçişine sebep olmaktadır. Yüzey aktif maddelerin varlığı arayüzeyde bir direnç oluşumuna sebep olmuştur (Raimondi ve Toor, 1959).

Bir çalışmada arayüz gerilimindeki yerel varyasyonlar nedeniyle arayüzdeki hareketin arttığı gözlemlenmiştir. Buna Marangoni etkisi denilir. Bazı sistemlerde çözünen madde bir yönden ve çözücü aksi yönde transfer edildiğinde sistemlerin arayüzlerinin daha kararlı hale geldiği gözlemlenmiştir (Sternling ve Scriven, 1959).

CO₂'in absorbe edildiği başka bir çalışmada laminar jet akımıyla Na₂CO₃ içeren çözelti kullanılmıştır. İlave madde içermeyen absorpsiyonda sonuçların tahminlere yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ancak gliserol, sükröz, glukoz ve arsenit gibi bazı ilave malzemelerle kimyasal reaksiyon sonucu absorpsiyonun ivemelendiği gözlemlenmiştir (Goodridge ve Robb, 1965).

Bir başka çalışmada gazların damlalar tarafından absorbe edilmesi dikey bir rüzgar tüneline aşağı doğru düşen damlalara yukarı doğru gaz verilmesi suretiyle incelenmiştir. Yüksek türbülans nedeniyle kütle aktarım hızının oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bir damla ile stabil doğal bir sirkülasyonda difüzyon oranının 2.5 katına çıktığı gözlemlenmiştir (Garner ve Lane, 1959).

5.3 Çok Bileşenli Sistemlerde Titiz Çözüm

Dijital bilgisayarların uygulamaları MESH denklemlerinin daha hızlı ve titiz çözümüne imkan sağlamıştır. Artık neredeyse bütün tasarım organizasyonları çok bileşenli tutum ve ayırıştırma kulelerinin tasarımında bilgisayar destekli metodları kullanmaktadır.

Proses endüstrilerinde bilgisayar zamanını verimli kullanma ve çok bileşenli sistemlerin uygun çözümünde etkili programlar geliştirmek için birkaç farklı yaklaşım benimsenmiştir.

Bilgisayar kullanımlı titiz çözüm prosedürlerinin temel adımları şu şekildedir:

1. Problemin ve problemin özelliklerinin belirlenmesi.
2. Sıvı ve gaz debileri, kademelerin sıcaklıkları gibi iterasyona alınacak değişkenlerin seçimi.
3. Kademe denklemlerinin çözümü için hesaplama prosedürü.
4. İterasyon değişkenlerinin her bir deneme hesabı için yeni değerlerinin seçim prosedürü.
5. Yakınsama testi için prosedür. Böylece cevabın tatmin edici olup olmadığı değerlendirilir (Sinnott, 2014).

5.3.1 Genel çözüm metodları

Çözüm için önerilen yöntemler 5 kategoride sınıflandırılabilir (Lopez, 1991):

1. Denklem ayrıştırma (equation decoupling).
2. Eş zamanlı doğrulama (simultaneous correction).
3. Gevşetme (relaxation).
4. Derece düşürme (reduced order).
5. Tersyüz (inside out veya local model).

Denklem ayrıştırma metodunda MESH denklemleri ya kademesine göre ya da türüne göre gruplandırılmıştır. Bu metotta denklem grupları öngörülen bir değişken grubu için çözülüp kalan değişkenler sabit tutulur. Prosedür tüm denklemler tatmin edici sonuç verene kadar devam ettirilir. Lewis-Matheson, Thiele-Geddes metodları kademeye göre ayrıştırma uygulayan en bilindik metodlardır. Bu metodlar kesme hatalarına yatkındır ve nadiren kullanılır (Lewis ve Matheson, 1932; Thiele ve Geddes; 1933). Bubble point metodu ise türe göre gruplandırma yapan en yaygın denklem ayrıştırma metodudur.

Eş zamanlı doğrulama metodunda MESH denklemleri doğrusallaştırılmıştır ve Newton-Raphson tekniği kullanılarak eş zamanlı olarak çözülmüştür. Ortaya çıkan lineer denklemler, daha sonra yeni tahminlere uygulanacak iterasyon değişkenleri doğrulaması için çözülür. Bu sistemin olumsuz yanı oldukça yüksek hesaplama yüküne sahip olması ve fazla depolama alanı gerektirmesidir. Ayrıca metod, eğer ilk tahminler yakınsama aralığının dışındaysa yakınsamada başarısız olmaktadır. Eğer

sistem güçlü bir şekilde nonlinear ise yakınsama aralığı daha da daralmaktadır (Lopez, 1991).

Gevşetme metodları zamana bağlı durumdaki MESH denklemlerini de çözebilmektedir. Dolayısıyla daha büyük yakınsama aralığına sahiptir. Gevşetme metodları son derece kararlı ve her türlü problemin yakınsaması için uygulanabilir (Wang ve Wang, 1980). Ancak yakınsama hızı genellikle diğer yöntemlerden daha yavaştır.

Kademeli ayırma sistemlerinin matematiksel modelleri boyutsal olarak büyüktür. Son zamanlarda özellikle bu yönü ele alan gelişmeler, ayırma için indirgenmiş modellerin kullanımını destekler. Çözümdeki temel fikir kulelerin değişkenlerini polinomlar olarak yaklaşık tahmin etmeye dayanmaktadır (Lopez, 1991; King, 1980).

Bilgisayar simülasyonlarında termodinamik özellikler ve bunların türevlerinin belirlenmesi önemli miktarda zaman harcanmasını gerektirmektedir. Tersyüz veya diğer adıyla yerel model yöntemleri ilk defa bu gerçeği göz önünde bulundurarak çözüm modelini oluşturdu. Temel fikir termodinamik özelliklerin ve buna göre yapılan hesapların daha basit ve yaklaşık modeller ile yapılması üzerinedir. Bu fikirden iki aşamalı bir prosedür ortaya çıkmıştır. Bir dış döngü oluşturulmuş ve burada model parametreleri titiz modellerden hesaplanmıştır. İç döngüde ayırma problemi ve MESH denklemleri yaklaşık modeller ile çözülmüştür. Teoride iç döngü yakınsaması için daha önce bahsedilen çözüm modellerinden herhangi birisi kullanılabilir (Boston ve Sullivan, 1974).

Bu yöntemin avantajlarından dolayı tezde yapılan örnek çalışmanın hesaplarında da bu yöntem uygulanmıştır. Dolayısıyla bu yöntem çok daha detaylı olarak tanıtılacaktır.

5.3.2 Tersyüz metodu

Bu metod 1974'de bulunduğu yalnızca ideal olmayan hidrokarbon sistemlerin damıtılmasında kullanılabilmekteydi. Ayrıca hesap çoklu besleme, yan akımlar ve ara ısı değiştiricilerinin kullanımına da olanak vermektedir. Zamanla metod genişletilip geliştirildi ve işlem simülasyon programlarında kullanılır hale geldi. Bu genişletmeler neredeyse bütün zamandan bağımsız, çok bileşenli ve çok kademeli sıvı buhar ayırıştırma problemleri için uygulanabilir hale geldi. Kimyasal proses dizaynında en bilindik ticari yazılımlardan biri olan Aspen Plus RADFRAC ve MULTIFRAC

modelleri için bu metodu kullanmaktadır. Bu metod aşağıdaki uygulamaları içermektedir (Seader ve diğ, 1998):

1. Absorpsiyon, sıyırma (stripping), kaynamalı absorpsiyon, kaynamalı sıyırma, özüt çıkarmalı damıtma (extractive distillation), azeotropic damıtma.
2. Üç fazlı (buhar, sıvı, sıvı) sistemler.
3. Reaktif sistemler.
4. Aktivite katsayısı modelleri gerektiren yüksek derecede ideal olmayan sistemler.
5. Pompalar, bypasslar ve harici ısı değıştircileri içeren ara bağlantılı üniteler.
6. Sıcaklık değışimine hassas olan ve kaynama noktaları birbirine yakın “narrow boiling” ve kaynama noktaları arasında ciddi farklar olan “wide boiling” sistemler.
7. Serbest suyun var olması.
8. Oldukça farklı geri akış ve ürün oranları içeren sistemler.
9. Murphree kademe verimleri.

Tersyüz metodu görelî stabiliteyi artırmak ve çözüm hızını azaltmak için değışken olarak uçuculuk, enerji ve sıyırma faktörlerini kullanır (Russell, 1983). Bu metodda bahsi geçen karakteristiklerin avantajları şunlardır:

1. Bileşenlerin görelî uçuculukları bileşenlerin K değerlerine göre daha az değışkendir.
2. Buharlaşma entalpisi faz entalpilerinden daha az değışkendir.
3. Bileşen sıyırma faktörleri her bir kademe için sıcaklık, sıvı ve gaz miktarları etkilerini birleştirir.

5.3.2.1 Tersyüz metodunun MESH denklemleri

Tersyüz metodunun iç döngüsünde MESH denklemleri olan Denklem 5.2, 5.3, 5.4, 5.5'e ek olarak aşağıdaki denklemlerde tanımlanır.

$$\alpha_{i,j} = K_{i,j}/K_{b,j} \quad (5.48)$$

$$S_{b,j} = K_{b,j}V_j/L_j \quad (5.49)$$

$$R_{Lj} = 1 + U_j/L_j \quad (5.50)$$

$$R_{Vj} = 1 + W_j/V_j \quad (5.51)$$

Burada b indisi uçucu olmayan hipotetik referans bileşeni temsil eder. S sıyırma faktörünü, R kademedan çıkartılan malzeme miktarının oranını, j indisi 1'den N 'e kadar olan kademelerden herhangi birini, i indisi 1'den C 'ye kadar olan bileşenlerden herhangi birini temsil etmektedir. Eğer yan akımlar yoksa R_{Lj} ve R_{Vj} değerleri bir olacaktır. Bu metodda MESH denklemleri yukarıdaki denklemler ile birleştirilerek aşağıdaki formlarına dönüştürülür:

Faz dengesi:

$$v_{i,j} = \alpha_{i,j}S_{b,j}l_{i,j} \quad (5.52)$$

Bileşen malzeme dengesi:

$$l_{i,j-1} - (R_{Lj} + \alpha_{i,j}S_{b,j}R_{Vj})l_{i,j} + \alpha_{i,j+1}S_{b,j+1}l_{i,j+1} = -f_{i,j} \quad (5.53)$$

Enerji dengesi:

$$H_j = h_{L,j}R_{L,j}L_j + h_{V,j}R_{V,j}V_j - H_{L,j-1}L_{j-1} - H_{V,j+1}L_{j+1} - H_{F,j}F_j - Q_j = 0 \quad (5.54)$$

5.3.2.2 Tersyüz metodunun hassas ve titiz termodinamik modelleri

Dış döngüdeki termodinamik özelliklerin hassas ve titiz modellerle belirlenmesi P-v-T denklem takımı ve sıvı faz için bu denklem takımlarına dayalı serbest enerji modellerinden herhangi birileri kullanılabilir. Bu parametreler aşağıdaki formlara uygun olarak elde edilir.

$$K_{i,j} = K_{i,j}\{P_j, T_j, x_j, y_j\} \quad (5.55)$$

$$h_{V,j} = h_{V,j}\{P_j, T_j, y_j\} \quad (5.56)$$

$$h_{L,j} = h_{L,j}\{P_j, T_j, x_j\} \quad (5.57)$$

Aspen kuramsal sistemlerde (HYSYS) amin bazlı çözücü kullanılarak yapılan absorpsiyon ve sıyırma işlemleri için “Acid Gas” özellik pakedi olarak adlandırılan paket kullanımı tavsiye edilir ve bu paket titiz hesaplamalarda sıvı fazdaki denge denklemleri ve kinetik reaksiyonlar için Elektrolit NRTL (Non-Random Two Liquid) modelini kullanır. Buhar fazı özellikleri için ise yaygın olarak bilinen ve kullanılan Peng-Robinson denklem takımını kullanır (Wu ve diğ, 2016).

Peng-Ronbinson termodinamik modeli

Peng-Robinson denklemi şu şekildedir (Peng ve Robinson, 1976):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (5.58)$$

Denklem parametreleri ise aşağıdaki gibidir:

$$b = 0.07780RT_c/P_c \quad (5.59)$$

$$a = 0.45724R^2T_c^2[1 + f_\omega(1 - T_r^{0.5})]^2/P_c \quad (5.60)$$

$$f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5.61)$$

Peng-Robinson denklemine göre karışımlar için entalpi, ideal gaz kabulü ile belirlenen entalpiye gerçek gaz ile ideal gaz kabulü arasındaki farkı ekleyerek aşağıdaki bağıntıda olduğu gibi bulunur:

$$h = h^{ig} + RT \left(Z - 1 - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(1 + \kappa \sqrt{\frac{T_r}{\alpha}} \right) \ln \left(\frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B} \right) \right) \quad (5.62)$$

Burada Z boyutsuz sıkıştırılabilirlik faktörünü, T_r boyutsuz düşürülmüş sıcaklığı, h Peng-Robinson denkleminde elde edilen Joule/mol cinsinden entalpiyi, h^{ig} ideal gaz denkleminde elde edilen Joule/mol cinsinden entalpiyi, R evrensel gaz sabitini, A , B , α ve κ ise sabitlerdir.

Burada Z aşağıdaki kübik bağıntıya göre elde edilir:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.63)$$

Hem bu bağıntıdaki hem de entalpi için verilen bağıntıdaki A ve B katsayıları ise sırasıyla şu şekildedir:

$$A = 0.457 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha \quad (5.64)$$

$$B = 0.0778 \frac{P_r}{T_r} \quad (5.65)$$

Burada P_r boyutsuz düşürülmüş basıncı temsil etmekte olup diğer katsayılarla birlikte aşağıdaki bağıntılarda gösterilmiştir.

$$P_r = P/P_c \quad (5.66)$$

$$T_r = T/T_c \quad (5.67)$$

$$\kappa = 0.375 + 1.542\omega - 0.270\omega^2 \quad (5.68)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (5.69)$$

Bu denklemlerde kullanılan P_c kritik basıncı, T_c kritik sıcaklığı, ω asentrik faktörü temsil etmektedir.

Elektrolit NRTL termodinamik modeli

Elektrolit NRTL modelinde entalpi için temel denklemler bir elektrolitteki pozitif iyon sayısını temsil eden z_M ve negatif iyon sayısını temsil eden z_X 'ten türetilir. v_M ve v_X ise bir denklemdeki pozitif ve negatif iyon sayılarını temsil eder. Bu ikisinin toplamı v ile temsil edilir. Entalpinin tespiti için Gibbs enerji denkleminde faydalanılır. Toplam Gibbs enerjisi fazlalığı aşağıdaki bağıntıda olduğu gibidir (Silvester ve Pitzer, 1977):

$$G_{ex} = n_w v_m RT(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (5.70)$$

Burada n_w çözücünün kilogram cinsinden kütlesini, m çözücünün molalitesini, R gaz sabitini, T sıcaklığı, ϕ ozmotik katsayısını, $\gamma_{\pm}$ aktivite katsayısını temsil etmektedir.

Bu denklem çözücü ve çözünen cinsinden şu şekilde yazılabilir:

$$G_{ex} = n_1 \bar{G}_{1ex} + n_2 \bar{G}_{2ex} \quad (5.71)$$

Burada n_1 ve n_2 sırasıyla çözücünün ve çözünenin mol sayılarını, $\bar{G}_{1ex}$ ve $\bar{G}_{2ex}$ sırasıyla çözücünün ve çözünenin mol başına Gibbs enerjisi fazlalığını temsil etmektedir. $\bar{G}_{1ex}$ ve $\bar{G}_{2ex}$, ϕ ve $\ln \gamma_{\pm}$ cinsinden ilişkilendirildiğinde,

$$\bar{G}_{1ex} = (vn_2/n_1)RT(1 - \phi) \quad (5.72)$$

$$\bar{G}_{2ex} = vRT \ln \gamma_{\pm} \quad (5.73)$$

Hallerini alırlar. Hem ϕ hem de $\ln \gamma_{\pm}$ uzun menzilli elektrostatik etkileşim, kısa menzilli pozitif ve negatif iyon etkileşimi ve yalnızca yüksek konsantrasyonlarda etkili olan üçlü iyon etkileşiminden kaynaklanır. Bu terimler cinsinden denklemler aşağıdaki gibi ifade edilir (Silvester ve Pitzer, 1977):

$$\phi - 1 = -|z_M z_X| A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + m \frac{2v_M v_X}{v} \left(\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha I^{1/2}} \right) + m^2 \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} C_{MX}^{\phi} \quad (5.74)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_M z_X| A_{\phi} \left(\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right) + m \frac{2v_M v_X}{v} \left(2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left(1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \right) e^{-\alpha I^{1/2}} \right) + \frac{3m^2}{2} \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} C_{MX}^{\phi} \quad (5.75)$$

Burada A_{ϕ} Debye-Hückel katsayısını, I iyonik gücü, $\beta_{MX}^{(0)}$ ve $\beta_{MX}^{(1)}$ sırasıyla kütle geçişi öncesi ve sonrası anyon ve katyon arasında kısa menzilli etkileşimi, C_{MX}^{ϕ} ise üçlü iyon etkileşimini temsil etmektedir. α ve b sıcaklıktan bağımsız parametreler olup b bütün elektrolitler için 1.2, α çözünen malzemelerin iyonuna bağlı olup bir pozitif ve bir negatif iyon oluşturan çözünen malzemelerde ve diğer bir çok çözünen malzemede 2 olarak alınır. C_{MX}^{ϕ} , $\beta_{MX}^{(0)}$ ve $\beta_{MX}^{(1)}$ büyüklükleri çözünen malzeme için sabit sıcaklıkta en küçük kareler yöntemi ile tahmin edilir. I aşağıdaki bağıntı ile bulunur:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (5.76)$$

Burada 1/2 terimi anyon ve kation olarak iki iyonun bulunmasından kaynaklanır. z her bir iyondaki yük miktarını ve c mol/litre cinsinden molar konstantrasyonu temsil etmektedir. A_ϕ ozmotik bir fonksiyon için şu şekildedir (Silvester ve Pitzer, 1977):

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (5.77)$$

Burada N_0 Avogadro sayısını, ρ_w çözücünün yoğunluğunu, D saf suyun statik dielektrik katsayısını, k Boltzmann sabitini ve e tam elektronik yükü temsil etmektedir. D aşağıdaki gibi önerilmektedir (Helgeson ve Kirkham, 1974):

$$D = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} e_{ij} t_i \rho_{wj} \quad (5.78)$$

Burada t Celsius cinsinden sıcaklığı, e_{ij} sıcaklık ve basınçtan bağımsız katsayıları temsil etmektedir. Bu katsayılar Çizelge 5.3’de gösterilmiştir:

Çizelge 5.3: Saf suyun statik dielektrik katsayıları.

e_{ij}					
i,j	0	1	2	3	4
0	88.29	-78.11	77.65	0	0
1	-0.6703	0.4435	-0.1355	-0.3350	
2	$2.000 \cdot 10^{-3}$	$-8.711 \cdot 10^{-4}$	$-1.108 \cdot 10^{-4}$		
3	$-2.716 \cdot 10^{-6}$	$5.914 \cdot 10^{-7}$			
4	$1.406 \cdot 10^{-9}$				

A_ϕ katsayısının sıcaklık ile ilişkisi Şekil 5.13’de gösterilmiştir (Silvester ve Pitzer, 1977).

Bir elektrolit çözeltinin görelî entalpisi L ile temsil edilmekte olup, toplam entalpi H ve bileşenlerin standart hallerindeki entalpileri H° cinsinden aşağıdaki gibi temsil edilmektedir:

$$L = H - H^\circ \quad (5.79)$$

L büyüklüğünün G_{ex} ile olan ilişkisi,

$$L = -T^2 \left(\partial(G_{ex}/T) / \partial T_{P,m} \right) \quad (5.80)$$

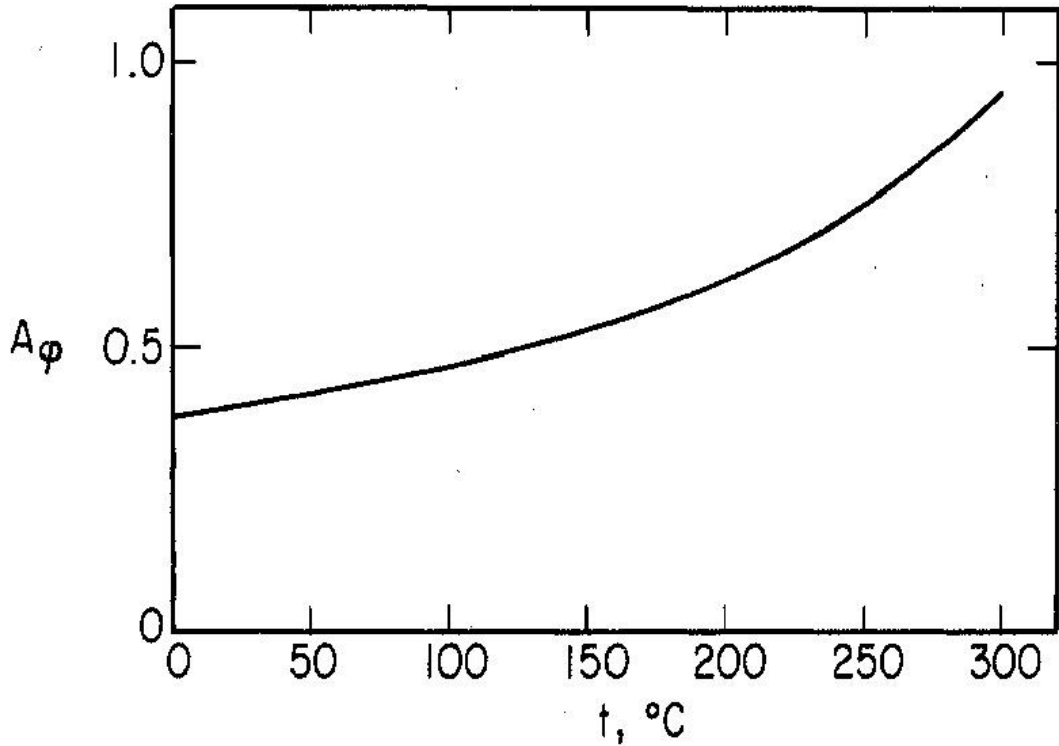
Şeklinde olup denklem 5.70 ile 5.80 birlikte kullanıldığında,

$$L = -vmRT^2 \left((\partial \phi / T)_{P,m} - (\partial \ln \gamma_{\pm} / T)_{P,m} \right) \quad (5.81)$$

Halini alır. Sıvı buhar dengesi için ise denklem aşağıdaki gibidir (Krebs, 2006):

$$y_i P \alpha_{G,i} = x_i \gamma_{\pm} P_{sat,i} \alpha_{G,i,pure} \exp[v_{L,i}(P - P_{sat,i})/RT] \quad (5.82)$$

Burada y_i ve x_i , i bileşeninin sırasıyla gaz ve sıvı fazlarındaki fraksiyonunu, P toplam basıncı, $P_{sat,i}$ saf i bileşeninin doyma basıncını, $\alpha_{G,i}$ buhar fazındaki i bileşeninin uçuculuk katsayısını, $\alpha_{G,i,pure}$ saf i bileşeninin uçuculuk katsayısını, $v_{L,i}$ çözündeki i bileşeninin molar hacmini temsil etmektedir (Krebs, 2006).



Şekil 5.13 : Debye - Hückel ozmotik katsayısının sıcaklık ile ilişkisi

5.3.2.3 Tersyüz metodunun yaklaşık termodinamik modelleri

Yaklaşık termodinamik modeller ise kademe sıcaklıkları ve sıyırma faktörlerinin hesabı için yapılır. Burada ya besleme hattı ya da hipotetik bir referans bileşen temel

(base) olarak seçilir. Bu referansın K değeri ise bir buhar bileşimi ağırlık faktörü yardımı ile belirlenir (Silvester ve Pitzer, 1977):

$$K_{b,j} = \exp \sum_i w_{i,j} \ln K_{i,j} \quad (5.83)$$

Burada b indisi temel alınan referansı $w_{i,j}$ ağırlık faktörünü temsil etmektedir. Ağırlık faktörü ise titiz model çözümünden elde edilen her bir j kademesindeki $K_{i,j}$ değerlerinden tespit edilir (Silvester & Pitzer, 1977):

$$w_{i,j} = \frac{y_{i,j} [\partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T)]}{\sum_i y_{i,j} [\partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T)]} \quad (5.84)$$

Diğer taraftan referans bileşenin K değeri şu şekildedir (Silvester & Pitzer, 1977):

$$K_{b,j} = \exp(A_j - B_j/T_j) \quad (5.85)$$

Burada A ve B katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$B = \frac{\ln(K_{bT_1}/K_{bT_2})}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (5.86)$$

$$A = \ln K_{bT_1} + B/T_1 \quad (5.87)$$

Denklem 5.83 ve 5.84 yardımıyla $K_{b,j}$ elde edilir, buradan yola çıkılarak B katsayısı ve T_2 sıcaklığına ulaşılır.

Yüksek derecede ideal olmayan sıvılar için ise $K_{b,j}$ 'nin aşağıdaki bağıntı yardımıyla tespit edilmesi önerilmektedir:

$$a_{i,j} = \frac{(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV})_j}{K_{b,j}} \quad (5.88)$$

Burada ϕ_{iL} ve $\bar{\phi}_{iV}$, i bileşeninin sırasıyla sıvı ve gaz fazlarındaki ozmotik katsayılarını temsil etmektedir. $(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV})_j$ kısmının değeri,

$$K_i = \gamma_{iL}(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV}) \quad (5.89)$$

Bağıntısından elde edilebilir. γ_{iL} ise her bir kademe için uygulanan T^* referans sıcaklığına karşılık sıvı fazın mol bileşen oranının lineer bir fonksiyonu biçiminde yaklaşık olarak aşağıdaki gibi tespit edilebilir (Boston, 1980):

$$\gamma_{iL}^* = a_i + b_i x_i \quad (5.90)$$

Yaklaşık termodinamik modellerde entalpi tıpkı titiz modellerde olduğu gibi ideal gaz denkleminde entalpi farkının eklenmesi ile hesaplanır. Ancak burada entalpi farkı basit lineer fonksiyonlarla elde edilir (Silvester ve Pitzer, 1977):

$$\Delta H_{V_j} = c_j + d_j(T_j - T^*) \quad (5.91)$$

$$\Delta H_{L_j} = e_j + f_j(T_j - T^*) \quad (5.92)$$

Burada entalpi farkları birim mol yerine birim kütle başına ve T^* referans sıcaklığına göre belirlenir. c, d, e, f parametreleri ise her bir dış döngüdeki titiz modelden elde edilir.

5.3.2.4 Tersyüz metodunun algoritması

Tersyüz metodunun algoritması başlangıç prosedürü, iç döngü iterasyonları ve dış döngü iterasyonları olarak 3 ana kısımda incelenebilir.

Başlangıç prosedürü

Öncelikle bütün kademeler için $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, T_j , V_j , ve L_j değerlerinin anlamlı ölçüde iyi tahminlerinin sağlanması gerekmektedir. Boston ve Sullivan aşağıdaki prosedürü önermektedir (Boston ve Sullivan, 1974):

1. Teorik kademelerin sayısının, bütün besleme hatlarının koşullarının, bütün besleme hatlarının lokasyonlarının ve basınç profilinin belirlenmesi.
2. Her ürünün çekileceği kademeler ile ısı değiştiricilerinin lokasyonunun belirlenmesi.
3. Her bir ürün için koşulların belirlenmesi.
4. Her bir ürün için elde edilmesi istenilen V_j değerlerinin belirlenmesi. Buna göre malzeme dengesinden geri kalan ürünler için L_j değerlerinin belirlenmesi.

5. Bütün besleme akımlarını birleştirerek ve kolon ortalama basıncına göre kaynama ile yoğunlaşma sıcaklıklarını tespit ederek başlangıç sıcaklık profilinin tahmin edilmesi. Yoğunlaşma sıcaklığı kolonun en tepesindeki sıcaklık olup, kaynama noktası sıcaklığı da kolonun tabanındaki sıcaklıktır. Ara sıcaklıklar interpolasyon ile tahmin edilir ve her kademe için T_j ile ifade edilir. 5.90, 5.91, 5.92 denklemleri için kullanılan T^{**} 'in, T_j 'ye eşit olduğu kabul edilir.
6. Ortalama kolon sıcaklığı ve basıncında besleme hattının flaş ayırma işlemine alınması. Sonuç olarak kademelerin buhar ve sıvı fazlarının bileşen oranları $x_{i,j}$ ve $y_{i,j}$ tahmin edilir.
7. 1'den 6'ya kadar olan ilk tahminler ile dış döngünün K ve h parametreleri A_j , B_j , $a_{i,j}$, $b_{i,j}$, c_j , d_j , e_j , f_j , $K_{b,j}$ ve $\alpha_{i,j}$ değerlerini tespit etmek için karmaşık termodinamik özellikleri korelasyonu kullanılır.
8. Denklem 5.49, 5.50, 5.51'den $S_{b,j}$, $R_{L,j}$, $R_{V,j}$, başlangıç değerleri elde edilir.

İç döngü hesap kısmı

İteratif iç döngü süreci 7. aşamada belirtilen parametrelerle başlar dış döngü kurulana kadar devam eder.

9. Sıvı fazdaki bileşenlerin akış miktarı $l_{i,j}$, N sayıda kademe denklemleri (5.53) ve C sayıda bileşenler için tridiagonal matrix algoritması ile hesaplanır.
10. 5.52 denkleminde gaz fazındaki bileşenlerin akış miktarı $v_{i,j}$ hesaplanır.
11. Bileşenlerin akış miktarlarından malzeme dengesi denklemleri ile yeni L_j ve V_j değerleri hesaplanır.
12. Bileşen akışlarından ve toplam akıştan yola çıkılarak yeni $x_{i,j}$ değerleri tespit edilir. Yeni $x_{i,j}$ değerleri ve aşağıdaki formül yardımıyla $K_{b,j}$ değerleri revize edilir:

$$K_{b,j} = 1 / \sum_{i=1}^C \alpha_{i,j} x_{i,j} \quad (5.93)$$

Bu değerlerden yola çıkılarak her bir kademe için sıcaklık değeri ise denklem 5.85'den bulunur. Bu noktada şu ana kadar malzeme ve faz denge denklemlerini sağlayan sonuçlar elde edilmiş oldu. Ancak bu sonuçlar enerji

dengeğini ve bununla ilişkili denklemleri, referans malzemenin sıyırma faktörü ve ürünlerdeki bileşen miktarları sağlamadığı sürece doğrulanmaz.

13. İç döngü iterasyon değişkenleri olarak $\ln S_{b,j}$, D ve B seçilir. Burada D geri akış miktarını, B tabandaki akış miktarını temsil etmektedir. Bu değişkenler için denklemler aşağıdaki gibidir:

$$\ln S_{b,j} = \ln(K_{b,j}V_j/L_j) \quad (5.94)$$

$$D_1 = L_1 - (L/D)V_1 = 0 \quad (5.95)$$

$$D_2 = L_N - B = 0 \quad (5.96)$$

Burada D_1 ve D_2 fark fonksiyonlarıdır.

14. Denklem 5.91 ve 5.92'nin yardımıyla akım entalpileri hesaplanır.
15. Denklem 5.54, 5.95 ve 5.96'nın yardımıyla normalize edilmiş H_j , D_1 ve D_2 farkları hesaplanır.
16. H_j , D_1 ve D_2 'nin kısmi türevlerinin Jacobien'i, denklem 5.94'teki iterasyon değişkenlerine göre her iterasyon değişkeninin pertürbasyonu ve farkların adım 9'dan 15'e kadar iteratif olarak yeniden hesaplanmasıyla bulunur.
17. İç döngü iterasyon değişkenleri Newton-Raphson (NR) metodu ile doğrulanır.
18. İterasyon değişkenlerinin yeni değerleri önceki değerlerinin toplamı ve doğrulamalarından hesaplanır. Gerekirse yakınsama için sönümlleme faktörü kullanılır.
19. Farkların karelerinin toplamının yeterince küçük olup olmadığı kontrol edilir. Eğer küçükse dış döngü hesap prosedürüne geçilir. Eğer değilse, 15'ten 18'e kadar olan adımlar tekrarlanır. Bu aralıktaki alt çevrimlerde Russell (Russell, 1983) Jacobian kısmi türevlerini almaktan kaçınmak için Broyden güncellemesini (Broyden, 1965) kullanır. Jelinek (Jelinek, 1988) ise standart Newton-Raphson (NR) metodunun kullanılmasını önerir.
20. 15. ila 19. adımların yakınsaması, 9. ila 12. Adımların sonucunda bir dizi gelişmiş değişken üretmiş olacaktır: $x_{i,j}$, $v_{i,j}$, $l_{i,j}$, T_j , V_j ve L_j . , $v_{i,j}$ ve V_j değerlerinden $y_{i,j}$ elde edilir. Ancak bu değerler yaklaşık termodinamik

modellerden elde edilen değerler ve titiz modelden elde edilen değerler ile uyumlu olmadığı müddetçe yanlış olacaktır. Burda elde edilen parameteler dış döngünün girdileri olacaktır.

Dış döngü hesap kısmı

21. Titiz ve karmaşık termodinamik modeller ile 20. adımdan elde değişkenlerde görelî uçuculuklar ve akımların entalpileri hesaplanır. Eğer bu adımda bulunan görelî uçuculuk akımların entalpi değerleri bir önceki hesapta bulunanlarla uyuşuyorsa iterasyon yakınsar ve problem çözülür. Eğer uyuşmuyorsa 22. adıma geçilir.
22. Adım 7’de olduğu gibi karmaşık termodinamik modelden elde edilen verileri kullanarak yaklaşık modelde K ve h parametreleri güncellenir.
23. 8. Maddede olduğu gibi $S_{b,j}$, $R_{L,j}$, $R_{V,j}$, değerleri elde edilir.
24. 9-20 arasındaki iç döngü hesapları yinelenir.

Tersyüz metodunun yakınsaması garanti olmasa da metod birçok problemi hızlı ve doğru şekilde çözebilmektedir. Yakınsama problemleri başlangıçtaki zayıf tahminler yüzünden kolonda negatif veya sıfır debi ile sonuçlanabilmektedir. Bu eğilime karşı çıkmak için bileşen S_b sıyırma faktörleri denilen skaler çarpanı kullanır:

$$S_{i,j} = S_b a_{i,j} S_{b,j} \quad (5.97)$$

S_b değeri, başlangıç prosedürü sonuçlarını kolon boyunca makul bir bileşen dağılımı yapmaya zorlayacak şekilde seçilir.

Russell (Russell, 1983) S_b değerinin yalnızca bir kez seçilmesini, Boston ve Sullivan (Boston ve Sullivan, 1974) ise her bir $S_{b,j}$ seti değerine karşılık seçilmesi gerektiğini önerir.

Yüksek derecede ideal olmayan sıvı karışımlar için tersyüz metodunun kullanımı zorluklara sebep olabilir. Bunun yerine NR metodu kullanılmalıdır. Eğer NR metodu da yakınsamıyorsa gevşetme metodu kullanılabilir. Ancak bu seferde çözüm süresinin uzayacağı unutulmamalıdır.

Aspen, HYSYS program, ileri çözüm seçenekleri için HYSIM Inside-Out ve Modified HYSIM Inside-Out metotlarını önermektedir (Aspentech, 2004). Özellikle Modified HYSIM Inside-Out metodu daha karmaşık proses simülasyonları için genellikle

çözümün yakınsamasını artırmıştır ve oldukça iyi yakınsama sonucu vermiştir (Øi, 2007). Bu metod iç döngüde yakınsamak için Newton-Raphson metodunu kullanır. Dış döngüde ise faz denge hesaplamalarına yoğunlaşır. Dış döngüde tatmin edici sonuçlar yakalayan faz denge denklemlerine göre basınç ve sıcaklık seçilir. Seçilen basınç ve sıcaklığa göre iç döngüye geçilir ve iterasyon devam eder (Liuve diğ, 2018).

5.4 Kolon ve Ekipman Tipleri

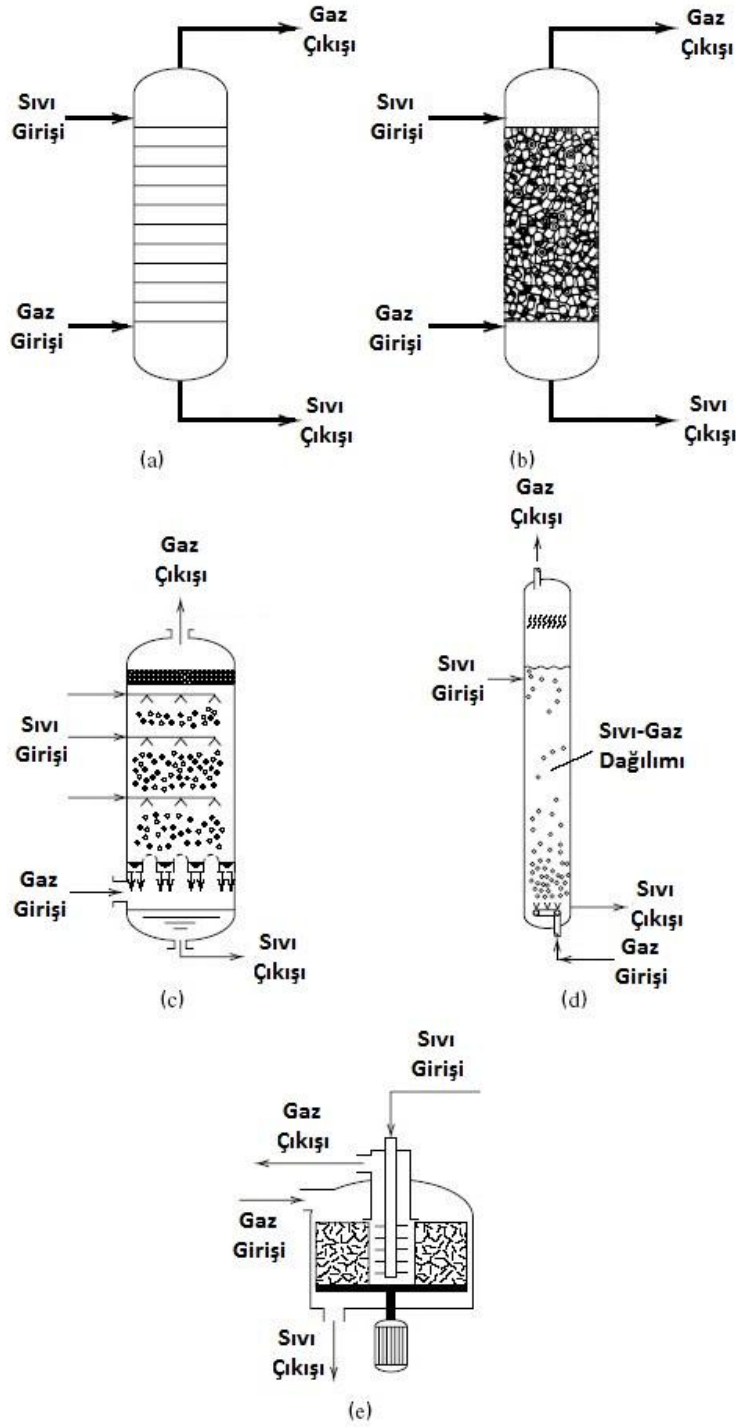
Tutucu ve ayırıştırıcı kolonlar genel olarak paket ve plakalı tipte olup daha seyrek olarak sprej, kaynamalı kolonlar ve santrifüj ayırıcılar kullanılmaktadır. Bu ayırıcılar Şekil 5.14'te gösterilmiştir (Seader ve diğ, 1998).

