

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA  
2-PROPANOLÜN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI**

**FATİH AYNACI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. MESUT AKGÜN**

**İSTANBUL, 2012**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN KATALİTİK**  
**GAZLAŞTIRILMASI**

Fatih AYNACI tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Mesut AKGÜN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Mesut AKGÜN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hanzade AÇMA  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

---

---

## ÖNSÖZ

---

Bu çalışmanın başlangıcından bitimine kadar her aşamada çalışmayı yönlendiren, özverili yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Mesut AKGÜN'e, deney çalışmalarım sırasında edindiği tecrübeleri paylaşmaktan çekinmeyen Arş. Gör. Ekin KIPÇAK'a, değerli meslektaşlarım Sinan KUTLUAY ve Yağmur KARAKUŞ'a ve bugüne kadar büyük bir özveri ve sevgiyle beni yetiştiren, desteklerini bir an olsun sakınmayan, her konuda bana güvenen, sevgilerini ve iyi temennilerini her zaman üzerimde hissettiğim aileme sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2012

Fatih AYNACI

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
2-PROPANOL VE ÜRETİM PROSESLERİ.....	4
2.1 2-Propanol.....	4
2.1.1 Kullanım alanları .....	5
2.1.2 2-Propanolün Üretim Prosesleri.....	6
2.1.2.1 Kimyasal Üretim Prosesleri .....	6
2.1.2.2 Biyolojik üretim prosesi.....	8
BÖLÜM 3	
GAZLAŞTIRMA.....	10
3.1 Tarihsel Gelişim.....	10
3.2 Gazlaştırma Prensipleri.....	11
3.2.1 Kömürün Gazlaştırılması .....	13
3.2.1.1 Sabit yatakta gazlaştırma .....	14
3.2.1.2 Akışkan yatakta gazlaştırma .....	14
3.2.1.3 Sürüklemeli yatakta gazlaştırma .....	14
3.2.1.4 Eriyik yatakta gazlaştırma .....	14
3.3 Biyokütlenin Gazlaştırılması ve Enerji Eldesi.....	15
3.3.1 Termokimyasal Yöntemler .....	18

3.3.1.1 Piroliz.....	18
3.3.1.2 Gazlaştırma .....	18
3.3.1.3 Hidrotermal Gazlaştırma.....	19
3.3.2 Biyokimyasal Yöntemler .....	20
3.3.2.1 Fermantasyon.....	20
3.3.2.2 Anaerobik Sindirim.....	21
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE SÜPERKRİTİK SU .....</b>	<b>22</b>
4.1 Süperkritik Akışkanlar Nedir? .....	22
4.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları .....	27
4.3 Süperkritik Su Nedir? .....	30
4.4 Süperkritik Su ile Yapılan Bazı Çalışmalar .....	34
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>	<b>37</b>
5.1 Kullanılan Ekipmanlar .....	37
5.1.1 TOK Ölçümü .....	37
5.1.2 Gaz Ölçümü .....	38
5.1.3 Sıvı Numune Analizi .....	40
5.2 Kullanılan Hammadde ve Katalizör .....	42
5.3 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı .....	44
5.4 Deney Sırasında Karşılaşılabilecek Sorunların Giderilmesi.....	45
5.5 Deneysel Tasarım .....	46
5.5.1 Reaktörde Kalma Zamanı .....	46
5.5.2 TOK Dönüşümü.....	47
<b>BÖLÜM 6</b>	
<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>48</b>
6.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisinin İncelenmesi.....	48
6.1.1 Gaz Verimine Olan Etkisi.....	48
6.1.2 Gaz Kompozisyonuna Olan Etkisi.....	49
6.1.2.1 Hidrojen Değişimine Olan Etkisi.....	49
6.1.2.2 Propilen Değişimine Olan Etkisi .....	50
6.1.2.3 Metan Değişimine Olan Etkisi.....	51
6.1.2.4 Propan Değişimine Olan Etkisi.....	52
6.1.2.5 Etan Değişimine Olan Etkisi.....	53
6.1.2.6 Karbondioksit Değişimine Olan Etkisi .....	55
6.1.2.7 Karbonmonoksit Değişimine Olan Etkisi .....	56
6.1.3 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi.....	57
6.1.4 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi.....	58
6.1.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi .....	59
6.2 Basınç Değişiminin Etkisinin İncelenmesi .....	59
6.2.1 Gaz Kompozisyonu Üzerine Etkisi.....	60
6.2.2 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi.....	61
6.2.3 Gaz Verimi Üzerine Etkisi.....	62
6.2.4 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi.....	63
6.2.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi .....	63
6.3 Reaktan Konsantrasyonu Değişiminin İncelenmesi .....	64

6.3.1 Gaz Kompozisyonu Üzerine Etkisi.....	64
6.3.2 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi.....	65
6.3.3 Gaz Verimi Üzerine Etkisi.....	66
6.3.4 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi.....	67
6.3.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi.....	68
6.4 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması .....	68

## BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
------------------------	----

KAYNAKLAR .....	73
-----------------	----

EK- 1 .....	77
-------------	----

EK -2 .....	80
-------------	----

EK -3 .....	86
-------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	87
---------------	----

## SİMGE LİSTESİ

---

$P$	Basınç
$P_c$	Kritik basınç
$P_r$	İndirgenmiş basınç
$T$	Sıcaklık
$T_c$	Kritik sıcaklık
$T_r$	İndirgenmiş sıcaklık
$R$	İdeal gaz sabiti
$pK_w$	Suyun iyon çarpımının logaritmasının toplamaya göre tersi
$r_{TOK}$	TOK derişimi değişim hızı
$Z_c$	Kritik noktada suyun sıkıştırılabilirlik faktörü
$\epsilon$	Statik dielektrik sabiti
$\tau$	Reaktörde kalma süresi
$\omega$	Merkezsizlik faktörü
$V_c$	Kritik noktadaki özgül hacim
$E_a$	Aktivasyon enerjisi
$\eta$	Dinamik vizkozite

## KISALTMA LİSTESİ

---

SCW	Süperkritik Su
SWCG	Süperkritik Su Koşullarında Gazlaştırma
SCF	Süperkritik Akışkan
TOK	Toplam Organik Karbon

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 İzopropil alkol .....	4
Şekil 2. 2 2-Propanol için metabolik üretim yolu .....	8
Şekil 3. 1 Biyokütle kaynağından yakıt eldesi .....	17
Şekil 3. 2 Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı .....	17
Şekil 3. 3 Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü .....	20
Şekil 4. 1 Saf bir maddenin faz diyagramı .....	23
Şekil 4. 2 Kritik bölge civarında CO <sub>2</sub> 'in yoğunluğunun değişimi .....	24
Şekil 4. 3 Süperkritik CO <sub>2</sub> 'in faz geçişlerinin gözlenişi .....	26
Şekil 4. 4 Dielektrik sabitinin H <sub>2</sub> O , CO <sub>2</sub> ve CHF <sub>3</sub> a) basıncın ve b) indirgenmiş yoğunluğa ( $\rho_r$ ) karşı değişimi .....	27
Şekil 4. 5 Saf suya ait faz diyagramı .....	30
Şekil 4. 6 Farklı basınçtaki suyun fiziksel özellikleri .....	31
Şekil 4. 7 Suyun hidrojen bağ ve monomer yapısı .....	32
Şekil 4. 8 Suyun dielektrik sabitinin 400°C'de basınçla olan değişimi .....	32
Şekil 4. 9 Suyun iyon ürünleri .....	33
Şekil 5. 1 TOK ölçümlerinde kullanılan cihaz .....	38
Şekil 5. 2 Gaz kompozisyonlarının belirlenmesinde kullanılan cihaz .....	39
Şekil 5. 3 Sıvı numune analizinde kullanılan GC-MS cihazı .....	40
Şekil 5. 4 GC-MS analizi sonucu elde edilen grafik çıktısı örneği .....	42
Şekil 5. 5 Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'e ait SEM görüntüleri .....	43
Şekil 5. 6 Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'e ait Spektrum .....	43
Şekil 5. 7 Çalışılan deney sistemi .....	46
Şekil 6. 1 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin gaz verimi üzerine etkisi .....	49
Şekil 6. 2 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki Hidrojen miktarındaki değişim .....	50
Şekil 6. 3 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki propilen değişimi .....	51
Şekil 6. 4 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki metan değişimi .....	52
Şekil 6. 5 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki propan değişimi .....	53
Şekil 6. 6 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki etan değişimi .....	54
Şekil 6. 7 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki karbondioksit değişimi .....	55
Şekil 6. 8 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki karbonmonoksit değişimi .....	56
Şekil 6. 9 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki yanabilir gaz değişimi .....	57
Şekil 6. 10 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin TOK dönüşümü üzerine etkisi .....	58
Şekil 6. 11 mL 2-propanolden elde edilen gaz numunenin farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde enerji değerinin değişimi .....	59
Şekil 6. 12 Basınç değişiminin gaz kompozisyonu üzerindeki etkisi .....	61
Şekil 6. 13 Basınç değişiminin TOK dönüşümüne etkisi .....	62
Şekil 6. 14 Basınç değişiminin gaz verimi üzerine etkisi .....	62

