

TMBG ORGANİK ÇÖZÜCÜSÜNÜN 1-HEKZANOL VE 1-PROPANOL İÇERİSİNDEKİ CO₂ TUTMA MEKANİZMASININ DFT YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Hilal TANKAL^{1,2}(*), Özge YÜKSEL ORHAN³, Erdoğan ALPER³, Hakan KAYI²

¹Amasya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Pelitköy/Amasya

²Atılım Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği ve Uygulamalı Kimya Bölümü, İncek/Ankara

³Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe/Ankara

ÖZET

Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan toksin gazlar ve sera gazları çevresel etkilerinden dolayı küresel bir sorun olarak kabul görmektedir. Hükümetler arası iklim değişikliği paneline (IPCC) göre, atmosferdeki karbondioksit artışının yaklaşık %75'i fosil yakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek miktardaki CO₂ emisyonları ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle yeni sorbent materyaller ile CO₂ yakalama teknik ve teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında organik çözücü 2-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMBG)'nin, lineer alkol grubun dan 1-hekzanol ve 1-propanol ile CO₂'nin absorplama performansları moleküler modelleme çalışmalarıyla incelenmiştir.

Öncelikle, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tekniğiyle, B3LYP karma fonksiyonu ve 6-31G(d) temel kümesi kullanılarak yapılan geometri optimizasyonları ve konformasyonel analiz hesaplamaları ile bu çalışmada yer alan tüm moleküllerin en kararlı yapıları elde edilmiştir. Bu adımı müteakiben, CO₂ yakalayan bu organik çözücünün 1-hekzanol ve 1-propanol ve CO₂ ile oluşturduğu üçlü reaksiyon mekanizmaları, enerji minimizasyonları ile reaktant, ürün ve geçiş yapılarının tesbiti ve reaksiyon potansiyel enerji yüzeyinin oluşturulması ile ayrı ayrı incelenmiştir. Gaz fazında gerçekleştirilen üçlü mekanizma hesaplamaları, daha sonra 1-hekzanol ve 1-propanolun sıvı fazdaki yığın etkilerinin daha doğru bir şekilde ortaya konulabilmesi için yine aynı hesaplama seviyesinde uygulanan Polarizable Continuum Model (PCM) hesaplamalarıyla tekrarlanmıştır. Sıvı fazdaki CO₂ absorpsiyon sistemlerine ait geometrik parametreler ve teorik aktivasyon enerjileri tablolarda detaylı olarak verilmiştir. Son olarak moleküler modelleme çalışmalarımızda elde ettiğimiz teorik aktivasyon enerjileri, yine grubumuzda yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerlerle karşılaştırılmış ve sonuçların uyumları incelenmiştir.

ABSTRACT

Toxic gases and greenhouse gases resulting from the combustion of fossil fuels are accepted as a global problem due to their environmental effects. According to the Intergovernmental

* 1381031053@ogrenci.amasya.edu.tr

Panel on Climate Change (IPCC), nearly 75% of carbon dioxide increase in the atmosphere originates from the combustion of fossil fuels. High CO₂ emissions lead to serious environmental and health problems. For this reason, techniques and technology to capture CO₂ with the new sorbent materials have gained great importance. In this study, CO₂ absorption performance of an organic solvent 2-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMBG) with linear alcohols, 1-hexanol and 1-propanol, has been investigated by molecular modelling studies.

Firstly, with the density functional theory (DFT) technique, the most stable structures of all molecules which have been used in this study obtained by geometry optimizations and conformational analysis calculations performed by using B3LYP hybrid function and 6-31G(d) basis set. Following this step, termolecular reaction mechanism amongst the organic solvent that has ability of capturing CO₂, 1-hexanol, and 1-propanol, and CO₂ has been investigated one by one with the determination of reactant, product and transition state structures with energy minimizations, and with the formation of potential energy surface of the reaction. Termolecular mechanism calculations that were done in the gas phase, later on, repeated to exhibit the bulk effect of 1-hexanol and 1-propanol in liquid phase more accurately, by using polarizable continuum model (PCM) at the same level of calculation. Geometrical parameters and theoretical activation energies of the CO₂ absorption systems in liquid phase are given in the tables, in detail. Finally, theoretical activation energies obtained from our molecular modeling studies were compared with the results of experimental studies which were performed again in our group and the agreement between these results were examined.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

TMBG, CO₂ Absorpsiyonu, Hekzanol, Propanol.