Eğer absorpsiyonda yalnızca bir veya iki kademe yeterli olduğunda, oldukça düşük basınç kaybı gerektiğinde ve gazdaki çözünecek malzeme çözeltide iyi çözülüyorsa sprej kulesi kullanmak en uygun çözüm olacaktır (Seader ve diğ, 1998).

Kaynamalı kolonda absorpsiyon sıvıyla doldurulmuş dikey bir kulenin tabanından gaz akımı verilmesiyle gerçekleşir. Burada çözücü sıvının yüksekliğinden dolayı gazın basınç kaybı oldukça büyüktür. Eğer çözünecek malzemenin çözünürlüğü veya kimyasal reaksiyon hızı çok düşük değilse pratikte uygulanabilir bir yöntem değildir (Seader ve diğ, 1998).

Yeni bir cihaz olan santrifüj kontraktörü, merkezi sabit, halkalı bir yapının döndürülmesi prensibi ile çalışmaktadır. Sıvı faz yapının merkezinden beslenir ve dış kısımdan atılır. Oldukça kısa temas sürelerinde bile yüksek kütle geçişi sağlayabilmektedir. Dolayısıyla hacmin kritik olduğu durumlarda ve çok yüksek kütle geçişi istenen durumlarda uygulaması pratik ve ekonomiktir (Seader ve diğ, 1998; Yu ve Tan, 2014).

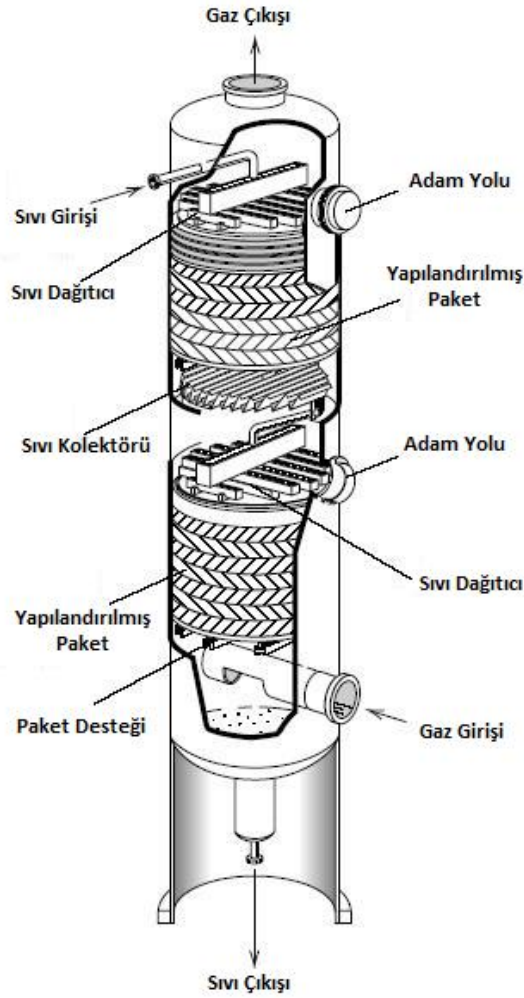
Paket tipi kolonlarda kolonun içi bir veya birkaç kademe temas yüzeyini artıran çeşitli malzemelerle doldurulur. Sıvı faz yukarıdan aşağıya doğru, gaz fazı aşağıdan yukarı bu malzemelerin boşluklarından akarak ilerler. Paket malzemelerini sabit tutmak için üst ve alt yüzeyine malzemeleri tutan plakalar yerleştirilir. Sıvı dağıtıcı yardımıyla sıvının paket boyunca düzgün dağılımı sağlanmaya çalışılır. Paket tipi bir kolon iç yapısıyla birlikte Şekil 5.15'te gösterilmiştir (Seader ve diğ, 1998).



Şekil 5.14 : Endüstriyel absorpsiyon ve ayırma ekipmanları: (a) plakalı kolon, (b) paket kolon, (c) sprey kolonu, (d) kaynamalı kolon, (e) santrifüj ayırıcı

Paket tipi kolonların dolgu malzemeleri yapılandırılmış veya rastgele olabilir. En çok kullanılan rastgele dolgular Şekil 5.16’da, en çok kullanılan yapılandırılmış dolgular Şekil 5.17’de gösterilmiştir (Seader ve diğ, 1998). Paket dolguları çeşitli büyüklüklerde olabilir. Paket büyüklüğü arttıkça basınç kaybı düşer ancak kütle geçiş verimi de düşer. Bu sebeple dolguların büyüklüğü optimize edilmelidir.

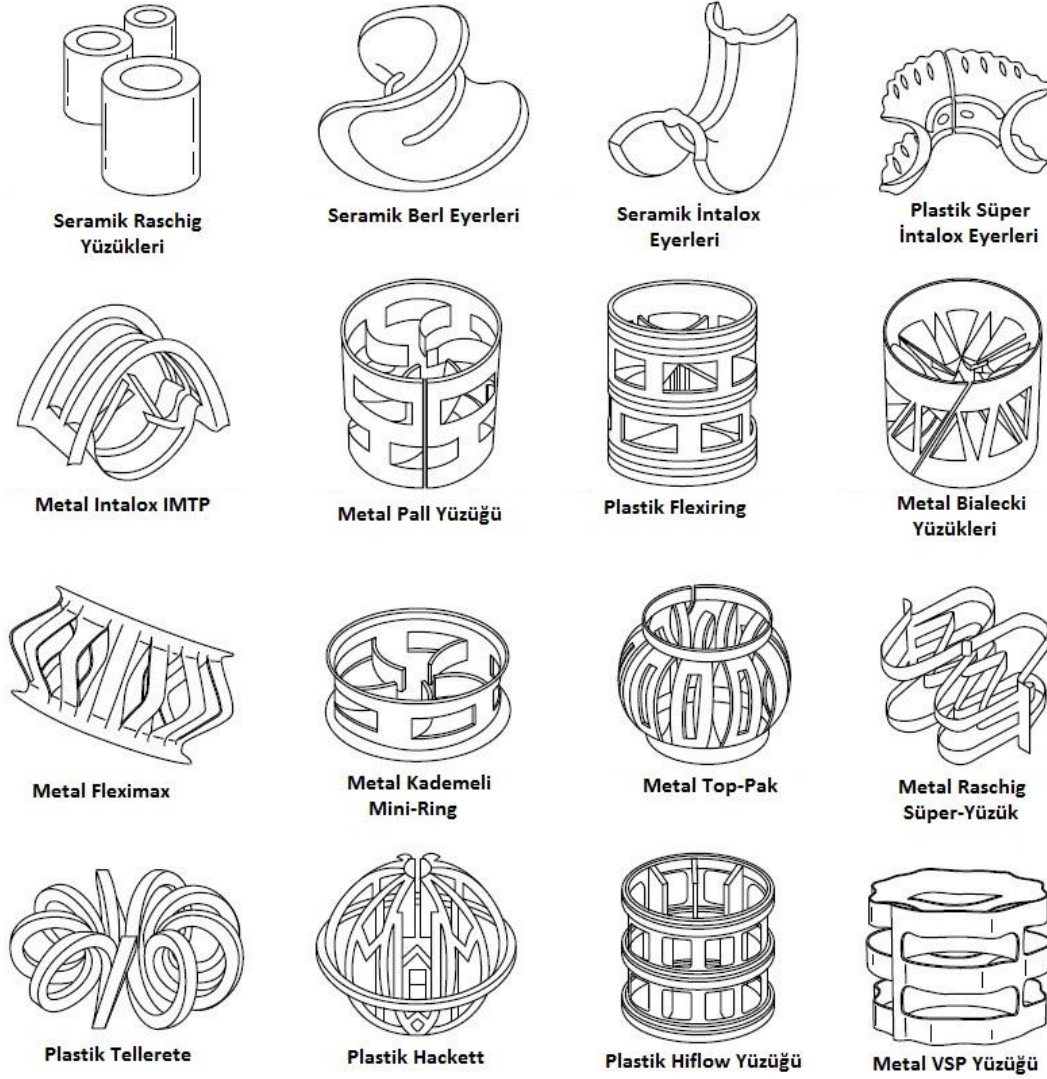
Paket tipi kolonların dolgu malzemeleri metal, plastik veya seramik olabilir. Metalik malzemeler oldukça dayanıklı ve iyi ıslanabilir özelliktedir. Ancak maliyetleri yüksektir. Seramik paketler oldukça iyi ıslanabilme özelliğine sahiptir ayrıca ısı sığaları yüksek olduğundan diğer dolgu malzemelerine göre sıcaklığın değişmesine neredeyse izin vermezler. Ancak çekme dayanımları çok kötüdür. Genelde korozif ve kademeli sıcaklıkların olduğu çalışma ortamlarında kullanılırlar. Plastik malzemeler genelde polipropilenden üretilir. Ucuz ve yeterli dayanıma sahiptir. Ancak düşük sıvı oranlarında ıslanabilme özelliği zayıftır.



Şekil 5.15 : Paket tipi bir kolonun iç detayları.

Yapılandırılmış paketler ise daha yeni olup oluklu metal levhalar gibi yapısal parça veya parçalardan oluşur. Genelde rastgele dolgulardan biraz daha ucuz olup metal veya plastikten üretilir.

Plakalı kolonlarda paket kolonlardan farklı olarak kütle geçişi düzenli değil de kademeli olarak gerçekleşir. Yukarıdan verilen sıvı her bir plakanın plaka bendi üstünden geçer ve iniş borusu yardımıyla bir alt plakaya iletilir. Plakalı bir kolonun iç detayı Şekil 5.18’de gösterilmiştir (Seader ve diğ, 1998).

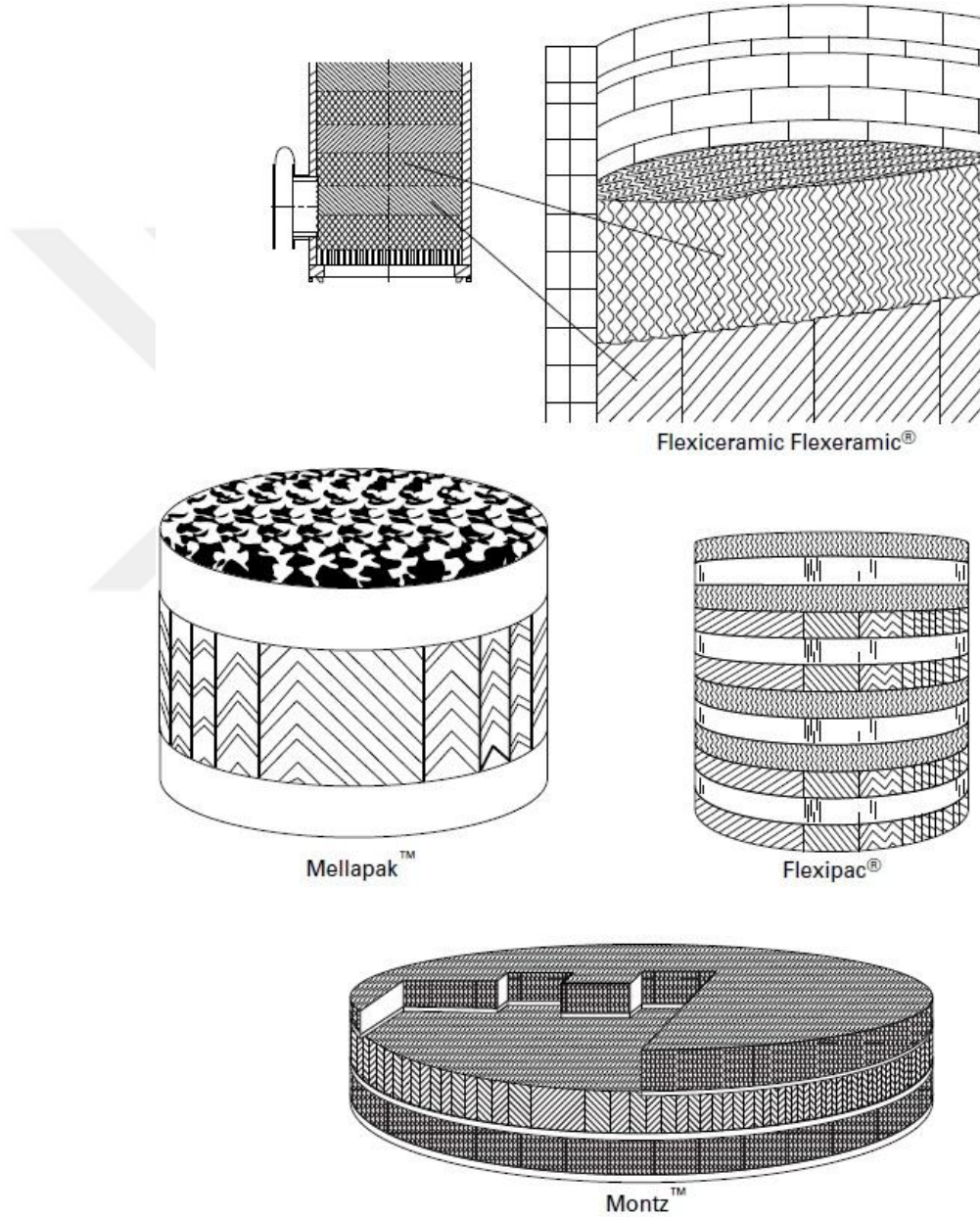


Şekil 5.16 : Paket tipi kolonlardaki tipik dolgu malzemeleri.

Plaka tipi kolonlarda plakalarda çeşitli iki fazlı rejimler oluşur. Bunlardan en yaygın ve en tercih edileni köpük rejimidir. Bu rejimde sıvı fazı sürekli ve düzenlidir, gaz fazı bir jet akımı olarak veya kabarcıklar şeklinde geçer. Sprey rejiminde ise gaz fazı sürekli ve düzenlidir. Yüksek gaz oranı içeren sistemlerde ve düşük plaka bendi yüksekliklerinde gözlemlenir. Düşük gaz oranlarında ise baloncuk rejimi gözlenir. Bu rejimde sıvı neredeyse hareketsiz olarak gözlenir ve büyük sürüler halinde kabarcıklar oluşur. İdeal olarak sıvı alt plakaya buhar kabarcığı taşımaz, buhar sıvı damlacıkları

taşımaz (yani sürünme gerçekleşmez) ve plakanın delik ve açıklıklarından alt plakaya sıvı damlamaz. Sıvı fazla viskoz olmadıkça iyi bir temas ile buhar ve sıvı fazları arasındaki denge her bir plakada sağlanmaya yaklaşır.

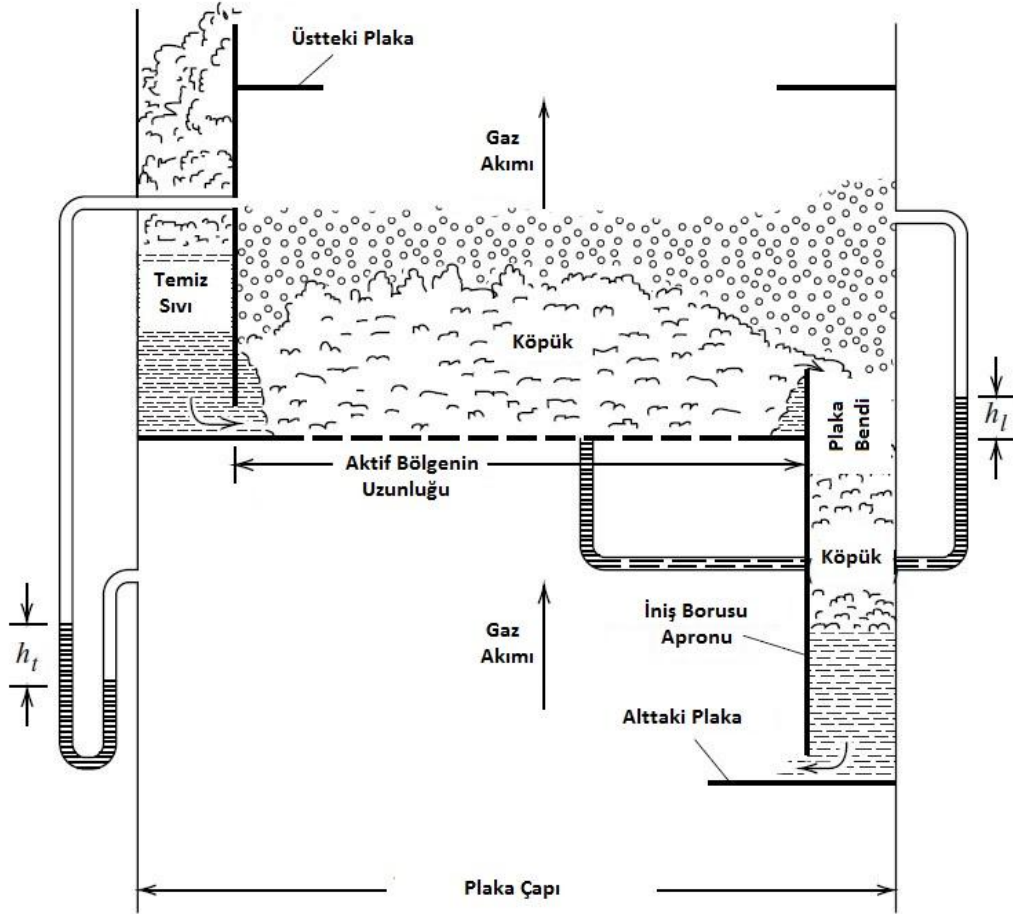
Şekil 5.19’da delikli (sieve), vanalı ve kabarcık fincanlı (bubble cap) olmak üzere farklı tipte buhar fazı açıklıkları olan plakalar gösterilmiştir (Seader, Henley, & Roper, Separation process principles, 1998).



Şekil 5.17 : Paket tipi kolonlarda tipik yapısal malzemeler.

Aralarında en basit olanı delikli tip olup genelde 1/8 inç ve 1/2 inç çaplarında delikler içermektedir. Vana tipi açıklıklarda her bir delik vana üzerindedir ve vanaların açılış

miktarı ile deliğin büyüklüğü sınırlandırılmaktadır. Gaz miktarı arttığında köpük oluşturmak için vana yükselir ve daha fazla açıklık oluşur. Böylece farklı gaz miktarları içinde sistem uygun çalışma koşullarına ulaşır. Kara tesislerinde gaz miktarı genelde çok nadir değişir. Ancak deniz taşıtlarında çevre koşulları, maliyet optimizasyonu vb. nedenler ile çalışma yükü çok sık değişir ve bu tip bir gaz açıklığı CO₂ absorpsiyonu için oldukça uygundur.

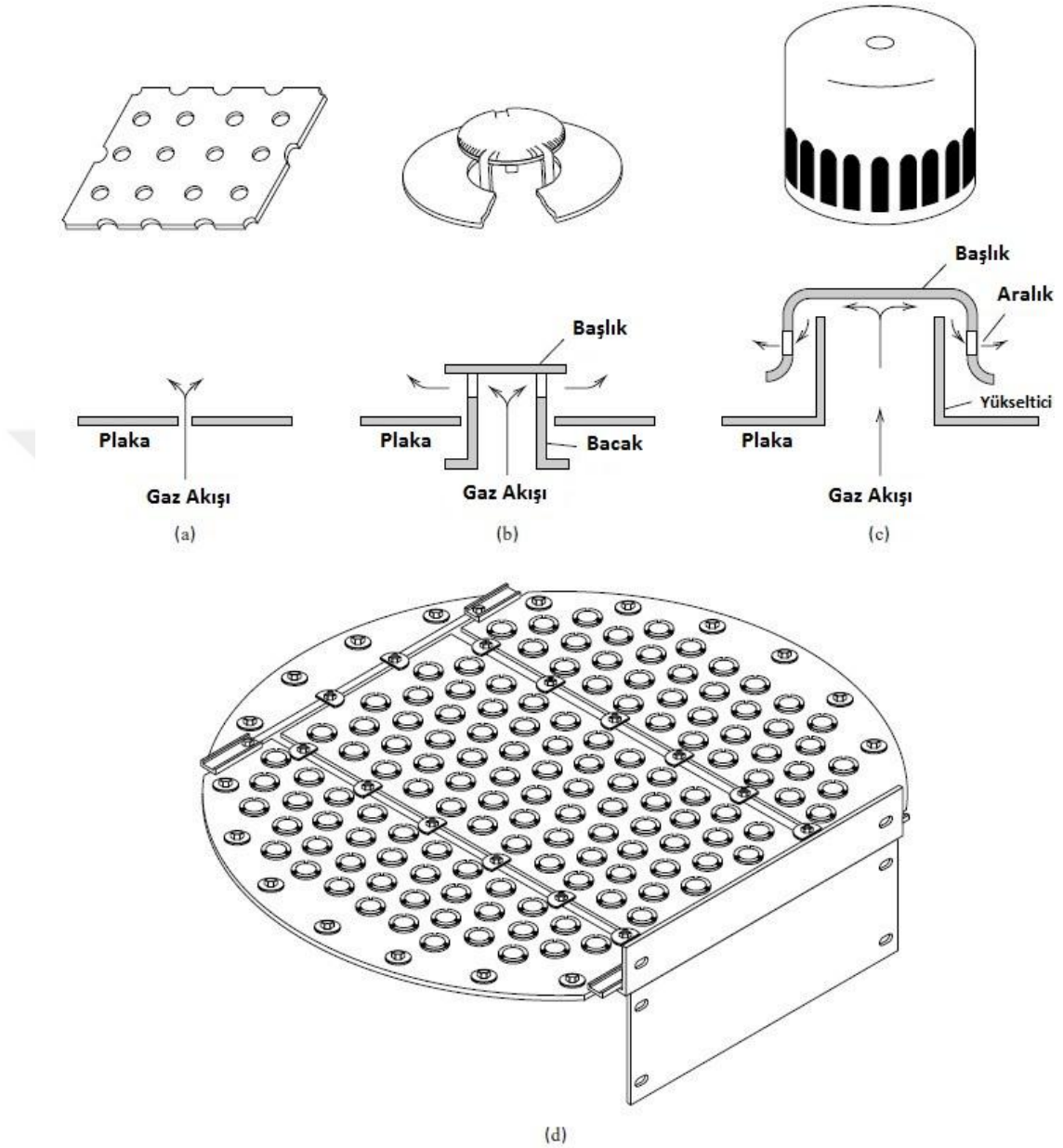


Şekil 5.18 : Plaka tipi bir kolonun iç detayı.

Kabarcık fincanlı bir plaka 3-6 inç arasında çapı olan ızgaralı bir parça ile bu parçanın alt kısmında 2-3 inç çapında gaz miktarının değişimi ile yüksekliği değişen bir parçadan olmaktadır.

3 plaka tipi de maliyetleri, basınç kayıpları, verimleri, buhar kapasiteleri ve maksimum çalışma buharının minimum çalışma buharına oranı anlamına gelen buhar çalışma oranı açısından Çizelge 5.4’de olduğu gibi kıyaslanmıştır (Seader ve diğ, 1998). Sonuç olarak literatürde delikli tip ızgara en ucuzu olduğundan birçok uygulama için en uygunu, vana tipte olanlar buhar çalışma esnekliği olan uygulamalar için en uygunu

olarak bilinmektedir. Kabarcık fincanı tipi plakaların ise yalnızca çok düşük buhar veya gaz oranları için kullanılması gerektiği belirtilmiştir (Sinnott, 2014).



Şekil 5.19 : Delikli (a), vanalı (b), kabarcık fincanlı (c), açıklıklar ve vanalı açıklıkların plakada gösterilmesi (d).

Çizelge 5.4 : Plaka tiplerinin kıyaslanması.

	Delikli Plaka	Vanalı Plaka	Kabarcık Fincanı Plaka
Görelî maliyet	1.0	1.2	2.0
Basınç kaybı	Düşük	Orta	Yüksek
Verim	Düşük	Yüksek	Yüksek
Buhar kapasitesi	Yüksek	Yüksek	Düşük
Buhar çalışma oranı	2	4	5

Kolon ve ekipman tipi seçimi

Uygulanacak işlem ne olursa olsun kolon tipinin seçimi için temel seçim kriteri maliyettir. Ancak uygulanacak işleme ve sistemin gereksinimlerine bağlı olarak bu kriter her zaman en değerli seçim kriteri olmayabilir. En yaygın ve kullanışlı kolon tipleri daha önce de belirtildiği gibi paket ve plaka tipi kolonlardır. Sprey kolonu, kaynamalı kolon ve santrifüj ayırıcı için daha önce bahsedilen koşullar sağlanmadığı müddetçe seçim paket ve plaka tipi arasında olmalıdır.

Bu iki kolonun da bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bunlar aşağıdaki gibi şu şekilde sıralanabilir (Sinnott, 2014):

1. Plaka tipi kolonlar daha geniş sıvı ve gaz akış hızları aralığında çalışma esnekliği sağlar.
2. Paket tipi kolonlar oldukça düşük sıvı oranları için uygun değildir.
3. Plaka tipi kolonların verimi paket tipi kolonlara göre daha doğru tahmin edilebilir.
4. Plaka tipi kolonların operasyonu yerine getirme güvencesi paket tipine göre daha fazladır. Paket tipi kolonlarda iyi bir sıvı dağıtımı olup olmadığı her zaman şüphelidir.
5. Plaka tipi kolonda soğutma paket tipine göre çok daha kolaydır. Serpatinler plaka üzerinde çok rahat yerleştirilebilir.
6. Yan akımların plaka kolonuna verilmesi veya kolondan çekilmesi paket tipine göre çok daha kolaydır.
7. Eğer sıvı kirlenmeye veya tortu oluşumuna sebep oluyorsa bunun temizliği plaka tipinde çok daha kolaydır. Plakalar arasına adam yolları eklenebilir. Ancak küçük çaplı kolonlarda kolon içi erişim zor olacağından dolgu malzemesini boşaltıp yenisini eklemek daha uygun ve ucuz olabilir.
8. Korozyif sıvılarda paket tipi kolon eşdeğer bir plaka tipi bir kolondan genellikle daha ucuzdur.
9. İçerisinde sıvı tutma miktarı paketlenmiş kolonda plaka tipine göre önemli ölçüde azdır. Bu toksik ve yanıcı sıvıların kullanıldığı durumlarda önemlidir. Güvenlik nedeniyle bu sıvıların mümkün olduğunca az olması gerekmektedir.
10. Paket tipi kolonlar köpük sistemleriyle çalışmak için daha uygundur.

11. Birim eşdeğer kademe miktarı başına basınç kaybı paket tipi kolonlar için daha düşüktür. Özellikle vakum tipi kolonlar için paket tipi düşünölmelidir.
12. Çapı 0.6 metreden küçük kolonlar için her zaman paket tipi kolonlar düşünölmelidir. Çünkü bu çap mertebelerinde plakaların kurulumu zor ve pahalıdır.

5.5 Plaka Tipi Kolonların Hidrolik Tasarımı

Plakaların hidrolik tasarımında temel ihtiyaçlar şu şekildedir:

- İyi buhar-sıvı temasının sağlanması.
- Kütle transferi için yeterli düzeyde temas süresinin sağlanması.
- Sürdürülebilir çalışma için yeterli alan ve hacmin sağlanması, basıncın kabul edilebilir düzeyde azalması.
- Sıvının serbest akışı için iniş borusunun yeterli alana sahip olması.

Tasarım prosedürü ise deneme yanılma yaklaşımı ile gerçekleşir. Kaba bir plaka düzeni ile başlanır. Kilit performans faktörler kontrol edilir ve tatmin edici sonuçlar elde edilinceye kadar tasarım revize edilir. Bu kısımda başarısı ve verimi kanıtlanmış, ticari ölçekteki kolonların tasarımından elde edilen veriler doğrultusunda yeni kolonun başlangıç tasarımı verilecektir. Dizayn prosedürü ise şu şekildedir:

1. Sistemin maksimum ve minimum çalışma buhar ve sıvı debileri hesaplanır.
2. Sistemin fiziksel özellikleri tespit edilir.
3. Plaka aralığı deneme ile seçilir.
4. Kolon çapı taşma sınırı kontrol edilerek belirlenir.
5. Sıvı akış elemanları yerleşimi belirlenir.
6. İniş borusu alanı, açıklıklandırılabilir alan, delik veya açıklık alanı, delik veya açıklık büyüklüğü, plaka bendi yüksekliği tahmini olarak seçilir.
7. Sürüklenme kontrol edilir. Eğer yüksek ise adım 4'e dönölür.
8. Damlama oranı kontrol edilir. Eğer uygun değilse adım 6'ya dönölür.
9. Plakanın basınç kaybı kontrol edilir. Eğer uygun değilse adım 6'ya dönölür.

10. İniş borusu rezervi kontrol edilir. Eğer uygun değilse adım 6 veya 3'e dönülür.
11. Açıklıkların yoğunluğu ve açıklıkların olmadığı alanların tasarımı yapılır. Eğer açıklıklar arasındaki alan mukavemet açısından uygun değilse adım 6'ya dönülür.
12. Taşma yüzdesi seçilen parametrelere göre yeniden hesaplanır.
13. Düşük maliyetli optimum bir çözüm bulunana kadar tasarım 3'ten 12'ye kadar olan adımlar tekrar edilerek optimize edilir.

5.5.1 Çalışma aralığı

Plaka tipine göre çalışma aralığı esnekliği değişse de tatmin edici çalışma aralığı yalnızca birim yüzey alanına karşılık gelen belirli sıvı ve gaz debileri ile bunların oranları için elde edilebilir. Delikli tipte bir plaka için çalışma aralığı Şekil 5.20'de gösterilmiştir. Buhar ve sıvı akışının üst sınırı taşma (flooding) durumuna göre belirlenir. Taşma ya sıvının bir üstteki plakaya sürüklenmesi (excessive entrainment) ya da iniş borusundan yeterince tahliye yapılamaması (downcomer back-up limitation) ile gerçekleşir. Taşma durumunda keskin bir plaka verim düşüşü ve basınç artışı gözlenir. Buhar akışının alt limiti damlama (weeping) koşulu ile belirlenir. Damlama, buhar akışının sıvı seviyesini korumak için yetersiz olduğu durumlarda plaka açıklıklarından gerçekleşir. Konikleşme (coning) düşük sıvı seviyelerinde, buharın sıvıyı açıklıklardan ittirilmesi ve yukarı taşması ile temasın azalması şeklinde gerçekleşir.

5.5.2 Plakalar arası mesafe

Kolonun toplam yüksekliği plakalar arası mesafeye bağlıdır. 1 metre çapın üstündeki kolonlar için plakalar arası mesafe genelde 0.3 – 0.6 metre arasındadır. Daha büyük çapta açıklıklar genelde adam delikleri veya yan akımların olduğu kolonlarda görülür. Bu mesafeyi genelde iniş borusu rezervi belirler.

5.5.3 Kolon çapı

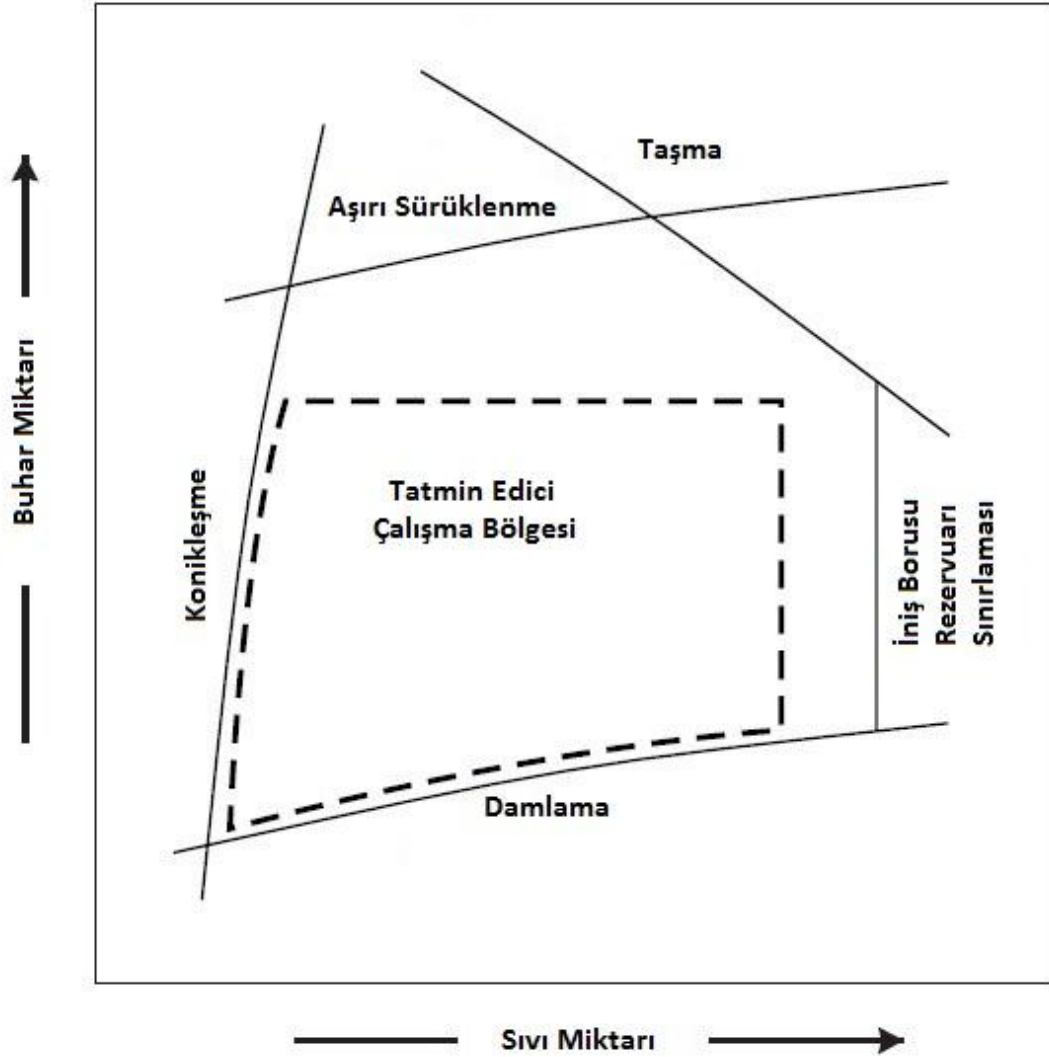
Kolon çapını belirleyen temel faktör buhar akış oranıdır. Buhar hızı aşırı sıvı sürüklenmesine ve yüksek basınç kaybına neden olacak hızların altında olmalıdır. Souders ve Brown denkleminin dayanan aşağıdaki denklem birim yüzeye karşılık maksimum izin verilen hızı tahmin etmek için kullanılabilir (Lowenstein, 1961):

$$\hat{u}_v = (-0.171l_t^2 + 0.27l_t - 0.47) \left[\frac{(\rho_l - \rho_v)}{\rho_v} \right]^{1/2} \quad (5.98)$$

Burada $\hat{u}_v$ m/s cinsinden toplam kolon alanına karşılık gelen maksimum izin verilen buhar hızını, l_t metre cinsinden plakalar arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. Kolon çapı ise,

$$D_c = \sqrt{4\hat{V}_w / \pi \rho_v \hat{u}_v} \quad (5.99)$$

Bağıntısı ile bulunur. Burada $\hat{V}_w$ kg/s cinsinden maksimum buhar debisini temsil etmektedir.