Şekil 6. 15 Basınç değişiminin yanabilir gaz verimi üzerine etkisi .....	63
Şekil 6. 16 Basınç değişiminin elde edilen enerji miktarı üzerine etkisi .....	64
Şekil 6. 17 Reaktan konsantrasyonu değişiminin Gaz kompozisyonu üzerine etkisi .....	65
Şekil 6. 18 Reaktan konsantrasyonu değişiminin TOK dönüşümüne etkisi .....	66
Şekil 6. 19 Reaktan konsantrasyonu değişiminin gaz verimine olan etkisi .....	66
Şekil 6. 20 Reaktan konsantrasyonu değişiminin yanabilir gaz oranına etkisi .....	67
Şekil 6. 21 Reaktan konsantrasyonu değişiminin enerji üzerine etkisi .....	67
Şekil 6. 22 Deneysel ve modellenen TOK dönüşümlerinin karşılaştırılması .....	69

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 2.1	2-Propanol bazı fizikokimyasal özellikleri ..... 5
Çizelge 3.1	Gazlaştırma ve yakmanın karşılaştırılması ..... 12
Çizelge 3.2	Gazlaştırma reaksiyonları ve entalpileri..... 15
Çizelge 4.1	Gaz, sıvı ve SCF'ye ait bazı özelliklerinin karşılaştırılması ..... 23
Çizelge 4.2	Bazı inorganik süperkritik akışkanların kritik noktaları ..... 25
Çizelge 4.3	Bazı organik süperkritik akışkanların kritik noktaları ..... 25
Çizelge 4.4	Süperkritik akışkanların sağlamış oldukları avantajlar ..... 28
Çizelge 4.5	Süperkritik akışkan ortamında çeşitli uygulamalar ..... 29
Çizelge 4.6	Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti..... 31
Çizelge 4.7	Süperkritik ortamda katalitik gazlaştırma ile ilgili yapılan bazı çalışmalar ..... 36
Çizelge EK-2.1	400°C_10s ..... 81
Çizelge EK-2.2	450°C_10s ..... 81
Çizelge EK-2.3	500°C_10s ..... 82
Çizelge EK-2.4	550°C_10s ..... 82
Çizelge EK-2.5	600°C_10s ..... 84
Çizelge EK-2.6	600°C_30s ..... 85

### SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

Fatih AYNACI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Sanayi devrinin lokomotif rolünü üstlenmiş olan fosil yakıtlar (petrol, kömür) ve devamı olan doğalgaz rezervleri sınırlıdır. Aynı zamanda neden oldukları çevre problemlerinde de büyük sorundur. Tüm bu nedenlerle, yenilenebilir yakıt ya da kaynaklara gereksinimi ortaya çıkarmıştır. Yenilenebilir kaynaklardan biri olarak biyokütle düşünülmektedir.

Bu çalışmada, endüstride önemli bir organik madde olan 2-propanolün ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), süperkritik su ortamında platin katalizör kullanılarak gazlaştırılması incelenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada sistem sıcaklığının, basıncının ve reaktörde kalma zamanının gazlaştırma verimi üzerine etkisi incelenmiş, en yüksek verimin elde edileceği proses koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde;  $250\pm 10$  bar basınç altında farklı reaksiyon sıcaklıklarının (400, 450, 500, 550 ve  $600^\circ\text{C}$ ) ve farklı reaksiyon süresinin (10, 15, 20, 25 ve 30 s) gaz kompozisyonu, elde edilen enerji miktarı ve Toplam Organik Karbon (TOK) dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca, sistem basıncının etkisini incelemek için 50, 100, 150, 200, ve 250 bar basınçta, konsantrasyon etkisini incelemek için de 36000, 54000, 72000, 90000 ve 108000 mg/L konsantrasyonda deneyler yapılarak bu parametrelerin etkileri incelenmiştir. Gazlaştırma sonucu elde edilen gazların kompozisyonları tesbit edilmiştir. Elde edilen gaz kompozisyonları literatürdeki çalışmalarla mukayese edilmiştir. Ayrıca; başlangıçtaki TOK miktarı ile deney sonunda elde edilen TOK'tan yola çıkarak reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Gazlaştırma, süperkritik su, 2-propanol, Pt katalizör.

## ABSTRACT

---

### CATALYTIC GASIFICATION OF 2-PROPANOL IN SUPERCRITICAL WATER

Fatih AYNACI

Chemical Engineering  
MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mesut AKGÜN

The reserves of fossil fuels (petroleum and coal) and natural gas, which had a major locomotive role in industrial revolution, are becoming very scarce. At the same time, these sources have a big influence on ecological problems. All of these reasons arise a need towards alternative fuels or sources, one of which is biomass.

In this study, the gasification of 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), which is an important organic material in industry, was carried out using a platinum catalyst in supercritical water. The effects of system temperature, pressure and reactor retention time on the gasification efficiency were investigated and the process circumstances giving the maximum gasification efficiency were determined. With these purposes, under a constant pressure of  $250 \pm 10$  bar, the influence of different reaction temperatures (400, 450, 500, 550 ve  $600^\circ\text{C}$ ) and reaction times (10, 15, 20, 25 and 30 s) on gas product composition, amount of energy obtained and TOC conversion was investigated. Then, more experiments were made under pressures of 50, 100, 150, 200 and 250 bar in order to evaluate the effect of pressure, and with concentrations of 36000, 54000, 72000, 90000 ve 108000 mg/L in order to evaluate the effect of concentration. The compositions of the gaseous effluents were determined at the end of the gasification experiments and these results were compared with the ones presented in literature. What is more, with the aid of comparing the initial and final TOC values, a kinetic model for the reaction was proposed.

**Keywords:** Gasification, Supercritical water, 2-propanol, Pt catalyst

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

#### 1.1 Literatür Özeti

Dünya'nın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunların başında çevre kirliliği ve küresel ısınma gelmektedir. Dünya nüfusunun giderek artmasıyla beraber, artan nüfusun gelişen teknolojiyle birlikte daha iyi yaşam koşullarına ulaşma isteği ve bunu gerçekleştirmek için daha çok tüketime yönelme eğilimi sonucunda, artan üretim ihtiyacını karşılayacak enerji miktarı da artmaktadır [4].

Enerji; insanoğlunun dünyadaki birçok ihtiyacını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Bu gereksinim günümüze kadar farklı kaynaklardan karşılanmıştır. Son yüz-yüz elli yılı dikkate aldığımızda ise; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar bu ihtiyaçta temel kaynak rolünü üstlenmişlerdir. Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna karşın günümüz dünyanın temel enerji kaynağı olan fosil kaynaklarda artış olmamakta ve kaynakların ihtiyacı karşılamadığı bir noktaya doğru gidilmektedir. Bütün bu nedenler yeni enerji kaynakları gereksinimini doğurmaktadır. Yani alternatif enerjiler arayışı kaçınılmazdır. Alternatif enerji kaynaklarına geçişteki en önemli neden fosil yakıtların sınırlı olması yanında ekolojik çevreye verdikleri telafisi güç zararlarıdır. Fosil yakıtların kullanımıyla birlikte yerkürenin ortalama sıcaklığı 500 bin yılın en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Bu ise son yıllarda yoğun hava kirliliği, sel, fırtına ve doğal afetlerin artışında etkili olmakta, yükselen yer küre ortalama sıcaklığı ile beraber buzullarda erimeler meydana gelmektedir. Ayrıca; çevresel faktörlerde alternatif yakıtları gündeme taşımaktadır [5].

2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), dimetilkarbinol olarak bilinen izopropil alkol en basit sekonder alkoldür. Güçlü bir kokusu olan, renksiz, yanıcı bir kimyasal bileşiktir ve düşük maliyetli bir solventtir. Bu ikincil alkol, alkol karbon, bazen  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  olarak

gösterilen diğer iki karbonlarla bağlı en basit bir örnektir. Propanolün yapısal bir izomeridir. Genel anlamda biyokütlelerin ihtiva ettiği C, H ve O atomlarını içeren bileşiklerden biridir. Renksiz, akışkan, zehirli, kötü kokulu bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 60,09, erime noktası -89,5°C, kaynama noktası 84,2°C ve yoğunluğu 0,7869 g/cm<sup>3</sup>'tür (20°C'de). Başlıca, asetonun elde edilmesinde kullanılır. Bundan başka çözücü ve antifiriz (sıvıların donma noktasını düşürücü) olarak kullanılır [1].

Sulu biyokütle çözeltilerinin metan ve hidrojen gibi ekonomik değeri olan gazlara termokimyasal prosesler ile dönüştürülmesinde, son zamanlarda süperkritik su gazlaştırması (Supercritical Water Gasification–SCWG) olarak isimlendirilen proses dikkat çekmeye başlamıştır. Doğadaki en önemli çözücü olan su, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak ilginç özelliklere sahiptir. Süperkritik su (SCW), kritik noktasının üzerinde olan bir sıvıdır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374,8°C ve 221,3 bar'dır. Suyun özellikleri ise, benzer bir polar sıvıdan, hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Su, kritik noktadan daha yüksek sıcaklıklarda, beklenildiğinden daha asidik olur ve difüzyon hızı artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısıl reaksiyon hızını artırır; bu da reaktördeki karışma hızını arttırarak organik maddelerin iyi çözünmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik suyun, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon yeteneğine dayalı mükemmel taşıma özellikleri vardır. Bunu yanın da hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkanları sunan bir çözücüdür [3]. Tüm bu nedenlerden dolayı, süperkritik su koşullarında yüksek miktarda organik madde ihtiva eden biyokütlelerin gazlaştırılmasına yönelik çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, endüstride önemli bir organik madde olan 2-propanolün (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>), süperkritik su ortamında platin katalizör kullanılarak gazlaştırılması yapılmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada sistem sıcaklığının, basıncının ve reaktörde kalma zamanının gazlaştırma verimi üzerindeki etkisi incelenerek, en yüksek verimin elde edileceği proses koşulları belirlenmiştir. Gazlaştırma sonucu elde edilen başta propan ve propilen olmak üzere metan, etan, karbondioksit, karbonmonoksit ve hidrojen gazlarının konsantrasyonları tesbit edilmiştir. Deneylerden elde edilen verilere

dayanılarak, Toplam Organik Karbon (TOK) temelinde, katalitik reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur.