1. GİRİŞ

Karbon dioksit, fosil yakıtların (kömür, doğal gaz, petrol ve türevleri) sanayide kullanılması sonucunda oluşarak atmosfere karışmaktadır. Termal güç santralleri dışında petrol rafinerileri, petrokimya tesisleri, hidrojen ve çimento fabrikaları belli başlı karbon dioksit üreten endüstrilerdir (Metz vd., 2005). Atmosfere karışan karbondioksitin %80–85'i fosil yakıtlardan, %15-20'si de canlıların solunumundan ve mikroskobik canlıların organik maddeleri ayrıştırmasından kaynaklanmaktadır (Halmam ve Stenberg, 1999). Bir yandan fosil yakıt kullanımının hızla artışı, öte yandan fotosentez için tonlarca karbondioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların tahrip edilmesi, atmosferdeki karbon dioksit miktarını son 160 bin yılın en yüksek düzeyine ulaştırmıştır. Yapılan ölçümler, bu artışın devam ettiğini göstermektedir (Stewart ve Hessami, 2005).

Bu nedenle karbon dioksitin ilk önce gaz karışımlarından seçici olarak ayrılması gerekmektedir. Bu adımı mütakiben CO₂'nin ilk aşamada zararsız depolanması üzerine işlemler yapılmalıdır.

Bu çalışmada, 2-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMBG)'nin, lineer alkol grubundan 1-hekzanol ve 1-propanol ile CO₂'nin absorplama performansları teorik moleküler modelleme çalışmalarıyla incelenmiştir.

Öncelikle her bir moleküle ait en düşük enerjili yapıları elde etmek için ön geometri optimizasyonları ve konformasyonel analizler yoğunluk fonksiyonel teorisi, DFT, tekniğiyle, B3LYP karma fonksiyonu kullanılarak, 6-31G(d) temel kümesi ile gerçekleştirilmiştir. Sistem için öngörülen reaksiyon mekanizması reaktant, ürün ve geçiş yapısı olmak üzere 3 yapıdan oluşmaktadır. Bu yapı geometrilerinin potansiyel enerji yüzeyinde gerçek minimum oldukları titreşim frekans analizi hesabı ile doğrulanmıştır.

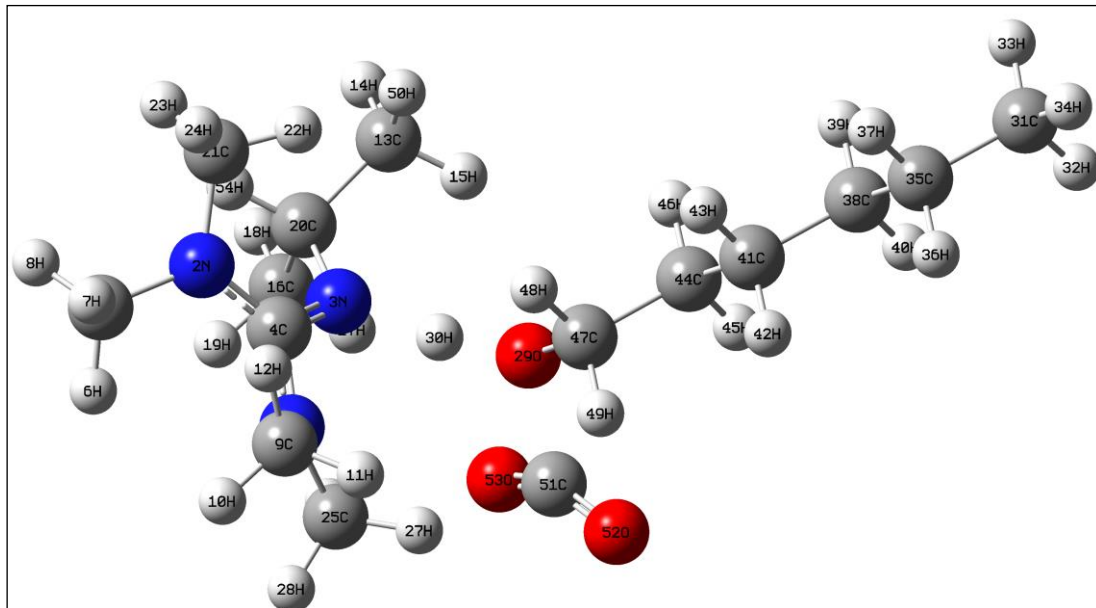
Daha önceki benzer çalışmamızda (Kayi vd., 2011) yaptığımız gibi oluşturulan her iki sistemin geometrik yapıları ortamın çözücüsü olan alkollerin dielektrik sabitlerini kullanan Polarizable Continuum Model (PCM) ile hesaplanmıştır. Bağ uzunluğu, bağ açısı tabloları oluşturulup toplam enerji tablosu yardımı ile aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen aktivasyon enerjileri ile moleküler modelleme çalışmasından elde edilen aktivasyon enerjilerinin uyumu incelenmiştir.