Şekil 5.20 : Delikli tipte bir plakanın çalışma aralığı

5.5.4 Taşma kontrolü

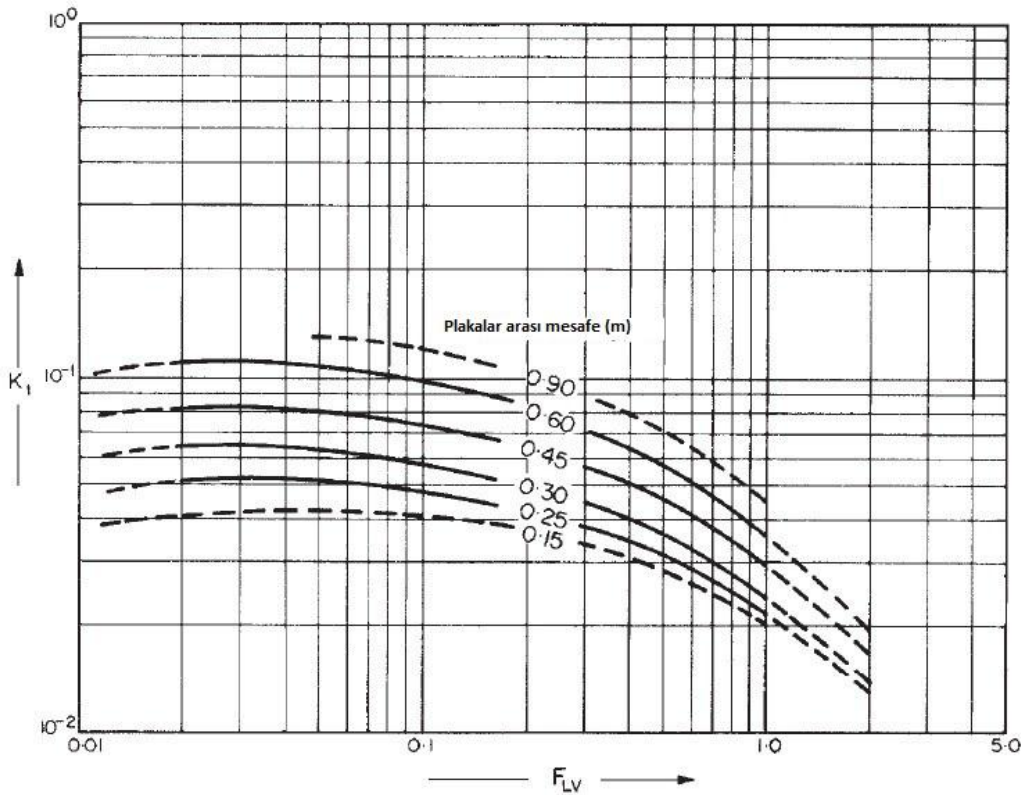
Buhar hızı ile birlikte plakanın verimi artar. Ancak taşma durumu buhar hızının üst limitini belirlediği için bu hızın optimize edilmesi gerekir. Genelde plakalarda farklı plaka tipleri ve tasarıma göre buhar hızı taşmaya sebep olan hızın %70 - 90'ı arasındadır. Tasarımda bu hızın maksimum gaz debisi için taşma hızının %80 - 85 dolaylarında olması istenir. Taşma hızı aşağıdaki gibi hesaplanır (Fair, 1961):

$$u_f = K_1 \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}} \quad (5.100)$$

Burada K_1 Şekil 5.21'den elde edilen bir sabit olup taşma hızını temsil eden u_f ise buharın geçtiği net kolon kesit alanı A_n 'in hesabında,

$$A_n = \frac{V_w}{\rho_v u_f} \quad (5.101)$$

Şeklinde kullanılır.



Şekil 5.21 : Taşma hızı sabiti grafiği.

Şekil 5.21’da verilen F_{LV} ise akış parametresi olup,

$$F_{LV} = L_w/V_w (\rho_v/\rho_L)^{0.5} \quad (5.102)$$

Olarak verilir. Burada L_w ve V_w kg/s cinsinden sırasıyla sıvı ve buhar debilerini temsil etmektedir. Şekil 5.21’nin uygulanmasında bazı kısıtlar vardır. Bunlar:

1. Sistem düşük miktarda veya hiç köpük yapmaz.
2. Plaka bendi yüksekliği plakalar arası mesafenin %15’inden azdır.
3. Delikli tipte plakalar için delik çapı 13 mm’nin altındadır.
4. Açıklıkların alanı A_h ’ın, aktif alan A_a ’ya oranı 0.1 veya üstündedir. Aksi takdirde bu oran 0.08 ise K_1 değeri 0.9 ile, 0.06 ise K_1 değeri 0.8 ile çarpılır. Ara değerler için interpolasyon ve diğer değerler için ekstrapolasyon yapılır.
5. Yüzey gerilimi 0.02 N/m’den farklı sıvılar için K_1 değeri $[\sigma/0.02]^{0.2}$ ile çarpılır.

Açıklıkların alanı A_h ’ın, aktif alan A_a ’ya oranının başlangıç hesabı için 0.1 kabul edilmesi uygundur. Aktif alan net alandan farklı olup tek taraflı akışlı plakalar için,

$$A_a = A_c - 2A_d \quad (5.103)$$

Şeklindedir. Net alan ise,

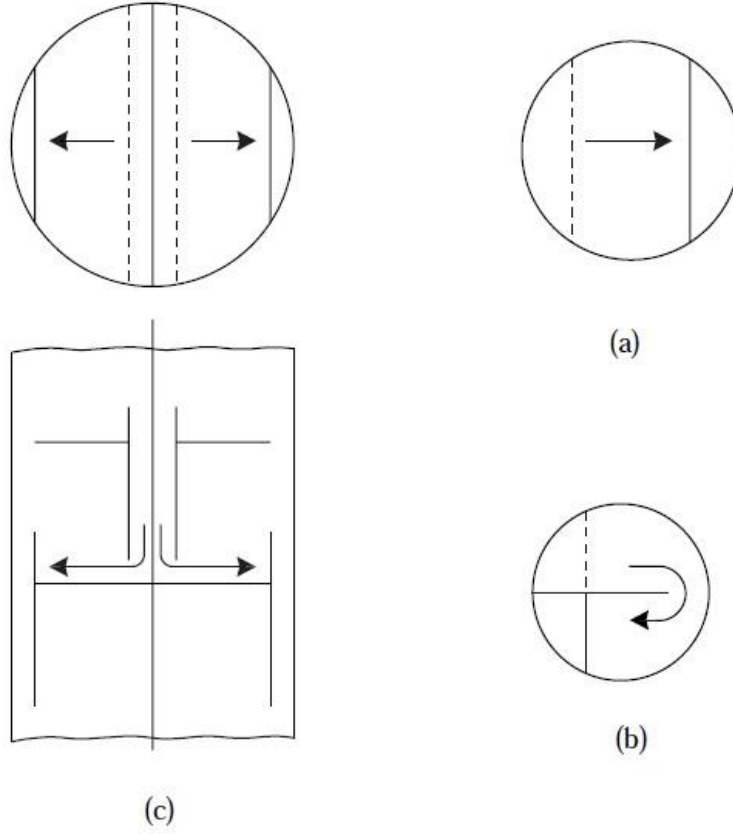
$$A_n = A_c - A_d \quad (5.104)$$

ile temsil edilmektedir. Burada A_c kolonun toplam alanını ve A_d iniş borusu alanını temsil etmektedir.

Kolon boyunca fiziksel özellikler değişeceği için kolonun farklı noktaları için bu hesap yapılmalıdır. Özellikle de damıtma ve sıyırma kolonları için besleme noktasının alt ve üstünde akış miktarları genelde büyük ölçüde farklı olduğundan iki farklı çap değeri kullanılabilir.

5.5.5 Sıvı akış elemanlarının yerleşimi

Plaka içi akış tipinin belirlenmesi kolon çapına ve akış miktarına bağlıdır. Temel plaka içi akış tipleri Şekil 5.22’de gösterilmiştir. Başlangıç için akış tipi Şekil 5.23’ye göre belirlenebilir (Huang ve Hodson, 1958).



Şekil 5.22 : Plaka içi akış tipleri: Tek taraflı akış (a), ters akış (b), çift taraflı akış (c).

5.5.6 Açıklıklandırılabilir alan

Açıklıklandırılabilir alan A_p ise aktif alandan yapısal elemanların alanı ile açıklıkların olmadığı dinlendirme alanının çıkarılmasıyla elde edilen alandır. Bir plakaya ait yapısal elemanlar Şekil 5.24’te gösterilmiştir. Dinlendirme alanlarının genişliği plaka çapının 1.5 metre ve altında olduğu durumlar için 75 mm, 1.5 metre ve üstünde olduğu durumlar için 100 mm olarak tavsiye edilir.

5.5.7 Açıklıkların büyüklükleri

Delikli plakalar için genelde deliklerin çapı 2.5-13 mm arasında değişmektedir. Genelde 5 mm tercih edilir. Ancak tortu oluşumu gözlenen plakalarda delik çapı 25 mm’ye kadar çıkabilmektedir. Valf tipi plakalarda ise açıklıklar genelde yaklaşık 8-10 mm büyüklüklerindedir. Ancak bu aralık 5-15 mm aralığına çıkabilmektedir. Genel orifis büyüklüğü ise 39 mm’dir.

Açıklıkların merkezleri arasındaki mesafe olan l_p ’nin 2 açıklık çapından küçük olmaması gerekir, normalde 2.5-4 açıklık çapı aralığındadır. Toplam açıklık alanının açıklıklandırılabilir alana oranının açıklık çapı d_h ile ilgisi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{A_h}{A_p} = 0.9 \left[\frac{d_h}{l_p} \right]^2 \quad (5.105)$$

5.5.8 Plaka bendi boyutlandırması ve iniş borusu alanı

Plaka bendi yüksekliği temas süresini belirlediğinden plaka verimi üzerinde oldukça etkilidir. Plaka bendi yüksekliği arttıkça plakanın verimi artar. Ancak plakadaki basınç kaybı da verimle artar. Normalde yükseklik 40-90 mm aralığındadır. 40-50 mm aralığı tavsiye edilir. Vakum operasyonları içinse yüksekliğin 6-12 mm aralığına kadar düşürülmesi önerilir.

Plaka bendinin uzunluğu iniş borusu alanını belirler. İniş borusu alanının toplam plaka alanının %12'si kadar olması önerilir. Bunu sağlayan plaka bendi uzunluğu ise çapın 0.77'sidir. Plaka bendinin uzunluğu genelde çapın 0.6-0.85'i aralığındadır.

5.5.9 Sıvı sürüklenmesi kontrolü

Bu seçimler doğrultusunda sırasıyla sıvı sürüklenmesi ve damlama kontrol edilir. Sıvı sürüklenmesi sürüklenen sıvı akışının toplam sıvı akışına oranı olarak ψ ile temsil edilir. ψ , Şekil 5.25'teki grafiğe göre tahmin edilir (Fair, 1961):

5.5.10 Damlama kontrolü

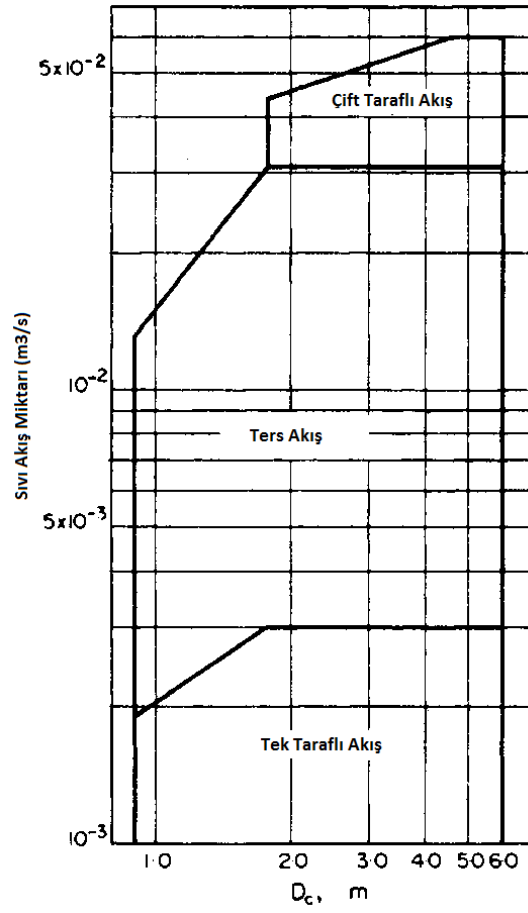
Damlamanın önlenmesi için daha önce bahsedildiği gibi buhar hızının belli bir seviyenin üstünde olması gerekir. Damlama buhar hızı $\check{u}_h$ için çeşitli bağıntılar önerilmiştir (Chase, 1967). İçlerinde oldukça basit olanlarından biri,

$$\check{u}_h = \left[\frac{K_2 - 0.90(25.4 - d_h)}{\rho_v^{0.5}} \right] \quad (5.106)$$

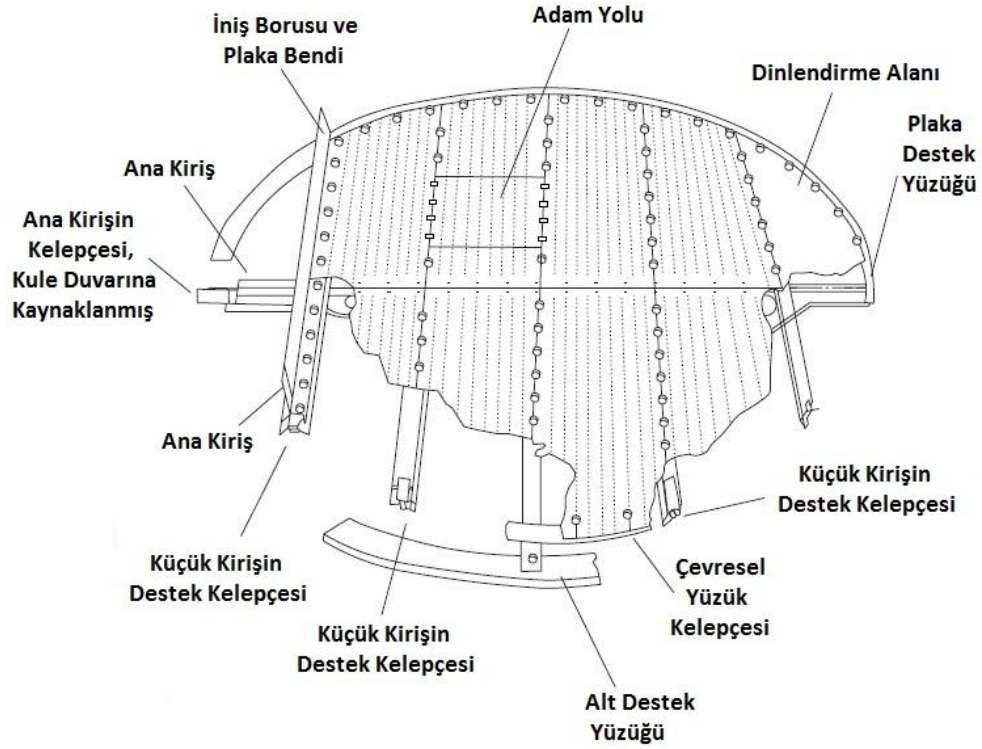
Şeklinde verilmiştir (Eduljee, 1958). Burada K_2 katsayısı Şekil 5.26'teki grafikten elde edilir. Burada h_{ow} plakadaki sıvının en yüksek noktasını temsil etmekte olup ileride hesabı anlatılacaktır.

5.5.11 Plaka basınç kaybı hesabı ve kontrolü

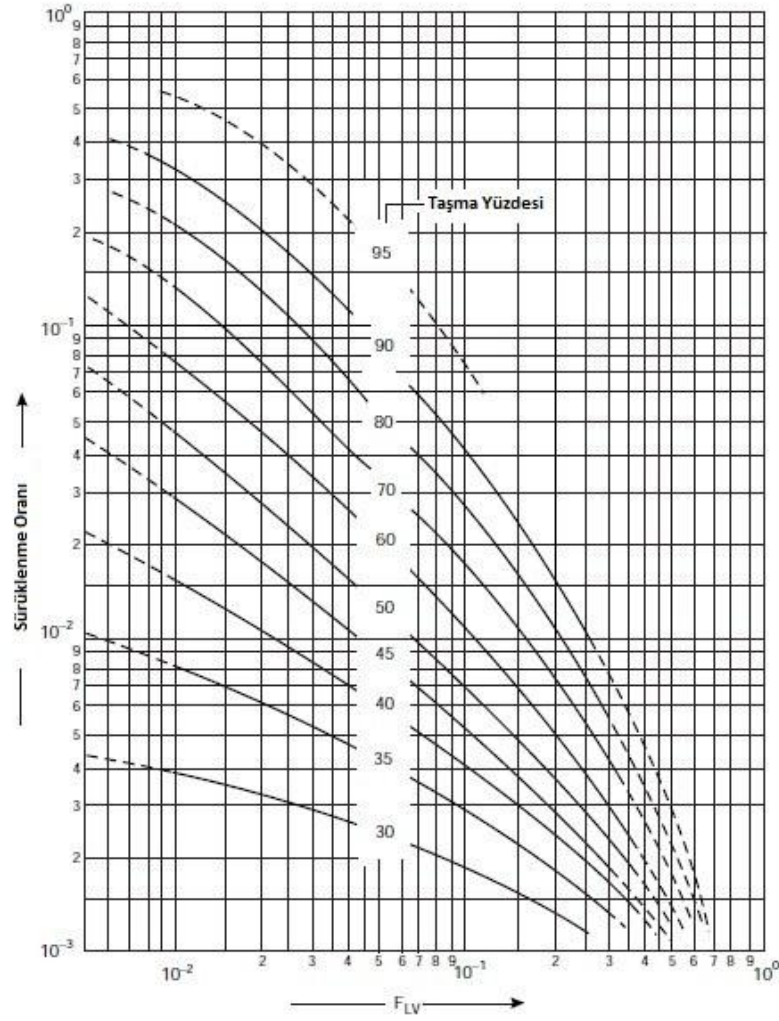
Plakadaki basınç kaybı oldukça önemli bir tasarım kriteridir. Basınç kaybının iki temel sebebi vardır. Birincisi buharın açıklıklardan geçmesi ile sürtünmeden kaynaklanan kayıp, ikincisi ise plakalar üzerinde bulunan sıvıların statik basıncıdır.



Şekil 5.23 : Akış tipi seçimi.



Şekil 5.24 : Plakanın yapısal elemanları.



Şekil 5.25 : Sıvı sürüklenmesi miktarı grafiği.

Toplam basınç kaybının hesabında basit, eklemeli bir model kullanılır. Bu modelin bileşenleri kuru plaka basınç kaybı olarak adlandırılan ve buharın açıklıklardan geçişinden kaynaklanan h_d , duru sıvının basma yüksekliği olarak adlandırılan ($h_w + h_{ow}$) ve diğer sebeplerden kaynaklanan artık direnç h_r 'dir. Artık direnç, deney sonuçları ile diğer basınç bileşenlerinin toplamının farkından tespit edilmiştir. Bu direncin, buharın kabarcık oluşturma enerjisi ve duru suyun üstünde köpük oluşması ve buharın köpük fazından geçerken de basınç kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Toplam basma yüksekliği h_t mm cinsinden aşağıdaki gibidir:

$$h_t = h_w + h_{ow} + h_d + h_r \quad (5.107)$$

Toplam basınç kaybı ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Delta P_t = g \rho_l h_t * 10^{-3} \quad (5.108)$$

Burada h_{ow} Francis plaka bendi formülü ile parçasal bir iniş borusu için,

$$h_{ow} = 750 \left[\frac{L_w}{\rho_L l_w} \right]^{2/3} \quad (5.109)$$

Şeklinde tahmin edilir. Burada l_w metre cinsinden plaka bendi uzunluğunu temsil etmektedir.

h_d kuru plaka yük kaybı miktarı ve hesabı plaka tipine göre değişkenlik gösterir. İlerleyen kısımlarda yapılan analizler sonucu en ekonomik çözümü vana tipi plakalar verdiği için bu kısımda da hesap vanalar için gösterilecektir. Vanalarda hesap vananın tam veya yarım açılmış olmasına göre değişmektedir. Her iki durum için de denklem şu şekildedir (Glitsch, 1970):

Kısmi açılmış vana:

$$h_d = 1.35 t_m \rho_m / \rho_L + K_1 u_h^2 \rho_v / \rho_L \quad (5.110)$$

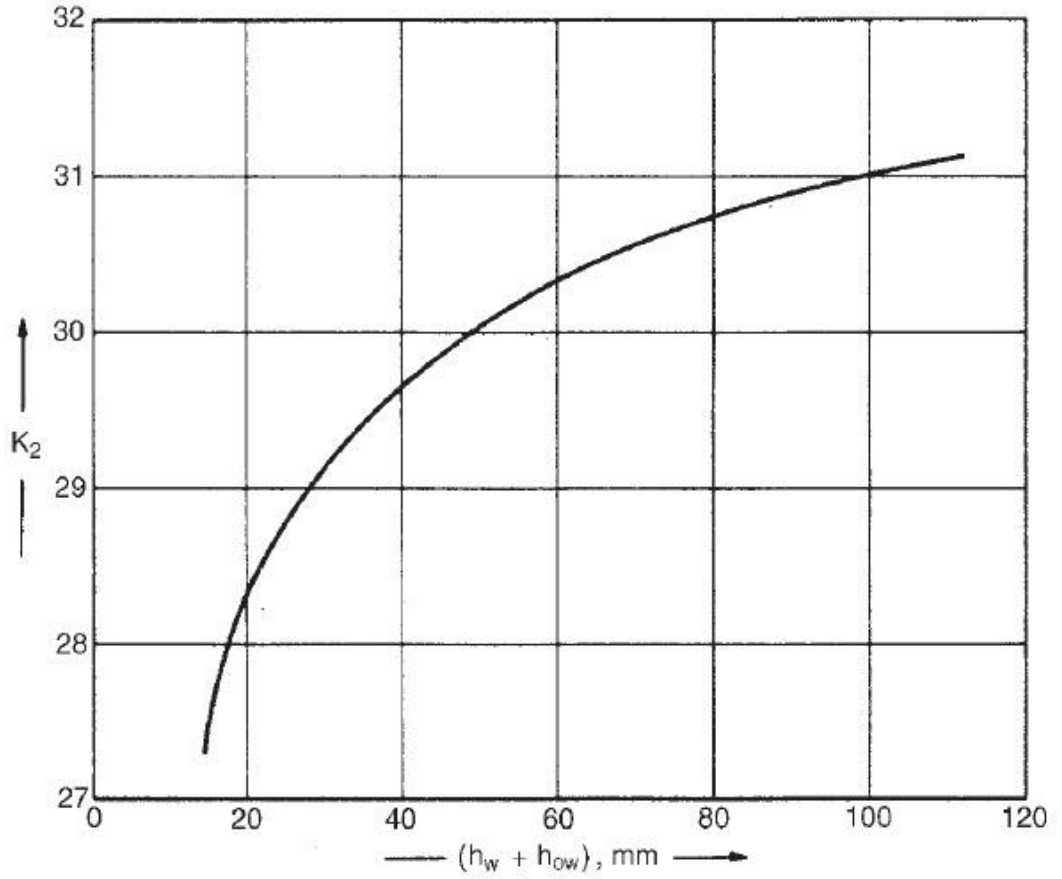
Tam açılmış vana:

$$h_d = K_2 u_h^2 \rho_v / \rho_L \quad (5.111)$$

Burada h_d inç cinsinden olup, t_m inch cinsinden vana kalınlığını, ρ_m vana malzemesinin yoğunluğunu, u_h ft/s cinsinden açıklıklardaki buhar hızını, temsil etmektedir. K_1 ve K_2 değerleri plaka kalınlıklarına göre ve vana tiplerine göre değişmektedir. Glitsch ballast V-1 vanası için K_1 değeri 0.20 olup V-4 vanası için 0.10'dur. V-1 vanası için K_2 değeri ise 0.074'' plaka kalınlığı için 1.18 olup 0.250'' için 0.61'e düşmektedir. V-4 vanası için ise bu değer uygulanabilir bütün kalınlıklar için 0.68'dir.

Artık yükün hesabı için sıvı yüzey gerilimi, köpük yoğunluğu ve köpük yüksekliği parametrelerinin fonksiyonu olan metodlar önerilmiştir. Ancak bu doğrulamanın değeri küçük olup başlangıç tahmini için oldukça basit bir yaklaşım olarak aşağıdaki formül önerilmiştir (Hunt, Hanson, & Wilke, 1955):

$$h_r = \frac{12.5 * 10^3}{\rho_L} \quad (5.112)$$



Şekil 5.26 : Damlama katsayısının tespiti.

5.5.12 İniş borusu rezerv kontrolü

İniş borusunun alanı ve plakalar arası mesafe iniş borusundaki su ve köpük seviyesinin yüksekliği ile ilgilidir. Bu yükseklik bir üstteki plakanın plaka bendinin üst noktasının oldukça altında olmalıdır. Aksi takdirde taşma gerçekleşir.

İniş borusu rezerv yüksekliği,

$$h_b = h_w + h_{ow} + h_t + h_{dc} \quad (5.103)$$

Şeklinde verilir. Burada h_{dc} iniş borusundaki basınç kaybını yükseklik cinsinden temsil etmektedir. Yaklaşık olarak aşağıdaki gibi tahmin edilebilir:

$$h_{dc} = 166 \left[\frac{L_{wd}}{\rho_L A_m} \right]^2 \quad (5.114)$$

Burada L_{wd} iniş borusundaki sıvı akış miktarını, A_m iniş borusu alanı A_d ve iniş borusu ile palaka arasındaki apron alanı A_p 'den hangisi küçükse onun alanını temsil etmektedir. Apron alanı ise,

$$A_{ap} = h_{ap} l_w \quad (5.115)$$

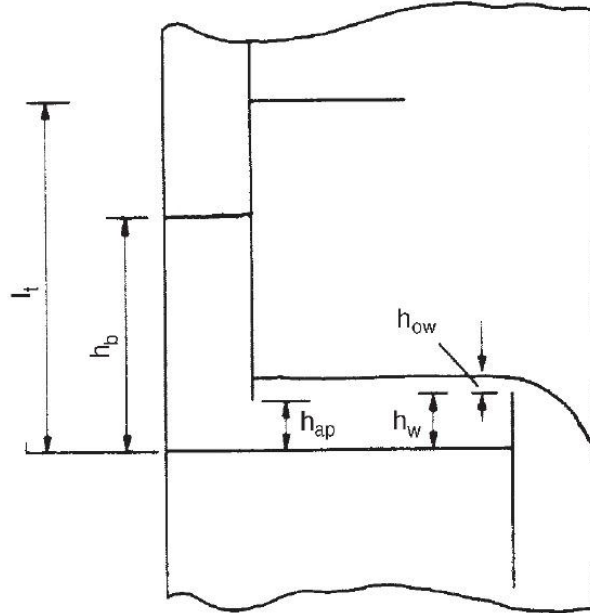
Bağıntısından bulunabilir. Burada h_{ap} apron yüksekliğini temsil etmektedir. Apron yüksekliği genelde plaka bendi yüksekliğinin 5-10 mm altındadır. İniş borusu elemanları ve temsil edilen yükseklikler Şekil 5.27’da gösterilmiştir.

İniş borusunun üstünde köpük oluşmaktadır. Bu köpüğün yoğunluğu sıvının yoğunluğunun 0.4-0.7 katı aralığındadır. Yaklaşık olarak sıvı yoğunluğunun yarısı kabul edilir. Bu değer aynı zamanda güvenlik gerekçesiyle iniş borusundaki yoğunluk olarak kabul edilir. Bu durumda,

$$h_b < \frac{1}{2}(h_w + l_t) \quad (5.116)$$

Durumunun sağlanması gerekmektedir. İniş borusunda, sürüklenen sıvının buhardan ayrılması için yeterli kalma süresi verilmelidir. Böylece yüksek derecede köpük oluşumu ve taşma durumu engellenir. İniş borusu kalma süresi t_r ’nin en az 3 saniye sürmesi beklenir. Aşağıdaki denkleme göre tahmin edilir:

$$t_r = \frac{A_d h_b \rho_L}{L_{wd}} \quad (5.117)$$



Şekil 5.27 : İniş borusu rezervi ve eleman yüksekliklerinin gösterimi.

5.5.13 Plaka verimi

Şu ana kadar ele alınan konularda kütle geçişi teorik olarak, çözümler ise zamandan bağımsız, mükemmel karıştırılmış ve laminar akım kabulleri doğrultusunda incelendi. Ancak pratikte durum böyle olmayıp gerçek kademe sayısı, arayüzde buhar faz dengesi sağlanması için yeterli temas olmadığından, böylece plaka veriminin 1'den farklı olmasından dolayı teorik kademe sayısından farklıdır. Tasarımcı için gerçek kademe sayısının belirlenmesi önemlidir. Bunu belirlemek için de kademelerin verimi belirlenmelidir.

Verim için 3 temel tanım mevcuttur:

1. Murphree plaka verimi buhar fazın cinsinden aşağıdaki formüle göre tanımlanır (Murphree, 1925):

$$E_{mv} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_e - y_{n-1}} \quad (5.118)$$

Burada y_e faz dengesinin sağlanması durumunda plakayı terk eden bileşenin gaz fazındaki konsantrasyonu temsil etmektedir. y_n gerçekte plakayı terk eden ve y_{n-1} ise plakaya giren bileşenin gaz fazındaki konsantrasyonunu temsil etmektedir. Bu verimde gaz ve sıvı fazındaki akımların mükemmel karıştığı varsayılır.

2. Murphree nokta verimi yerel bir verim olup sıvı ve gaz bileşenlerinin plaka üzerindeki herhangi bir noktadan alınmasından kaynaklanır. E_{mv} ile temsil edilir.
3. Toplam kolon verimi ise aşağıdaki gibi tespit edilir:

$$E_0 = \frac{\text{Teorik kademe sayısı}}{\text{Gerçek kademe sayısı}} \quad (5.119)$$

Bu verim genelde toplam plaka sayısının ilk tahmini için kullanılır. Murphree plaka verimi bazı metodlarda iteratif çözümün içine dahil edilir ve sonuçta direkt olarak gerçek plaka sayısı belirlenir.

Sistem özellikleri ve plaka sayısından yola çıkılarak plaka verimlerini tamamen tatmin edici bir tahmin yöntemi yoktur. Ancak bu yöntemler güvenilir deneysel verilerin olmadığı durumlarda kaba tahmin için uygundur. Ayrıca küçük ölçekli deney setlerinden elde edilen verileri ekstrapolasyon ile kullanmak mümkündür. Eğer sistem özellikleri tamamen alışılmadık ise deneysel doğrulama yapılması gerekmektedir.

Plaka verimlerinin tahmininde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan birisi O'Connell metodu, hafif anahtar bileşenin ağır anahtar bileşene göre ortalama uçuculuğunun oranını ve ortalama sıvı viskozitesini dikkate alır. Hızlı sonuç almayı sağlayan bir metod olsa da yalnızca iki fiziksel değişkeni dikkate alır. Plaka dizayn parametrelerini ise dikkate almaz. Hidrokarbon sistemleri için güvenilir toplam kolon verimleri vermektedir. Tutucu kolonlar için de benzer bir yaklaşımda bulunulmuş olup burada da Henry sabiti, basınç, çözücü viskozitesi, çözücünün molar ağırlığı, yoğunluğu ve buhar faz denge sabiti dikkate alınmıştır (O'connell, 1946).

Van Winkle metodunda ise yüzey gerilim sayısı, sıvı için Schmidt sayısı ve Reynold sayısının bir fonksiyonu ile plaka verimi hesabı verilmiştir. Yalnızca sıvı viskozitesi, yoğunluğu, yüzey gerilimi, difüzivitesi, gaz yoğunluğu gibi fiziksel parametreler değil birim yüzeydeki gaz hızı (kolonun en kesit alanının bir sonucu), plaka bendi yüksekliği, fraksiyonel alan gibi bazı plaka dizayn parametrelerini de hesaba dahil etmiştir (MacFarland ve diğ, 1972).

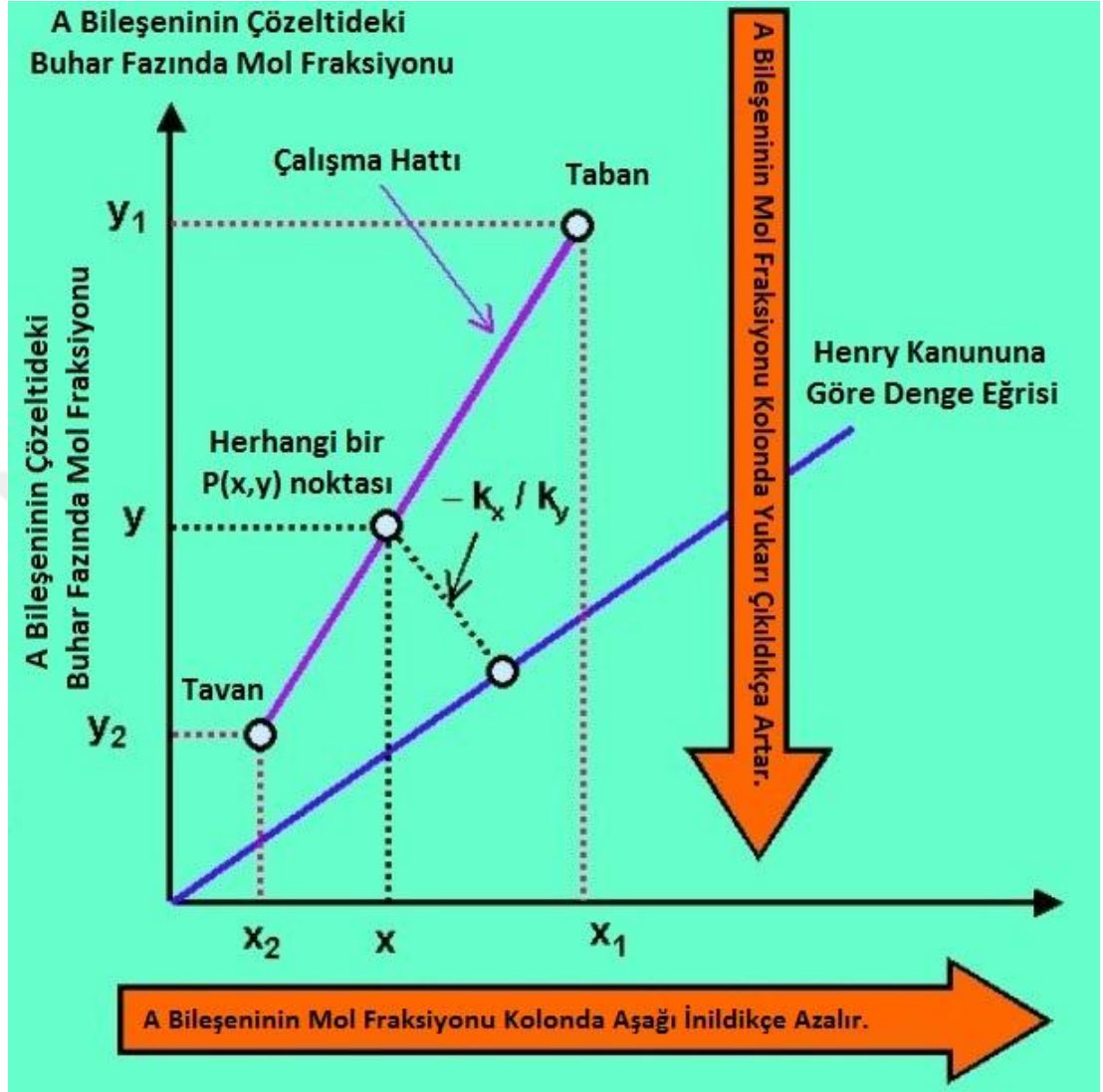
AIChE metodu 5 yıllık bir çalışmanın sonucunda American Institute of Chemical Engineers tarafından 1958 yılında yayınlanan bir metod olup oldukça detaylı ve kapsamlı metoddur. Plaka verimini etkileyen bütün büyük faktörleri hesaba dahil eder. Bu faktörler sıvı ve gaz fazları için kütle geçiş karakteristikleri, plakanın dizayn parametreleri, sıvı ve gaz debileri ile plakadaki karışma miktarlarıdır (American Institute of Chemical Engineers Research Committee, 1958). Eğer elde deneysel bir veri yoksa ve plaka verimleri için daha kesin sonuçlar elde edilmek isteniyorsa bu metod kullanılmalıdır. Yarı ampirik bir yaklaşımdır.

Bu metodda sıvı ve buhar fazları için kütle transfer dirençleri transfer ünitelerinin sayısı (N_G ve N_L) cinsinden açıklanır. Nokta veriminin transfer üniteleri sayısı ile ilişkisi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{\ln(1 - E_{mv})} = - \left[\frac{1}{N_G} + \frac{mV}{L} + \frac{1}{N_L} \right] \quad (5.120)$$

Burada L molar sıvı debisini V molar buhar debisini ve m çalışma hattını temsil eder. Çalışma hattı, ayırma veya tutumda işleme alınacak bileşenin kolon giriş ve çıkışlarındaki sıvı ve buhar fazlarının değişimini gösteren bir eğridir. Şekil 5.28'de bir absorpsiyon kulesi için çalışma hattı gösterilmiştir. Buna göre çalışma hattının eğimi şu şekildedir.:

$$m = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad (5.121)$$



Şekil 5.28 : Bir absorpsiyon kolonunda çalışma ve faz denge eğrilerinin gösterimi

Gaz fazı transfer ünitesinin sayısı aşağıdaki gibi tahmin edilir:

$$N_G = \frac{(0.776 + 4.57 \cdot 10^{-3} h_w - 0.24 F_v + 105 L_p)}{\left(\frac{\mu_v}{\rho_v D_v}\right)^{0.5}} \quad (5.122)$$

Burada h_w mm cinsinden plaka bendi yüksekliğini, F_v kolon buhar faktörünü, L_p m³/sm cinsinden plakadaki hacimsel debinin ortalama plaka genişliğine bölünmesi sonucu elde edilen değer, μ_v Ns/m² cinsinden buhar viskozitesini, ρ_v kg/m³ cinsinden buhar yoğunluğunu, D_v m²/s cinsinden buhar difüzivitesini temsil etmektedir. F_v kolon buhar faktörü:

$$F_v = u_a \sqrt{\rho_v} \quad (5.123)$$

Formülü ile bulunur. u_a m/s cinsinden aktif plaka alanındaki buhar hızını temsil etmektedir.

Sıvı fazı transfer ünitesinin sayısı aşağıdaki gibi tahmin edilir:

$$N_L = (4.13 * 10^8 D_L)^{0.5} (0.21 F_v + 0.15) t_L \quad (5.124)$$

Burada D_L m²/s cinsinden sıvı difüzivitesini, t_L sıvı temas süresini temsil etmektedir.