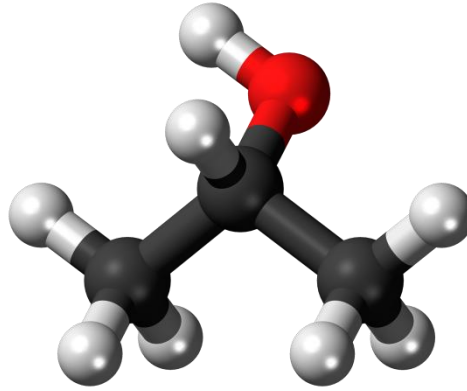
### **1.3 Hipotez**

Bir biyokütle model çözeltisi olarak kullanılan 2-propanol çözeltisinin, süperkritik su ortamında katalitik olarak kısa sürede gazlaştırılması sağlanmaktadır. Enerji verimliliği açısından düşünüldüğünde, işlem sonucunda oldukça yüksek miktarlarda hidrojen, propilen ve metan gibi ekonomik değeri olan gazlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, sistem basıncının ve sıcaklığının, reaktan derişiminin, reaktörde kalma zamanının ve gazlaştırma verimine olan etkileri incelenmektedir.

### PROPANOL VE ÜRETİM PROSESLERİ

#### 2.1 2-Propanol

İzopropil alkol, (izopropanol, propanol-2-ol, 2-propanol veya IPA olarak kısaltılarak da yazılabilir) kimyasal formülü  $C_3H_8O$ ' dur. Güçlü bir kokusu olan, renksiz, yanıcı bir kimyasal bileşiktir. Bu ikincil alkol, alkol karbon, bazen  $(CH_3)_2CHOH$  olarak gösterilen diğer iki karbonlarla bağlı en basit bir örnektir. Propanolün yapısal bir izomeridir [1].



Şekil 2.1 İzopropil alkol [6]

İzopropil alkol, ultraviyole-görünür spektrumunda 204 nm dalga boyunda maksimum absorbanza sahiptir. Oda sıcaklığında yanıcıdır. Su, aseton ve benzenle karışır. İkincil alkollerin tipik reaksiyonlarını verdiği gibi güçlü oksidize edici ajanlarla şiddetli bir şekilde reaksiyona girer. Ateş içinde, karbon monoksit gibi zehirli gazlara dekompoze olur. Solvent özellikleri ve buharlaşma oranında etil alkole benzer. Oldukça düşük maliyetli bir solventtir [1].

Çizelge 2.1 2-Propanol bazı fizikokimyasal özellikleri [6]

<b>Görüntü</b>	Sıvı
<b>Renk</b>	Renksiz, berrak
<b>Koku</b>	Güçlü alkol kokusu
<b>Buhar yoğunluğu</b>	2,1
<b>Buhar basıncı</b>	33 mmHg (20°C'de )
<b>Donma noktası</b>	-89°C
<b>Kaynama noktası</b>	82°C
<b>Özgül ağırlık</b>	0,786
<b>Yanma (parlama, tutuşma) noktası</b>	13°C
<b>Kendiliğinden yanma</b>	399°C

### 2.1.1 Kullanım alanları

Temizlik ve ilaç sanayiilerinde kullanımı mevcuttur (temizlik spreyleri vb.). Yabani ot öldürücüler için monoizopropil aminin üretimi için kullanılır. Asetonun üretiminde (izopropanol oksidasyonu) ve onun türevlerinin üretiminde ve diğer kimyasallarda (izopropil asetat, izopropil amin, diizopropil eter, izopropil ksantat, yağ asidi esterleri, ot öldürücü esterler ve alüminyum izopropoksit gibi) kullanılır. Diğer kullanımları; bira yapımında soğutucu, eşleştirme ajanı, dehidrasyon ajanı, koruyucu, ısı değiştirici ortam konsantreleridir. Ayrıca evsel ve kişisel bakım ürünlerinde ve ilaçlarda kullanılır.

Proses solventi olarak, doğal ürünlerin (bitki, hayvan yağları ve katı yağlar, gum reçinesi, waxlar, boyalar, tatlandırıcılar, alkaloidler, vitaminler, su yosunu ve alglerin ekstraksiyonu, saflaştırılmasında; gıda ürünlerinin üretiminde taşıyıcı olarak; organik kimyasalların saflaştırılması, kristalizasyonu ve çöktürülmesinde kullanılır.

Temizlik ve kurutma ajanı olarak; elektronik parçaların üretimi, metaller ve fotoğrafik filmler için ve kâğıtlar için, cam temizleyicilerde, sıvı sabunlar, deterjanlar ve aerosollerde; embrocationlarda ve masaj çözeltileri gibi tıbbi ürünlerde de kullanılmaktadır.

Güncel uygulanan preparatlarda solvent olarak; kozmetiklerde (saç tonikleri, parfümler, cilt losyonları, saç boya durulayıcı ve kalıcı bukle losyonları, cilt temizleyiciler, deodorantlar, tırnak cilaları, şampuanlar),temizleyicilerde (waxlar, cilalar, boyalar, buz çözücüler, ayakkabı ve çorap spreyleri, böcek iticiler, saç spreyleri, deodorantlar, hava

tazeleyiciler) kullanılır. Aerosol solvent olarak; medikal ve veteriner ürünleri, antiseptikler, gıda mantar öldürücüler, ilk yardım ve medikal buhar spreylere, ağrı giderici, veteriner yara spreylere, ev ve bahçe tipi böcek öldürücülerde kullanım alanı bulunmaktadır [7].

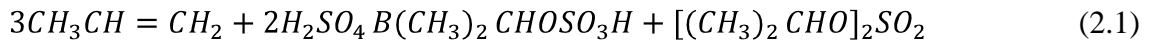
## 2.1.2 2-Propanolün Üretim Prosesleri

Kimyasal olarak dolaylı ve doğrudan propen hidrasyonu olmak üzere 2-propanol üretimi için iki büyük ticari süreç vardır. Küçük miktarlar aseton hidrojenasyon tarafından üretilmektedir. Ayrıca laboratuvar ölçekli olmakla birlikte biyolojik olarak eldesi de mümkündür.

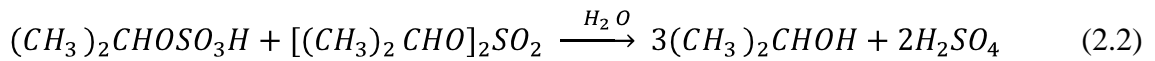
### 2.1.2.1 Kimyasal Üretim Prosesleri

- **Dolaylı hidrasyon**

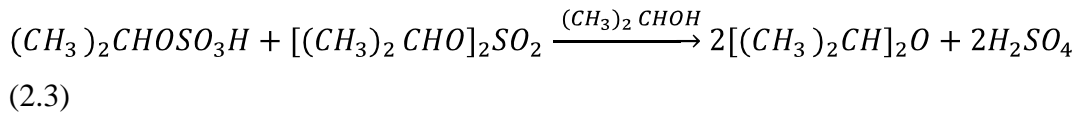
Dolaylı hidrasyon iki adımdan oluşan bir süreçtir. İlk adımda diizopropil sülfat esterleri, kükürtik asit ile propen reaksiyonu sonucu oluşur. Yaklaşık 50 kJ/mol sonuçlanacak ekzotermik bir reaksiyondur.



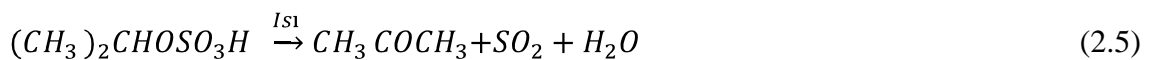
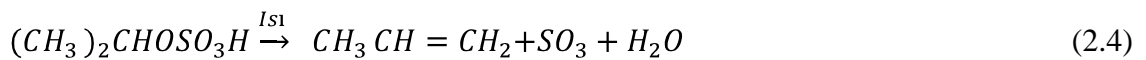
İkinci adımda, sülfat esterlerinden sonra hidrolize olan 2-propanol ürün olarak oluşur.



Dolaylı sürecin önemli bir yan ürünü, diisopropil eter, ürün 2-propanol ile sülfat esterleri reaksiyonu sonucu oluşur.



Diğer kirlilikler, hidrokarbonlar, polimer artıkları (yağlar), propanol, aseton ve kokulu kükürt içeren bileşikler içerir. İzopropil sülfat esterleri özellikle 50-100°C gibi düşük sıcaklıklarda ayrışır ve kararsız olur. Mono- ve disülfat esterleri SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, propen ve aseton karışımı vermek için termal olabilir.



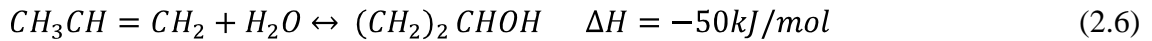
Ham 2-propanol birçok arıtma sistemine, 2-propanol elde etmek için sabit bir kaynama karışımında beslenir. 2-propanol arıtma karşılaşılan temel sorun, sudan ayrılmasıdır. Diisopropil eter ve sikloheksan 2-propanol zenginleştirme için ortak sürükleyici ajanlardır [1].