2. KULLANILAN METOD VE PROGRAMLAR

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi tekniğiyle, B3LYP karma fonksiyonu ve 6-31G(d) temel kümesi kullanılarak geometri optimizasyonları ve konformasyonel analiz hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplama adımına ek olarak, PCM uygulaması ile geometri optimizasyon hesaplamaları tekrarlanarak ortamdaki çözücünün aktivasyon enerji değerine katkısı gözlemlenmiştir. Bu hesaplamalar Gaussian 09 paket programı yardımıyla yapılmıştır (Frisch vd., 2009). Geometri optimizasyonu biten yapıların bulgularını elde etmemize yardımcı program ise GaussView 5.0.9 versiyonudur (Dennington vd., 2009).

3. SONUÇLAR

Çalışılan reaksiyon basamağı, TMBG/1-hekzanol/ CO_2 ve TMBG/1-propanol/ CO_2 için bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri TMBG/1-hekzanol/ CO_2 'nin geçiş yapısı üzerinden gösterilmiştir. TMBG/1-hekzanol/ CO_2 'nin geçiş yapısı üzerinden atom etiketleme ve numaralandırılması ile yapısal parametrelerin değerleri Tablo 1 de sunulmuştur.



Şekil 1. TMBG/1-hekzanol/CO₂'nin geçiş yapısının optimizasyon görüntüsü.

Tablo 1. TMBG/1-hekzanol/CO₂ ve TMBG/1-propanol/CO₂'nin yapı parametreleri

Yapısal Parametreler	TMBG/1-hekzanol/CO ₂			TMBG/1-propanol/CO ₂		
	Reaktant	Ürün	Geçiş	Reaktant	Ürün	Geçiş
H30-N3	1.82	1.05	1.36	1.87	1.05	1.33
H30-O29	0.99	2.61	1.15	0.99	2.84	1.17
C51-O29	2.78	1.41	1.86	2.70	1.41	1.93
C51-O52	1.17	1.23	1.19	1.17	1.24	1.19
C51-O53	1.17	1.26	1.19	1.17	1.26	1.19
O53-C51-O52	176.5°	129.4°	149.4°	175.6°	128.9°	151.4°

TMBG ile farklı alkollerin çalışıldığı üçlü mekanizmada bağ uzunluğu değişimi değerleri farklılık göstermektedir. Bu değişim Tablo 1'deki değerlere bakılarak görülebilmektedir. CO₂ molekülünde organik baza daha yakın duran C atomuna bağlı oksijenin, bu C atomu ile olan uzunluğu daha da artmaktadır. Bu değer TMBG/1-hekzanol/CO₂ mekanizmasındaki reaktant için 1.17 Å iken ürün yapısında 1.26 Å değerine yükselmektedir. Bu sonuç doğrultusunda organik baz ortamda diğer bir madde varlığında CO₂'i kendine doğru çekmektedir. Bu tablo, TMBG/1-propanol/CO₂ mekanizması için de yakın değerler verdiği için aynı sonuç bu mekanizma içinde geçerliliğini sürdürmektedir.

Karbondiyoksit atomundaki C-O bağ uzunluğu değerinden ve O-C-O bağ açısının bükülmesinden dolayı böyle bir sonuca varılmaktadır. TMBG/1-hekzanol/CO₂ reaktant yapısındaki C-O uzunluğu, 1.17Å değerinden, ürün yapısında 1.26 Å değerine yükselmiştir.

Tablo 2. TMBG/1-hekzanol/CO₂ ve TMBG/1-propanol/CO₂'nin aktivasyon enerji verileri.

Molekül	Teorik AE (kJ/mol)	DeneySEL AE (kJ/mol)
TMBG/1-hekzanol/CO ₂	37.23	46.31
TMBG/1-Propanol/CO ₂	31.73	33.79

PCM ile gerçekleştirilen bu iki reaksiyon mekanizmasının hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 2 yardımıyla verilmiştir. TMBG/1-hekzanol/CO₂ için kuantum mekanik yöntemlerle hesaplanan AE değeri, 1-propanol için bulunan değerden yüksektir. Bu uyum deneysel sonuçlar arasında da görülmektedir.

Teorik hesabı biten mekanizmaların deneysel verilerle uyumu incelenerek sonuçlar her iki yöntem ile desteklenmiştir.

4. TEŞEKKÜR

Çalışmamızı ve bizleri 213M390 No'lu proje ile finansal olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Dennington, R., Keith, T., Milliam, J., 2009. GaussView, Ver. 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., 2009. Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian: Wallingford, CT.

Halmann, M., M., Stenberg, M., 1999. Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation, CRC Press LLC, Boca Raton, FL.

Kayi, H; Kaiser, R.I.; Head, J.D, 2011. A computational study on the structures of methylamine-carbon dioxide-water clusters: evidence for the barrier free formation of the methylcarbamic acid zwitterion ($\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{COO}^-$) in interstellar water ices, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(23), 11083-11098.

Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer (Eds.), L., 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York.

Stewart, C., Hessami, M., A., 2005. A Study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration - The Sustainability of a Photosynthetic Bioreactor Approach, *Energy Convers. Manage.*, 46, 403-420.