Sıvı temas süresi ise:

$$t_L = \frac{Z_c Z_L}{L_p} \quad (5.125)$$

Burada Z_L metre cinsinden iniş borusunun iç kısmından plaka bendine olan mesafeyi, Z_c plakada birim yüzey alanına karşılık plaka üstünde tutulan sıvı miktarını temsil etmektedir.

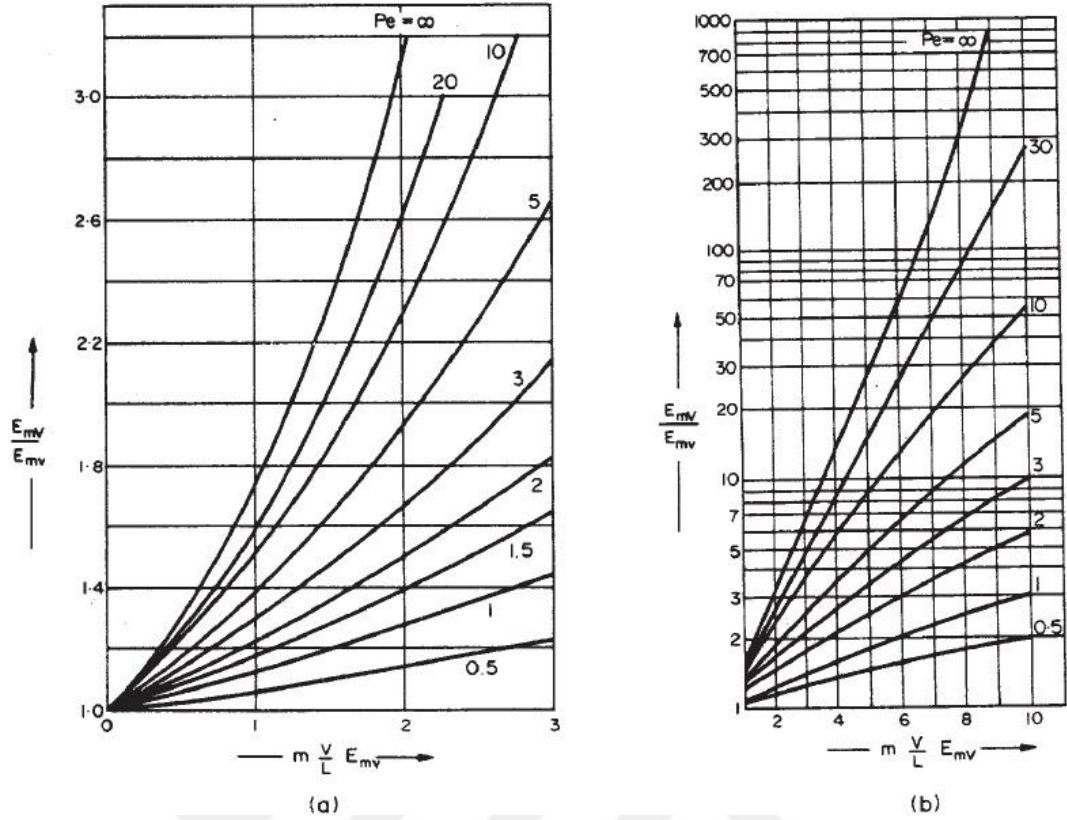
Murphree plaka verimi E_{mv} ancak plakadaki sıvı mükemmel karıştığında nokta verimi E_{mv} 'ye eşit olmaktadır. Gerçek plaka veriminde bu mümkün olmayıp, bu verimi bulabilmek için sistemin ne kadar iyi karıştırıldığını karakterize eden Peclet sayısından faydalanılır. Plaka için Peclet sayısı:

$$Pe = \frac{Z_L^2}{D_e t_L} \quad (5.126)$$

Burada D_e m²/s cinsinden girdap difüzivitesini temsil etmektedir. Aşağıdaki denklem yardımıyla tahmin edilebilir:

$$D_e = (0.0038 + 0.017 u_a + 3.86 L_p + 0.18 * 10^{-3} h_w)^2 \quad (5.127)$$

Peclet sayısını 0 olması mükemmel karışım, ∞ olması ise tıkalı akış olduğu anlamına gelir. Peclet sayısı, nokta verimi ve plaka verimi arasındaki ilişki Şekil 5.29'da gösterilmiştir (Sinnott, 2014).



Şekil 5.29 : Plaka verimleri, nokta verimleri ve Peclet sayısı arasındaki ilişkisi.

AIChe ve Van Winkle metodları Murphree plaka verimlerini kuru kabul ederek tahmin eder. Ancak işlem esnasında bazı sıvı damlacıkları kolonda sürüklenerek ve sıvı buharı tarafından taşınacaktır. Bu da gerçekte verimi bir miktarda düşürmektedir.

Kuru plaka verimi sürünme etkisinin de hesaba dahil edilmesi ile gerçek plaka verimi olarak doğrulanması aşağıdaki gibi olacaktır (Colburn, 1936):

$$E_a = \frac{E_{mv}}{1 + E_{mv} \left[\frac{\psi}{1 - \psi} \right]} \quad (5.128)$$

Burada E_a sürünme etkisi de dahil gerçek plaka verimini, ψ sürünmeye uğrayan sıvının toplam sıvı akışı oranını temsil etmektedir.

5.6 Oran Temelli Modeller

Şu ana kadar incelenen modeller faz dengesine dayanan modellerdi. Hesaplar yapılırken teoride sıvı buhar faz dengesinin sağlandığı kabul edilirdi. Ancak gerçek durumun bu şekilde olmadığı daha önce de bahsedildiği gibi uzun yıllar önce anlaşıldı. Murphree plaka veriminin kullanılması ve teorik hesaba dahil edilmesi ile sonuçlar

gerçeğe daha da yaklaştı. Giderek gelişen plaka verim hesabı birçok uygulama için yeterli olsa da zamanla bu geliştirmenin de yetersiz kaldığı sonuçlar ortaya çıkmaya başladı. Murphree veriminin çok bileşenli karışımlar için eksiklikleri çok uzun zamandır biliniyordu. Hatta Murphree'nin kendisi çok bileşenli karışımlar ve düşük verimli sistemler için bu eksiklikleri açıkça belirtmiştir.

Faz dengesine dayanan modellerde arayüzden çıkan buhar ve sıvı sıcaklıklarının aynı olduğu ve o koşullardaki yoğuşma-kaynama sıcaklığına eşit olduğu kabul edilir. Ancak gerçekte buhar sıcaklığı yoğuşma sıcaklığının üstündedir.

Üçlü sıvı karışımlarda ise durum daha da karmaşık olup bu karışımlarda difüzyona ilaveten ters difüzyon, itici güç olmasına rağmen difüzyon gerçekleşmeme durumu (difüzyon bariyeri) ve itici güç olmamasına rağmen difüzyon gerçekleşmesi (ozmotik difüzyon) durumları gözlenmiştir (Toor ve Burchard, 1960). Bu durumda Murphree verimi %0-100 arasında kısıtlanmasına rağmen negatif verimler ortaya çıkmıştır.

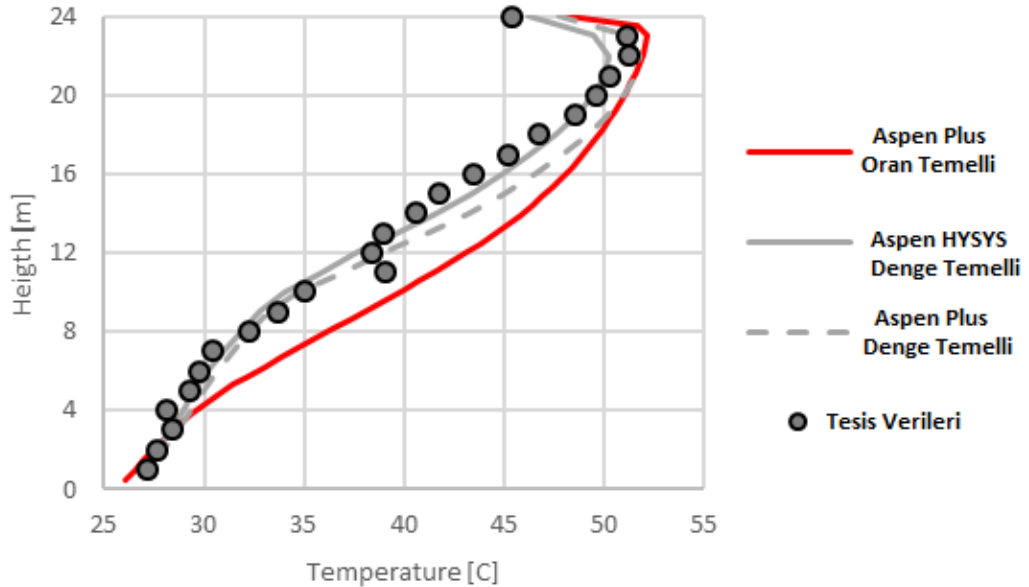
1977'de yapılan başka bir çalışmada ise itici gücü diğer bileşenlere göre nispeten küçük olan A bileşeninin kütle transfer hızının başka bileşenler tarafından kontrol edilebildiği gözlemlenmiş, bu durumda da verimin $-\infty$ ile $+\infty$ arasında olabileceği tespit edilmiştir (Krishna ve diğ, 1977). Bu tahminleri etanol/tert-bütanol/su karışımı bir sistemde tert-bütanol plaka verimi %-2.9 ile %527 aralığında bulunmuştur. Ayrıca etanol-su plaka verimi ise bazen ciddi ölçüde tahmin edilenden farklı çıkmıştır.

Bu durumların önüne geçmek için 1977'de Wagner ve Loud tarafından neredeyse ideal ve kapalı-kaynamalı sistemler için oran temelli bir hesap modeli tanıtılmıştır (Waggoner ve Loud, 1977). Ancak burada enerji transfer denklemi tanımlanmamış ve bileşen çiftlerinin kütle transfer oranları ihmal edilmiştir. 1979'da Krishna ve Standart, bu modelin titiz, çok bileşenli bir sistem için kütle ve enerji geçişi uygulamasının olası olduğunu göstermiştir (Krishna ve diğ, 1979). Model zamanla geliştirilmiş ve 1985'te ilk oran temelli bilgisayar destekli model ortaya çıkmıştır (Krishnamurthy ve Taylor, 1985). Bu model plaka ve paket tipi kolonlar ile damıtma ve diğer uygulamalar için kullanılabilmekteydi. Bu model kütle geçişi için iki film teorisini kullanmaktaydı ve tıkalı akış (plug flow) veya mükemmel karışmış akış gibi farklı akış konfigürasyonlarını çözebilmekteydi. Model, plaka veya paket verimlerini gerektirmemekte ancak özel tipte plaka ve paket tipleri için kütle ve enerji transferi korelasyonlarına ihtiyaç duymaktaydı. Oran temelli modeller giderek daha da

geliştirilmiş ve Aspen Plus’da RATEFRAC gibi ChemSep’de CHAMCAD gibi işlem simülatörlerinde kullanılan modeller haline gelmiştir (Aspen Technology, 1994; Taylor ve Kooijman, 1995).

Sonuç olarak absorpsiyon gibi düşük verimli durumlar ve yüksek derecede ideal olmayan çok bileşenli sistemlerin damıtılmasında oran temelli modeller çokça önerilir. Ancak bu oran temelli modellerin faz dengesi temelli modellerden her zaman daha iyi sonuçlar vereceği anlamına gelmez.

2018’de yapılan bir çalışmada oran tabanlı RATEFRAC ve faz dengesi tabanlı modellerin sonuçları, Mongstad CO₂ Teknoloji Merkezi’nde MEA bazlı CO₂ tutum işlemi için daha önce yapılmış 4 farklı çalışmanın gerçek sonuçları ile kıyaslanmıştır. Çalışmanın sonucunda genel olarak iki modelin de tutum miktarı açısından oldukça yakın sonuçlar yakaladığı tespit edilmiştir. Hatta bir senaryoda faz dengesi tabanlı modelin sonucu gerçek sonuca yakın olup oran tabanlı modelin sonucu gerçekten biraz farklı çıkmıştır. Ancak iki model de bazı senaryolarda hem birbirinden hem de gerçek sonuçlardan küçük de olsa biraz farklı sıcaklık profilleri oluşturmuştur (Öi ve diğ., 2018). İlk senaryo için hız profili Şekil 5.30’da gösterilmiştir. Bu veriler doğrultusunda faz temelli modellerin hem daha basit hem de yaklaşık olarak aynı sonuçları vermesinden dolayı tezde yapılan analizlerde de bu model kullanılmıştır.



Şekil 5.30 : Oran ve faz dengesi temelli modellerin sıcaklık profilleri



6. BİR VLCC TANKERİ İÇİN ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMİNİN İNCELENMESİ

Bu bölümde çözücü bazlı karbon tutum sistemi bir VLCC tankeri için modellenerek Aspen HYSYS programı yardımıyla incelenmektedir. Bu modelde ayrıştırıcı kolon kazanının ihtiyacı olan ısı için atık ısıdan faydalanılmakta ve bacı gazındaki basınç kaybı minimize edilmektedir. Sonuç olarak literatüre göre daha düşük maliyetli bir sistem elde edilmesi amaçlanmaktadır.

6.1 Modelin Oluşturulması ve Kabuller

Model oluşturulurken öncelikle bir VLCC tankeri için yaklaşık güç ihtiyacı ve ana boyutların belirlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda 300,000 DWT dolaylarında 10 tanker ana boyutları ve makine güçleriyle Veristar veri tabanından elde edilmiş ve Çizelge 6.1’de gösterilmiştir (Bureau Veritas, t.y.).

Çizelge 6.1 : 300,000 DWT kapasiteli VLCC tankerlerin ana boyut ve ana makine güçlerinin listesi.

	Gemi Adı	Tam Boy [m]	Dikmeler Arası Boy [m]	Genişlik [m]	Derinlik [m]	Su Çekimi [m]	DWT	Ana Makine Gücü [kW]
1	CS INNOVATION	330.25	314.62	58	27.57	22.15	299885	23552
2	SEA HORIZON	332.95	321.34	60	29.55	21.1	298412	25480
3	DALTON	320.04	320.04	60.01	29.3	20.85	299097	22650
4	DUNA	332	320	58	31	22.02	299088	27203
5	FPMC C MELODY	330	316	60	29.7	21.5	297229	25090
6	GRAND LADY	333	319.6	60	29.5	21.38	299997	27160
7	Longbow Lake	333	320	60	29.55	21.13	298414	25502
8	MAXIM	330	316	60	29.7	21.5	296887	25480
9	NASIRIYAH	336	322	60	26.64	21.6	299506	24020
10	NAVE CELESTE	332	320	58	31.2	22	298717	25480

Bu veriler doğrultusunda %100 maksimum sürekli güçte (MCR) 27440 kW güç sağlayabilen 1 adet 8S70ME-C10.5 model MAN makine MAN Ceas programı yardımıyla seçilmiştir (Man Energy Solutions, 2018). Makine 8 silindirli olup %75 MCR’da 20.6 MW güç üretmektedir. Ana makinenin servis yükü %75 MCR olarak

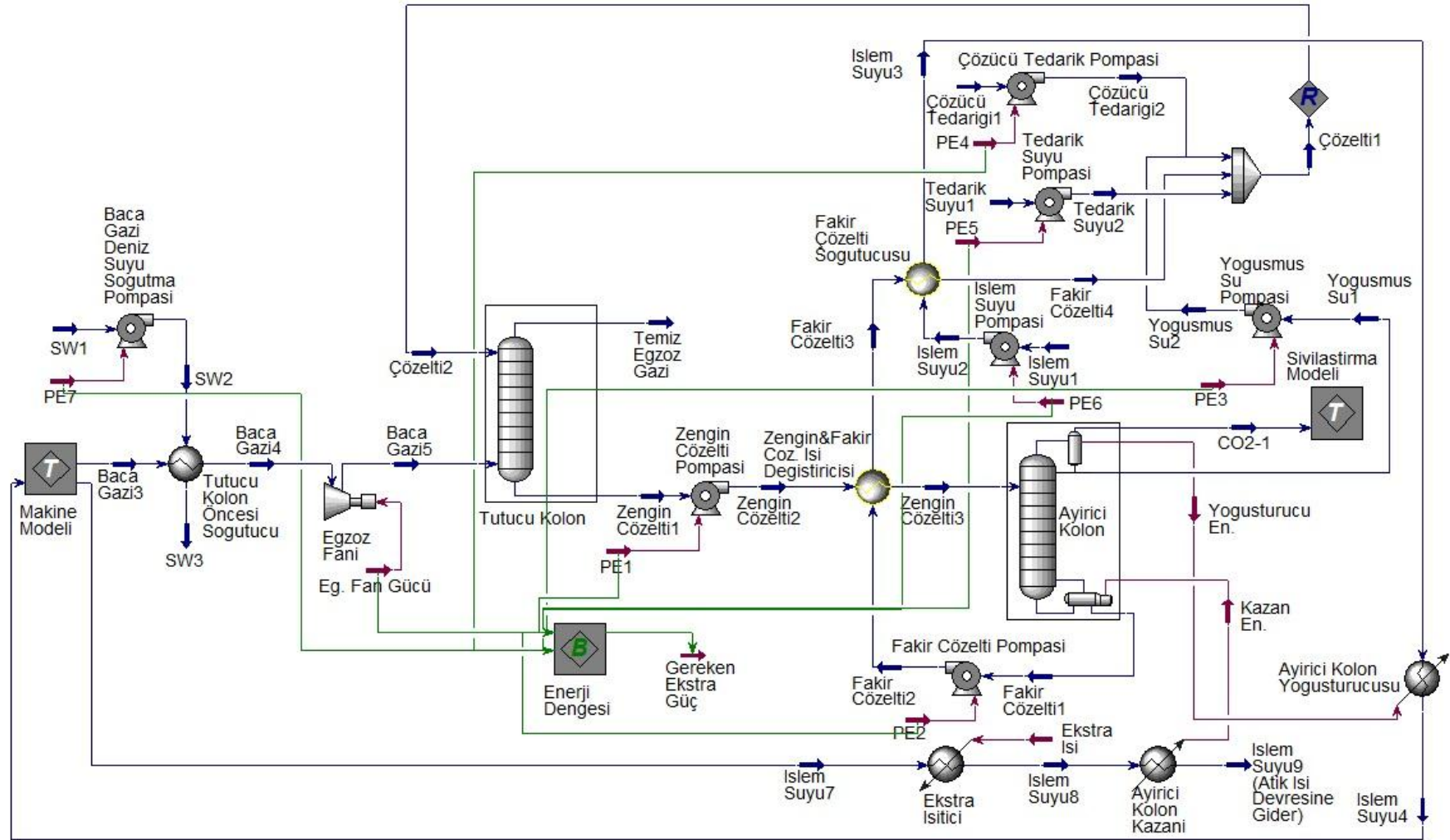
kabul edilmiştir. Kullanılan yakıtın ağırlıkça %3.5 oranında sülfür içeren HFO 380 olduğu ve ortam havasının 25 °C olduğu kabul edilmiştir. Yakıtın alt ısı değeri üretici tarafından 42700 kJ/kg olarak verilmiştir. Model başta 42700 kJ/kg olarak modellenip değerlerin doğrulaması yapılmıştır. Ancak bu değer MDO için geçerli olup HFO 380 yakıt kullanıldığı için alt ısı değeri 40200 kJ/kg olacak şekilde yeniden modellenmiştir (IMO, 2016). 1 adet MAN TCA88-26 turboşarj kullanılmaktadır. Makine NO_x emisyonları açısından Tier III'e uygundur. Uluslar Arası Standartlar Örgütü (ISO) dizayn özgül yakıt tüketimi %75 MCR'da 162.7 g/kWh, egzoz debisi 47.9 kg/s'dir. Yine %75 MCR'da turboşarj hava tüketimi 46.9 kg/s olup turboşarjden çıkan havanın sıcaklığı 232 °C'dir. Bu veriler doğrultusunda yakıt tüketimi ise 0.93 kg/s olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi Tier III bölgesinde kalabilmek için makine üreticisi tarafından 50.4 gibi oldukça yüksek bir hava yakıt oranı seçilmiştir. Bu yükte yanma odasındaki ortalama efektif basınç 17.3 bar olup yanma havası kompresörün çıkışındaki basınç ise 3.33 bardır. Kompresör çıkışındaki soğutucudan çıkan havanın sıcaklığı 32 santigrat derece olup bu durumda kompresörü soğutmak için gereken ısı miktarı 6670 kW olarak verilmiştir. Egzoz geri basıncı ise 6 kPa olarak verilmiştir.

Ana makine ve ekipmanları Şekil 6.1'de olduğu gibi modellenmiştir. Buna göre atmosferik basınçtaki yanma havası kompresörde basınçlandırılıp iki kademeli soğutucudan geçmektedir. Soğutucunun ilk kademesi baca kazanına giden işlem suyu ile soğutulmaktadır. İkinci kademe soğutma için ise deniz suyu kullanılmaktadır. Ancak bu kısım sonuca etki etmediği için modellenmemiştir. Soğutulan hava silindire girerek pistonda yeniden basınçlandırılmakta ve nozuldan püskürtülen yakıtla birlikte yanma odasında tepkimeye girmektedir. Burada hava kuru olarak %78 oranında azot, %21 oranında oksijen, %0.9 oranında argon ve %0.1 oranında karbondioksit içerdiği varsayılarak modellenmiştir. Kullanılan yakıt HFO 380'i, içerdiği uzun zincirli molekül bileşenlerinden dolayı birebir modellemek neredeyse imkansızdır. Dolayısıyla yakıt aynı kalorifik değeri sağlayan kütlece %96.5 C₁₆H₁₈ ve %3.5 H₂S karışımı olarak (40030 kJ/kg alt ısı değeri) modellenmiştir. Termodinamik gaz hal denklemleri için ise Peng-Robinson denklemi kullanılmıştır (Ma ve diğ, 2015). Yanma sonrası oluşan egzoz gazı pistonu iş yaptırarak manifolddan 435 °C olarak çıkmaktadır. Çıkan egzoz gazının bileşenlerini belirlemek için Gibbs enerji denklemleri kullanılmıştır (Chaisermatwan ve diğ, 2012). Daha sonra egzoz gazı baca

Şekil 6.1 : Ana makine ve ekipmanlarının Aspen programındaki modeli.

Baca kazanında soğutulan egzoz gazı daha sonra asıl ilgilenilen kısım olan karbon tutum ve depolama sistemine geçmektedir. Bu sistem ise Şekil 6.2’de olduğu gibi modellenmiştir. Baca kazanından geçen egzoz gazı tutucu kolona girmeden ayrı bir soğutucuda bir kademe daha soğutulmaktadır. Burada deniz suyu ile soğutma yapılmaktadır. Buradaki soğutma karbon tutum sisteminin getirdiği ekstra bir ihtiyaçtır. Pompa maliyeti ile pompa gücü için gereken işletme maliyetinin de hesaba katılması gerekmektedir. Klas kuruluşu kuralları gereği deniz suyu pompa giriş sıcaklığı en kritik olan 32 °C, yeniden denize verilebileceği maksimum sıcaklık ise 42 °C olacak modellenmiştir (Bureau Veritas, 2019). Soğutulan egzoz gazı, tutucu kolonda basınç kaybına uğrayacağı için basınçlandırılması gerekmektedir. Dolayısıyla modele egzoz fanı eklenerek ihtiyaca göre basınçlandırma gerçekleştirilmiştir. Burada egzoz gazının devredeki basınç kayıpları ihmal edilmiştir. Ancak SCR ve Azot Oksit Emisyonu Azaltım Sistemi (DENO_x) gibi üniteler olmadığından ve bunlara bağlı dirsek kullanımı ve çap geçişlerinden kaynaklı kayıplar olmadığı için basınç kaybı oldukça düşük olacaktır.

105



Şekil 6.2 : Karbon tutum sisteminin Aspen programındaki modeli.

Kütle geçişi hesabı için faz dengesi temelli hesaplama metodu uygulanmıştır. Plaka verimleri için AIChe, arayüzey alanı için Scheffe metodu kabul edilmiştir (Sinnott, 2014; Scheffe ve Weiland, 1987). Çözüm metodu olarak ise daha önce bahsedildiği gibi en hızlı yakınsadığı düşünülen modifiye edilmiş HYSIM tersyüz metodu adapte edilebilir sönümleyici ile kullanılmış, denge hata toleransı 10^{-5} , ısı hata toleransı ise 5×10^{-4} 'tür (Öi, 2007).

Baca gazı ile çözücü, kolona girmiş ve tutum gerçekleşmiştir. Tutum sonucu kolondaki her bir plakadaki sıvı ve gaz debileri ile MESH denklemlerinden kütle korunumu hataları Çizelge 6.2'de, sıvı ve gaz CO₂ derişimleri, sıcaklıklar, basınçlar ile buna bağlı denge sabitleri ve sıvı buhar faz dengesi hataları Çizelge 6.3'te, plakalara giren ve çıkan CO₂ miktarı korunumu hataları Çizelge 6.4'te, plakalardaki sıvı ve gaz entalpileri, plakalara giren ve çıkan toplam enerji ve hataları Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Tutucu kolon plaka sıvı ve gaz debileri ile kütle korunumunun sağlandığının gösterilmesi

	Sıvı Debisi [kg/h]	Gaz Debisi [kg/h]	Plakaya Giren Toplam Debi [kg/h]	Plakadan Çıkan Toplam Debi [kg/h]
Çözeltili Beslemesi	107070			
Plaka 1	108308	174212	282520	282520
Plaka 2	108585	175450	284035	284035
Plaka 3	108654	175727	284381	284381
Plaka 4	108679	175796	284475	284475
Plaka 5	108692	175821	284513	284513
Plaka 6	108704	175835	284538	284538
Plaka 7	108715	175846	284561	284561
Plaka 8	108725	175858	284583	284583
Plaka 9	108716	175867	284584	284584
Plaka 10	107699	175859	283558	283558
Baca Gazı		174841		

Tutum sonrası tutucu kolondan çıkan karbonca zengin çözeltili önce pompa ile basınçlandırılmış sonra ısı değiştiricisinden geçerek ısıtılmıştır. Çözeltinin ısıtılması ayrıştırıcı kolonun kazanının ısı ihtiyacını düşürmesi sebebi ile önemlidir. Isıtılan karbonca zengin çözeltili ayrıştırıcıda kazan yardımıyla kaynama başlangıcının üzerine ısıtılıp karbondioksitin çözücünden ayrıştırılması sağlanır. Ancak buharlaşan sadece CO₂ değildir. CO₂'in yanında buharlaşan bir miktar su buharı ayrıştırıcı kolonun soğutucusu yardımıyla sıvılaştırılıp tekrar çevrime kazandırılır. Kolonun soğutucusunda CO₂ buhar karışımı işlem suyu sayesinde soğutulur. Kolonun

kazanındaki ısı ise en son baca kazanı ve ekstra ısıtıcıdan geçen işlem suyundan elde edilir. Hem soğutucu hem de kazandaki giriş sıcaklıkları farkı 10 °C'den fazladır. Ancak ısıının CO₂'in ayrılmasındaki, ayrılmayan CO₂'in çevrime yeniden kazandırılması dolayısıyla tutumundaki, etkisi oldukça kritik olduğundan ısı tasarımı pinç noktası en azından çıkışta 5 °C'ye kadar düşürülmüştür. Bu durumda kazan ve soğutucu maliyetleri büyük oranda artsa da tutumda sağlanan iyileşmenin tutulan birim CO₂ başına maliyeti düşüreceği tahmin edilmiştir. Burada bahsi geçenler dışında bütün ısı değiştiricilerin pinç noktası en az 10 santigrat derece olacak şekilde modelleme yapılmıştır. Ayrıştırıcı kolonun yoğunlaştırıcısındaki geri akış oranı 1.41 iken kazanındaki kaynama oranı 0.454'tür.

Çizelge 6.3 : Tutucu kolon plaka sıvı ve gaz CO₂ derişimleri, sıcaklıklar, basınçlar ile buna bağlı denge sabitleri ve sıvı buhar faz dengesi hatalarının gösterilmesi.

	Sıcaklık [°C]	Basınç [kPa]	Sıvı CO ₂ Derişimi [Mol CO ₂ /Mol Sıvı]	Gaz CO ₂ Derişimi [Mol CO ₂ /Mol Gaz]	CO ₂ Denge Sabiti	Denge Gaz CO ₂ Derişimi [Mol CO ₂ /Mol Gaz]	Sıvı-Buhar Faz Denge Hatası
Çözelti Beslemesi	38.00	101.50	0.0559				
Plaka 1	47.47	101.50	0.0579	0.0178	0.3068	0.0178	0.000323
Plaka 2	48.86	102.25	0.0611	0.0193	0.3162	0.0193	0.000360
Plaka 3	48.48	103.00	0.0646	0.0212	0.3278	0.0212	0.000355
Plaka 4	47.64	103.75	0.0684	0.0232	0.3395	0.0232	0.000353
Plaka 5	46.63	104.51	0.0724	0.0254	0.3506	0.0254	0.000356
Plaka 6	45.48	105.27	0.0766	0.0276	0.3611	0.0277	0.000343
Plaka 7	44.22	106.04	0.0808	0.0300	0.3709	0.0300	0.000296
Plaka 8	42.83	106.80	0.0851	0.0323	0.3800	0.0323	0.000272
Plaka 9	41.32	107.58	0.0894	0.0347	0.3884	0.0347	0.000458
Plaka 10	39.72	108.35	0.0952	0.0371	0.3898	0.0371	0.000191
Baca Gazı	51.79	109.10		0.0398			

Çizelge 6.4 : Tutucu kolon plakalarına giren ve plakalardan çıkan CO₂ miktarının korunmasının gösterilmesi.

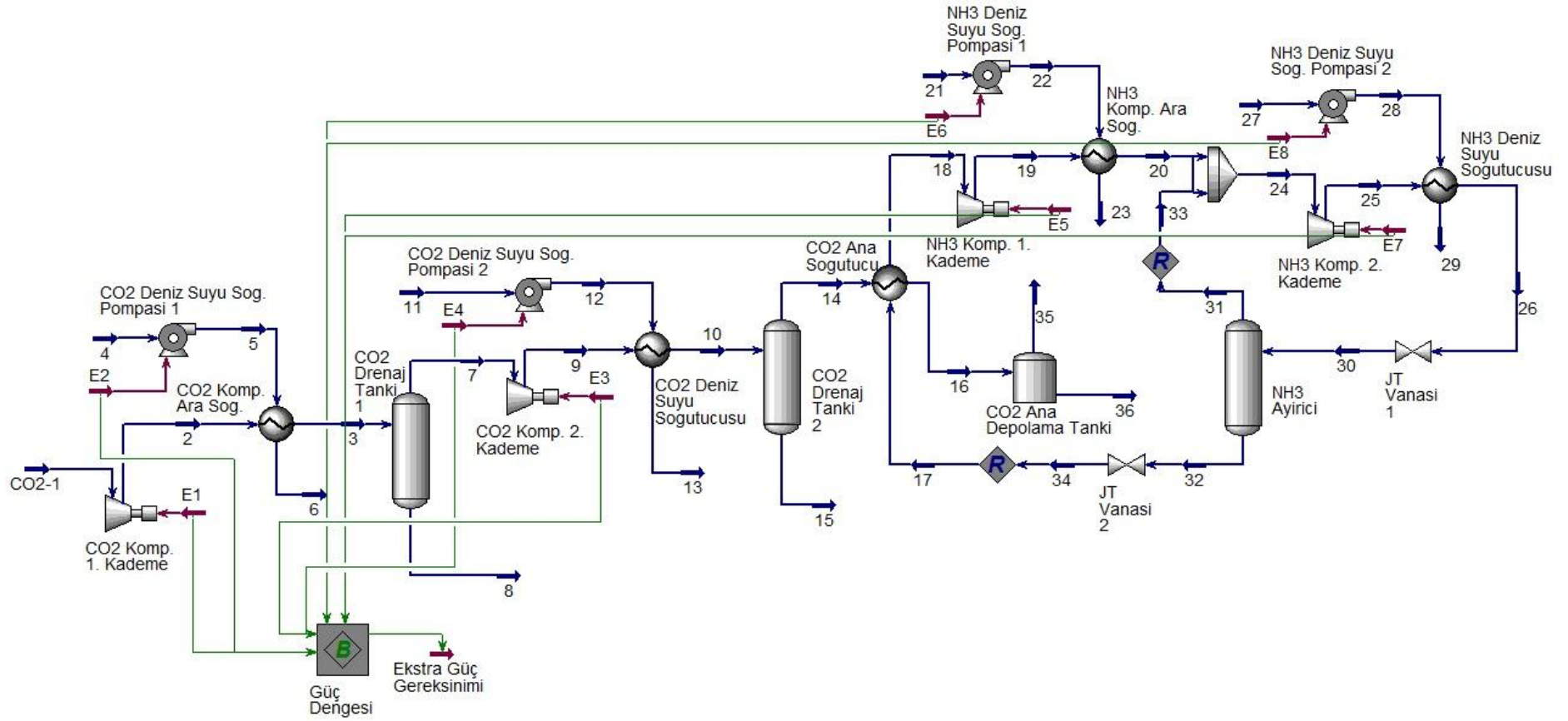
	Sıvı Debisi [kgmole/h]	Gaz Debisi [kgmole/h]	Sıvı CO ₂ Derişimi [Mol CO ₂ /Mol Sıvı]	Gaz CO ₂ Derişimi [Mol CO ₂ /Mol Gaz]	Plakaya Giren Toplam CO ₂ Miktarı [kgmole/h]	Plakadan Çıkan Toplam CO ₂ Miktarı [kgmole/h]	Toplam CO ₂ Hatası
Çözelti Beslemesi	3689		0.0559				
Plaka 1	3742	6195	0.0579	0.0178	326.6	326.6	0.000031
Plaka 2	3741	6248	0.0611	0.0193	348.9	348.9	0.000007
Plaka 3	3727	6246	0.0646	0.0212	373.1	373.2	0.000035
Plaka 4	3710	6233	0.0684	0.0232	398.7	398.7	0.000050
Plaka 5	3692	6216	0.0724	0.0254	425.3	425.3	0.000034
Plaka 6	3673	6198	0.0766	0.0276	452.6	452.6	0.000061
Plaka 7	3654	6179	0.0808	0.0300	480.4	480.4	0.000020
Plaka 8	3635	6160	0.0851	0.0323	508.4	508.4	0.000004
Plaka 9	3615	6141	0.0894	0.0347	536.3	536.3	0.000045
Plaka 10	3538	6121	0.0952	0.0371	563.7	563.7	0.000074
Baca Gazı		6044		0.0398			

Çizelge 6.5 : Tutucu kolon plakalarındaki sıvı ve gaz entalpileri, plakalara giren ve çıkan toplam enerjiler ile enerji hatalarının gösterilmesi.

	Sıvı Debisi [kgmole/h]	Gaz Debisi [kgmole/h]	Sıvı Entalpisi [kJ/kgmol]	Gaz Entalpisi [kJ/kgmol]	Plakaya Girenlerin Toplam Enerjisi [kJ]	Plakadan Çıkanların Toplam Enerjisi [kJ]	Enerji Hatası
Çözelti Beslemesi	3689		-293761				
Plaka 1	3742	6195	-293366	-27077	-1.265E+09	-1.265E+09	0.000008
Plaka 2	3741	6248	-293879	-29097	-1.281E+09	-1.281E+09	0.000003
Plaka 3	3727	6246	-294623	-29349	-1.281E+09	-1.281E+09	0.000004
Plaka 4	3710	6233	-295451	-29216	-1.278E+09	-1.278E+09	0.000007
Plaka 5	3692	6216	-296331	-28993	-1.274E+09	-1.274E+09	0.000001
Plaka 6	3673	6198	-297248	-28735	-1.270E+09	-1.270E+09	0.000014
Plaka 7	3654	6179	-298194	-28473	-1.266E+09	-1.266E+09	0.000001
Plaka 8	3635	6160	-299160	-28194	-1.261E+09	-1.261E+09	0.000001
Plaka 9	3615	6141	-300138	-27908	-1.256E+09	-1.256E+09	0.000011
Plaka 10	3538	6121	-301377	-27602	-1.235E+09	-1.235E+09	0.000030
Baca Gazı		6044		-24880			

Kazanda kalan karbonca fakirleşmiş çözelti ise pompa yardımıyla basınçlandırılarak önce ısısının büyük bir miktarını karbonca zengin çözeltilinin ısı değiştiricisine verir. Daha sonra tutucu kolona girdiği sıcaklık değerini elde etmek için işlem suyu ile bir daha soğutulur. Soğutucudan ayrılan su ile birlikte baca gazı çıkışında kaybedilen su ve MEA telafi edilerek yeniden çevrime alınır.

Optimum sıvılaştırma maliyeti için karbondioksitin, Seo ve diğerlerinin çalışma sonuçlarına oldukça yakın olan 17.5 bar ve -24 °C’de depolanması uygun görülmüştür (Seo ve diğ, 2016). Ayrıştırılan CO₂ ise ara soğutmalı iki kademeli basınçlandırma ve soğutma ile sıvılaştırılarak depolama tankına gönderilmiştir. Burada ayrıştırılmış CO₂ gazının soğutma ve basınç ile sıvılaştırılması ayrıntılı olarak modellenmiş olup Şekil 6.3’te şematize edilmiştir. Buna göre Şekil 6.2’de ayrıştırılan CO₂ akımı (CO₂-1 ile temsil edilen) Şekil 6.3’te “1” ile temsil edilen akım olarak sisteme giriş yapmaktadır. Basınçlandırma kademeleri sonrasında su ve diğer kontaminasyonların CO₂’ten ayrıştırılması sağlanmıştır. CO₂ yine basınçlandırma kademeleri sonrası deniz suyu ile kısmen soğutma sağlanmış, son aşamada ise soğutucu akışkan olarak NH₃’ın kullanıldığı kapalı çevrimli bir soğutma ile son sıcaklığına getirilmiştir. Kapalı çevrimdeki soğutma da yine 2 kademeli ve ara soğutmalı bir sistemdir. NH₃ çevrimdeki ilk Joule-Thomson (JT) vanasına girmeden önce 16.5 bar ve 42 °C sıcaklıktadır. JT vanasının çıkışında buhar fazında kalan NH₃ çevrime yeniden katılır ve basınçlandırılır. JT vanasından yeniden geçen NH₃ sonuç olarak CO₂’in soğutulduğu soğutucuya -29.4 °C’de 121.3 kPa’da giriş yapmaktadır. Bu soğutucuda basınç kaybının 20 kPa olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 6.3 : Karbon sıvılaştırma ve depolama sisteminin Aspen programındaki modeli.