İstenmeyen yoğun kokular, kaçınılmaz olarak kükürt içeren bileşikler ortaya çıkar ve bu kozmetik ürünleri, sprey ürünlerinde ve tıbbi formülasyonların ticari kullanımlarında zorluklara neden olabilir. Koku, genellikle 2-propanol iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, aktif alümina ya da metaller ile kullanılarak kaldırılır [1].

Zayıf asit dolaylı hidrasyon prosesinde, yüksek korozyon hızları ve su, asit, kostik ve atık gaz maruz kalır. Önemli bir avantajı, düşük saflık propen besleme kullanma yeteneğidir. Son gelişmelerde, kurşun astarlı emiciler, korozyona dayanıklı seramik ve sentetikler ile değiştirilmesi de dahil olmak üzere, atık minimizasyonu yapılmıştır. Dolaylı hidrasyon Lyondell Petrokimya aseton hidrojenasyon daha az miktarda üretir iken, hala, Exxon, Shell Oil, ve Union Carbide Kimya ve Plastik Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan temel bir süreçtir. Avrupa ve Japonya'da birkaç şirket de bu eski teknolojiyi kullanmaktadırlar [1].

- **Doğrudan hidrasyon**

Propenin doğrudan hidrasyonu, 1951 yılından bu yana ticari olarak uygulanmaktadır.



Yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda sabit yataklı asidik bir katalizör üzerinden ekzotermik bir denge reaksiyonu bu süreci karakterize eder.

Doğrudan hidrasyon sürecinin üç farklı versiyonu bugün ticari olarak uygulanmaktadır.

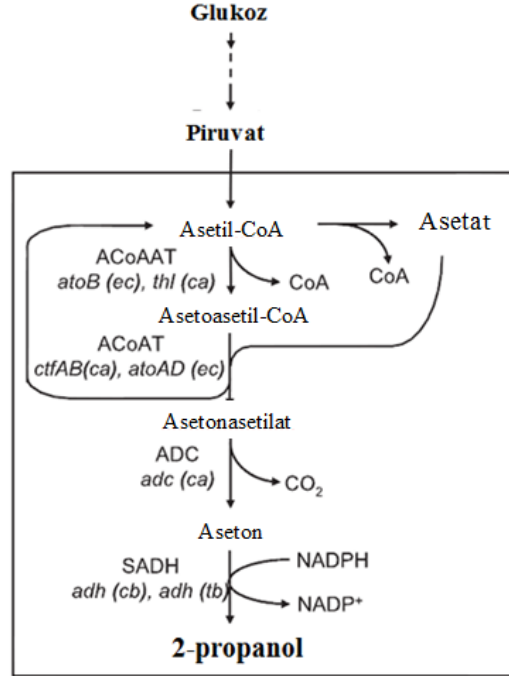
- 1) Düşük sıcaklık (130-160°C), yüksek basınçta (8,0-10,0 MPa), sülfonatlı polistiren iyon değiştirme reçine katalizörü üzerinde buhar-sıvı faz hidrasyonu Deutsche Texaco firması tarafından başlatılmıştır. Propen gaz ve sıvı su içeren besleme, süperkritik durumda sabit yataklı reaktöre üstünden ve aşağı doğru damlama yoluyla beslenir. Geçiş başına yaklaşık % 75 propen dönüşüm sonucunda, besleme % 92 propen içerir. Bu teknik, yüksek basınçlı ekipman gerektirir ve katalizörün kısa ömürlü olmasına sebep olabilir [1].
- 2) Yüksek sıcaklık, yüksek basınç (270-300°C, 20 MPa) azaltılmış bir tungsten oksit katalizör üzerinde propenin buhar- sıvı hidrasyonu Tokuyama Soda firması

tarafından geliştirilmiştir [1] . ICI (Imperial Chemical Industries) firması, orta ve yüksek basınçlar içeren propen buhar fazlı hidrasyon için teknoloji geliştirdi. Bu işlemde 250°C ve 25 MPa WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> katalizör kullanılır ve yaklaşık % 95 verim verir [1].

- 3) Bu işlem yaklaşık 2,5:1 molar oranında su içeren propen için kullanılır. Bu teknoloji, yüksek basınçlı ekipman gerektirir, fakat % 60-70 oranında yüksek propen dönüşümler geçiren ve 2-propanol seçicilikle % 98-99 oranında propene dönüşme dayalıdır. Katalizör (su varlığı istikrarlı) dayanıklı olmalıdır. Bu süreçte, düşük gaz geri dönüşüm gereksinimleri vardır, bu yüzden sadece % 95 saflıkta propen kullanılabilir [1].

### 2.1.2.2 Biyolojik üretim prosesi

*Escherichia coli* bakterisi ortamında biyolojik olarak 2-propanol üretimi *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, *E. coli* K-12 MG1655, *Clostridium beijerinckii* NRRL B593 ve *Thermoanaerobacter brockii* HTD4'ün çeşitli kombinasyonuyla gerçekleştirilmiştir [8].



Şekil 2.2 2-Propanol için metabolik üretim yolu [8]

Şekil 2.2'de gerçekleşen 2-Propanol üretiminde, öncelikle acetyl-CoA, asetil-CoA'nın iki ve asetil-CoA'nın bir molekülüne kondense olur. Ardından asetoasetil-CoA'nın bir kısmı geri döngüyle asetatı oluşturmak için asetil-CoA'ya dönüşür. Diğer bir kısımda

asetoasetat oluşturur. Oluşan asetoasetat, *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 varlığında CO<sub>2</sub> ve asetona donuşur. Son olarak birincil alkolun dehidrojenasyonu ile NADPH reaksiyonunda aseton 2-Propanol'e donuşur [8].

## BÖLÜM 3

---

### GAZLAŞTIRMA

#### 3.1 Tarihsel Gelişim

Tarihte ilk olarak İskoçyalı Mühendis Murdoch 1792’de kömürün piroliziyle sentetik gazı (syngaz) elde etmiştir ve elde ettiği bu gazı evini aydınlatmada kullanmıştır. İlk gaz şirketi 1812’de Londra’da kömürden gaz üretmek için kurulmuş ve üretilen Westminster Köprüsü’nü aydınlatmak için kullanılmıştır. ABD’de ise 1816’da kömürden sentetik gaz elde etmek için ilk tesis kurulmuş ve bu tesis Baltimore şehrinin caddelerini aydınlatmada kullanılmıştır [9].

19. yüzyılın sonunda kömürün gazlaştırılması gaz jeneratörlerinin kullanımıyla ticari bir boyut kazandı. 1875’e kadar üretilen gaz çoğunlukla ev aydınlatmasında kullanılırken, 19. yüzyılın sonunda artık endüstriyel anlamda kullanılmaya başlanmıştır. 1920’lerde ABD’de faaliyet gösteren gaz üretim tesisi sayısı 1200’ü geçmiştir. 1900’lerin başında biyokütlenin gazlaştırılmasıyla sentetik gaz üretimi de geniş çapta kullanılmaya başlanmıştır. 1920-1940 yılları arasında Avrupa’da otomotiv sektöründe kullanılan gazlaştırıcılar tasarlanmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında elektrik üretimi ve taşıtlarda kullanmak için odun ve mangal kömüründen sentetik gaz üretimi yapan çok sayıda işletme inşa edilmiştir [9].

1980’li yıllarda batı ülkelerinde kömür gazlaştırma sistemleri ısıl uygulamalarda doğal gaz ve yağ kullanımına alternatif olarak kendini göstermiştir. Teknolojik gelişmeler asıl olarak akışkan yataklı gazlaştırma sistemlerini kapsamaktadır. Son zamanlarda, gazlaştırma sistemlerinin geliştirilmesi direkt olarak elektrik üretimi için yapılmaktadır 1980’ler boyunca araştırmacı ve sanayicilerin gazlaştırma teknolojisinin çevreci faydalarının farkına varması hız kazanmıştır. Gelişmekte olan ülkelerdeki küçük ölçekli

firmalar ve enerji üretim şirketleri de için bu teknolojinin petrole oranla daha ucuz bir alternatif olduğunu fark etmiştir. Güç tesislerinin emisyonlarının, evsel ve sanayi atıklarının biriktirildiği atık arazilerinin, artan sera gazı emisyonunun azaltılmasının sağlanması için tüm ABD’de sınırlayıcı ve bağlayıcı çevre standartları getirildi. Bununla birlikte işletmelerin bu standarda ulaşabilmesi ve esas itibarıyla gazlaştırma teknolojilerinin ticarileştirilmesinin sağlanabilmesi için teşvik primleriyle desteklenmiştir. Kurulan işletmeler açığa çıkan gaz ürünü elektrik enerjisine dönüştürmek için gaz tribünü kullanmışlardır [9].

### 3.2 Gazlaştırma Prensipleri

Gazlaştırma; karbon içerikli maddelerin yanıcı ya da sentetik gaz olarak isimlendirilen ( $H_2, CO, CH_4$  gibi) ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Genel olarak gazlaştırma karbonun hava, oksijen, buhar, karbon dioksit ya da bu gazların karışımıyla çok yüksek sıcaklıkta elektrik enerjisi üretmede, ısınmada ya da kimyasal işlemlerde hammadde olarak kullanılan gaz ürünü elde etme işlemidir. Karbon içerikli katı ya da sıvı madde gaz ürüne dönüşünce, istenmeyen maddeler örneğin kükürtlü bileşikler gaz üründen uzaklaştırılır. Aşırı havayla yakma prosesinin aksine gazlaştırma prosesleri yakmada kullanılan oksijen miktarının % 35’i kullanılarak gerçekleştirilir. Isıyı, basıncı ve buharı kullanarak organik içerikli maddeyi başlıca hidrokarbon gazlarına doğrudan dönüştürme prosesidir. Gazlaştırma sonucu üç temel ürün oluşur;

- 1) Hidrokarbon gazları ( Syngaz)
- 2) Hidrokarbon sıvıları
- 3) Katran (Karbon siyahı)

Hidrokarbon gazları, elektrik ya da buhar üretimiyle konutların enerji ihtiyacının gideriminde kullanılır. Hava ile karıştırılırsa, benzinli ve dizel motorlu araçlarda birkaç değişiklikle kullanılabilir. Gazlaştırma özellikle atıklarda geri kazanımda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Gazlaştırma; bir yakma ya da yanma prosesi değildir. Aksine, karbon içerikli maddelerden yararlı ve faydalı ürünlerin elde edildiği bir dönüşüm prosesidir. Hem gazlaştırma hem de yakma prosesleri karbon içerikli maddeleri gaz ürünlere dönüştürür. Ancak yakma işlemleri oksijen ile gerçekleşirken gazlaştırma işlemi oksijenin yokluğunda ya da çok az oksijen varlığında gerçekleşir. Yanmanın amacı besleme

yakıtını yakarak ısı enerjisine çevirmektir. Bunun aksine gazlaştırmanın amacı beslemeyi enerji ve çevre dostu yakıt üretimi gibi pek çok alanda kullanılan daha yararlı, çevre dostu olan ürünler elde etmektir. Gazlaştırma sonucu beslememizde genel olarak bulunan C, H, O, S ve Cl elementleri hidrokarbon gazları oluşturan CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, COS, HCN, C ve daha ağır hidrokarbon gazlarına dönüşümüne rastlanır. Yakma proseslerinde ise H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, HCl ve uçucu kül ürünleri oluşur. Çizelge 3.1' yakma ve gazlaştırma prosesleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1 Gazlaştırma ve yakmanın karşılaştırılması [9]

Özellikler	Gazlaştırma	Yakma
Amaç	Atık ya da daha değersiz bir maddeden yararlı, kullanışlı ve çevre dostu gaz ürünlerin eldesi	Atığın, yakıtın yok edilmesi ya da ısı üretiminde kullanılması
Proses tipi	Oksijeni az ya da hiç kullanmadan termal veya kimyasal dönüşümün sağlanması	Oksijen kullanılarak gerçekleştirilir
Ham gaz ürünler	H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> ve partiküller	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , NO ve partiküller, PAN, PAH
Gaz temizlendikten sonra	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gazlaştırıcı dizaynına bağlı olarak yüksek basınçta temiz hidrokarbon gazları</li> <li>Özel işleme tabi tutulmuş sentetik gaz kimyasal, yakıt ve enerji üretiminde kullanılır.</li> <li>Yakıtta ki kükürt ya da kükürtük asitteki kükürt türleri geri alınır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Özel işleme tabi tutulmuş baca gazı ise atmosfere bırakılır.</li> <li>Yakıttaki herhangi bir kükürt bileşimi mutlaka uzaklaştırılması gereken SO<sub>2</sub>'ye dönüştürülür.</li> </ul>
Katı ve yan ürünler	Yarı kok ve katran	Kül
Katı ve yan ürünlerin kullanımı	Düşük sıcaklıklı proseslerde yakıt olarak kullanılan yarı kok	Uçucu kül

### 3.2.1 Kömürün Gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması kısmi oksidasyon yöntemiyle kömürün katıdan gaz yakıtıya dönüştürüldüğü proseslerdir. Gaz yakıtın içerdiği kükürt bileşimleri gibi istenmeyen maddeler gaz fazdan uzaklaştırılabilir. Uzaklaştırmadan sonra elde edilen temiz taşınabilir gaz enerji kaynağıdır [10].

Bazı proseslerde gazlaştırma işlemini gerçekleştirilmesi için gereken oksijeni sağlamak için buhar kullanılır. Bu sistemlerde daha yüksek miktarlarda ısıl değere sahip gaz ürün elde edilir. Kömür gazlaştırma prosesleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır [10].

*Gazlaştırma sistemine göre:*

- 1) Sabit yatak
- 2) Akışkan yatak
- 3) Sürüklemeli yatak
- 4) Eriyik yatak

*Kömür tipine göre:*

- 1) Turba
- 2) Linyit
- 3) Taş kömürü
- 4) Antrasit

*Gazlaştırmadaki reaktan gaza göre:*

- 1) Hava
- 2) Oksijen
- 3) Su buharı-hava
- 4) Su buharı-oksijen
- 5) Hidrojen
- 6) Metan

*Gaz ürün kullanımına göre:*

- 1) Sentez gazı
- 2) Sentetik doğal gaz
- 3) Hidrojen kaynağı
- 4) Gaz yakıt( düşük veya orta ısıl değerli gaz)
- 5) Gaz yakıt (güç santrali için)
- 6) Yakıt pilleri

### 3.2.1.1 Sabit yatakta gazlaştırma

Sabit yatakta gazlaştırma en eski katı gazlaştırma sistemidir. Bu sistemde yakıt, reaktif gazlar, ürünlerin akışı zıt akım ilkesine göre gerçekleştiğinden, ısı taşınımı çok iyi gerçekleşir. Sabit yatakta kömürlerin etkilendiği dört ayrı bölme vardır [10].

**Nem ve uçucu maddelerin uzaklaşma bölgesi:** Bu bölgede, kömürün sıcak gazlarla etkileşmesi sonucunda nem uzaklaşır.

**Gazlaştırma/İndirgenme bölgesi:** Kömür su buharı ile tepkimeye girer.



**Kül yatağı bölgesi:** Bu bölgede oksijen ya da hava buhar dağıtıcısı görevini yapar ve gazlaştırıcıya giren gazları ısıtır.

**Yanma bölgesi:** Bu bölgede, gazlaştırma için gerekli olan karbondioksit ve ısı sisteme beslenir. Karbon-oksijen tepkimesiyle ısı ve karbondioksit oluşur.

### 3.2.1.2 Akışkan yatakta gazlaştırma

Akışkan yataklı gazlaştırıcılarda, yakıt yatağı, reaktan gazlar olan hava ve/veya oksijen ve su buharı ile akışkanlaştırılmaktadır. Kömür gazlaştırıcıya girince uçucu maddesi çıkmakta ve ardından gazlaşma tepkimeleri gerçekleşmektedir. Akışkanlaşma küçük tanecikler için gerçekleşir. Bu nedenle kömürün sahip olması gereken bir üst sınırı vardır. Aynı reaktör boyutu için, akışkan yataklar sabit yataklara oranla daha fazla kömür girdisi ile çalışırlar ve gaz ürün yatakla aynı sıcaklıkta dışarı çıkar [10].

### 3.2.1.3 Sürüklemeli yatakta gazlaştırma

Bu tip sistemlerde, sabit yataklı gazlaştırıcıların aksine kömür parçacıkları ile reaktif ve ürün gazları doğru akım ilkesine göre hareket ederler. Sürüklemeli gazlaştırıcılarda tanecikler tepkimeye giren gazlar aracılığıyla taşınırlar. Bu nedenle bu tip gazlaştırıcılarda kullanılan kömürün tanecik boyutu diğer sistemlerde kullanılanlardan çok daha küçük olmalıdır [10].

### 3.2.1.4 Eriyik yatakta gazlaştırma

Eriyik yatak, katı ve gaz reaktanlar arasındaki ısı ve kütle taşınımını artırmak için, tuz eriyiği gibi bir faza sahiptir. Bu tip gazlaştırıcılarda kömür, su buharı, hava ya da oksijen, eriyik yatağa beslenir ve tepkime gerçekleşir [10].

### 3.3 Biyokütlenin Gazlaştırılması ve Enerji Eldesi

Biyokütlenin gazlaştırılması kömürün gazlaştırılmasına benzerdir. Ancak biyokütle çok daha fazla fonksiyonel yapı içerdiği için ve kömürden daha reaktif olduğu için biyokütlenin gazlaştırılması daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Biyokütle gazlaştırmasında oksijen kullanıldığında sentez gazı olarak ekseriyetle H<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> üretilirken havanın kullanıldığı durumda ise H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> üretilir. Çizelge 3.2 gazlaştırma esnasında gerçekleşen örnek reaksiyonları göstermektedir [11,12].

Çizelge 3.2 Gazlaştırma reaksiyonları ve entalpileri [11]

Reaksiyon tipi	Reaksiyon	Entalpi (kJ/mol), Ref. Sic.27°C
Piroliz	$C_xH_yO_z \rightarrow (1-x)CO + (y/2)H_2 + C$	180
	$C_xH_yO_z \rightarrow (1-x)CO + ((y-4)/2)H_2 + CH$	300
Kısmi oksidasyon	$C_xH_yO_z + (1/2)O_2 \rightarrow xCO + (y/2)H_2$	71
	$C_xH_yO_z + O_2 \rightarrow (1-x)CO + CO_2 + (y/2)H_2$	-213
	$C_xH_yO_z + 2O_2 \rightarrow (x/2)CO + (x/2)CO_2 + (y/2)H_2$	-778
Buhar Dönüşümü	$C_xH_yO_z + H_2O \rightarrow xCO + yH_2$	310
	$C_xH_yO_z + nH_2O \rightarrow aCO + (x-a)CO_2 + yH_2$	230
	$C_xH_yO_z + (2x-z)H_2 \rightarrow xCO_2 + (x-a)CO_2 + (2n + (\frac{y}{2}) - z)H_2$	64
Su gaz değişimi	$CO_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41
Metanlaşma	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206

Katı bir biyokütlenin yanıcı gazlara dönüşümü; karbondioksit emisyonlarını azaltmasından dolayı çevre dostu bir proses olarak düşünülür, yüksek ısıl verim açığa çıkar ve biyokütle kaynaklarının bulunduğu alanlar oldukça düşük fiyatlara temin edilir, gazlaştırma sistemleri diğer enerji üretim teknolojilerine göre ekonomik açıdan kullanışlıdır [13].