Şekil 6.2’de görülebilen ve bahsi geçen bütün akış elemanlarının sıcaklık, basınç, debi ve kütlece bileşenleri Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Çevrimdeki akış elemanlarının koşulları ve bileşenleri

SW1	Sıcaklık	32.00	°C	SW2	Sıcaklık	32.01	°C	SW3	Sıcaklık	42.00	°C
	Basınç	101.50	kPa		Basınç	151.50	kPa		Basınç	101.50	kPa
	Debi	307063	kg/s		Debi	307063	kg/s		Debi	307063	kg/s
	H ₂ O	100.00	m/m		H ₂ O	100.00	m/m		H ₂ O	100.00	m/m
Flue Gas-3	Sıcaklık	121.00	°C	Flue Gas-4	Sıcaklık	50.00	°C	Flue Gas-5	Sıcaklık	51.79	°C
	Basınç	107.50	kPa		Basınç	107.50	kPa		Basınç	109.10	kPa
	Debi	174841	kg/s		Debi	174841	kg/s		Debi	174841	kg/s
	O ₂	0.1615	m/m		O ₂	0.1615	m/m		O ₂	0.1615	m/m
	N ₂	0.7397	m/m		N ₂	0.7397	m/m		N ₂	0.7397	m/m
	CO ₂	0.0605	m/m		CO ₂	0.0605	m/m		CO ₂	0.0605	m/m
	H ₂ O	0.0257	m/m		H ₂ O	0.0257	m/m		H ₂ O	0.0257	m/m
	NO	0.0002	m/m		NO	0.0002	m/m		NO	0.0002	m/m
	SO ₂	0.0002	m/m		SO ₂	0.0002	m/m		SO ₂	0.0002	m/m
	Ar	0.0122	m/m		Ar	0.0122	m/m		Ar	0.0122	m/m
Pure Exh. Gas	Sıcaklık	48.15	°C	CO2-1	Sıcaklık	51.29	°C	MEA and Water_1 & 2	Sıcaklık	38.69	°C
	Basınç	101.50	kPa		Basınç	102.50	kPa		Basınç	230.00	kPa
	Debi	174122	kg/s		Debi	6100	kg/s		Debi	107286	kg/s
	O ₂	0.1622	m/m		N ₂	0.0001	m/m		CO ₂	0.0845	m/m
	N ₂	0.7427	m/m		CO ₂	0.9415	m/m		H ₂ O	0.4494	m/m
	CO ₂	0.0277	m/m		H ₂ O	0.0571	m/m		MEA	0.4661	m/m
	H ₂ O	0.0548	m/m		SO ₂	0.0005	m/m				
	NO	0.0002	m/m		Ar	0.0008	m/m				
	SO ₂	0.0002	m/m								
	MEA	0.0001	m/m								
	Ar	0.0122	m/m								
Rich Out1	Sıcaklık	39.70	°C	Rich Out2	Sıcaklık	39.72	°C	Rich Out3	Sıcaklık	90.00	°C
	Basınç	108.35	kPa		Basınç	200.00	kPa		Basınç	200.00	kPa
	Debi	107713	kg/s		Debi	107286	kg/s		Debi	107286	kg/s
	CO ₂	0.1375	m/m		CO ₂	0.0845	m/m		CO ₂	0.0845	m/m
	H ₂ O	0.3987	m/m		H ₂ O	0.4494	m/m		H ₂ O	0.4494	m/m
	MEA	0.4637	m/m		MEA	0.4661	m/m		MEA	0.4661	m/m
Cond. Water 1	Sıcaklık	51.28	°C	Cond. Water 2	Sıcaklık	51.30	°C	Lean Out1	Sıcaklık	108.14	°C
	Basınç	102.50	kPa		Basınç	230.00	kPa		Basınç	106.00	kPa
	Debi	5,500	kg/s		Debi	5,500	kg/s		Debi	96,113	kg/s
	CO ₂	0.0062	m/m		CO ₂	0.0062	m/m		CO ₂	0.0062	m/m
	H ₂ O	0.9858	m/m		H ₂ O	0.9858	m/m		H ₂ O	0.9858	m/m
	SO ₂	0.0001	m/m		SO ₂	0.0001	m/m		MEA	0.0001	m/m
	MEA	0.0078	m/m		MEA	0.0078	m/m				
Lean Out2	Sıcaklık	108.19	°C	Lean Out3	Sıcaklık	56.28	°C	Lean Out4	Sıcaklık	37.00	°C
	Basınç	330.00	kPa		Basınç	280.00	kPa		Basınç	230.00	kPa
	Debi	96113	kg/s		Debi	96113	kg/s		Debi	96113	kg/s
	CO ₂	0.0062	m/m		CO ₂	0.0062	m/m		CO ₂	0.0062	m/m
	H ₂ O	0.9858	m/m		H ₂ O	0.9858	m/m		H ₂ O	0.9858	m/m
	MEA	0.0001	m/m		MEA	0.0001	m/m		MEA	0.0001	m/m

Çizelge 6.6 (devam): Çevrimdeki akış elemanlarının koşulları ve bileşenleri

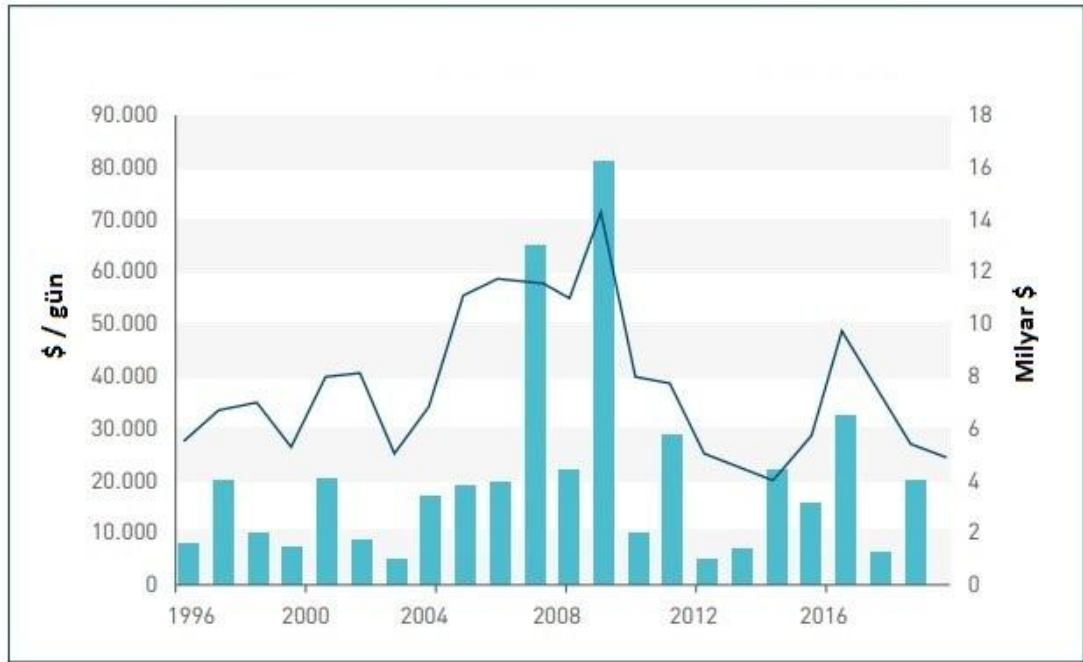
Water Make up_1	Sıcaklık	32.00	°C	Water Make up_2	Sıcaklık	32.01	°C	Proc. Water_1	Sıcaklık	32.00	°C
	Basınç	101.50	kPa		Basınç	230.00	kPa		Basınç	101.50	kPa
	Debi	5408	kg/s		Debi	5408	kg/s		Debi	183500	kg/s
	H₂O	100.00	m/m		MEA	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m
MEA Make up_1	Sıcaklık	32.00	°C	MEA Make up_2	Sıcaklık	32.03	°C	Proc. Water_2	Sıcaklık	32.04	°C
	Basınç	101.50	kPa		Basınç	230.00	kPa		Basınç	500.00	kPa
	Debi	9.21	kg/s		Debi	9.21	kg/s		Debi	183500	kg/s
	MEA	100.00	m/m		MEA	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m
Proc. Water_3	Sıcaklık	39.13	°C	Proc. Water_5	Sıcaklık	41.18	°C	Proc. Water_6	Sıcaklık	96.15	°C
	Basınç	450.00	kPa		Basınç	400.00	kPa		Basınç	350.00	kPa
	Debi	183500	kg/s		Debi	183500	kg/s		Debi	183500	kg/s
	H₂O	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m
Proc. Water_7	Sıcaklık	127.40	°C	Proc. Water_8	Sıcaklık	127.40	°C	Proc. Water_9	Sıcaklık	110.10	°C
	Basınç	250.00	kPa		Basınç	250.00	kPa		Basınç	200.00	kPa
	Debi	183500	kg/s		Debi	183500	kg/s		Debi	183500	kg/s
	Buhar derişimi	0.1162			Buhar derişimi	0.1172			Buhar derişimi	0.1172	
	H₂O	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m		H₂O	100.00	m/m

Belirlenen model üzerindeki ekipmanlar ve ekipmanların kurulum maliyetleri ile toplam ağırlıkları Aspen Economic Evaluation yardımıyla tespit edilmiştir. İlk yatırım maliyetinin diğer kalemleri olan mühendislik hizmetleri, inşaat yönetimi, devreye alma, işletme sahibi ve alt yüklenicilerin ruhsat ve hizmet maliyetleri dahil diğer maliyetler, IEAGHG'nin karbon tutum maliyeti çalışmasında çözücü olarak MEA kullanılan bir yanma sonrası tutum (PCC) tesisi için kurulumla birlikte ekipman maliyetinin %45.5'i olarak tahmin edilmiştir (IEAGHG, 2012). Geminin çalışma ömrünün 30 yıl ve enflasyondan bağımsız faiz oranının (interest rate) %8 olduğu varsayılmaktadır. Enflasyonun etkisi bütün gider ve kazançları eşit etkileyeceği varsayıldığından ihmal edilmiştir.

Toplam güç ihtiyacı egzoz fanının, çözelti pompalarının, yoğunlaşmış su ve işlem suyu pompalarının, deniz suyu soğutma pompalarının, CO₂ ve NH₃ kompresörlerinin, su ve MEA tedarik pompalarının harcadığı güç hesaplanmıştır. Eğer ekstra ısıtıcıya gerek görülüyor ise bu ısıtıcı için gereken ısı hesaba dahil edilmiştir. Ekstra ısıtıcı için ısı verim 0.9 olarak kabul edilmiştir. Buna göre gereken yakıt miktarı hesaplanarak ekstra güç ve ısıtıcının getirdiği maliyet hesaplanmıştır. Çizelge 6.6'da görüldüğü gibi bir miktar MEA bacadan uçmuştur. Dolayısıyla tedarik edilmesi gerekmektedir. Bunun için de gereken maliyet hesaplanmıştır. Ayrıca tutulan karbondioksiti depolamak bütün ekipmanların ağırlığıyla birlikte ciddi bir ağırlık getirmektedir. Bu durum yük kaybına neden olmakta olduğundan bu maliyet de hesaba eklenmiştir.

Yıllık çalışma saati 7500 saat olarak belirlenmiştir. Yakıt fiyatı Rotterdam/Antwerp limanları için ton başına ortalama 265 \$ kabul edilmiştir (Petrol Bunkering, t.y.). MEA fiyatı ise 2015 Eylül tarihi ve Belçika için ton başına 1325 \$ kabul edilmiştir (Intratec Solutions, t.y.).

Ek olarak yakalanan CO₂'in depolanması, daha önce de bahsedildiği gibi kullanılan ekipmanlarla birlikte gemiye önemli bir miktarda ağırlık getirir. Dolayısıyla navlun kaybının hesabı yapılmalıdır. 1996 – 2018 yılları arasındaki VLCC tanker günlük ortalama kiralama bedeli ile VLCC tankerlerin toplam sözleşme fiyatı Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Sonuç olarak ortalama 38073 \$/gün kiralama bedeli olduğu tespit edilmiştir. VLCC navlun oranları 2018 rakamları göz önüne alınarak 38000 \$/gün kabul edilmiştir.



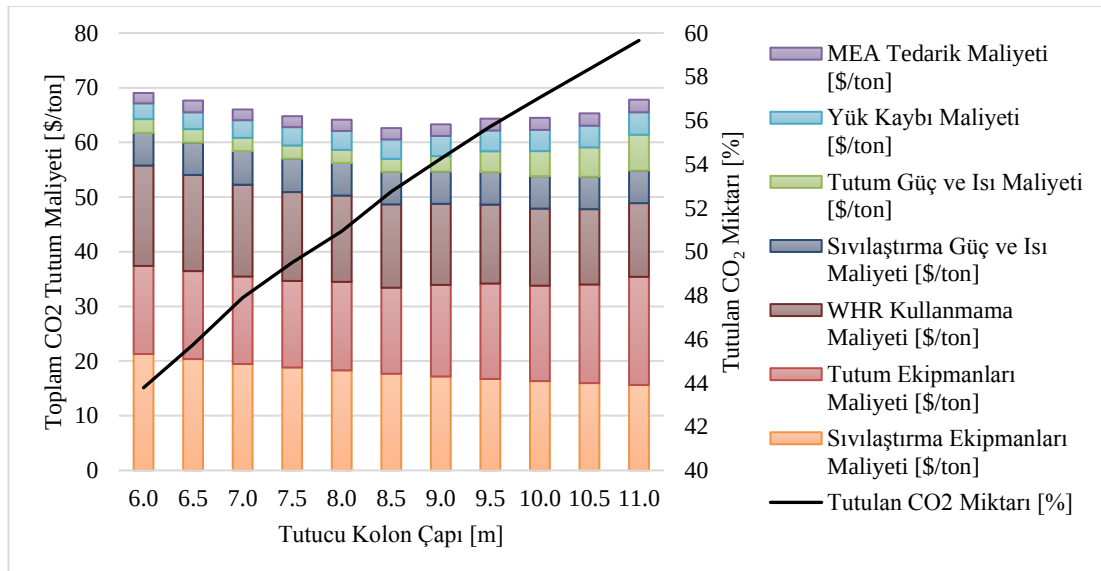
Şekil 6.4 : VLCC tanker günlük ortalama kiralama bedeli ve VLCC tankerlerin toplam sözleşme fiyatı (Clarkson Research Services Limited, 2019).

Karbondiyoksit tankı dolum kapasitesi ise 12 knot hız baz alınarak en önemli ham petrol ticari rotalarındaki limanlar ile Belçika Antwerp Limanı arasındaki mesafeler dikkate alınarak belirlenmiştir. Buna göre Suudi Arabistan Ras Tanura limanı ile Ümit Burnu'ndan 931 saat, Singapur limanı ile Ümit Burnu'ndan 980 saat, Nijerya Bonny limanından 366 saat, Amerika Birleşik Devletleri Texas Limanından 418 saat sürmektedir (Sea-distances.org, t.y.). Dolayısıyla kapasite 1000 saat olarak kabul edilmiştir.

çalışma yüküdür. Parametreler tutulan karbondioksitin ana makineden çıkan toplam karbondioksit emisyonuna göre yüzdelik miktarı ve tutulan karbondioksit miktarı başına maliyet cinsinden incelenmiştir.

6.2.1 Tutucu kolon çapı

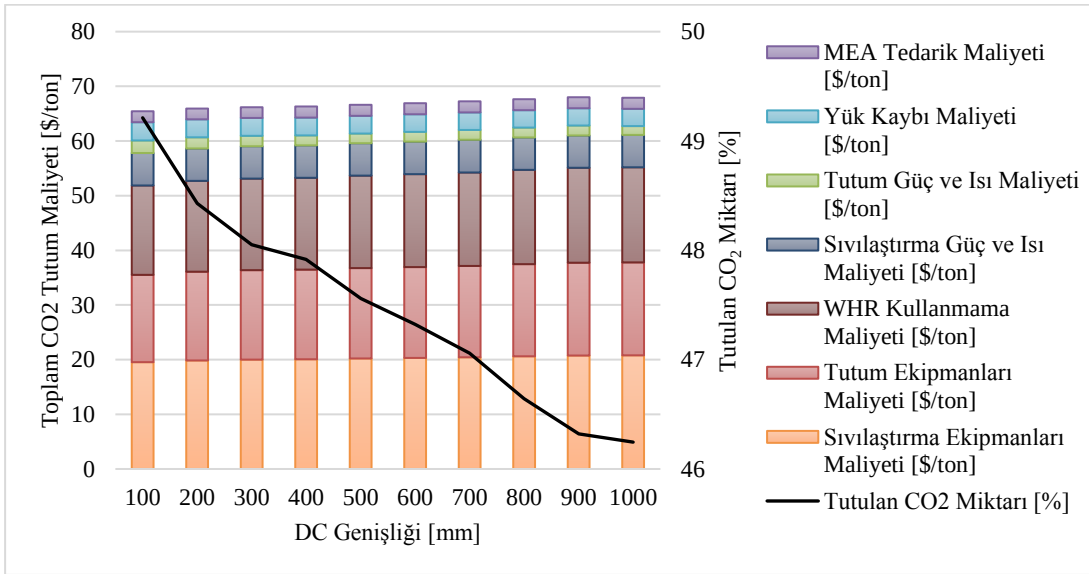
Tutucu kolonun çapının artması temas yüzey alanını artırdığı için tutulma oranını arttırmaktadır. Ayrıca doğal olarak tutum ekipman maliyetlerini de artırmış ancak bir seviyeye kadar tutum oranının da artmış olması dolayısıyla tutulan karbondioksit başına maliyeti önce 7.5 metre çap değerine kadar azalmış sonra yeniden artmıştır. Sıvılaştırma ekipmanları maliyeti ise karbon tutum miktarının artmasıyla birim karbondioksit tutumu başına düşmüştür. Diğer taraftan çap 9 metre ve üzerine çıktığında özellikle artan tutum oranı nedeni ile atık ısı ihtiyacı karşılayamaz olmuş ve ekstra ısıtıcı hem ilk yatırım maliyetini hem de oldukça büyük miktarlara ulaşarak güç ve ısı maliyetini artırmıştır. Tutulan karbondioksit oranı MEA tedarik maliyeti ve yük kaybı maliyetini de artırmış, WHR kullanmamanın maliyeti ise artan tutum miktarı ile giderek azalmıştır. Sıvılaştırmanın gerektirdiği gücün maliyeti ise birim karbondioksit tutum başına neredeyse hiç değişmemiştir. İstenen tutum oranın üstünde olduğu takdirde çapı azaltmak gemideki yerleşimi oldukça kolaylaştıracaktır. Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.6’da görülmektedir.



Şekil 6.6 : Tutucu kolon çapı ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.

6.2.2 İniş borusu genişliği

İniş borusunun genişliği arttıkça yüzey temas alanı azalacağından tutum miktarı da azalır. Ekipman maliyetleri değişiklik göstermezken tutum oranının azalması küçük de olsa tutum başına ekipman maliyetini bir miktar arttırır. Diğer taraftan genişliğin arttırılması basınç kaybını azaltır ve güç maliyetini düşürür. MEA ve yük kaybı maliyetlerindeki değişim oldukça küçüktür. Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.7’de görülmektedir.

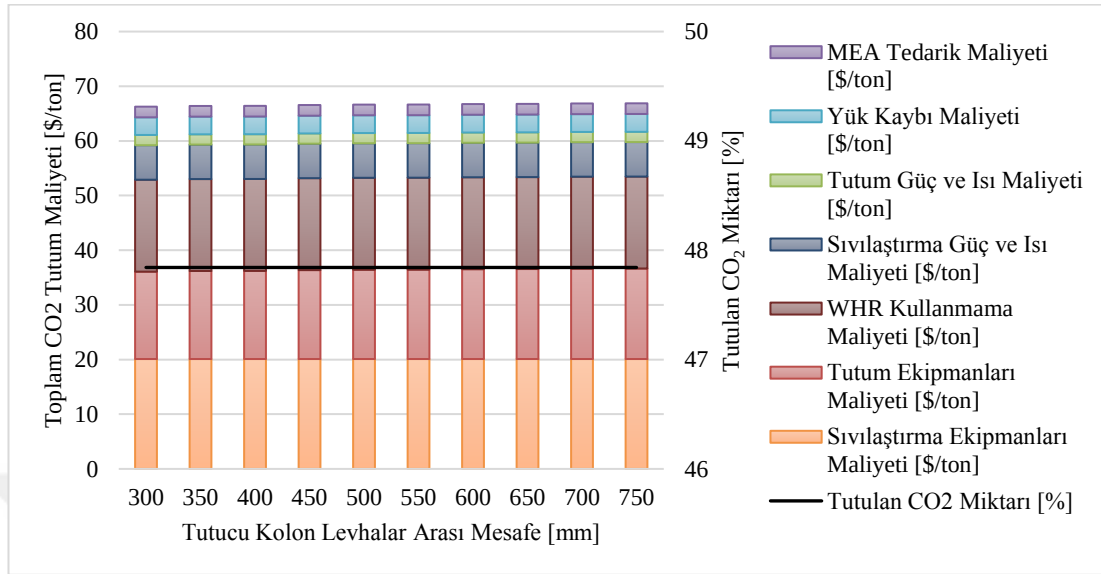


Şekil 6.7: İniş borusu (DC) genişliği ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.

6.2.3 Tutucu kolon plakalar arası dikey mesafe

Tutucu kolon plakaları arasındaki mesafeyi belirleyen en önemli kriter iniş borusundaki rezerv sıvı oranıdır. Bu oranın daha önce de bahsedildiği gibi %50'nin üstüne çıkması istenilmez. Levhalar arasındaki mesafe azaldıkça bu oran artar. Kriterleri sağlaması açısından levhalar arasındaki mesafe 300 mm'den başlayacak şekilde analiz yapılmıştır. Levhalar arasındaki mesafe tutumu hiçbir şekilde etkilememektedir. Dolayısıyla tutum ekipmanları hariç maliyetleri değiştirmez. Mesafe arttıkça kolon uzayacağından küçük bir miktarda olsa yük kaybı maliyeti ve ekipman maliyeti artar. Burada yapılacak en doğru seçim ana makine minimum çalışma yükü seçilip buna uyan en küçük mesafe seçilmelidir. Böylece hacim konusunda büyük avantaj sağlanır. Sonuç olarak başta 0.6096 metre olarak öngörülen tutucu kolonlar arasındaki mesafe 300 milimetre olarak seçilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi çapı 1 metreden büyük kolonlar için plakalar arası mesafenin 0.3 –

0.6 metre arasında olması önerilir (Sinnott, 2014). Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.8’de görülmektedir.



Şekil 6.8: Tutucu kolon levhalar arası mesafe ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.

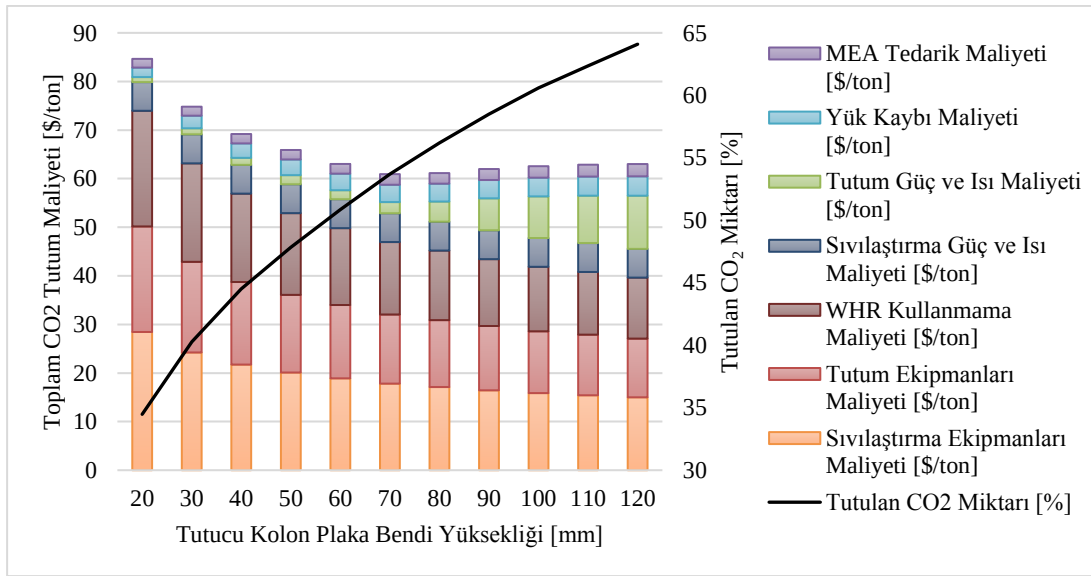
6.2.4 Tutucu kolon plaka bendi yüksekliği

Tutucu kolon plaka bendi yüksekliğinin artması plaka üzerinde biriken sıvı miktarının artması anlamına gelir. Dolayısıyla temas süresini değiştirir. Tutum üzerinde en etkili parametrelerden birisidir. Bent yüksekliğinin artması ekipmanların maliyetlerini değiştirmezken tutum miktarı arttığı için birim tutum başına ekipman maliyetini düşürür. Tutum arttığı için MEA tedarik maliyeti ve yük kaybı maliyeti de artar. Diğer taraftan bent yüksekliği basınç kaybına çok büyük bir etki yapar. Ayrıca tutum belli bir seviyeyi aştığında ortaya çıkan ısıtma ihtiyacı çok ciddi bir artış gösterir. Dolayısıyla tutum için gereken güç ve ısı maliyetleri de eksponansiyel olarak artar. Sonuç olarak atık ısı yine burada en kısıtlayıcı parametredir. Başlangıçta 50 mm olarak öngörülen bent yüksekliği 70 mm olarak revize edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi 40 - 90 mm arasında olması tavsiye edilmektedir (Sinnott, 2014). Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.9’da görülmektedir.

6.2.5 Tutucu kolon tipi

Daha önce de bahsedildiği gibi delikli tip plaka en ucuz plaka iken tutum miktarının oldukça düşük olması birim tutum başına maliyet açısından delikli tip plakayı bu çalışma için en maliyetli tip kılmıştır. MEA tutum maliyeti ve yük kaybı maliyeti

açısından kolon tipleri aralarında ciddi farklar yoktur. Paket tipi kolon daha iyi tutum sağlarken ekipman maliyeti vana tipi olanlara göre fazladır. Vana tiplerinden şamandıralı vana incelenen vanalar arasında en düşük basınç kaybını sağladığından en başta belirlendiği gibi en uygun çözüm bu tip olmaktadır. Literatüre göre de vana tipi plakalar delikli tipe göre daha düşük basınç kaybına neden olmakta ve maliyeti bir miktar daha fazladır (Coker, 1995). Yine literatüre göre paket tipi kolonların basınç kayıpları plaka tiplerine göre daha azdır ve büyük kolonlar için genel olarak daha maliyetlidir (Sinnott, 2014). Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.10'da görülmektedir.



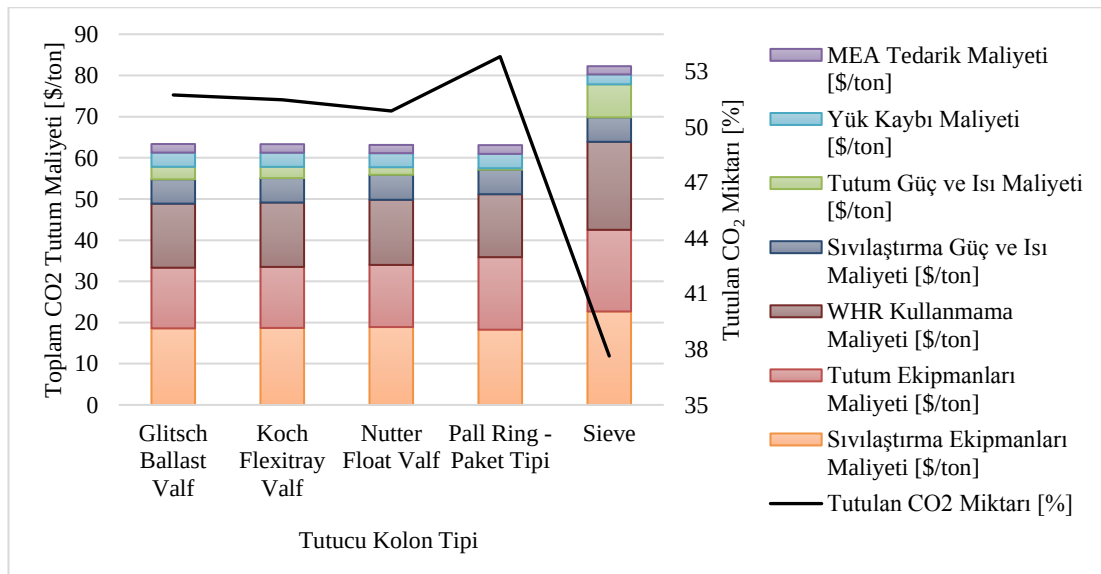
Şekil 6.9 : Tutucu kolon plaka bendi yüksekliği ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.

6.2.6 Baca gazının tutucu kolona giriş sıcaklığı

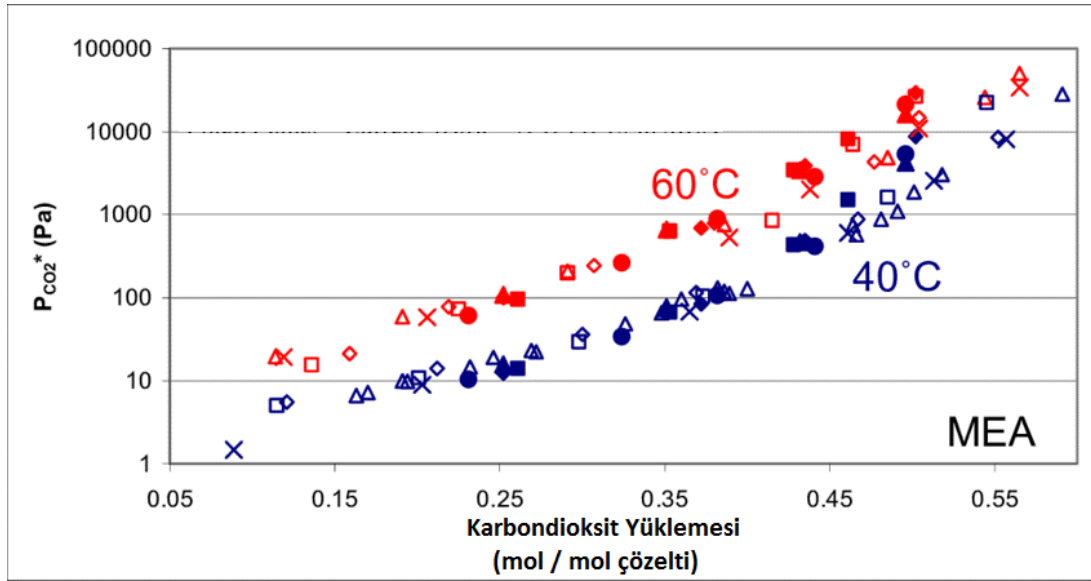
Çözücünün sıcaklığının çözünürlük üzerine etkisi üzerinde oldukça çalışılan bir konu olmasına rağmen baca gazının kolona giriş sıcaklığı nispeten daha az çalışılmıştır (Kim ve diğ., 2014; Dugas ve Rochelle, 2009). Bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda ise CO₂'in mol başına amin içerisinde ne kadar çözünebildiği ile ilgilenilmiş ancak kütle transfer hızının ve dolayısıyla verimin ne kadar arttığı ile ilgilenilmemiştir (Maneeintr ve diğ., 2018). Daha önce de bahsedildiği gibi yoğunlukla malzemelerin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile düşer. CO₂'in MEA çözeltisi içerisinde çözünmesi için de durum aynı şekilde geçerli olup 40 °C ve 60 °C sıcaklıktaki çözelti için CO₂ yükleme yoğunluğu Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Baca gazı sıcaklığının artışı ile de aynı etki yaşanmaktadır. Ancak çözücünün ısı sığası baca gazının oldukça üstünde olduğundan bu etki çözücü sıcaklığı değişimine göre daha küçüktür. Diğer taraftan,

sıcaklık artışı ile gaz başta olmak gaz ve çözelti difüziviteyi artırır. Fullere göre gaz difüzivitesinin sıcaklık ile ilişkisi $D_v \propto T^{1.75}$ şeklindedir (Fuller ve diğ., 1966). Wilke ve Changa göre ise sıvı difüzivitesi sıcaklık ile doğru orantılıdır (Wilke ve Chang, 1955). Difüzivitelerin verimlilik ile olan ilgisi AIChE metodu için 5.106, 5.108, 5.110 denklemlerinde verilmiştir. Buna göre absorpsiyon sonrası eğer çözücü miktarının çözebileceğinden daha az çözünme gerçekleşmesi durumu söz konusu ise sıcaklığın artırılması plaka verimlerini artıracığından kütle geçişini ve çözünme miktarını da arttıracaktır. Nitekim bu durum da Şekil 6.12’de gözlenmektedir.

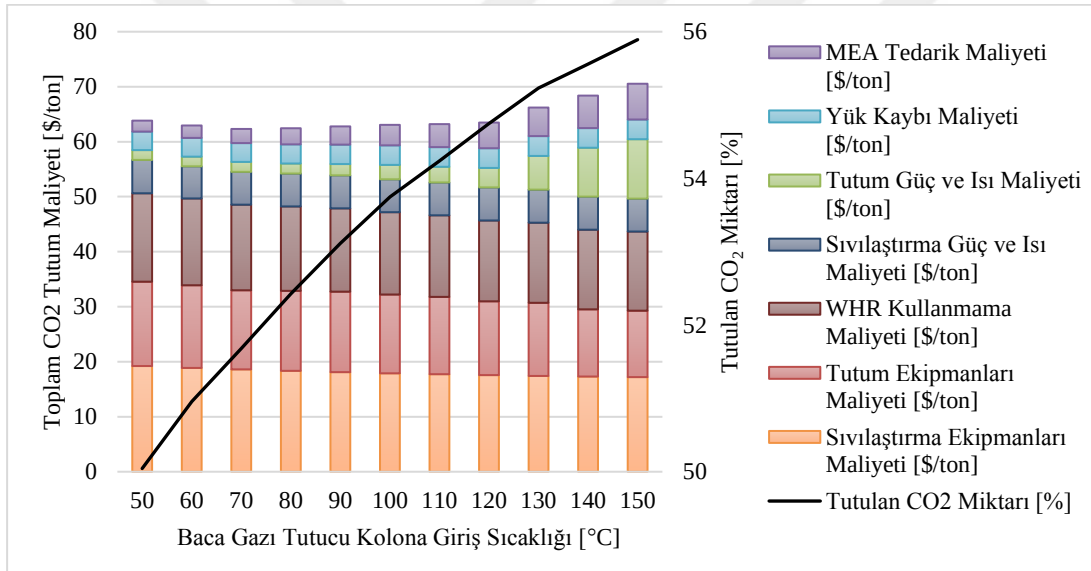
Baca gazı sıcaklığını artırmak, daha doğrusu düşürmemek, özellikle baca kazanı ve tutucu kolonun soğutucusunun maliyeti açısından oldukça önemlidir. Sıcaklık arttıkça ekipman maliyeti düşer, tutum artar. Isı ve güç maliyeti atık ısı ihtiyacının üstüne çıkıldığında yine çok ciddi bir şekilde artar. Buna rağmen farklı parametrelerle tutum miktarını yüksek sıcaklıklarda atık ısıyı koruyacak şekilde ayarlamak mantıklı bir çözüm gibi görünmektedir. Ancak bu seferde MEA tedarik maliyeti hiç olmadığı bir hızla artar çünkü sıcaklık arttıkça çözücünün de uçuculuğu artmaktadır. Sonuç olarak 70 °C sıcaklığın bu koşullarda en uygun çözüm olduğu kanısına varılmıştır. Ancak tezde modellenmese bile gemide scrubber sistemi kullanılacağı öngörülmektedir. Scrubberdan çıkacak baca gazı sıcaklığının yaklaşık 50 °C olacağından tutucu kolona giriş sıcaklığı da 50 °C olmalıdır. Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.13’de görülmektedir.



Şekil 6.10 : Tutucu kolon tipi ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.



Şekil 6.11 : CO₂ yükleme yoğunluğunun sıcaklık ve basınç ile ilişkisinin gösterimi



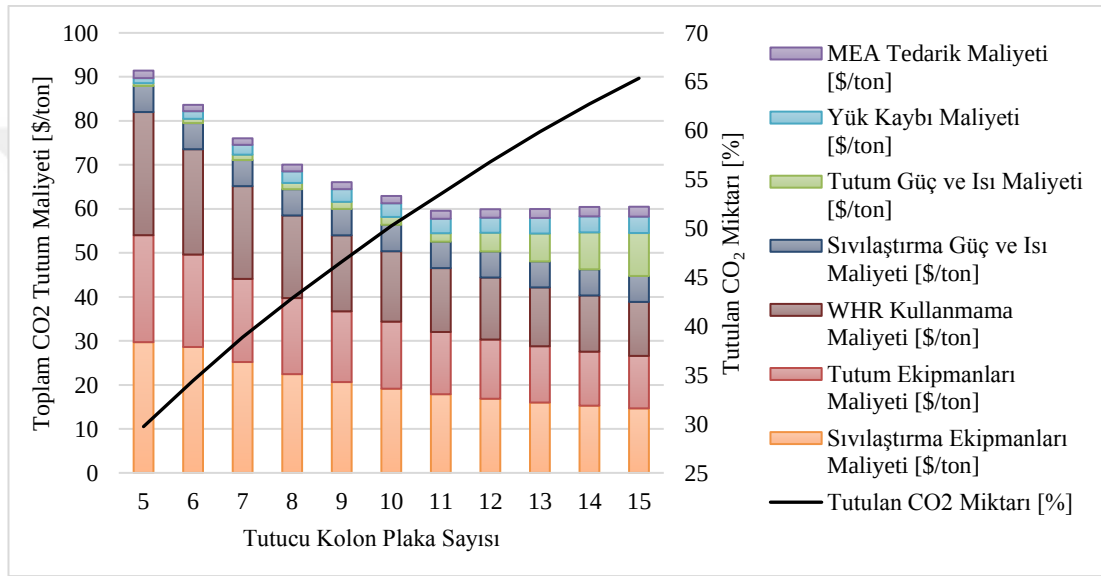
Şekil 6.12 : Baca gazı tutucu kolona giriş sıcaklığı ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.

6.2.7 Tutucu kolon plaka sayısı

Kolon plaka sayısı arttıkça doğal olarak tutum da artmaktadır. Yüksek oranlı tutumlar için en makul çözüm de budur. Ancak plaka sayısının artması ile kolonun uzayacağı unutulmamalıdır. Plaka sayısı arttıkça tutum ekipmanları maliyeti artsa da tutum oranındaki ciddi artış birim tutum başına maliyeti düşürür. MEA tedarik maliyeti ise her zamanki gibi tutumun artmasıyla birlikte artmıştır. Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.13’de görülmektedir.

6.2.8 Tutucu kolon sıvı-gaz oranı

Sıvı gaz oranının artışı MEA miktarını da artırdığı için (MEA derişimi sabit tutulmuştur.) tutulan karbondioksit miktarı artmıştır. Sıvı miktarı arttığı için ekipmanların büyüklüğü ve maliyeti de artmıştır. MEA derişimi değişmemesine rağmen uçan MEA miktarı azalmış ve maliyeti düşmüştür. Belli bir tutumdan sonra yine ısı ihtiyacı gereği ısı ve güç maliyeti ciddi bir artış göstermiştir. Literatürün aksine optimum maliyet sıvı gaz oranının 1.5 olduğu yerde değil de 0.8’de çıkmıştır . Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.14’de görülmektedir.



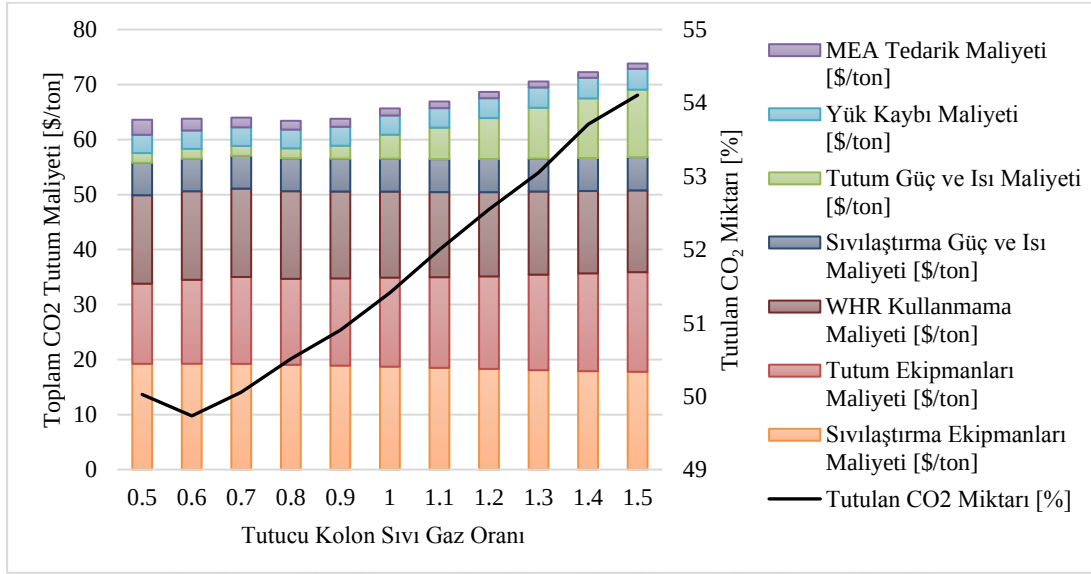
Şekil 6.13: Tutucu kolon plaka sayısı ile tutulan CO₂ miktarı ve toplam tutum maliyeti arasındaki ilişki.

6.2.9 Ana makinenin çalışma yükü

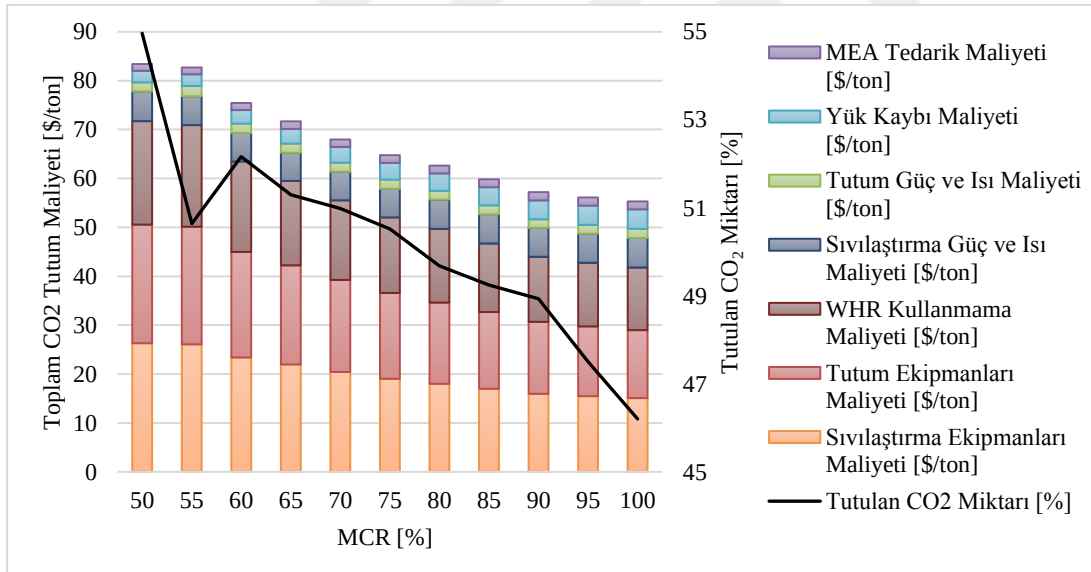
Ana makinenin yükü arttıkça gücü de artacağından beklendiği gibi tutum maliyeti düşmüştür. Tutulan toplam karbondioksit miktarı artmasına rağmen beklendiği üzere tutum oranı düşmüştür. Ekipman maliyeti değişmemiştir ancak tutum miktarı arttığı için birim tutum başına maliyet düşmüştür. Diğer maliyetlerde ciddi değişiklikler söz konusu değildir. Sonuçlar grafik halinde Şekil 6.15’de görülmektedir.

Parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum maliyetli tutumun parametreleri son halini almıştır. Buna göre seçilen sistem %53.9 karbondioksit tutum oranına sahip olup tutum maliyeti 59.96 \$/ton karbondioksittir. Tutma ve sıvılaştırma ünitelerinin harcadığı güç, ağırlıkları, ekipman ve kurulum maliyetleri ile her bir maliyet kalemi Çizelge 6.7’de gösterilmiştir. Ekipmanların hidrolik değerleri ve ebatları Çizelge

6.8’de, tutucu kolonun plakalarındaki kuru ve ortalama toplam basınç ile verimler ise Çizelge 6.9’da gösterilmiştir.



Şekil 6.14: Tutucu kolon sıvı gaz oranı ile tutulan CO₂ miktarı ve tutum maliyetleri arasındaki ilişki.



Şekil 6.15 : MCR ile tutulan CO₂ miktarı ve toplam tutum maliyeti arasındaki ilişki.

Luo ve Wang’ın çalışmasında yıllık CO₂ tutum miktarı tezde verilen örnek VLCC’den %8 daha fazla olan kargo gemisinde CO₂ tutum başına toplam maliyet 77.5 € olup, ilk yatırım maliyeti 52.9 €/ton CO₂ ve güç kaybından kaynaklanan maliyet 22.7 €/ton CO₂’tir (Luo & Wang, 2017). Bu çalışmada ise güç kaybından kaynaklanan maliyet 22.2 \$/ton CO₂ olup tutum miktarının daha az olmasına rağmen bu tezde maliyetin daha uygun olmasının sebebi yakıt fiyatıdır. Toplam ekipman maliyeti ise bu örnekte

32.0 \$/ton CO₂ olup bunun en temel sebebi ise Luo ve Wang'ın ilk maliyeti ölçeklendirerek benzeşim yolu ile IEAGHG'nin 2012 yılında yapmış olduğu çalışmadan almasıdır. Ancak bu çalışmada karbon tutum oranı %90 oranında olup bu oranda tutumu sağlamak için kademe sayısının oldukça yüksek mertebelerde artırılması gerekmektedir. IEAGHG ise ilk yatırım maliyetini belirlerken bu tezde olduğu gibi Aspen programını kullanmış ve maliyetler bu boyutlar yardımıyla tespit edilmiştir (IEAGHG, 2012). Ayrıca, kolonların malzeme seçimi ve yapısal tasarım parametrelerinin maliyet odaklı incelenmesi ve minimize edilmesi de maliyetleri düşürmüştür. Sonuç olarak karbon tutumun bu örnekteki maliyeti daha önceki çalışmalardan daha ucuzdur.

Çizelge 6.7 : En düşük maliyetli çalışma koşullarının maliyet parametreleri

Açıklama	Değer	Birim
Egzoz Fanı Gücü	204.7	kW
Zengin Çözelti Pompası Gücü	3.2	kW
Baca Gazının Deniz Suyu Soğutma Pompası Gücü	5.6	kW
Fakir Çözelti Pompası Gücü	7.5	kW
Yoğuşturulmuş Su Pompası Gücü	0.3	kW
MEA Tedarik Pompası Gücü	0.002	kW
Su Tedarik Pompası Gücü	0.3	kW
İşlem Suyu Pompası Gücü	27.1	kW
Tutum Sistemi Toplam Güç İhtiyacı	248.6	kW
CO ₂ Kompresörünün Birinci Kademesinin Gücü	246.9	kW
CO ₂ Kompresörünün İkinci Kademesinin Gücü	207.5	kW
NH ₃ Kompresörünün Birinci Kademesinin Gücü	112	kW
NH ₃ Kompresörünün İkinci Kademesinin Gücü	189.3	kW
CO ₂ 1. Deniz Suyu Soğutma Pompası Gücü	2.8	kW
CO ₂ 2. Deniz Suyu Soğutma Pompası Gücü	1.6	kW
NH ₃ 1. Deniz Suyu Soğutma Pompası Gücü	0.3	kW
NH ₃ 2. Deniz Suyu Soğutma Pompası Gücü	5.1	kW
Sıvılaştırma Sistemi Toplam Güç İhtiyacı	764	kW
Toplam Güç İhtiyacı	1012	kW
Tutum Ekipmanlarının Kurulum Sonrası Toplam Ağırlığı	683.3	Ton
Sıvılaştırma Ekipmanlarının Kurulum Sonrası Toplam Ağırlığı	247.2	Ton
Tü Ekipmanların Kurulum Sonrası Toplam Ağırlığı	930.5	Ton
Tutum Ekipmanlarının Kurulumla Birlikte Toplam Maliyeti	4.673	M\$
Sıvılaştırma Ekipmanlarının Kurulumla Birlikte Toplam Maliyeti	5.907	M\$
Kurulumla Birlikte Toplam Maliyet	10.58	M\$
Tutulan CO ₂ miktarı	5.693	ton/s
MEA Tedarik Gereksinimi	9.437	kg/s
Tutum Ekipmanlarının Birim Maliyeti	14.15	\$/ton tutulan CO ₂
Tutum Sistemi Güç ve Isı Birim Maliyeti	1.883	\$/ton tutulan CO ₂
MEA Tedarik Birim Maliyeti	2.196	\$/ton tutulan CO ₂
Navlun Kaybı Birim Maliyeti	3.551	\$/ton tutulan CO ₂
Sıvılaştırma Ekipmanlarının Birim Maliyeti	17.88	\$/ton tutulan CO ₂
Sıvılaştırma Sistemi Güç ve Isı Birim Maliyeti	5.786	\$/ton tutulan CO ₂
WHR Kaybı Birim Maliyeti	14.52	\$/ton tutulan CO ₂
Toplam Ömür Birim Maliyeti	59.96	\$/ton tutulan CO ₂

Çizelge 6.8 : Tutucu ve ayrıştırıcı kolonun boyutları ve hidrolik parametreleri.

Açıklama	Değer	Birim
Tutucu Kolon Çapı	7.5	m
Tutucu Kolon Yüksekliği	3.3	m
Maksimum Tutucu Kolon Taşması	53.41	%
Maksimum Tutucu Kolon İniş Borusu Rezerv Yüksekliği	46.13	%
Ayrıştırıcı Kolon Çapı	3.0	m
Ayrıştırıcı Kolon Yüksekliği	2.0	m
Maksimum Ayrıştırıcı Kolon Taşması	52.77	%
Maksimum Ayrıştırıcı Kolon İniş Borusu Rezerv Yüksekliği	45.91	%
CO ₂ Depolama Tankı Sayısı	8	
CO ₂ Depolama Tankı Çapı	8.1	m
CO ₂ Depolama Tankı Uzunluğu	13.5	m

Çizelge 6.9 : Plakalardaki kuru ve ortalama toplam basınç ile verimlerin gösterilmesi

Plakalar	Ortalama Basınç Kaybı (kPa)	Kuru Basınç Kaybı (kPa)	Plaka Verimleri
Plaka 1	0.5904	0.1227	0.08038
Plaka 2	0.5919	0.1231	0.08171
Plaka 3	0.5936	0.1237	0.07963
Plaka 4	0.5955	0.1244	0.07668
Plaka 5	0.5975	0.1251	0.07341
Plaka 6	0.5997	0.1258	0.06994
Plaka 7	0.6019	0.1266	0.06630
Plaka 8	0.6042	0.1274	0.06253
Plaka 9	0.6066	0.1281	0.05865
Plaka 10	0.6090	0.1289	0.05472
Plaka 11	0.6105	0.1299	0.05095

7. ÇÖZÜCÜ BAZLI KARBON TUTUM SİSTEMLERİNİN ALTERNATİF KARBONDİOKSİT EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI

2019 Ekim ayı için Avrupa Birliği Emisyon Tahsisleri (EUA) CO₂ emisyon fiyatlarına baktığımızda 23.8 €/ton olduğu görülmektedir (Markets Insider, 2019). Bu fiyat Avrupada ve Avrupa ekonomik münhasır bölgelerinde salgılanan her bir ton CO₂ emisyonu başına salgılayan kurum veya kuruluşun ödemesi gereken vergi anlamına gelmektedir. Yine aynı kaynağa göre CO₂'in 2009'dan bu yana piyasadaki değeri Şekil 7.1'de görülmektedir. Buna göre CO₂'in dönemsel olarak fiyatı düşse dahi genel olarak yükselme eğilimi görülmektedir. Ayrıca 2009'dan 2019'a kadar CO₂'in değeri %66.6 artış göstermiştir.



Şekil 7.1 : EUA verilerine göre karbondioksitin euro cinsinden değerinin yıllara göre değişimi (Markets Insider, 2019).

Avrupa birliğinin 2009'dan 2019'a kadar olan enflasyon oranı ise %13.84'tür (Inflation Tool, 2019). Bu verilerden yola çıkılarak sistemin giderek çok daha karlı hale geleceği açıkça görülmektedir. 2030 yılı için karbon vergisinin yaklaşık 50 €/ton mertebelerinde olacağı tahmin edilmektedir (Schjolset, 2014). Bu veriler doğrultusunda 2050 yılı için karbon vergisinin enflasyona oranla çok daha yüksek olacağı düşünülmektedir.

Ancak emisyonların azaltılması için kullanılabilecek tek yöntem karbon tutumu değildir. Diğer yöntemlerin de hesaba katılıp maliyet anlamında en uygun yöntemin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda diğer yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli çözüm olduğu düşünülen doğal gaz kullanımı ve hız düşürme yöntemleri karbon tutum sistemi yöntemi ile sırasıyla karşılaştırılacaktır.

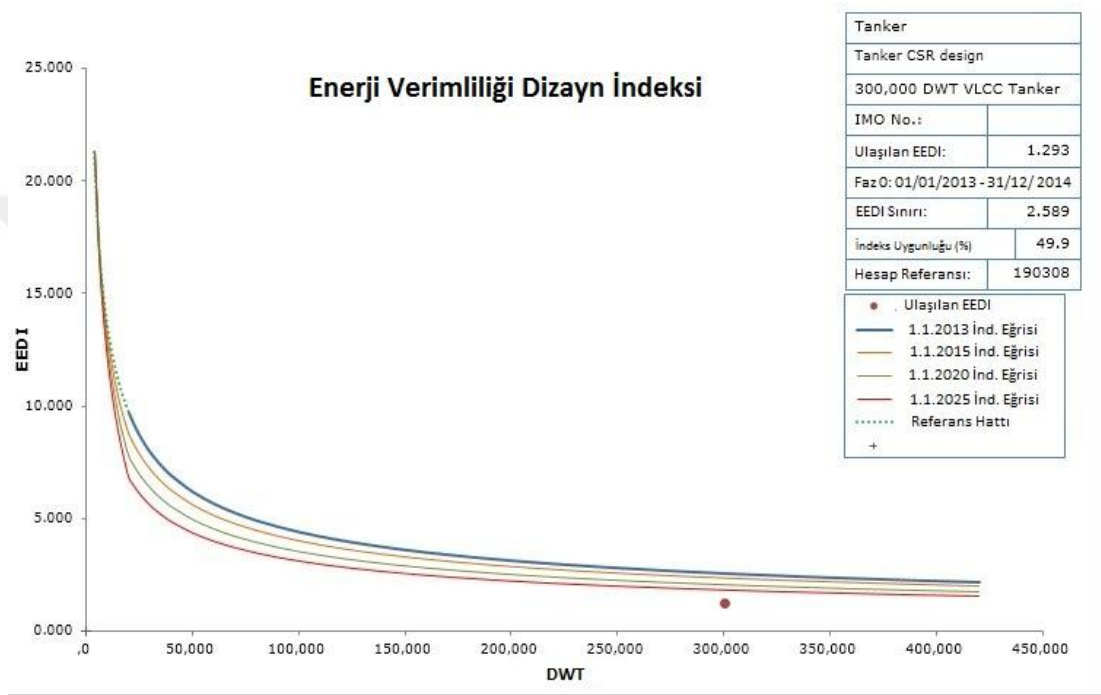
7.1 Hız Düşürme

Seyir hızını belirleyen en önemli etken petrol fiyatlarındaki değişim ve navlun fiyatları olup petrol fiyatlarındaki dalgalanmadan dolayı en büyük karlılığı sağlayan hız değişkenlik göstermektedir. Seyir ve tasarım hızı düştükçe yakıt ve işletme maliyetleri düşmekte, bununla beraber gelir de düşmektedir (Ronen, 1982). Özellikle petrol fiyatları yükseldiğinde ve tanker kiralama bedelleri düştüğünde hız düşürmek hem karlılığı arttırmakta hem de emisyonların düşmesini sağlamaktadır. Örneğin Maersk Tankerleri 16 knot olan tam yüklü dizayn hızlarını 10 knotun altına balast yüklü hızlarını da 11-13 knot civarına düşürmektedir. Yalnızca ballast hızını 16 knottan 8.5 knota düşüren bir tanker Basra körfezi – Güney Asya seferini 42 günden 55 güne çıkarmış ancak yakıttan 400,000 \$ kazanç elde etmiştir (TradeWinds , 2010).

IMO'nun 2050 kriteri olan CO₂ emisyonların %50 düşmesi demek 2008 yılına göre enerji verimliliği dizayn indeks değerinin yarı yarıya düşmesi anlamına gelmektedir. Seyir hızının düşmesi ise enerji verimliliği işletme indeksini düşürür. Dolayısıyla kullanılacak ana makinenin de değişmesi gerekmektedir. Ancak seyir hızında olduğu gibi seçilen hızın yakıt ve günlük kiralama maliyeti üzerine etkisi aynıdır.

Dizayn hızının etkisini hesaplayabilmek için Holtrop yöntemiyle daha önce örnek olarak kullanılan VLCC gemisinin ana boyutları ve makine gücünden yola çıkılarak hızı tespit edilmeye çalışılmıştır. Buna göre 27.44 MW güç için %60 pervane veriminde 15.82 knot maksimum hız bulunmuştur. Bu güç değerlerine yakın 300,000 DWT gemiler incelendiğinde maksimum hız değerlerinin oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu kabuller doğrultusunda %75 MCR'daki 20.58 MW güç için bu hız 14.42 knot servis hızı olarak hesaplanmıştır. Karbondioksit emisyonlarını %50 düşürebilmek için EEDI hesabı yapılmıştır. EEDI hesabı yapılırken %75 MCR'daki çalışma koşulları hesaba katılır. Sonuç olarak maksimum 9.2 MW güç sağlayan makine için %60 pervane veriminde ve %75 MCR değerinde 9.89 knot servis hızı hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda %100 MCR'da 9200 kW güç sağlayabilen 1 adet 8S40ME-

C9.5 model MAN makine MAN Ceas programı yardımıyla hız düşürme yöntemi için seçilmiştir (Man Energy Solutions, 2018). Makinenin %75 MCR değerinde özgül yakıt tüketimi 167.7 g/kWh'tir. Gereken EEDI ve ulaşılan EEDI değerleri Şekil 7.2'deki gibidir. Grafiğe ve hesaba göre 0. fazın (1.1.2013-31.12.2014 tarihleri arasında inşa edilen gemiler) izin verilen maksimum EEDI değeri bu örnek çalışma için 2.589 olup ulaşılan EEDI değeri ise 1.293 olup maksimum değerin %49.9 kadardır.



Şekil 7.2 : 300,000 DWT VLCC tanker için EEDI değerleri ve grafiği

Hız düşürmenin mali etkilerini hesaplayabilmek adına ham petrol VLCC tankeri için günlük ortalama navlun değerinin belirlenmesi gerekir. Bu değer oldukça değişken olup piyasaya yeni gemi girmesi veya çıkması, petrol fiyatları, uluslararası ilişkiler gibi bir çok parametreye bağlıdır. Kiralama fiyatlarının yükseldiği dönemde piyasaya yeni gemiler girmekte düştüğü dönemde ise yeni gemi siparişi verilmeyip dönüşüme giden gemilerle av - avcı ilişkisine benzeyen bir durum ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla analiz için fiyatlar belirlenirken geminin ortalama ömür süresi boyunca kiralama süresinin ortalaması alınmalıdır. Bu da artık karlılığının bitmiş olduğu düşünülen 22.5 yıl kabul edilmektedir (Euronav Corporation, 2018). Şekil 6.4'deki veriler ve bu bilgiler doğrultusunda VLCC için daha önce yapılan kabul de olduğu gibi 38000 \$/gün günlük ortalama navlun bedeli kabul edilmiştir.

Makine gücünün değişiminden kaynaklanan makine ve sevk sistemi maliyetinin etkisi de hesaba katılmış olup HFO yakan çift zamanlı bir makine için bu maliyet 235 \$/kW, sevk sistemi ise 220 \$/kW olarak kabul edilmiştir (Livanos ve diğ, 2014).

Bu veriler kullanılarak örnek VLCC tankeri için karlılık ve karbondioksit azaltma maliyeti incelenmiş, sonuçlar Çizelge 7.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 : VLCC tankeri hız düşürme yöntemi için karlılığın ve karbondioksit azaltma maliyetinin incelenmesi.

ISO Özgül Yakıt Tüketimi:	167.7	g/kWh
Güç:	6900	kW
Yakıt Debisi:	1157	kg/s
Çalışma Saati:	7500	saat/yıl
Yakıt İhtiyacı:	8678	ton/yıl
HFO 380 Fiyatı:	265	\$/ton
Toplam Yakıt Maliyeti:	2299796	\$/yıl
Önceki ISO Özgül Yakıt Tüketimi:	162.6	g/kWh
Önceki Güç:	20580	kW
Önceki Toplam Yakıt Maliyeti:	6650787	\$/yıl
VLCC Günlük Kiralama Bedeli:	38073	\$/gün
Hız Değişiminden Kaynaklanan Navlun Kaybı Maliyeti:	4365590	\$/yıl
Ana Makine Maliyeti (HFO):	235	\$/kW
Sevk Sistemi Maliyeti:	220	\$/kW
Güç Değişiminden Kaynaklanan Sevk Sistemi ve Ana Makine Maliyeti:	-736969	\$/yıl
Net Kazanç/Kayıp:	722371	\$/yıl
Azaltılan Karbon:	5.101	ton/s
Karbon Azaltma Maliyeti:	-18.88	\$/ton CO2

Bu sonuçlara göre bu kiralama değeri ve yakıt fiyatları için hız düşürmek oldukça karlıdır. Dolayısıyla VLCC tankerleri için genel olarak karbon tutum sistemleri yerine hız düşürmek emisyonların azaltılması açısından oldukça makul bir çözüm gibi görünmektedir.

7.2 Doğal Gaz Kullanımı

Karbondioksit emisyonlarını azaltmada oldukça etkili yöntemlerden biri olan doğal gaz kullanımı daha önce de belirtildiği gibi IMO’nun 2050 kriterlerini tek başına

sağlamaya yetmemektedir. Dolayısıyla istenen kriterleri sağlamak adına hız düşürme yöntemi ile birlikte kullanılacaktır.

Bir önceki örneğimiz olan 300,000 DWT VLCC tanker için Man Ceas programı yardımıyla 6S60ME-C10.5 gaz enjeksiyonlu MAN makinenin özgül gaz tüketimi ve özgül pilot yakıt tüketimi değerleri referans alınmıştır (Man Energy Solutions, 2018). Seçilen makine tam güçte 14940 kW güç üretmekte, %75 MCR değerinde özgül gaz tüketimi 136.3 g/kWh olup özgül pilot yakıt tüketimi ise 3.06 g/kWh'tir. Yine %75 MCR'daki hızı 12.00 knot olup EEDI 0. faza göre indeks değeri maksimumun %49.9'u kadardır. Pilot yakıt olarak dizel kullanılmış olup Antwerp limanı için dizel fiyatı 560 \$/ton'dur (Petrol Bunkering, t.y.). Doğal gaz fiyatı ise Avrupa Birliği ihracat rakamlarına göre 4.205 \$/MMBtu olup 50,000 kJ/kg ısı değeri için yaklaşık 220 \$/ton fiyata karşılık gelmektedir (Ycharts, t.y.). Ancak bu fiyat yalnızca ihracat fiyatı olup doğal gaz limana geldiğinde fiyatlar 170 \$/ton artmaktadır (Danish Maritime Authority, 2012). Seçilen makine çift yakıtlı olup maliyeti 280 \$/kW olarak kabul edilmiştir (Danish Maritime Authority, 2012). HFO yakan makine içinse bu maliyet 235 \$/kW, sevk sistemi 220 \$/kW, LNG tank ve ekipmanları için 365 \$/kW kabul edilmiştir (Livanos ve diğ, 2014). Scrubber sistemi için ilk maliyet 70 \$/kW kabul edilmiştir (Trivyza ve diğ, 2019). Üre fiyatı ekim 2019 itibariyle Karadeniz bölgesi rakamlarıyla ortalama 237.75 \$/ton'dur (Index Mundi, t.y.). 6S60ME-C10.5 makine için gereken %40 oranında katı üre içeren üre çözeltisi miktarı üretici tarafından ISO standartlarında %75 MCR için saatte 210 litredir (Man Energy Solutions, 2018). Ancak hesap yapılırken tutucu kolonun SO_x emisyonlarını %40.3 kadar tuttuğu da göz önüne alınmıştır.

Bu veriler doğrultusunda VLCC tankeri için yakıt olarak LNG kullanımı ve hız düşürme yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla sistemin karlılığı ve karbon düşürme maliyeti incelenmiş, sonuçlar Çizelge 7.2'de gösterilmiştir.

Bu sonuçlara göre bir VLCC gemisinde LNG kullanımının karbondioksidi azaltmak için karbon tutum sistemine göre daha düşük maliyetli ancak sadece hız düşürme yöntemi kullanımına göre daha yüksek maliyetli olduğu açıkça görülmektedir.

Ancak sonuçlar kiralama ve yakıt fiyatları üzerinde oldukça hassastır. Şekil 7.3'te yakıt fiyatının karbon azaltım ve net kazanç/zarar üzerinde etkisi, Şekil 7.4'te VLCC

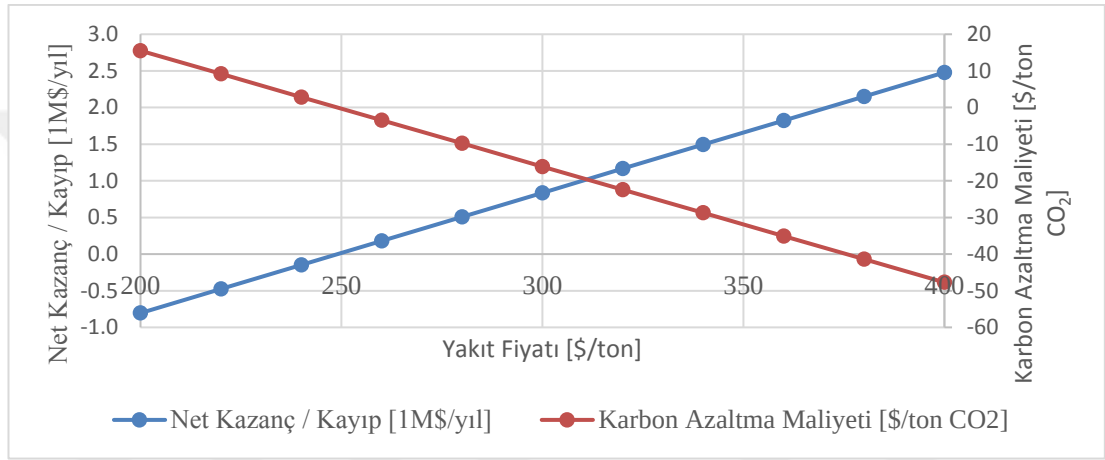
ortalama günlük navlun değerinin karbon azaltım ve net kazanç/zarar üzerinde etkisi hız düşürme yöntemi için gösterilmiştir.

Çizelge 7.2 : VLCC tankeri doğal gaz ve hız düşürme yöntemlerinin birlikte kullanımı için karlılığın ve karbon tutum maliyetinin incelenmesi.

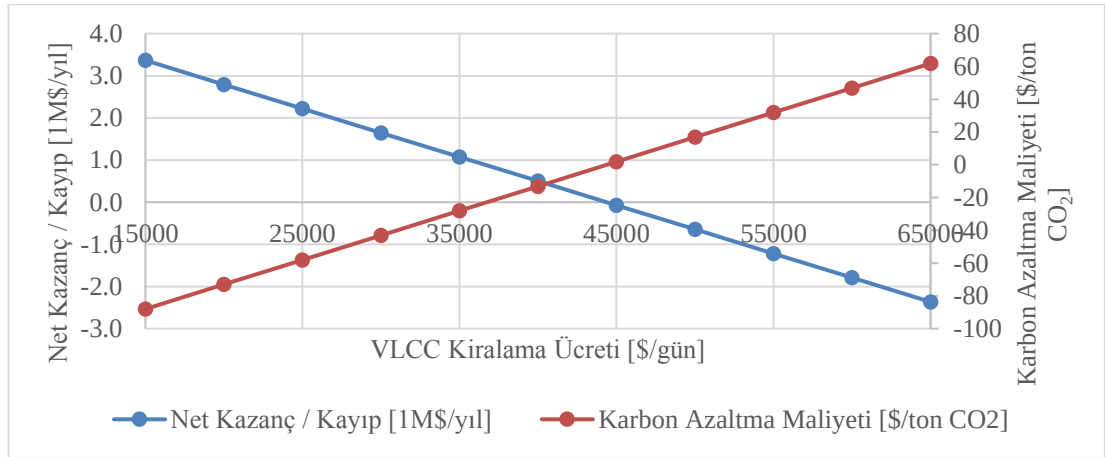
ISO Özgül Gaz Tüketimi:	136.3	g/kWh
ISO Özgül Pilot Yakıtı Tüketimi:	3.1	g/kWh
Güç:	11205	kW
Gaz Debisi:	1527	kg/s
Pilot Yakıt Debisi:	34	kg/s
Çalışma Saati:	7500	saat/yıl
Gaz İhtiyacı:	11454	ton/yıl
Pilot Yakıt İhtiyacı:	257	ton/yıl
Dizel Fiyatı:	560	\$/ton
LNG Fiyatı:	390	\$/ton
HFO 380 Fiyatı:	265	\$/ton
Toplam Yakıt Maliyeti:	4611188	\$/yıl
Önceki ISO Özgül Yakıt Tüketimi:	162.7	g/kWh
Önceki Güç:	20580	kW
Önceki Toplam Yakıt Maliyeti:	6654877	\$/yıl
VLCC Günlük Kiralama Bedeli:	38000	\$/gün
Hız Değişiminden Kaynaklanan Navlun Kaybı Maliyeti:	2581780	\$/yıl
Ana Makine Maliyeti (HFO):	235	\$/kW
Ana Makine Maliyeti (LNG):	280	\$/kW
Sevk Sistemi Maliyeti:	220	\$/kW
Güç Değişiminden Kaynaklanan Sevk Sistemi ve Ana Makine Maliyeti:	-167173	\$/yıl
Scrubber Sistem Maliyeti:	70	\$/kW
LNG Tank ve Ekipman Maliyeti:	365	\$/kW
Sistem ve Ekipman Değişikliği Maliyeti:	117743	\$/yıl
Harcanan Üre Miktarı:	100.73	kg/s
Üre Maliyeti:	237.8	\$/ton
Üre Maliyeti:	-179607	\$/yıl
Vadelendirilmiş İlk Yatırım Maliyeti:	-131682	\$/yıl
Net Kazanç/Kayıp:	-226802	\$/yıl
Azaltılan Karbon:	6.337	ton/s
Karbon Azaltma Maliyeti:	4.77	\$/ton CO ₂

7.3 Doğal Gaz Taşıyıcı Gemiler İçin Karbondioksit Emisyonlarının Azaltılması

Yakıt ve kiralama ücretinin etkisinin sonuç üzerindeki bu kadar hassas olması sonuçların diğer gemi tipleri için oldukça farklı olabileceğini göstermiştir. Navlun oranları ve gemilerin ekonomik hızları arttığında, karbondioksit emisyonlarını azaltmak için en iyi çözüm hızı azaltmak olmayabilir. Buradan yola çıkarak VLCC tankeri için yapılan karbon tutum sistemi modellemesi ile hız düşürme ve doğal gaz kullanımı metotları ile karbon azaltma maliyetleri yine benzer yol izlenmek suretiyle farklı boyutlarda LNG taşıyıcılar için de yapılmıştır.



Şekil 7.3 : Yakıt fiyatlarının yıllık kar – zarar ve karbon azaltma maliyetlerine etkisi.



Şekil 7.4 : VLCC kiralama ücretlerinin yıllık kar – zarar ve karbon azaltma maliyetlerine etkisi.

LNG pazarının gelişimi, küresel gaz ticaretinin yapısı hakkında önemli bir perspektif değişikliği olduğunu göstermektedir. Çizelge 7.3 belirli bir süre boyunca ortalama LNG taşıyıcı gemilerin kapasite istatistiklerini göstermektedir. Bu çizelgede ayrıca son yıllarda meydana gelen güç sistemlerindeki değişiklikler de görülebilmektedir.

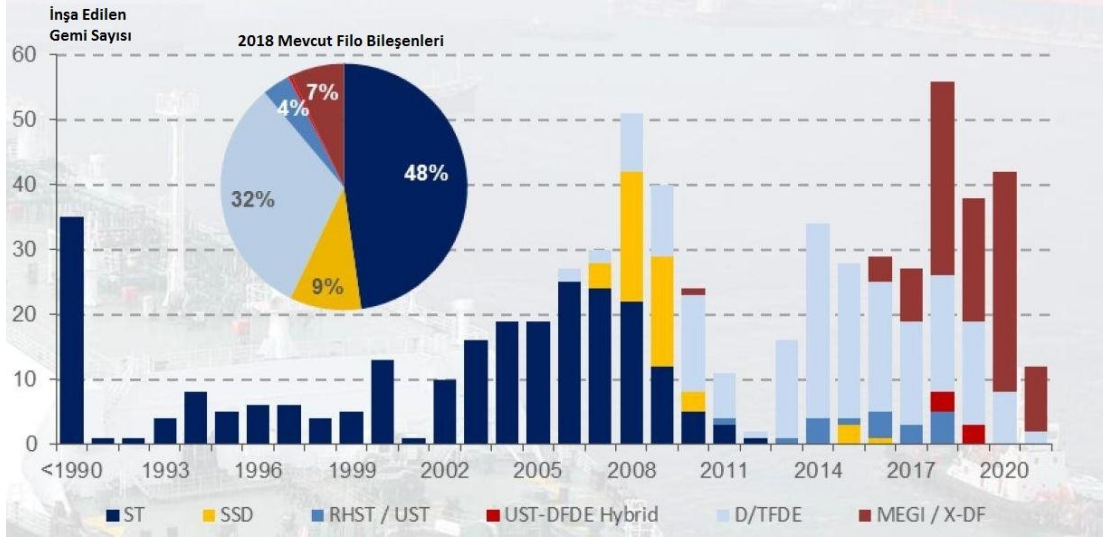
LNG taşımacılığında en büyük problemlerden birisi gazın buharlaşarak kaybolmasıdır. Bu sorun navlun kaybına ve ekstra maliyet sebep olmaktadır. Potten & Partners'a göre günlük 16.5 knot seyir hızında buhar kaybı oranları 145,000 m³ LNG taşıma kapasitesine sahip bir gemide buhar türbini için %0.15, 160,000 m³ LNG taşıma kapasitesine sahip bir gemide üç yakıtlı dizel elektrik (TFDE) için %0.10 ve 174,000 m³ ME-GI tahrik sistemi için %0.06 dolaylarındandır. Bu durumu önlemek için buharlaşan gazın kullanımı zamanla önem kazanmıştır. Artan motor verimleri ve buharlaşan gazın kullanımı ile maksimum ekonomik hız zamanla 14.5 knottan 19.5 knota yükselmiştir. Sevk sistemlerine göre mevcut LNG tankeri filosu Şekil 7.5'de gösterilmektedir. Bu veriler doğrultusunda karbondioksit emisyonlarının azaltılması için kullanılan yöntemlerin maliyetini incelemek için gemilerde ME-GI sevk sistemi kullanıldığı kabul edilmiş ve bu sevk sisteminin buhar kaybı oranı dikkate alınmıştır.