Biyokütle kaynakları küresel iklim değişimini azaltmak için geliştirilen stratejilerin temel öğelerini oluşturur. Atmosferdeki CO<sub>2</sub>'yi bitki büyüterek değerlendirir ve enerji

için biyokütle kaynaklarının kullanımı CO<sub>2</sub> emisyonunu azaltır. Şekil 3.1’de biyokütle oluşumu ve yakıt eldesi görülmektedir. Biyokütleden kaynaklanan NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> emisyonları karakteristik olarakta düşük olduğu için biyokütlenin gazlaştırılması teknolojisi asit yağmurlarını da azaltmaya yardımcı olur. NO<sub>x</sub> bazı gazlaştırıcılarda üretilir. Genel olarak problem oluşturacak kadar yüksek bir konsantrasyonda açığa çıkmaz. NO<sub>x</sub> oksijenin azot veya azot içerikli moleküllerle yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu sonucunda oluşur. Kömürde kayda değer miktarda kükürt olmasına karşın, çoğu biyokütle düşük oranlarda kükürt içerir. Biyokütlerdeki kükürt gazlaştırma esnasında hidrojen kükürt veya kükürtoksitlere dönüşür. Örneğin odun karakteristik olarak ağırlığının %0,1’inden daha az miktarda ve otsu bitkiler ağırlıkça %0,3-0,4 civarında kükürt içerir. Biyokütlerdeki bu düşük kükürt konsantrasyonu bazı uygulamalar için avantaj teşkil eder. Tarım ve orman ürünlerinin desteklendiği alanlarda uygulandığı zaman, kırsal alanlarda bu teknoloji yeni pazarların ortaya çıkmasına ve ekonomik gelişime katkıda bulur. Yanma sistemleriyle kıyaslandığı vakit, tam yanmalı sistemlerden elde edilen ürüne kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda gaz yakıt elde edilir [9].

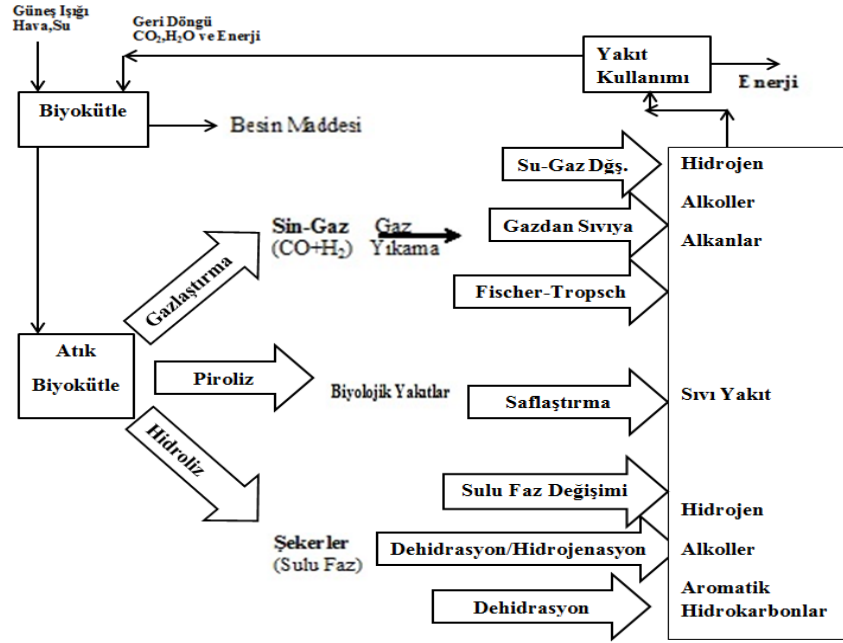
Biyokütle güneş ışığının varlığında fotosentez prosesiyle güneş enerjisinin kimyasal enerji olarak depolandığı doğal maddedir. Biyokütle genellikle selüloz, yarı selüloz ve lignin bileşimini içerir. Biyokütlenin tamamen yanması için gereken havanın (stokiometrik miktarı) teorik miktarı kg biyokütle başına 6-6,5 kg havadır. Nihai ürünler olarak ise CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşur. Gazlaştırmada biyokütle kg biyokütle başına stokiometrik değerinin altında 1,5-1,8 kg gibi hava sınırlı miktarda havayla kısmi pirolize tabi tutulur. Gazlaştırma prosesi esnasında üretilen gazın sonuç karışımı CO ve H<sub>2</sub>’den oluşur ve biyogaz olarak adlandırılır. Ham biyogaz çeşitli uygulamalarla uzaklaştırılması gereken katran ve partiküller de içerir. Bu prosesin katı biyokütlenin gaz yakıtta termo-kimyasal dönüşümünde kullanılan en iyi proses olduğu düşünülür [14].

Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlarla kıyaslandığı zaman, biyokütle doğadaki CO<sub>2</sub>’i fotosentezde kullanarak azaltır. Aynı zamanda biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda da sifıra yakın bir CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşir [15].

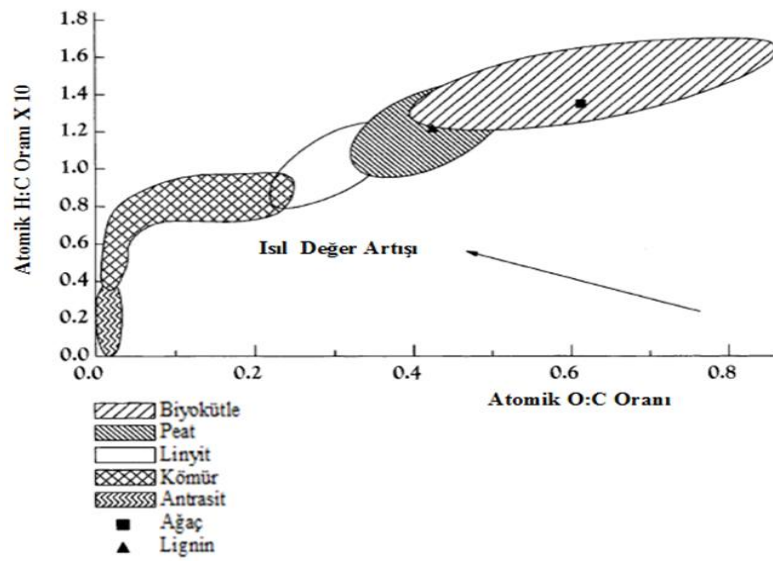
Biyokütlenin enerjiye dönüşümü; termokimyasal ve biyokimyasal/biyolojik olmak üzere olmak üzere iki temel proses kullanılarak gerçekleştirilir. Termokimyasal processte piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal gazlaştırma olmak üzere üç temel proses seçeneği

mevcuttur. Biyokimyasal dönüşümde ise sindirim (başlıca metan ve karbondioksit karışımı olan biyogazın üretimi) ve fermantasyon (etanolün üretimi) olmak üzere iki temel proses seçeneği mevcuttur [16].

Biyokütle ve fosil yakıtları karşılaştırmada, O:C ve H:C oranları kullanılır ki bu oranlar sonucu oluşan diyagrama *Van Krevlen Diyagramı* denir. O:C ve H:C oranı düştükçe maddeden elde edilen enerji değeri daha fazla olmaktadır [16].



Şekil 3.1 Biyokütle kaynağından yakıt elde etme [11]



Şekil 3.2 Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı [16]

### 3.3.1 Termokimyasal Yöntemler

Termokimyasal yöntemler piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal gazlaştırma olmak üzere üçe ayrılır [16].

#### 3.3.1.1 Piroliz

Piroliz; karbonlaştırma ya da kuru destilasyon olarakta bilinen, oksijenin yokluğunda ısıyla organik materyallerin kimyasal ayrışmasıdır. Tamamen oksijensiz bir ortamın oluşturulması pratikte mümkün değildir. Pirolitik sistemler sitokimiyetik oksijen miktarından oldukça az miktarda çalışırlar. Çünkü herhangi bir pirolitik sistemde biraz oksijen vardır bu yüzden düşük bir oksidasyon gerçekleşir. Piroliz sistemleri genellikle şu üç ürün grubunu üretir [17].

1. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve CH<sub>4</sub> gibi hafif gazlar,
2. Katran ile siyah, viskoz ve ağır organik ve inorganik moleküller içeren korozif sıvı
3. Kömürleşmiş kütle ve karbon içeriği yüksek katı atık.

Yakma ve piroliz arasında temel iki fark vardır. Birincisi, yakma prosesi ekzotermiktir, ısı üretir. Buna karşın piroliz endotermiktir, ısı gerektirir. İkinci olarak, yanma ürünleri karbondioksit, su ve küldür; fakat piroliz sonucunda kömürleşmiş kütle, sıvı yakıt ve kimyasal üretiminde ve sentezinde yan ürün olarak kullanılan uçucu gazlar oluşmaktadır.