Çizelge 7.3 : Çalışmaya yeni başlayan LNG tankerlerinin baskın tahrik tipi ve ortalama kapasitesi (Novotony, 2018).

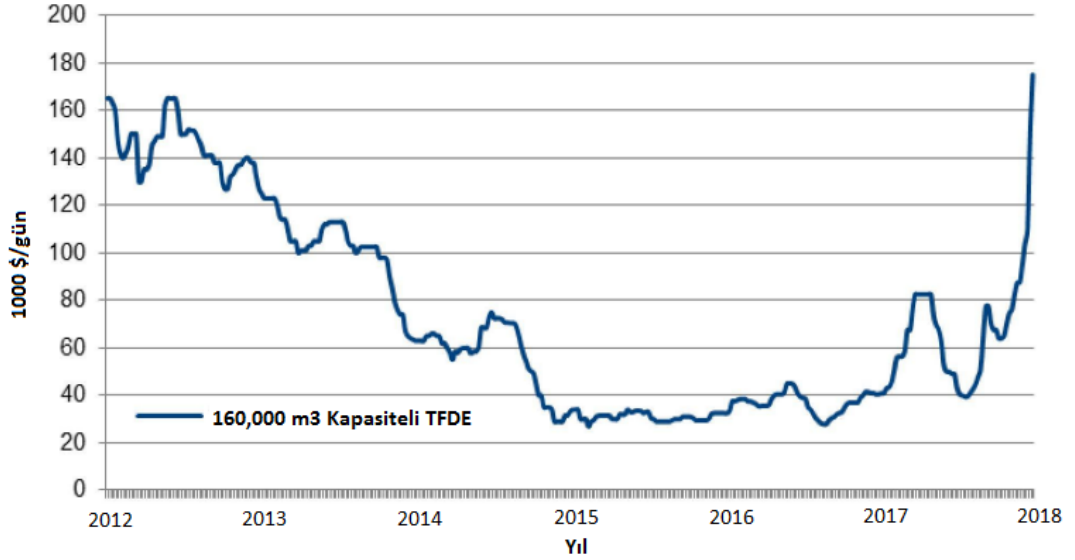
Yıl	Güç Sistemleri	Kapasite
2004	ST (Buhar türbini)	140,000 m ³
2011	DFDE (İki yakıtlı dizel elektrik)	155,000 m ³
2014	TFDE (Üç yakıtlı dizel elektrik)	160,000 m ³
2019	ME-GI/XDF (Elektrik kontrollü yüksek basınçlı gaz enjeksiyonu/X-iki yakıtlı)	174,000 m ³

Şekil 7.6'da 160,000 m³ LNG taşıma kapasitesine sahip bir geminin ortalama günlük kiralama bedelinin yıllar içerisinde değişimi gösterilmiştir. Grafiğe göre 160,000 m³'lük TFDE için günlük ortalama navlun oranı yaklaşık 74,500 \$'dır.

Birim enerji başına maliyet sabit olarak kabul edilirse günlük kiralama bedelleri, 150,000 m³'lük bir LNG taşıyıcı için yaklaşık 70,000 \$, 210,000 m³'lük bir Katar-flex (Qflex) tipi gemi için yaklaşık 98,000 \$, 266,000 m³'lük bir (Qmax) tipi gemi için yaklaşık 125,000 \$ olacaktır.



Şekil 7.5 : Sevk türüne göre LNG filosu (Dynagas LNG Partner LP, 2018).



Şekil 7.6 : 160,000 m³ kapasiteye ve TFDE sevk sistemine sahip bir LNG taşıyıcısının 2012 – 2018 yılları arasındaki günlük kiralama bedeli (Dynagas LNG Partner LP, 2018).

Tüm bu verilere göre LNG taşıyıcılar için karbondioksit emisyonlarının azaltmanın maliyetleri araştırılmıştır. VLCC'den farklı olarak her durum için ME-GI makine ve yakıt olarak LNG seçilmiştir. Dolayısıyla hız düşürme yöntemi tek başına incelenmemiş, doğal gaz kullanımı ile birlikte değerlendirilmiştir. Benzer bir şekilde karbon tutum sistemi de doğal gaz kullanımı ile birlikte değerlendirilmiştir. Ayrıca LNG fiyatı, buharlaşan gazın kullanımı nedeniyle LNG'nin ithalat fiyatı olan 220 \$/ton olarak kabul edilmiştir. Sonuçlar ve anahtar parametreler Çizelge 7.4'te gösterilmiştir. Gemilerin maksimum hız ve güç değerleri MAN'ın LNG taşıyıcı gemiler için sevk ve

tahrik sistemi seçimi ile ilgili çalışmasından alınmıştır (MAN Diesel & Turbo, t.y.). Tahmini hız ve direnç hesapları için Seri 60 yöntemi kullanılmıştır. Düşen gemi ebatları dolayısıyla gemilerin Süveyş Kanalı'ndan geçmeye uygun olmasıyla, karbondioksit tankı depolama süresi, oldukça düşmüştür. Ayrıca LNG taşıyıcıların hızları da VLCC'ye göre yüksek olduğundan bu süreyi daha da düşürmüştür. Sonuç olarak VLCC için 1000 saat olarak alınan depolama süresi LNG taşıyıcı gemiler için yaklaşık 600 saat olarak alınmıştır.

Çizelge 7.4 : Farklı boyutlarda LNG taşıyıcı gemileri için ekonomik değerlendirme anahtar parametreleri ve sonuçları.

Açıklama	Büyük Geleneksel	Qflex	Qmax
Kargo Kapasitesi (m ³)	150,000	210,000	266,000
DWT	72800	103838	131529
Ana Makinelerin Maksimum Gücü [kW]	31400	39300	45000
Maksimum Hız [kn]	20	20	20
Holtrop Metoduyla Tahmini Maksimum Hız [kn]	19.9	19.6	19.6
Holtrop Metoduyla Tahmini %75 MCR'daki Hız [kn]	18.2	17.9	17.9
CO ₂ Azaltma Metodları Kullanılmadan Önce Ulaşılan EEDI Değerinin 0. Faza Göre Maksimum Değere Oranı [%]	71.6	74.5	74.9
Ortalama Günlük Kiralama Bedeli [\$ /gün]	70000	98000	125000
Karbon Tutma Metodu			
Seçilen Ana Makine	MAN 9S50ME-C9.7 x 2	MAN 7G60ME-C10.5 x 2	MAN 8G60ME-C10.5 x 2
Seçilen Ana Makinelerin Toplam Gücü [kW]	32040	39760	45440
%75 MCR'da ISO SFOC [g/kWh]	139.6	138.6	138.6
CO ₂ Tankı Depolama Süresi (saat)	600	600	600
Tutulan Karbondioksit Oranı [%]	31.9	34.5	34.9
Toplam CO ₂ Tutma ve Depolama Maliyeti [\$ /ton]	71.32	65.35	59.46
CO ₂ Azaltma Metodları Kullanılmadan Önce Ulaşılan EEDI Değerinin 0. Faza Göre Maksimum Değere Oranı [%]	49.5	49.8	49.8
Hız Düşürme Metodu			
Seçilen Ana Makine	MAN 7S60ME-C10.5	MAN 6S70ME-C10.5	MAN 7S70ME-C10.5
Seçilen Ana Makinelerin Toplam Gücü [kW]	17430	20580	24010
%75 MCR'da ISO SFOC [g/kWh]	139.9	139.6	139.6
%75 MCR'da Seri 60 Metoduna Göre Hız Düşürme Yöntemindeki Tahmini Hız	15.04	14.47	14.68
Total CO ₂ Azaltma Maliyeti [\$ /ton]	46.82	66.27	76.73
CO ₂ Azaltma Metodları Kullanılmadan Önce Ulaşılan EEDI Değerinin 0. Faza Göre Maksimum Değere Oranı [%]	48.8	49	48.4

Büyük geleneksel taşıyıcılardan Qmax'e doğru hız azaltma yönteminin karbon azaltma maliyeti artar, karbon tutum maliyeti ise azalır. Qflex tipindeki gemideki maliyet açısından CCS kullanımı hız düşürme yöntemine göre artık daha düşük

maliyetli ve avantajlıdır. Birim karbondioksit başına CCS maliyetinin azalmasının ana nedeni artan makine gücü nedeniyle daha fazla yakıt tüketilmesi ve daha fazla karbondioksit emisyonunun üretilmesidir.

Sistemlerin maliyetlerini kıyaslamak CO₂ emisyonlarını azaltmak adına oldukça önemlidir. Ancak CO₂'in büyük bir ticari değeri olduğu gerçeğini göz önünde bulundurduğumuzda karbon tutum sisteminde tutulan sıvılaştırılmış CO₂'in satıldığında elde edilecek kazancın hesaba dahil edilmemesi büyük bir eksikliklerdir.

Birleşmiş Milletlerin 2017 CO₂ dış ticaret rakamları incelendiğinde o yıl içerisinde ülkeler arası yaklaşık 1.7 milyon ton CO₂ satışı gerçekleştiği ve ton başına CO₂'in ortalama 233.6 \$'a satıldığı görülmüştür (UN data, t.y.). Bu veriler doğrultusunda çözücü bazlı karbon tutum sisteminde tutulan karbondioksit satıldığı takdirde VLCC tankeri için 173.6 \$/ton CO₂ ve yıllık 7.4 milyon dolar gibi oldukça yüksek bir kar elde etmek mümkündür. Böylece sistem kendisini 8 ay gibi kısa bir sürede amorti edecektir.



8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tezde, CO₂ emisyonlarını azaltmak amacıyla çözücü bazlı karbon tutma sistemleri konusundaki çalışma sunulmuştur. Kara tesislerinde uygulamada %85 – 95 oranında karbondioksit tutma imkanı sağlayan karbondioksit tutum ve depolaması uygulaması Uluslararası Denizcilik Örgütünün karbon dioksit emisyonlarını 2008 yılına kıyasla %50'nin altına düşürme hedefini tek başına sağlayabilecek niteliktedir. Ancak karbon tutum sisteminin kara tesislerindeki uygulamalarında sistemin enerji gereksinimi ve yüksek maliyet gibi problemleri olup gemilerde uygulanabilmesi bunlara ek olarak başka problemler getirmektedir.

Bu problemlerden ilki sistemin fazladan ekipman gerektirmesi, bu ekipmanların ağırlık, alan ve hacimleridir. Ekipmanların gerektirdiği alan ve hacimler sistemin gemide yerleşimi konusunda çalışma yapılmasını gerektirmiştir. Bu tezde literatürdeki çalışmalardan faydalanılarak karbon tutum sistemin hangi gemi tiplerine uygun olabileceği ve ekipmanların gemide yerleşimi için çözüm önerileri verilmiştir. Sonuç olarak ham petrol tankerleri ve dökme yük gemileri gibi büyük tipte ve güvertesinde yeterince alan ve hacim sağlayabilen gemilerin uygun olduğu tespit edilmiştir. Sistemin büyük hacim gerektiren ve en uzun ekipmanları olan tutucu ve ayrıştırıcı kulelerin gemide bacanın hemen arkasında baca boyunca uzanması, karbon tutum sisteminin karbondioksit depolama tankları hariç diğer ekipmanlarının da üst binanın arkasında yerleşimi önerilmiştir. Sistemin en büyük hacim kaplayan ve en çok ağırlığa sebep olan kısmı olan karbondioksit depolama tanklarının ise hem trimi önlemek hem de üst bina arkasının yeterli alana sahip olamaması durumu göz önüne alınarak ham petrol tankerleri ve dökme yük gemileri gibi havaya açık güvertesinde yük taşımayan gemilerde güvertede taşınması önerilmiştir. Karbon tutum ve depolama sistemin getirdiği ağırlığa ek olarak tutucu ve ayrıştırıcı kolonların uzun olması geminin stabilitesini olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkiyi azaltmak amacıyla sistemin hidrolik tasarım esasları dikkate alınarak daha kısa kolon tasarımı örnek çalışmada verilmiştir. Sonuç olarak literatürde bilinen kolon uzunluklarının oldukça altında değerler örnek çalışma için elde edilmiştir. Karbon tutum sisteminin ağır olmasının bir olumsuz etkisi de gemide taşınabilecek yük miktarını azalttığından karlılığın

düşmesidir. Tezdeki örnek çalışmalarda bu maliyet de toplam maliyeti hesaplarken göz önüne alınmış olup tıpkı alan ve hacim gereksinimi gibi bu durum da karbon tutum ve depolama sisteminin daha fazla yük taşıyabilen büyük tipte gemiler için daha uygun olduğunu göstermektedir.

Sistemin bir diğer problemi ise kara tesislerinde olduğu gibi enerji gereksinimidir. Başta egzoz fanı, ayrıştırıcı kolonun kazanı ve tutulan karbondioksitin soğutma sisteminin kompresörleri olmak üzere sistem önemli miktarda ısı ve güç gerektirir. Isı ve güç gereksinimini azaltmak amacıyla tutucu kolondaki gaz basınç kaybının, ayrıştırıcı kolonun kazanındaki ısı ihtiyacının düşürülmesi ve karbondioksit soğutma sistemi kompresörlerinin güç ihtiyacını düşürecek şekilde soğutma çevrimi ile çalışma koşullarının seçilmesi önerilmektedir.

Karbon tutum ve depolama sisteminin en büyük problemi ise kara tesislerinde olduğu gibi sistemin maliyetidir. Sistemin kullanılabilir olması için karbondioksit emisyonlarını azaltmada kullanılabilecek yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli olmalıdır.

Bu bağlamda çözücü bazlı karbon tutum sisteminin tasarımı tezde detaylandırılmış ve çok büyük ham petrol taşıyıcı bir tanker için örnek bir sistemin çevrimi Aspen programı yardımıyla modellenmiştir. Kurulan model üzerinden bahsedilen problemlere çözüm getirilmiştir.

Model ana makine ve güç çevrimi, karbon tutum çevrimi ile soğutma çevrimi olarak 3 ana bölümden oluşmaktadır. Güç çevrimini oluşturmak için 300,000 DWT taşıyabilen VLCC tankerler, gemilerin ana boyutları ve sevk için kullanılan ana makinelerinin toplam maksimum güçleri ile Veristar veri tabanından elde edilmiştir. Buna göre örnek bir tanker ve bu tankerin ortalama güç ihtiyacı belirlenmiş, MAN Ceas programı yardımıyla örnek gemi için ana makine seçilmiştir. Seçilen makine üreticinin verdiği özellikler doğrultusunda modellenmiştir. Bu çevrimde gaz hal denklemleri için Peng-Robinson denklem takımı kullanılmıştır. Çevrimdeki yanma ise Gibbs serbest enerjisi ile modellenmiştir. Kullanılan yakıt olan HFO 380 aynı kalorifik değeri sağlayan kütleye %96.5 $C_{16}H_{18}$ ve %3.5 H_2S karışımı olarak (40030 kJ/kg alt ısı değeri) modellenmiştir. Deniz suyu pompa giriş sıcaklığı 32 °C, yeniden denize verilebileceği maksimum sıcaklık ise 42 °C olacak modellenmiştir. Makine NO_x emisyonları açısından Tier III'e uygun olup NO_x emisyonlarının azaltılmasını sağlayan herhangi

bir sisteme gerek duymamaktadır. Ancak SO_x emisyonlarının azaltılması için scrubber kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada scrubber kullanımı ve SO_x emisyonlarının azaltılması göz önüne alınmamıştır.

Karbon tutum çevriminde kütle geçişi hesabı içinse faz dengesi temelli bir metod olan HYSIM tersyüz metodu, çözümün daha hızlı yakınsaması için adapte edilebilir sönümleyici ile uygulanmıştır. Plaka verimleri için AIChe ve arayüzey alanı için Scheffe metodu uygulanmıştır. Gaz fazındaki termodinamik özelliklerin belirlenmesi için Peng-Robinson denklem takımı, sıvı fazındaki termodinamik özelliklerin ve kimyasal tepkimeler için Elektrolit NRTL denklem takımı kullanılmıştır. Denge hatası toleransı 10⁻⁵, ısı hatası toleransı 5x10⁻⁴ olacak şekilde çözüm yapılmıştır. MEA'nın çözeltideki ağırlıkça oranı oranı %50 olacak şekilde modellenmiştir. Egzoz gazının devredeki basınç kayıpları tutucu kolon dışında 3 kPa olarak kabul edilmiştir. Tasarımda ısı değiştiriciler için pinç noktası sıcaklık farkları genel olarak minimum 10 °C kabul edilmiştir. Ancak ayrıştırıcı kolonun kazanı ve yoğunlaştırucusu ile karbondioksit ana soğutucusundaki pinç noktası sıcaklık farkları buralarda ısı geçişi miktarının kritik olması dolayısıyla minimum 5 °C alınmıştır. Genel olarak ısı değiştiricileri, kazanlar ve yoğunlaştırucuların sıvı akışının olduğu kısımlarda basınç kayıpları 50 kPa olarak alınmış, gaz akışının olduğu kısımlarda ise basınç kayıpları ihmal edilmiştir. Yalnızca karbondioksit ana soğutucusunda basınç kaybı kritik olduğundan 20 kPa olarak alınmıştır. Isı değiştiricilerinin adyabatik olduğu, pompa ve kompresörlerin adyabatik verimlerinin %75 olduğu kabul edilmiştir. Tutucudan çıkan temizlenmiş baca gazı yaklaşık 40 – 50 °C olup HFO 380 gibi sülfür içeren yakıtın kullanıldığı çevrimlerde sülfürün yoğunlaşan baca gazı su buharında çözünmesinin önüne geçmek için bu sıcaklığın yükseltilmesi gerekmektedir. Bu durum VLCC tankeri örneği için göz önüne alınmadan modelleme yapılmıştır.

Karbon tutum sisteminin maliyet hesabı için geminin çalışma ömrünün 30 yıl ve enflasyondan bağımsız faiz oranının (interest rate) %8 olduğu varsayılmaktadır. Enflasyonun etkisi bütün gider ve kazançları eşit etkileyeceği varsayıldığından ihmal edilmiştir. Toplam ilk yatırım maliyetinin ekipman ve kurulum maliyetinin %45.5'i olduğu varsayılmıştır. Ekstra ısıtıcının kullanıldığı durumlar için ısı verim 0.9 olarak kabul edilmiştir. Yıllık çalışma saati 7500 saat olarak belirlenmiştir. Yakıt fiyatı HFO 380 için ton başına ortalama 265 \$ kabul edilmiştir. MEA fiyatı ise ton başına 1325 \$ kabul edilmiştir. VLCC günlük kiralama 38000 \$ kabul edilmiştir. VLCC için karbon

depolama süresi 1000 saat kabul edilmiştir. WHR sisteminin ekipman ve kurulum maliyetleri 103 \$/kW olarak kabul edilmiştir. WHR sistemini kullanamamadan kaynaklanan maliyetin hesaplanması için tezde WHR sistemi de modellenmiştir. Burada egzoz gazının minimum sıcaklığı 180 °C'ye düşecek kadar baca gazından atık ısı elde edilmiştir. Baca kazanı için pinç noktası 30 °C ve termal verim %18.5 olacak şekilde kabul edilerek modelleme yapılmıştır (Nag, 2002; Hatchman, 1991).

Karbondiyoksit tutum sistemleri ile karşılaştırılacak diğer karbondiyoksit emisyonu azaltma metotlarının maliyet için de çeşitli kabuller yapılmıştır. Hız düşürmenin etkisini anlayabilmek için VLCC gemisinin çalışma ve servis hızı Holtrop, LNG taşıyan gemilerin çalışma ve servis hızı Seri 60 yöntemleri kullanılarak tespit edilmiştir. Değişen ana makinelerin ve buna bağlı olarak sevk sistemlerinin maliyetini hesaplamak için ağır yakıt yakabilen iki zamanlı bir makine için ilk yatırım maliyeti 235 \$/kW, hem doğal gaz hem de ağır yakıt yakabilen bir makine için 280 \$/kW, sevk sistemi ise 220 \$/kW olarak kabul edilmiştir. Pilot yakıt olarak kullanılan dizelin fiyatı ton başına 560 \$, VLCC için doğal gaz yakıt fiyatı ton başına 390 \$, buharlaşan kargo gazını kullanan LNG taşıyıcıları doğal gaz yakıt fiyatı ton başına 220 \$ kabul edilmiştir. LNG tank ve ekipmanlarının ilk yatırım maliyeti 365 \$/kW, scrubber sistemi için ilk yatırım maliyeti 70 \$/kW kabul edilmiştir. Üre fiyatı ton başına 237.8 \$ kabul edilmiştir. Gereken üre miktarı belirlerken tutucu kolonun SO_x emisyonlarını yaklaşık %40 kadar tuttuğu da göz önüne alınmıştır. Günlük kiralama bedeli geleneksel LNG taşıyıcısı için 70,000 \$, Qflex tipi gemi için 98,000 \$, Qmax tipi gemi için 125,000 \$ kabul edilmiştir. LNG'nin günlük buharlaşma oranı %0.06 olarak kabul edilmiştir. LNG taşıyıcıları için karbon depolama süresi 600 saat kabul edilmiştir.

Kurulan modelde egzoz fanının güç gereksinimini düşürmek için tutucu kolonun basınç kaybı, sistemin toplam maliyeti göz önüne alınarak, tutucu kolonun tipi ve hidrolik tasarım parametreleri analiz edilmek suretiyle minimize edilmiştir. Ayrıştırıcı kolonun kazanı için gereken ısı ise ayrıştırıcı kolonun hidrolik tasarım parametreleri ile çalışma koşulları analiz edilerek azaltılmıştır. Ayrıca ayrıştırıcı kolonun kazanı için gereken ısı geminin baca gazı, yanma havası ve ayrıştırıcı kolon yoğunlaştırıcısından elde edilen atık ısıdan sağlanmıştır. Soğutma sisteminin enerji gereksinimi de yine sistemin toplam maliyeti göz önüne alınarak, literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda soğutucu gaz olarak amonyakın kullanıldığı bir kapalı çevrim

kullanılarak, karbondioksitin depolama çalışma koşulları da 17.5 bar ve -24 °C seçilerek azaltılmaya çalışılmıştır.

Karbon tutma ve depolama sisteminin karbon tutum miktarı ve karbon tutum maliyeti farklı parametrelerin etkisi incelenerek farklı tip ve büyüklükteki gemiler için analiz edilmiştir. Çalışmada tutucu kolonun hidrolik tasarım parametreleri ile baca gazının kolona giriş sıcaklığı, çözeltideki monoetanolamin derişimi, tutucu kolona giren sıvının gaza oranı gibi fiziksel parametrelerin maliyet üzerine etkisi incelenip sonuçları tartışılmıştır. Gemideki alan ve hacim kapasitesi açısından tutucu ve ayrıştırıcı kolonların boyutlarına özel bir dikkat gösterilmiştir. Bir diğer önemli kriter ise tasarımın karbondioksit emisyonlarını EEDI değerinin 0. fazına göre minimum %50 azaltacak düzeyde yapılmasıdır. Karbon tutum sisteminin maliyeti, incelenen her gemi tipi için CO₂ emisyonlarını azaltmayı sağlayan yöntemler olan hız azaltma ve LNG kullanma yöntemleri ile karşılaştırılmıştır.

Karbon tutma sisteminin karbon tutma etkinliği kolon çapının artmasıyla, iniş borusu genişliğinin azalmasıyla, plaka sayısının artmasıyla temas yüzeyinin artmasından dolayı artmıştır. Tutucu kolon plaka bendinin yüksekliği ise plaka üzerindeki sıvı miktarını, dolayısıyla temas süresini artırdığı için karbon tutma etkinliğini artırmıştır. Plakalar arası mesafenin ise taşma durumu yaşanmadığı sürece karbon tutum etkinliği üzerine bir etkisi olmamıştır.

Karbon tutma sistemi maliyet araştırması, sistemin ekipman ve ilk yatırım maliyetinin gemiler için toplam sistem yaşam maliyeti üzerinde işletme maliyetinden çok daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda sistemin maliyetlerini gelecekte daha da düşürmek amacıyla sistemin ekipman ve ilk yatırım maliyetlerine odaklanılmalıdır.

Karbon tutma sistemin maliyetlerini bileşenlerine ayırarak incelediğimizde ise genel olarak en büyük maliyetin sıvılaştırma maliyeti olduğu söylenilebilir. Bu durumda bu maliyeti azaltmak için sıvılaştırma yerine katılaştırma veya daha farklı çalışma koşullarında sıvılaştırma ve depolama seçenekleri düşünülmelidir. Ancak katılaştırma işlemi için elleçleme gereksinimi olduğu, daha ağır olması ve daha büyük hacim gerektirmesi dolayısıyla katılaştırma işleminin yük kaybı maliyetini daha da artıracığı göz önünde bulundurulmalıdır. Yine de dökme yük taşıyan gemiler için bu sistemin uygulanması sıvılaştırmaya göre daha uygun olabilir ve incelenmelidir. Farklı çalışma

koşullarında depolama ise karbondioksitin sıvılaştırma basıncı ve sıcaklığı değiştirilmek sureti ile sağlanabilir. Karbondioksitin daha düşük basınçlarda sıvılaştırılması karbondioksitin basınçlandırma ihtiyacını düşürürken soğutma ihtiyacını ve dolayısıyla soğutucu akışkanın basınçlandırma ihtiyacını artırır. Daha yüksek basınçlarda sıvılaştırılması ise tam tersine sebep olur. Daha önce bu konuda çeşitli optimizasyon çalışmaları olmasına rağmen bunların neredeyse tamamı çok daha büyük boyutlu karbondioksit emisyonu salınan kara tesisleri için yapılmıştır. Gemi düzeyinde optimizasyon çalışması ileride düşünülebilir.

Karbondioksit emisyon miktarı arttıkça sistemin birim karbondioksit tutma maliyeti azalır. Bu nedenle nispeten büyük boyut ve yüksek güç gereksinimleri olan gemilerde karbon tutum sistemleri kullanmak daha uygun olacaktır. Diğer taraftan, tutulan karbon miktarı arttıkça sistemin ısı ihtiyacı da artar. Isı ihtiyacı atık ısının karşılayabileceği miktarı aştığında maliyetler hızla artar. Sonuç olarak optimum çözüm, IMO kriterini karşılayan karbon tutma miktarı ile atık ısının sağlayabileceği maksimum karbon tutma miktarı arasındadır.

Karbondioksit emisyon miktarının artması gibi karbon tutum oranının da artması genel olarak birim karbondioksit tutma maliyetini azaltır. Atık ısının sağlayabileceği tutum oranları için tezdeki hemen hemen bütün senaryolarda da durum bu şekildedir. Ancak tezde de verildiği gibi plakaların veya kütle transferinin gerçekleştiği kademelerin verimi kolonun üst kısımlarına doğru gidildikçe kütle transferi itici gücünün azalması dolayısıyla giderek düşer. Tezde kullanılan tutum oranları için geçerli olmasa da belirli tutum oranlarından sonra verim çok düştüğünden birim karbondioksit tutma maliyeti artmaya başlayacaktır. Özellikle de %85 ve üstü tutum oranlarında bu etki belirgindir.

Karbon tutumu üzerindeki farklı parametre etkilerinin incelenmesinin en önemli sonucu, tutucu ve ayrıştırıcı kolonların yüksekliğinin kara tesislerinde olduğu kadar yüksek olmasının gerekmemesidir. Eğer kolonlar iniş borusu için yeterli rezervuar sağlayıp taşmayı engelliyorsa çok daha kısa sütunlar kullanılabilir. Üstelik sütun yüksekliğinin, taşma durumu yaşanmadığı sürece, karbon tutum miktarı üzerinde etkisi olmayıp, tutum maliyeti üzerindeki etkisi ise ihmal edilebilir düzeydedir. Plakalar arasındaki mesafenin artırılması dışında ise sistemin ebatları (çap, kolon plaka bendi yüksekliği, plaka sayısı) arttıkça temas yüzeyinin ve/veya temas süresinin artmasından dolayı plaka verimi ve karbon tutum miktarı artar. Tutucu

ve ayrıştırıcı kulelerin boyutlarını belirlerken, atık ısı ile sağlanabilecek maksimum karbon tutma seviyesi ve geminin sağlayabileceği alan/hacim en önemli kriterlerdir.

Karbondioksidi çözültiden ayırmak için atık ısı kullanmak beraberinde dolaylı bir maliyet getirir. Atık ısı geri dönüşüm maliyeti olarak adlandırılan bu dolaylı maliyet, atık ısıdan kazanılan buharın artık gemide enerji üretimi için kullanılamaması anlamına gelmektedir. Atık ısı sistemi özellikle buhar türbini kullanımı ile birlikte ilk maliyeti artırsa da sağladığı enerji ile özellikle baca gazının belirli sıcakların (yaklaşık 280-300 °C) üstünde olduğu durumlarda hızlı amortisman sağlayan bir yatırım aracına dönüşmektedir. Diğer taraftan ayırıcı kolon kazanından geçen işlem suyu 110 °C dolaylarında olup büyük miktarda ısıya sahiptir. Daha ileri çalışmalarda, bu atık ısının Organik Rankine Çevrimi, Stirling Çevrimi veya başka güç çevrimleri ile gemiye enerji olarak dönebileceği düşünülmelidir. Ayrıca tutulan karbondioksidi ayırma işlemini daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirmemizi sağlayan veya birim ayırma enerjisi başına kütle transferini artıran yeni çözücülerin geliştirilmesi ile atık ısıdan çok daha az faydalanılabilir. Böylece atık ısının geri kalan kısmı gemide elektrik enerjisine dönüştürülebilir.

Karbon tutma sistemleri ile karbondioksit emisyonlarını azaltmak için kullanılan diğer yöntemler karşılaştırıldığında, düşük navlun değerlerine sahip ve ham petrol tankerleri gibi ekonomik gerekçelerle yavaş seyir hızında ilerleyen tipte gemiler için en düşük maliyet odaklı çözümün hız düşürme olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak hız düşürme yönteminin maliyeti veya karlılığı navlun ve yakıt fiyatları ile oldukça değişkenlik göstermektedir. Qmax ve Qflex gibi yüksek navlun değerine sahip, dolayısıyla ekonomik hızı da yüksek olan LNG taşıyıcıları için karbondioksit emisyonlarını azaltmanın en düşük maliyetli yolu incelenen yöntemler arasında karbon tutum ve depolama sistemleri olmuştur. Ancak bu çalışmada hız düşürme ve karbon tutma sistemleri ayrı ayrı incelenip kıyaslanmış, iki yöntemin birlikte kullanılması durumu incelenmemiştir. Bu durumun da incelenmesi farklı gemi tipleri ve ekonomik hızdaki çalışma gibi farklı koşullar için daha düşük maliyetli çözümleri sağlayacaktır.

Diğer ileri çalışmalar için, artırılmış hidrokarbon geri kazanım projelerinde kullanılmak üzere karbondioksitten nasıl gelir elde edileceği, ayırma işlemi için piperazin gibi daha yüksek tutum oranı sağlayan ve daha düşük enerji gerektiren başka çözücülerin kullanılması, ayırma kolonu için vakum koşullarında daha düşük enerji ile karbondioksidin ayrıştırılması ve tasarımı, farklı soğutma basınç ve sıcaklık

koşullarında farklı çevrimler için toplam sıvılaştırma maliyetinin nasıl değişeceği konuları incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Agbonghae, E., Hughes, K., Ingham, D., Ma, L., & Pourkashanian, M.** (2014). Optimal process design of commercial-scale amine-based CO₂ capture plants. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 53(38), 14815-14829.
- Alabdulkarem, A., Hwang, Y., & Radermacher, R.** (2012). Development of CO₂ liquefaction cycles for CO₂ sequestration. *Applied Thermal Engineering*, 33, 144-156.
- American Institute of Chemical Engineers Research Committee.** (1958). *Bubble-Tray: Design Manual Prediction of Fractionation Efficiency*. American Institute of Chemical Engineers.
- Aspen Technology.** (1994). *ASPEN PLUS Reference Manual*. Cambridge.
- Aspentech.** (2004). HYSYS 2004.2 Operations Guide.
- Austell, J. M.** (2005). CO₂ for Enhanced Oil Recovery Needs–Enhanced Fiscal Incentives. *Exploration & Production: The Oil & Gas Review*, 1-3.
- Austgen, D. R.** (1989). A Model for Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Awoyomi, A., Patchigolla, K., & Anthony, E.** (2019). CO₂/SO₂ emission reduction in CO₂ shipping infrastructure. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 88(1750-5836), 57-70.
- Balvalli, P.** (2017). *Comparison of Equilibrium-Stage and Rate Based Model of an Absorption Column for a CO₂-MEA system*. Yüksek Lisans Tezi, Delft University, Mechanical, Maritime and Materials Engineering.
- Biniek, K., Davies, R., & Henderson, K.** (2018). *McKinsey & Company*. Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/why-commercial-use-could-be-the-future-of-carbon-capture> adresinden alındı
- Böhlerengen, B., Würsig, G., & Viviani, W.** (2004). Synthesis of open problems and Roadmaps for future RTD, EU project FC Ship–Fuel Cell Technology in Ships.
- Boston, J. F.** (1980). Inside-out algorithms for multicomponent separation process calculations. *Computer Applications to Chemical Engineering*, 124, ACS Publications.
- Boston, J., & Sullivan Jr, S.** (1974). A new class of solution methods for multicomponent, multistage separation processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 52(1), 52-63.
- Bounaceur, R., Lape, N., Roizard, D., Vallieres, C., & Favre, E.** (2006). Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study. *Energy*, 31(14), 2556-2570.
- Brinckerhoff, P.** (2011). *Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide*. Global CCS Institute.
- Brownsort, P.** (2015). *Ship transport of CO₂ for Enhanced Oil Recovery–Literature Survey*. SCCS.

- Broyden, C. G.** (1965). A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics of computation*, 19(92), 577-593.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E.** (2010). Membrane technologies for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 359(1-2), 115-125.
- Buhaug, Ø., Corbett, J., Endresen, O., Eyring, V., Faber, J., Hanayama, S., Palsson, C.** (2009). *Second IMO greenhouse gas study*. International Maritime Organization, London.
- Bureau Veritas.** (t.y.). Ekim 10, 2019 tarihinde <https://www.veristar.com/portal/veristarinfo/generalinfo/registers/seaGoingShips#adresindenalindi>
- Bureau Veritas.** (2019). *Rules for the classification of steel ships part C - machinery, electricity, automation and fire protection*. Paris.
- Carbon Recycling International.** (t.y.). Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.carbonrecycling.is/projects#project-goplant> adresinden alındı
- CCS Global.** (2018). *Global Status of CCS*.
- Chaisermtawan, P., Jarunghammachote, S., & Chuepeng, S.** (2012). Gaseous emissions and combustion efficiency analysis of hydrogen-diesel dual fuel engine under fuel-lean condition. *American Journal of Applied Science*, 9(11), 1813-1817. doi:10.3844/ajassp.2012.1813.1817
- Chakravarti, S., Gupta, A., & Hunek, B.** (2001). Advanced technology for the capture of carbon dioxide from flue gases. *First National Conference on Carbon Sequestration*. 2001, s. 15-17. Washington, DC: Citeseer.
- Chaplin, M.** (2019). *Water structure and science*. Şubat 20, 2020 tarihinde <http://www1.lsbu.ac.uk/water/co2.html> adresinden alındı
- Charles R. Weber Company Inc.** (2019). Ekim 21, 2019 tarihinde <http://www.crweber.com/> adresinden alındı
- Chase, J.** (1967). Sieve tray design. *Chem Eng.*
- ChemicaLogic.** (1999). (ChemicaLogic Corporation) Şubat 11, 2020 tarihinde http://www.chemicallogic.com/Documents/co2_phase_diagram.pdf adresinden alındı
- Chen, C.-C., Britt, H. I., Boston, J. F., & Evans, L.** (1979). Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE Journal*, 25(5), 820-831.
- Clarkson Research Services Limited.** (2019). <https://sin.clarksons.net/> adresinden alındı
- Clauss, G., Sickmann, H., & Tampier, B.** (2007). Simulation of the operation of wind-assisted cargo ships. *Hauptversammlung der Schiffbautechnischen Gesellschaft*, 102.
- Clean Air Task Force.** (t.y.). *Enhanced Oil Recovery (EOR)*. Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery> adresinden alındı
- Coggan, G., & Bourne, J.** (1969). Design of Gas Absorbers with Heat Effects: A General Program for Adiabatic Plate Absorbers. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 47(4).
- Coker, A. K.** (1995). *Fortran programs for chemical process design, analysis, and simulation*. Elsevier.
- Colburn, A. P.** (1936). Effect of entrainment on plate efficiency in distillation. *Industrial Engineering Chemistry*, 28(5), 526-530.
- Cryder, D., & Maloney, J.** (t.y.). The rate of absorption of carbon dioxide in diethanolamine solutions. *Trans. Am. Inst. them. Engrs* 37,827-852.

- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A.** (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO2 utilization*, 9, 82-102.
- Cullen, E., & Davidson, J.** (1957). Absorption of gases in liquid jets. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 113-120.
- Danckwerts, P.** (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial Engineering Chemistry*, 43(6), 1460-1467.
- Danckwerts, P.** (1967). The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. *Trans. Instn. Chem. Engrs*, 45.
- Danckwerts, P., & Kennedy, A.** (1954). Kinetics of liquid-film processes in gas absorption, Part II: measurements of transient absorption rates. *Trans Inst Chem Eng*, 32, 53-59.
- Danckwerts, P., & Kennedy, A.** (1958). The kinetics of absorption of carbon dioxide into neutral and alkaline solutions. *Chemical Engineering Science*, 8(3-4), 201-215.
- Dang, H., & Rochelle, G. T.** (2003). CO2 absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water. *Separation science technology*, 38(2), 337-357.
- Danish Maritime Authority.** (2012). *North European LNG Infrastructure Project. A feasibility study for an LNG filling station infrastructure and test of recommendations*. Søfartsstyrelsen.
- Decarre, S., Berthiaud, J., Butin, N., & Guillaume-Combecave, J.-L.** (2010). CO2 maritime transportation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 857-864.
- Deniz Ticaret Odası.** (2017). *Deniz Sektörü Raporu*.
- Dibenedetto, A., Angelini, A., & Stufano, P.** (2014). Use of carbon dioxide as feedstock for chemicals and fuels: homogeneous and heterogeneous catalysis. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 89(3), 334-353.
- Dione Oil Ltd.** (t.y.). *Enhanced Recovery*. Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.dioneoil.com/enhanced-recovery.html> adresinden alındı
- Dockrill, P.** (2019). *It's Official: Atmospheric CO2 just Exceed 415 ppm for the First Time in Human History*. Ekim 26, 2019 tarihinde <https://www.sciencealert.com/it-s-official-atmospheric-co2-just-exceeded-415-ppm-for-first-time-in-human-history> adresinden alındı
- Dudley, B.** (2017). BP statistical review of world energy. *World Petroleum Congress: London*.
- Dugas, R., & Rochelle, G.** (2009). Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. *Energy Procedia*, 1(1), 1163-1169.
- Dynagas LNG Partner LP.** (2018).
- Eduljee, H.** (1958). Design of sieve type distillation plates. *Brit. Chem. Eng*, 3(1), 14-17.
- Eide, M. S., Endresen, Ø., Skjong, R., Longva, T., & Alvik, S.** (2009). Cost-effectiveness assessment of CO2 reducing measures in shipping. *Maritime Policy Management*, 36(4), 367-384.
- Einang, P. M.** (2007). Gas-fuelled ships. *Proceedings of the 25th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology*, 261. Vienna.
- Euronav Corporation.** (2018). *The Basics of the Tanker Shipping Market*.
- Fair, J.** (1961). How to predict sieve tray entrainment and flooding. *Petro/Chem. Eng*, 33(10), 45-52.

- Feenstra, M., Monteiro, J., van den Akker, J. T., Abu-Zahra, M. R., Gilling, E., & Goetheer, E.** (2019). Ship-based carbon capture onboard of diesel or LNG-fuelled ships. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 85, 1-10.
- Fernandez, E. S., Bergsma, E. J., de Miguel Mercader, F., Goetheer, E. L., & Vlugt, T. J.** (2012). Optimisation of lean vapour compression (LVC) as an option for post-combustion CO₂ capture: Net present value maximisation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11, 114-121.
- Freguia, S.** (2002). *Modeling of CO₂ Removal from Flue Gases with Monoethanolamine*. Yüksek Lisans Tezi, University of Texas, Austin.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D., & Giddings, J. C.** (1966). New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial Engineering Chemistry*, 58(5), 18-27.
- Garner, F., & Lane, J.** (1959). Mass transfer to drops of liquid suspended in a gas stream. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 37, 167-172.
- Glitsch, H. C.** (1970). *Ballast Tray Design Manual*. Dallas, Texas.
- Global CCS Institute.** (2020). <https://web.archive.org/web/20180721134809/http://www.globalccsinstitute.com/projects/val-verde-natural-gas-plants> adresinden alındı
- Goodridge, F., & Robb, I.** (1965). Mechanism of interfacial resistance in gas absorption. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 4(1), 49-55.
- Hagen, D. L.** (1976). *Methanol: Its synthesis, use as a fuel, economics, and hazards*. Minnesota Univ., Minneapolis (USA); Energy Research and Development Administration, Washington, DC
- Harvald, S. A.** (1992). *Resistance and Propulsion of Ships*. Malabar, Florida: Krieger Pub. Co.
- Hatchman, J.** (1991). Steam cycles for waste heat recovery: A case study. *R&D Journal*, 32-38.
- Hatta, S.** (1933). *On the absorption velocity of gases by liquids*.
- Hebert, M.** (2015). New technologies for EOR offer multifaceted solutions to energy, environmental, and economic challenges. *Oil & Gas Financial Journal*.
- Helgeson, H. C., & Kirkham, D. H.** (1974). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; II, Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274(10), 1199-1261.
- Higbie, R.** (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. AIChE*, 31, 365-389.
- Huang, C., & Hodson, J.** (1958). Perforated Plate Design Procedure. *Pet. Ref.*, 37(2), 104-118.
- Hunt, C. D., Hanson, D., & Wilke, C.** (1955). Capacity factors in the performance of perforated-plate columns. *AIChE Journal*, 1(4), 441-451.
- IEA Greenhouse Gas R&D Programme.** (2004). *Ship Transport of CO₂*.
- IEAGHG.** (2012). *CO₂ Capture at Gas Fired Power Plants*.
- IEAGHG.** (t.y.). *A Brief History of CCS and Current Status*. Ekim 26, 2019 tarihinde https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Publications/Information_Sheets_for_CCS_2.pdf adresinden alındı

- IMO.** (2016). *Amendments to the 2014 Guidelines On the Method of Calculation of the Attained Energy Efficiency Design Index (EEDI) for New Ships Resolution MEPC.281(70)*.
- Index Mundi.** (t.y.). *Urea Monthly Price - US Dollars per Metric Ton*. Ekim 26, 2019 tarihinde <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=urea> adresinden alındı
- Inflation Tool.** (2019). Ekim 18, 2019 tarihinde <https://www.inflationtool.com/euro/2009-to-present-value?amount=100> adresinden alındı
- International Energy Agency.** (2004). *Prospects for CO₂ capture and storage*. OECD Publishing.
- International Maritime Organization.** (2000). *First IMO greenhouse gas study*.
- International Maritime Organization.** (2019). Ocak 31, 2020 tarihinde <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Historic%20Background%20GHG.aspx> adresinden alındı
- Intratec Solutions.** (t.y.). *Intratec Chemicals Pricing Data Monoethanolamine Prices*. Ekim 16, 2019 tarihinde <https://www.intratec.us/user/products/chemicals-pricing-data> adresinden alındı
- IPCC.** (2001). *Climate change 2001: the scientific basis*.
- IPCC Climate Change.** (2014). Mitigation of climate change. *Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1454.
- Jelinek, J.** (1988). The calculation of multistage equilibrium separation problems with various specifications. *Computers chemical engineering*, 12(2-3), 195-198.
- Jou, F.-Y., Mather, A. E., & Otto, F. D.** (1995). The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(1), 140-147.
- Kavussanos, M. G., & Visvikis, I. D.** (2016). *The international handbook of shipping finance: Theory and practice*. Springer.
- Kim, I., Hoff, K. A., & Mejdell, T.** (2014). Heat of absorption of CO₂ with aqueous solutions of MEA: new experimental data. *Energy Procedia*, 63, 1446-1455.
- King, C. J.** (1964). The additivity of individual phase resistances in mass transfer operations. *AIChE Journal*, 10(5), 671-677.
- King, C. J.** (1980). *Separation processes*. New York: McGraw-Hill.
- Krebs, S.** (2006). *Modelling of the thermodynamic properties of electrolyte solutions for industrial interests*. Doktora Tezi, Pierre and Marie Curie University.
- Krishna, R., & Standart, G.** (1979). Mass and energy transfer in multicomponent systems. *Chemical Engineering Communications*, 3(4-5), 201-275.
- Krishna, R., Martinez, H., & Sreedhar, R.** (1977). Standart, 416 GL. *Trans. Inst. Chem. Eng*, 55.
- Krishnamurthy, R., & Taylor, R.** (1985). A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part I: model description and method of solution. *AIChE Journal*, 31(3), 449-456.
- Lee, U., Lim, Y., Lee, S., Jung, J., & Han, C.** (2012). CO₂ storage terminal for ship transportation. *Industrial engineering chemistry research*, 51(1), 389-397.
- Lewis, W., & Matheson, G.** (1932). Studies in distillation. *Industrial Engineering Chemistry*, 24(5), 494-498.

- Lipsith, G.** (2009). *Could onboard carbon capture really work?* Şubat 18, 2020 tarihinde <https://www.rivieramm.com/opinion/opinion/could-onboard-carbon-capture-really-work-55436> adresinden alındı
- Liu, Y. A., Chang, A.-F., & Pashikanti, K.** (2018). *Petroleum Refinery Process Modeling: Integrated Optimization Tools and Applications*. John Wiley & Sons.
- Livanos, G. A., Theotokatos, G., & Pagonis, D.-N.** (2014). Techno-economic investigation of alternative propulsion plants for Ferries and RoRo ships. 79, 640-651.
- Lopez, E. A.** (1991). *Modelling and Simulation of Complex Refinery Distillations*. Doktora Tezi, Oklahoma Eyalet Üniversitesi.
- Lowenstein, J.** (1961). Equipment and Design-Sizing Distillation columns. *Industrial Engineering Chemistry*, 53(10), 44-45.
- Luo, X., & Wang, M.** (2016). Optimal operation of MEA-based post-combustion carbon capture for natural gas combined cycle power plants under different market conditions. *International journal of greenhouse gas control*, 48, 312-320.
- Luo, X., & Wang, M.** (2017). Study of solvent-based carbon capture for cargo ships through process modelling and simulation. *Applied energy*, 195, 402-413.
- Lynn, S., Straatemeier, J., & Kramers, H.** (1955). Absorption studies in the light of the penetration theory: I. Long wetted-wall columns. *Chemical Engineering Science*, 4(2), 49-57.
- Ma, P. C., Bravo, L., & Ihme, M.** (2015). *Supercritical and transcritical real-fluid mixing in diesel engine applications*. Army Research Lab. Aberdeen Proving Ground MD Vehicle Technology Directorate.
- MacFarland, S., Sigmund, P., & van Winkle, M.** (1972). Predict distillation efficiency. *Hyd. Proc.*, 51.
- MAN Diesel & Turbo.** (2014). *ME-GI Dual Fuel MAN B&W Engines - A Technical, Operational and Cost-effective Solution for Ships Fuelled by Gas*. <https://marine.mandieselturbo.com> adresinden alındı
- MAN Diesel & Turbo.** (t.y.). *Propulsion Trends in LNG Carriers*.
- MAN Diesel.** (2006). *Basic Principles of ship propulsion*. Copenhagen.
- Man Energy Solutions.** (2018). Ekim 6, 2019 tarihinde <https://marine.man-es.com/two-stroke/ceas> adresinden alındı
- Maneeintr, K., Photien, K., & Charinpanitkul, T.** (2018). Mixture of MEA/2-MAE for Effective CO₂ Capture from Flue Gas Stream. *Chemical Engineering Transactions*, 63, 229-234.
- Markets Insider.** (2019). Ekim 18, 2019 tarihinde <https://markets.businessinsider.com/commodities/co2-european-emission-allowances> adresinden alındı
- Matsuzaki, S.** (2004). The application of the waste oil as a bio-fuel in a high-speed diesel engine. *Proceedings of the 24th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology*, 711. Kyoto.
- Melzer, S.** (2010). Optimization of CO₂ Storage in CO₂ Enhanced Oil Recovery Projects. *Advanced Resources International*.
- Mertens, A.** (2008). Fuel Cell Systems for Zero Emission Ships: The zemships propulsion system and beyond. *Proceedings of the Zemships Conference*, 2223. Hamburg.
- Mores, P. L., Godoy, E., Mussati, S. F., & Scenna, N. J.** (2014). A NGCC power plant with a CO₂ post-combustion capture option. Optimal economics for

- different generation/capture goals. *Chemical Engineering Research*, 92(7), 1329-1353.
- Murphree, E.** (1925). Rectifying Column Calculations. *Industrial Engineering Chemistry*, 17(7), 747-750.
- Nag, P.** (2002). *Power plant engineering*. Tata McGraw-Hill Education.
- NetPower.** (t.y.). Şubat 10, 2020 tarihinde <https://www.netpower.com/> adresinden alındı
- Nijssing, R., Hendriks, R., & Kramers, H.** (1959). Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 10(1-2), 88-104.
- Novotny, T.** (2018). Ocak 15, 2020 tarihinde <https://seekingalpha.com/article/4223891-lng-shipping-economics> adresinden alındı
- NRG Enerji.** (2019). Şubat 6, 2020 tarihinde <https://www.nrg.com/case-studies/petra-nova.html> adresinden alındı
- O'Connell, H.** (1946). Plate efficiency of fractionating columns and absorbers. *Trans. AIChE*, 42, 741-755.
- Øi, L. E.** (2007). Aspen HYSYS simulation of CO₂ removal by amine absorption from a gas based power plant. *The 48th Scandinavian Conference on Simulation and Modeling (SIMS 2007); 30-31 October; 2007; Göteborg (Särö)* (s. 73-81). Göteborg: Linköping University Electronic Press.
- Øi, L. E., Sætre, K. A., & Hamborg, E. S.** (2018). Comparison of simulation tools to fit and predict performance data of CO₂ absorption into monoethanol amine at CO₂ Technology Centre Mongstad (TCM). *Proceedings of The 59th Conference on Simulation*. Oslo Metropolitan University, Norway.
- Olah, G. A.** (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636-2639.
- Ollus, R.** (2007). Alternative fuels experiences for medium-speed diesel engines. *CIMAC Congress 2007*, (s. 1-15).
- Oncel, S. S.** (2013). Microalgae for a macroenergy world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 241-264.
- Opdal, O. A., & Hojem, J. F.** (2007). *Biofuels in ships*. ZERO Emission Resource Organisation.
- Palo Alto, C.** (1999). *Enhanced Oil Recovery Scoping Study*. Electric Power Research Institute.
- Peng, D.-Y., & Robinson, D. B.** (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., West, R. E., Timmerhaus, K., & West, R.** (1968). *Plant design and economics for chemical engineers* (Cilt 4). McGraw-Hill New York.
- Petrol Bunkering.** (t.y.). Ekim 16, 2019 tarihinde <https://www.petrolbunkering.com/price-information/> adresinden alındı
- Raimondi, P., & Toor, H.** (1959). Interfacial resistance in gas absorption. *AIChE Journal*, 5(1), 86-92.
- Richardson, J. F., Harker, J. H., & Backhurst, J. R.** (2002). *Coulson and Richardson's chemical engineering volume 2-Particle technology and separation processes*. Butterworth-Heinemann.
- Roberts, D.** (2018). Şubat 10, 2020 tarihinde <https://www.vox.com/energy-and-environment/2018/6/1/17416444/net-power-natural-gas-carbon-air-pollution-allam-cycle> adresinden alındı

- Rochelle, G. T., & King, C. J.** (1977). The effect of additives on mass transfer in CaCO₃ or CaO slurry scrubbing of SO₂ from waste gases. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 16(1), 67-75.
- Ronen, D.** (1982). The effect of oil price on the optimal speed of ships. *Journal of the Operational Research Society*, 33(11), 1035-1040.
- Rubin, E., & De Coninck, H.** (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. UK: Cambridge University Press.
- Russell, R.** (1983). A flexible and reliable method solves single-tower and crude-distillation-column problems. *Chemical Engineering*, 90(21), 52-59.
- Sadhukhan, T., Latif, I. A., & Datta, S. N.** (2014). Solvation of CO₂ in Water: Effect of RuBP on CO₂ Concentration in Bundle Sheath of C4 Plants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(29), 8782-8791.
- Sato, H., Matubayasi, N., Nakahara, M., & Hirata, F.** (2000). Which carbon oxide is more soluble? Ab initio study on carbon monoxide and dioxide in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 323(3-4), 257-262.
- Scheffe, R., & Weiland, R.** (1987). Mass-transfer characteristics of valve trays. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26(2), 228-236.
- Schjolset, S.** (2014). The MSR: Impact on market balance and prices. *Point Carbon*.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K.** (1998). *Separation process principles* (Cilt 25). Wiley New York.
- Sea-distances.org.** (t.y.). Ekim 17, 2019 tarihinde Sea-distances.org adresinden alındı
- Seo, Y., Huh, C., Lee, S., & Chang, D.** (2016). Comparison of CO₂ liquefaction pressures for ship-based carbon capture and storage (CCS) chain. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 52, 1-12.
- Seo, Y., Lee, S.-y., Kim, J., Huh, C., & Chang, D.** (2017). Determination of optimal volume of temporary storage tanks in a ship-based carbon capture and storage (CCS) chain using life cycle cost (LCC) including unavailability cost. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 64, 11-22.
- Seo, Y., You, H., Lee, S., Huh, C., & Chang, D.** (2015). Evaluation of CO₂ liquefaction processes for ship-based carbon capture and storage (CCS) in terms of life cycle cost (LCC) considering availability. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 35, 1-12.
- Sherwood, T. K., Pigford, R. L., & Wilke, C. R.** (1975). *Mass Transfer*. McGraw-Hill.
- Ship Technology.** (2013). *Onboard carbon capture: dream or reality?* January 24, 2020 tarihinde <https://www.ship-technology.com/features/featureonboard-carbon-capture-dream-or-reality/> adresinden alındı
- Shoeld, M.** (1934). *US Patent No. 1971798*.
- Silvester, L. F., & Pitzer, K. S.** (1977). Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(19), 1822-1828.
- Sinnot, R.** (1993). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*. Pergamon.
- Sinnott, R. K.** (2014). *Chemical Engineering Design* (Cilt 6). Oxford: Elsevier.
- Smith, T., Jalkanen, J., Anderson, B., Corbett, J., Faber, J., Hanayama, S., Aldous, L.** (2014). *Third IMO greenhouse gas study*. International Maritime Organization.
- Stéphenne, K.** (2014). Start-up of world's first commercial post-combustion coal fired CCS project: contribution of Shell Cansolv to SaskPower Boundary Dam ICCS Project. *Energy Procedia*, 63(32), 6106-6110.

- Sternling, C., & Scriven, L.** (1959). Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect. *AIChE Journal*, 5(4), 514-523.
- Taylor, R., & Kooijman, H.** (1995). ChemSep Release v3.1. *CACHE News*, s. 13–19.
- Tepe, J. B., & Dodge, B. F.** (1943). Absorption of carbon dioxide by sodium hydroxide solutions in a packed column. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng*, 39, 255-276.
- Thiele, E., & Geddes, R.** (1933). Computation of distillation apparatus for hydrocarbon mixtures. *Industrial Engineering Chemistry*, 25(3), 289-295.
- Toor, H., & Burchard, J. K.** (1960). Plate efficiencies in multicomponent distillation. *AIChE Journal*, 6(2), 202-206.
- TradeWinds .** (2010). Slow spur for Maersk VLCCs. *TradeWinds Magazine*.
- Trivyza, N. L., Rentizelas, A., & Theotokatos, G.** (2018). A novel multi-objective decision support method for ship energy systems synthesis to enhance sustainability. *Energy conversion management*, 168, 128-149.
- Trivyza, N. L., Rentizelas, A., & Theotokatos, G.** (2019). Impact of carbon pricing on the cruise ship energy systems optimal configuration. *Energy*, 175(0360-5442), 952-966.
- U. S. Department of Energy.** (t.y.). *Enhanced Oil Recovery*. Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery> adresinden alındı
- UN data.** (t.y.). Ekim 26, 2019 tarihinde http://data.un.org/Data.aspx?q=inorganic+chemicals&d=ComTrade&f=_11Code%3a29%3byr%3a2011%3bcmdCode%3a281121&c=2,3,4,5,7,8,9,11,12&s=_crEngNameOrderBy:asc,yr:desc,_12Code:asc&v=1 adresinden alındı
- UNFCCC.** (2009). *Kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amount*.
- van den Akker, J.** (2017). *Carbon capture onboard LNG-fueled vessels: A feasibility study*. Yüksek Lisans Tezi, Delft University, Mechanical, Maritime and Materials Engineering.
- Van Krevelen, D., & Hoftijzer, P.** (1948). Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 67(7), 563-586.
- Waggoner, R., & Loud, G.** (1977). Algorithms for the solution of material balance equations for non-conventional multi-stage operations. *Computers Chemical Engineering*, 1(1), 49-56.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., & Ramshaw, C.** (2011). Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chemical engineering research design*, 89(9), 1609-1624.
- Wang, Y. L., & Wang, J. C.** (1980). A review on the modelling and simulation of multi-stage separation processes. *Proceeding of First Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design*. AIChE.
- Watanabe, K., & Dooley, R.** (2004). Guideline on the Henry's Constant and Vapor-Liquid Distribution Constant for Gases in H₂O and D₂O at High Temperatures. *International Association for the Properties of Water Steam*, 1-9.
- Wesoff, E.** (2010). *Calera Progress Update: Cement and Fresh Water From CO₂ and Brines*. Şubat 14, 2020 tarihinde <https://www.greentechmedia.com/articles/read/calera> adresinden alındı

- Whitman, W. G.** (1923). The two-film theory of gas absorption. *Chem. Metall. Eng.*, 29, 146-148.
- Wilke, C., & Chang, P.** (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264-270.
- Wu, Y., Carroll, J. J., & Zhu, W.** (2016). *Acid Gas Extraction for Disposal and Related Topics*. Wiley Online Library.
- Xe.com Inc.** (t.y.). Ekim 18, 2019 tarihinde <https://www.xe.com/currencyconverter/convert/?Amount=26&From=EUR&To=USD> adresinden alındı
- Ycharts.** (t.y.). *European Union Natural Gas Import Price*. Ekim 24, 2019 tarihinde https://ycharts.com/indicators/europe_natural_gas_price adresinden alındı
- Yu, C.-H., & Tan, C.-S.** (2014). CO₂ capture by aqueous solution containing mixed Alkanolamines and Diethylene glycol in a rotating packed bed. *Energy Procedia*, 63, 758-764.
- Zhou, P., & Wang, H.** (2014). Carbon capture and storage—Solidification and storage of carbon dioxide captured on ships. *Ocean Engineering*, 91, 172-180.

EKLER

EK A: Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları



EK A**Çizelge A. 1: Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları**

Ülke veya Bölge	Akış	Ticaret (\$)	Miktar (kg)	Fiyat (\$/ton)
Arnavutluk	İthalat	526,577	4,280,500	123
Cezayir	İthalat	494,899	29,262	16,913
Cezayir	İhracat	658	9	73,080
Antigua ve Barbuda	İthalat	20,262	39,925	508
Antigua ve Barbuda	İhracat	2,587	1,350	1,917
Antigua ve Barbuda	Yeniden İhr.	2,587	1,350	1,917
Arjantin	İthalat	881,871	52,439	16,817
Arjantin	İhracat	6,933,292	33,101,948	209
Ermenistan	İthalat	72,642	12,298	5,907
Ermenistan	İhracat	185,577	1,054,820	176
Aruba	İthalat	520,091	370,749	1,403
Avustralya	İthalat	2,020,930	1,530,187	1,321
Avustralya	İhracat	1,060,802	1,026,717	1,033
Avusturya	İthalat	5,498,120	22,318,550	246
Avusturya	İhracat	11,236,427	54,757,470	205
Azerbaycan	İthalat	325,762	41,026	7,940
Azerbaycan	İhracat	3	0	
Barbados	İthalat	718,990	1,155,446	622
Belarus	İthalat	1,008,100	8,835,281	114
Belarus	İhracat	485,600	5,244,500	93
Belçika	İthalat	15,387,704	177,750,379	87
Belçika	İhracat	17,047,028	134,462,530	127
Belize	İthalat	538,438	3,331,363	162
Bermuda	İthalat	72,553	53,293	1,361
Bermuda	İhracat	7,996	7,239	1,105
Bolivya	İthalat	96,406	5,224	18,454
Bolivya	İhracat	54,023	121,000	446
Bosna Hersek	İthalat	477,669	5,588,706	85
Bosna Hersek	İhracat	341,131	3,758,737	91
Botsvana	İthalat	182,863	1,183,440	155
Brezilya	İthalat	643,352	284,907	2,258
Brezilya	İhracat	69,978	715,448	98
Brunei Darussalam	İthalat	510,453	1,017,661	502
Brunei Darussalam	İhracat	17	10	1,734
Bulgaristan	İthalat	1,526,804	16,592,904	92
Bulgaristan	İhracat	1,313,486	10,226,527	128
Burkina Faso	İthalat	116,198	120,127	967
Burundi	İthalat	63,456	72,000	881
Cabo Verde	İthalat	351,882	859,079	410
Kamerun	İthalat	218,148	558,767	390

Çizelge A. 1 (devam): Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları

Kamerun	İhracat	35,208	5,878	5,990
Kanada	İthalat	17,879,961	69,507,098	257
Kanada	İhracat	10,593,934	113,221,111	94
Kanada	Yeniden İhr.	260,877	1,209,065	216
Kanada	Yeniden İth.	326	934	349
Şili	İthalat	3,493,894	16,859,876	207
Şili	İhracat	23,656	245,989	96
Çin	İthalat	4,671,971	758,457	6,160
Çin	İhracat	5,498,287	36,666,902	150
Çin	Yeniden İth.	2,128	9,516	224
Hong Kong	İthalat	4,164,180	14,260,526	292
Hong Kong	İhracat	317,190	193,588	1,638
Kolombiya	İthalat	156,625	190,996	820
Kolombiya	İhracat	60	30	1,987
Kongo	İthalat	55,704	49,584	1,123
Kongo	İhracat	17,207	10,405	1,654
Kosta Rika	İthalat	116,831	11,980	9,752
Kosta Rika	İhracat	7,407,252	30,257,969	245
Kıbrıs	İthalat	555,251	2,594,858	214
Çek Cumhuriyeti	İthalat	7,428,086	29,681,368	250
Çek Cumhuriyeti	İhracat	5,105,303	54,023,298	95
Danimarka	İthalat	11,538,220	29,796,041	387
Danimarka	İhracat	4,248,752	15,732,900	270
Dominik Cumhuriyeti	İthalat	3,040,109	7,850,710	387
Dominik Cumhuriyeti	İhracat	318,426	1,179,116	270
Ekvador	İthalat	49,345	3,255	15,160
Ekvador	İhracat	135,230	551,460	245
Mısır	İthalat	405,207	1,046,397	387
Mur	İhracat	4,377,884	16,211,068	270
El Salvador	İthalat	2,843,164	5,598,213	508
El Salvador	İhracat	2,690	2,375	1,133
Estonya	İthalat	2,812,984	14,085,803	200
Estonya	İhracat	875,140	3,564,654	246
EU-28	İthalat	38,675,374	137,907,828	280
EU-28	İhracat	41,827,192	167,923,838	249
Fiji	İthalat	1,164,459	3,158,974	369
Fiji	İhracat	2,370	3,810	622
Fransa	İthalat	31,985,397	102,092,901	313
Fransa	İhracat	5,024,056	87,805,818	57
Fransa	Yeniden İth.	40,129	93,653	428
Gambiya	İthalat	236,030	256,568	920
Gürcistan	İthalat	490,481	1,860,709	264

Çizelge A. 1 (devam): Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları

Gürcistan	İhracat	43,023	164,725	261
Almanya	İthalat	22,569,929	212,845,020	106
Almanya	İhracat	18,647,926	50,575,006	369
Gana	İthalat	1,444,522	3,185,078	454
Gana	İhracat	183,495	210,278	873
Yunanistan	İthalat	1,982,271	17,117,875	116
Yunanistan	İhracat	401,093	2,288,756	175
Guatemala	İthalat	2,353,178	7,640,202	308
Guatemala	İhracat	1,945,801	4,527,000	430
Guyana	İthalat	9,027	2,537	3,558
Honduras	İthalat	5,328,895	10,407,262	512
Macaristan	İthalat	1,646,708	7,143,369	231
Macaristan	İhracat	7,876,957	83,717,528	94
İzlanda	İthalat	673,264	1,881,374	358
Hindistan	İthalat	779,673	191,086	4,080
Hindistan	İhracat	1,901,643	9,776,433	195
Endonezya	İthalat	1,340,593	5,419,820	247
Endonezya	İhracat	11,995	120,042	100
İran	İthalat	19,611	4,299	4,562
İran	İhracat	898,067	6,483,187	139
İrlanda	İthalat	3,054,384	6,737,804	453
İrlanda	İhracat	67,579	56,043	1,206
İsrail	İthalat	6,552,000	16,919,738	387
İsrail	İhracat	45,213,000	167,421,294	270
İtalya	İthalat	8,989,662	45,092,890	199
İtalya	İhracat	3,215,128	3,276,255	981
Jameika	İthalat	1,127,218	3,821,999	295
Japonya	İthalat	15,091,129	25,994,671	581
Japonya	İhracat	5,982,484	307,544	19,452
Ürdün	İthalat	1,947,850	9,674,584	201
Ürdün	İhracat	132,304	589,060	225
Ürdün	Yeniden İhr.	3,966	13,000	305
Kazakistan	İthalat	1,500,473	7,975,630	188
Kazakistan	İhracat	78,943	228,855	345
Kenya	İthalat	1,369	2,903	472
Kenya	İhracat	2,109,152	4,683,633	450
Kuveyt	İthalat	250,323	89,148	2,808
Kuveyt	İhracat	417,998	4,534,932	92
Kırgızistan	İthalat	114,778	534,967	215
Litvanya	İthalat	2,067,623	21,465,282	96
Litvanya	İhracat	1,988,564	12,489,402	159
Lübnan	İthalat	1,782,011	12,971,058	137

Çizelge A. 1 (Devam): Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları

Lübnan	İhracat	872,426	3,465,000	252
Lesotho	İthalat	35,517	72,616	489
Litvanya	İthalat	529,295	2,974,598	178
Litvanya	İhracat	1,854,747	22,511,613	82
Lüksemburg	İthalat	708,596	1,594,446	444
Lüksemburg	İhracat	51,631	16,303	3,167
Lüksemburg	Yeniden İth.	32	1	32,292
Madagaskar	İthalat	177,154	173,117	1,023
Malavi	İthalat	1,202,557	1,496,343	804
Malavi	İhracat	340,150	650,000	523
Malezya	İthalat	2,527,565	8,938,145	283
Malezya	İhracat	3,370,723	12,216,163	276
Maldiveler	İthalat	61,792	34,961	1,767
Mali	İthalat	871,469	600,359	1,452
Moritanya	İthalat	373,411	468,669	797
Mauritius	İthalat	1,696	1,361	1,246
Mauritius	İhracat	493,048	614,868	802
Meksika	İthalat	7,879,557	38,259,971	206
Meksika	İhracat	1,027,576	3,434,331	299
Moğolistan	İthalat	1,137,879	1,380,344	824
Karadağ	İthalat	48,877	289,131	169
Fas	İthalat	3,069,445	9,602,003	320
Fas	İhracat	57,834	60,032	963
Mozambik	İthalat	115,196	214,045	538
Mozambik	İhracat	9,362	25,000	374
Burma	İthalat	384,007	756,531	508
Namibya	İthalat	462,581	1,527,844	303
Nepal	İthalat	656,270	4,523,513	145
Nepal	İhracat	6,360	1,200	5,300
Hollanda	İthalat	17,127,816	4,037,468	4,242
Hollanda	İhracat	81,244,175	15,487,408	5,246
Yeni Zelanda	İthalat	1,791,921	376,515	4,759
Yeni Zelanda	İhracat	1,248,017	6,302,947	198
Yeni Zelanda	Yeniden İhr.	30,299	135,217	224
Nikaragua	İthalat	958,896	4,094,956	234
Nikaragua	İhracat	1,228,454	2,703,447	454
Nijerya	İthalat	4,697	12,130	387
Nijerya	İhracat	1,296,516	4,800,928	270
Norveç	İthalat	13,737,004	59,804,524	230
Norveç	İhracat	4,042,069	49,839,949	81
Umman	İthalat	42,372	16,287	2,602
Umman	İhracat	5,684,413	27,078,250	210

Çizelge A. 1 (Devam): Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları

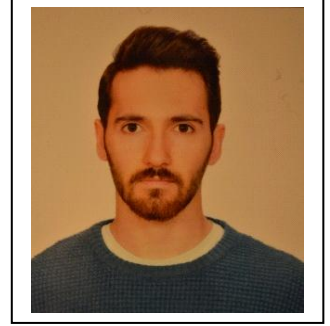
Umman	Yeniden İhr.	17,867	72,000	248
Pakistan	İthalat	20,224	10,324	1,959
Pakistan	İhracat	53,676	203,746	263
Palau	İthalat	10,075	3,992	2,524
Paraguay	İthalat	3,965,173	10,089,335	393
Paraguay	İhracat	9	27	333
Peru	İthalat	276,309	749,629	369
Peru	İhracat	310,060	504,000	615
Filipinler	İthalat	1,622,843	6,109,130	266
Filipinler	İhracat	362,071	53,795	6,731
Polonya	İthalat	1,333,891	8,115,284	164
Polonya	İhracat	3,621,967	54,135,304	67
Portekiz	İthalat	6,297,262	49,779,463	127
Portekiz	İhracat	1,793,155	4,109,336	436
Kore Cumhuriyeti	İthalat	1,269,696	126,004	10,077
Kore Cumhuriyeti	İhracat	12,282,312	42,823,013	287
Moldova Cumhuriyeti	İthalat	375,308	1,911,343	196
Moldova Cumhuriyeti	İhracat	173,955	1,932,436	90
Romanya	İthalat	3,670,094	45,420,606	81
Romanya	İhracat	495,152	3,738,046	132
Rusya Federasyonu	İthalat	1,994,440	9,331,660	214
Rusya Federasyonu	İhracat	2,234,691	10,856,196	206
Saint Kitts ve Nevis	İthalat	111,247	298,918	372
Saint Kitts ve Nevis	İhracat	7,851	7,200	1,090
Saint Kitts ve Nevis	Yeniden İhr.	5,151	4,050	1,272
Saint Lucia	İthalat	388,643	841,634	462
Saint Lucia	İhracat	37,279	228,481	163
Saint Vincent and the Grenadinler	İthalat	167,407	310,749	539
Samoa	İthalat	135,258	134,003	1,009
Senegal	İthalat	414,228	931,711	445
Senegal	İhracat	1,252,846	954,985	1,312
Sırbistan	İthalat	394,445	2,972,153	133
Sırbistan	İhracat	2,234,791	33,633,023	66
Seyşeller	İthalat	311,773	348,618	894
Sierra Leone	İthalat	106,077	271,409	391
Singapur	İthalat	7,187,014	13,644,975	527
Singapur	İhracat	3,519,424	13,987,359	252
Slovakya	İthalat	2,754,731	18,302,647	151
Slovakya	İhracat	172,761	44,486	3,883
Slovenya	Yeniden İth.	359	19	18,871
Solomon Adaları	İthalat	231,307	597,322	387
Solomon Adaları	İhracat	152	564	270

Çizelge A. 1 (devam): Birleşmiş milletler 2017 yılı CO₂ ithalat ve ihracat rakamları

Güney Afrika	İthalat	1,569,845	5,084,992	309
Güney Afrika	İhracat	1,978,776	13,718,860	144
Güney Afrika	Yeniden İth.	1,247	5,658	220
İspanya	İthalat	2,234,635	6,360,937	351
İspanya	İhracat	4,856,907	23,717,787	205
Sri Lanka	İthalat	1,025,907	3,129,322	328
Sri Lanka	İhracat	18,066	28,234	640
Sudan	İthalat	30,157	77,877	387
Surinam	İthalat	288,822	671,187	430
Esvatini	İthalat	22,000	38,478	572
Esvatini	İhracat	997,091	5,014,686	199
İsveç	İthalat	8,268,413	12,546,693	659
İsveç	İhracat	16,560,498	19,859,991	834
İsviçre	İthalat	11,459,799	36,184,173	317
İsviçre	İhracat	627,555	8,164,702	77
Kuzey Makedonya	İthalat	51,442	50,864	1,011
Kuzey Makedonya	İhracat	3,019,504	42,367,483	71
Doğu Timor	İthalat	242,105	350,450	691
Togo	İthalat	541,620	220,154	2,460
Tunus	İthalat	103,648	41,234	2,514
Tunus	İhracat	228,646	1,220,067	187
Türkiye	İthalat	282,457	63,589	4,442
Türkiye	İhracat	2,918,010	33,179,109	88
Uganda	İthalat	957,856	2,267,794	422
Uganda	İhracat	9,386	9,841	954
Uganda	Yeniden İhr.	214	16	13,406
Ukrayna	İthalat	4,848,490	55,631,267	87
Ukrayna	İhracat	68,177	175,520	388
Birleşik Krallık	İthalat	13,108,649	132,842,015	99
Birleşik Krallık	İhracat	4,630,799	50,381,753	92
Birleşik Krallık	Yeniden İth.	11,530	10	1,153,037
Tanzanya	İthalat	1,025,058	2,270,179	452
Tanzanya	İhracat	1,764,803	1,852,002	953
Uruguay	İthalat	2,394,855	8,374,064	286
Amerika Birleşik Devletleri	İthalat	18,299,744	47,256,849	387
Vietnam	İthalat	3,471,312	10,704,479	324
Vietnam	İhracat	130,530	649,345	201
Zambiya	İthalat	2,824,865	4,823,231	586
Zambiya	İhracat	97,777	107,370	911
Zimbabve	İthalat	1,586,359	5,287,163	300
Ortalama	İth.+İhr..	791,571,467	3,388,541,190	233.6



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Engin GÜLER
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.09.1993/Seyhan
E-posta : guler.eng@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2017 yılında İTÜ GİDB Fakültesi en iyi gemi tasarımı ödülünü kazandı.
- 2017-2018 yılları arasında Navis Dizayn & Engineering'de boru donatım proje mühendisi olarak çalıştı.
- 2018 yılından beri Piri Reis Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam ediyor.