18. yüzyıldan önce ağaç ve mangal kömürü metalürji endüstrisinde ergitmede ısı enerjisi oluşturmada kullanılırdı. 1700'lerde kok üretimi için kömürün pirolizi gerçekleştirildi ve elde edilen uçucu ve hafif gazlar aydınlatmada kullanılmıştır. 1800'lerin başıyla kömürün piroliziyle elde edilen uçucu gazlar Londra, NewYork, Baltimore gibi dünyanın pek çok büyük şehrinde aydınlatmada kullanılmıştır [9].

#### 3.3.1.2 Gazlaştırma

Yüksek sıcaklıkta (800-900°C) biyokütlenin kısmi oksidasyonla yanabilir gaz karışımına dönüşümü gazlaştırmadır. Direkt olarak yakılabilen ya da gaz motorları ve gaz türbinleri de yakıt olarak kullanılabilen düşük kalorifik değerli (yaklaşık 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup> değerinde) gaz üretilebilir. Elde edilen gaz metanol gibi kimyasalların üretiminde besleme olarak da kullanılabilir [16].

Gelecek vadeden görüş, gaz türbinlerinin yüksek verimlilikle gaz yakıtı elektriğe dönüştürdüğü entegre biyokütle gazlaştırma/birleştirme döngüsüdür (BIG/CC). Biyokütle gazlaştırma/birleştirme döngüsünün (BIG/CC) önemli avantajları, gaz türbine gitmeden temizlenir, daha az maliyetle daha yoğun gaz temizleme ekipmanlarının kurulumu ve temizlenen gazın hacmini azaltarak kullanma imkanı sağlar [16].

Biyokütleden üretilen sentez gazları gelecekte ulaşımda yaygın olarak kullanılacağı düşünülen metanol ve hidrojen üretimine de imkan sağlar. Metanolün üretiminde yüksek kalorifik değerli (9-11 MJ/Nm<sup>3</sup>) gaz ürün elde etmek için ya hidrojenin dolaylı olarak ya da oksijenin kullanıldığı prosesler tercih edilmektedir [16].

### 3.3.1.3 Hidrotermal Gazlaştırma

Islak biyokütlenin metan ve hidrojen gibi ekonomik değeri olan gazlara termokimyasal prosesler ile dönüştürülmesinde genellikle süperkritik su koşulları uygulanır. Bu süreçte, suyun kritik değerlerinden sıcaklık ( $T_c$ ) 374,14°C ve basınç ( $P_c$ ) 220,64 bar yararlanıldığı için ‘*hidrotermal*’ terimi kullanılmaktadır [2].

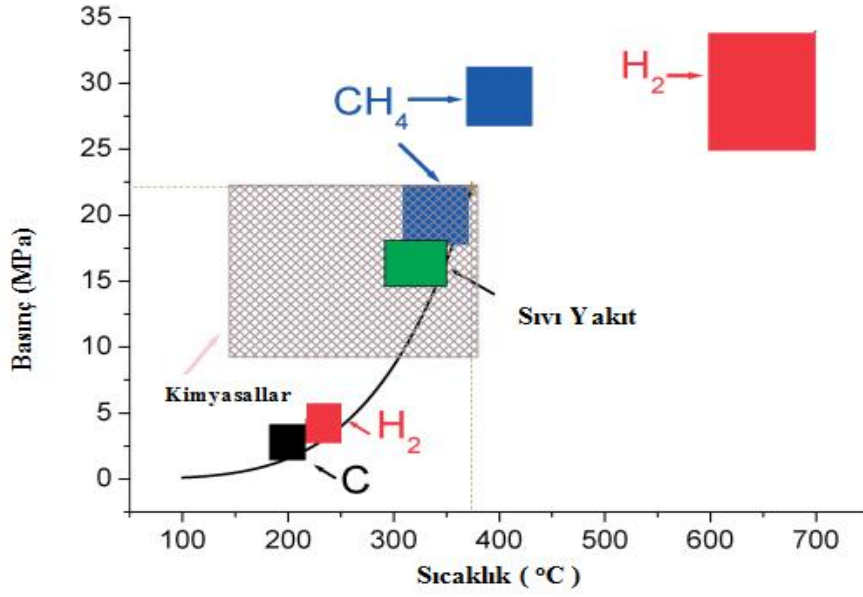
Hidrotermal gazlandırmada yüksek maliyet gerektirebilecek olan kurutma işlemine gerek duyulmaz. Diğer gazlandırma proseslerine kıyasla, süperkritik gazlandırmada nemli biyokütle kurutmaksızın işleme tabi tutulur ve katran ve kömürleşme miktarı az olduğu için yüksek verimlilikte bir gazlaşma gerçekleştirilir. Süperkritik gazlandırma prosesi hidrolizi, su-gaz değişimi, metan oluşumu ve diğer reaksiyonları içeren oldukça karmaşık bir kimyasal reaksiyon mekanizmasından oluşur. Ayrıca termodinamik dengede, süperkritik gazlandırma prosesinde geleneksel gazlandırma proseslerinden daha fazla hidrojen üretilir ki bunun sebebi farklı işletim şartlarıdır [18].

Genel olarak gazlandırmada nem miktarı % 10’un altında olması istenir. Ancak süperkritik ortamda biyokütle kaynağının nem içeriği % 50’den fazla olabildiği gibi bu oran sulu bulamaçlarda %85’leri dahi bulabilmektedir [19].

Şekil 3.3’te hidrotermal proseslerde gerçekleşen biyoyakıt üretimi için gereken şartları özetlemektedir. Grafikten görüldüğü gibi hidrojenin büyük çoğunluğu yaklaşık 25 Mpa ve 600°C’nin üzerinde gerçekleşmektedir. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümünde takip edilen aşamalar (Şekil 3.3):

- I. Yüksek kalitede kok üretimi için hidrotermal karbonlaşma
- II. Vizkozitesi yüksek sıvı yakıt eldesi

### III. Hidrojen ve metan üretimi için hidrotermal gazlaştırma



Şekil 3.3 Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü [19]

#### 3.3.2 Biyokimyasal Yöntemler

Biyokimyasal dönüşümde ise fermantasyon (etanolün üretimi) ve sindirim (başlıca metan ve karbondioksit karışımı olan biyogazın üretimi) olmak üzere iki temel proses seçeneği mevcuttur [16].

##### 3.3.2.1 Fermantasyon

Fermantasyon; şekerpancarı, mısır, buğday gibi odunsulardan etanol üretmek için birçok ülkede ticari olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Nişasta kaynağı (buğday, mısır, şeker pancarı vb.) çekiçli değirmenden geçirilerek öğütülür ve enzim yardımı ile hücresel yapısı parçalanır (sıvılaştırma enzimi). Ortaya çıkan bu nişasta bir başka enzim yardımı ile şekere çevrilir (sakarifikasyon enzimi). Üretimin bu noktasında parçalanmış nişasta kaynağı içine maya konularak bir sonraki işlem olan fermantasyon ünitesine aktarılır [16].

Fermantasyon sürecinde eklenen maya bulamaçta bulunan şeker moleküllerini biyoetanol moleküllerine çevirir. Bu işlem 60 – 80 saat arası sürer. Mayanın yüksek verimle çalışması için gereken koşullar bu süre boyunca denetlenir. Fermantasyon sonunda bulamacın içinde % 10-12 arası biyoetanol elde edilmesi hedeflenir. Ayrıca fermantasyon süresince açığa çıkan karbondioksit de ayrılmış olur [16].

Fermantasyon sonucu elde edilen bulamaç distile edilerek içindeki biyoetanol ayrıştırılır. Bu ayrıştırma işlemi distilasyon kulelerinde sıvının ısıtılması ile sağlanır. Distilasyon sonucu % 95-96 oranında biyoetanol, fermantasyondan gelen bulamaçtan ayrıştırılmış olur [16].

### **3.3.2.2 Anaerobik Sindirim**

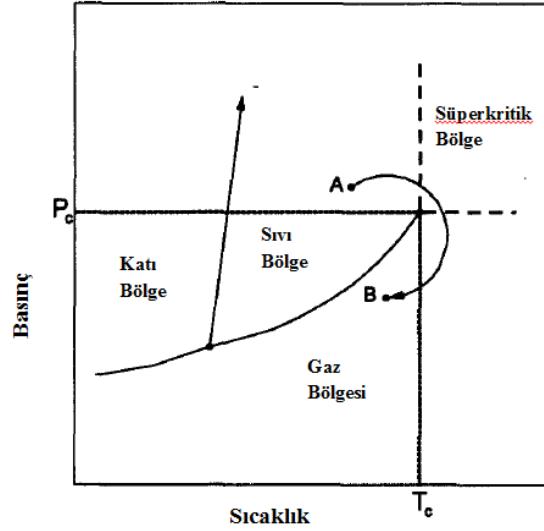
Organik maddelerin başlıca metan, karbondioksit ve az miktarda hidrojen kükürt gibi gazlara direkt olarak dönüşümüdür. Bakteriler yardımıyla anaerobik ortamda gaz üretimi gerçekleşir. Bu proses ticari olarak kullanılan ve nem içeriği % 80-90 gibi yüksek nem içerikli organik atıklardan enerji elde etmek için geniş bir kullanım alanına sahiptir [16].

### SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE SÜPERKRİTİK SU

#### 4.1 Süperkritik Akışkanlar Nedir?

1821 yılında Fransız mühendisi ve fizikçisi Baron Charles Cagniard De La Tour tarafından belli bir sıcaklığın üzerindeki bir maddenin sahip olduğu fazın ne gaz ne de sıvı olduğu, fakat bu maddenin akışkan bir fazda bulunduğu görmüştür. Top güllerinin, çeşitli sıcaklıklardaki suyla dolu sızdırmaz kaplarda ilerlerken çıkardıkları seslerdeki süreksizlikleri dinlerken, belirli sıcaklıkta bu ses süreksizliğinin kaybolduğunu gözlemlemiştir. Öyle ki bu olay iki ayrı gaz ve sıvı fazın kaybolup tek görünümlü bir halin oluşması şeklinde gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Böylelikle kritik sıcaklık kavramı ortaya çıkmıştır [20]. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak bir maddenin katı, gaz, sıvı ya da süperkritik akışkan halinde bulunduğu saf bir maddenin genel faz diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Süperkritik akışkan, kritik sıcaklık ( $T_c$ ) ve kritik basınç ( $P_c$ ) üzerindeki şartlarda elde edilen akışkandır. Kritik nokta Şekil 4.1’de görüldüğü gibi saf madde için faz diyagramında sıvı-gazın birlikte varolduğu eğrinin sonunda görülür. Faz diyagramında da kritik değerlere ulaşıldıktan sonra elde edilen süperkritik faz görülmektedir. Genel olarak süperkritik bölgede sıcaklık ve basınca bakmaksızın yalnızca tek faz mevcuttur. Sıvıdan gaza olan faz değişimleri fiziksel özelliklerde de değişimleri beraberinde getirir. Ancak süperkritik bölgede sıcaklık ve basınçtaki değişimle özellikler sürekli değişir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi sıvı fazda bulunan A noktasından gaz fazda bulunan B noktasına geçiş, ya da bunun tam tersi, görsel olarak herhangi bir kaynama veya yoğunlaşma belirtisi olmadan gerçekleşmektedir [21].



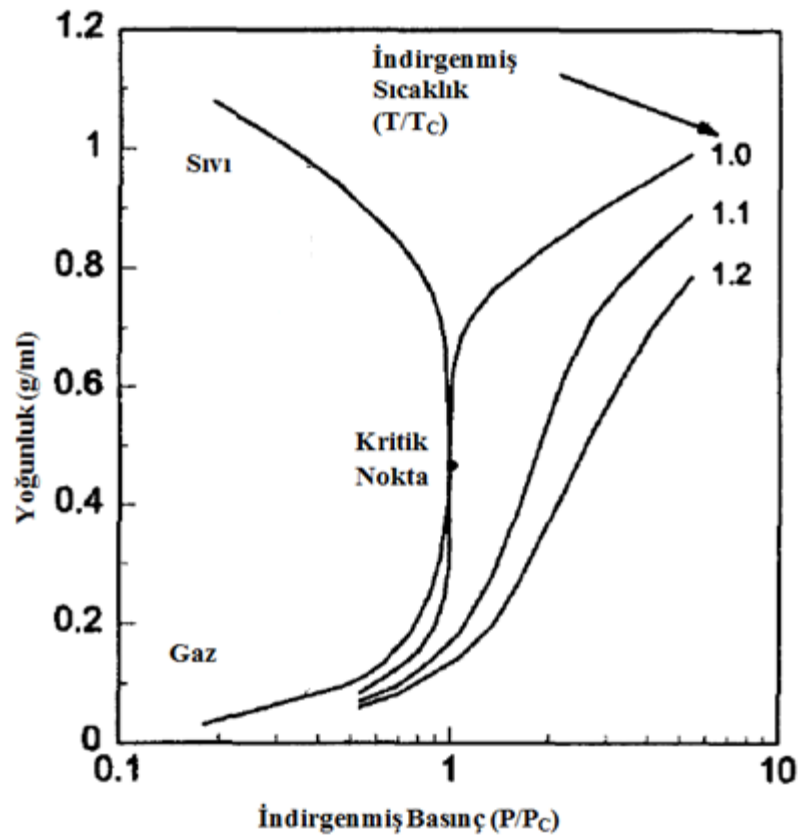
Şekil 4.1 Saf bir maddenin faz diyagramı [21]

Süperkritik akışkanların özellikleri basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir, ancak genel olarak gazların ve sıvıların arasında bir özellik gösterirler. Süperkritik akışkanın seçilen bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kritik noktanın yakınındaki sıcaklık ve basınçlardaki küçük bir değişime karşı süperkritik akışkanın özellikleri çok hassastır. Şekil 4.2’de CO<sub>2</sub>’in yoğunluk kritik nokta civarındaki değişimi görülmektedir. Basınç, sıcaklığın ve yoğunluğun indirgenmiş değerleri ( $T_r = T/T_c$ ,  $P_r = P/P_c$  ve  $\rho_r = \rho/\rho_c$ ) gerçek değerlerin kritik değerlere bölümünden elde edilir. Şekil 4.2’nin solunda iki faz mevcuttur, dikey hatla sıvı-gaz arasındaki denge belirtilmiştir. Süperkritik bölge ise faz diyagramının sağ tarafında  $T_r = 1$  ve  $P_r > 1$ ’dir. Kritik nokta civarında süperkritik CO<sub>2</sub>’in yoğunluğu 0,4 g/ml’dir. Süperkritik akışkanın çözme gücünün ölçütü olarak yoğunluktur. Sıcaklık ve basınç çözeltilerin ayrılması ve çözünürlüğü kontrol eden değerler olarak kullanılabilirler. Örneğin, Şekil 4.2’de  $T_r = 1$  için indirgenmiş basıncın 3’den 1’e düşüşüyle yoğunluk % 80 oranında küçülür. Süperkritik akışkan proseslerinde genellikle indirgenmiş basınç 1’den daha büyük ve indirgenmiş sıcaklık 1,0 ile 1,2 arasında değer alması istenir [22].

Çizelge 4.1 Gaz, sıvı ve SCF’ye ait bazı özelliklerinin karşılaştırılması [20]

Özellik	Gaz	SCF	Sıvı
Yoğunluk(g/ml)	$10^{-3}$	0,3	1
Vizkozite (Pa.s)	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
Difüzivite	0,1	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-6}$

Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta bulunan madde süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın üzerinde sıvı veya gaz olmayan üniform tek bir faz oluşur, kritik sıcaklığın altında ise yoğunlaşma ile sıvı faz, buharlaşma ile gaz faz oluşur. Sabit sıcaklıkta, basınçta meydana gelen küçük bir değişiklik akışkanın yoğunluğunda hızlı değişimlere neden olmaktadır. Ayrıca, kritik bölgedeki değişimler süperkritik akışkanın yoğunluğunda büyük değişimlerin oluşmasının Şekil 4.2’de görüldüğü gibi etkilemektedir. Süperkritik akışkan olarak endüstride sıklıkla kullanılan bazı inorganik bileşiklerin Çizelge 4.2’de ve bazı organik bileşiklerin ise Çizelge 4.3’de kritik noktadaki yoğunlukları verilmiştir.



Şekil 4.2 Kritik bölge civarında CO<sub>2</sub>'in yoğunluğunun değişimi [22]

Şekil 4.3'te CO<sub>2</sub>'in kritik noktasına ulaşıldığı zaman iki faz arasındaki ayrımın kayboluşu görülmektedir. Ayrıca süperkritik faza ulaşıldığı zaman oluşan homojen karışımın metal borunun parlaklığını artırdığı da görülmektedir. Süperkritik akışkanların bütün özellikleri gaz sıvı arasında değildir; örneğin ısı kapasitesi kritik noktanın yakınlarında sıvı ve gazınkinden yüksek olduğu gibi kritik noktaya ulaşıldığında daha da yüksek değere ulaşır. Ancak bir bileşiğin özellikleri kritik noktanın yakınında çarpıcı

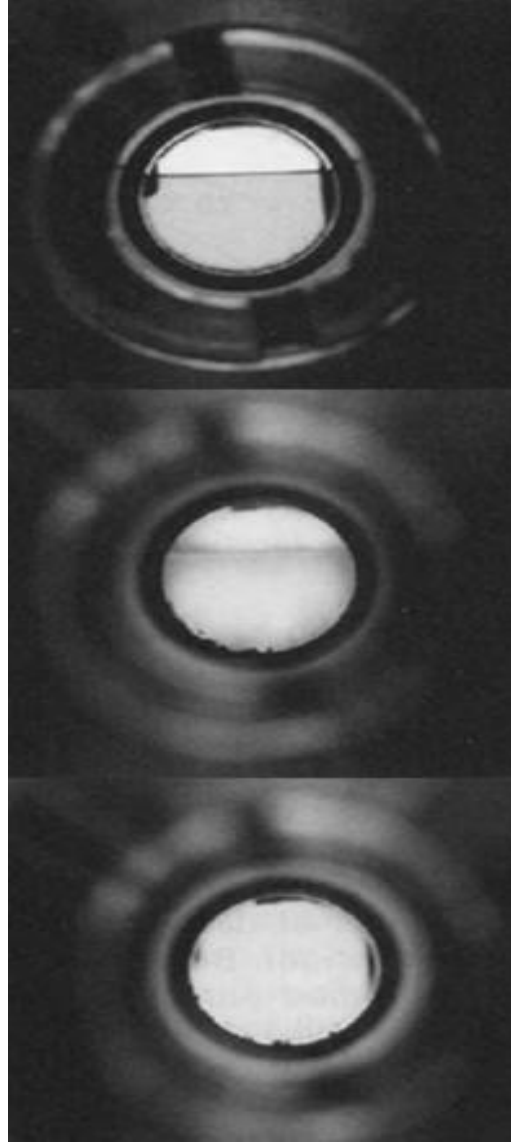
bir şekilde değişir, herhangi bir süreksizlik, duraksama olmaksızın gerçekleşir. Kritik noktaya ulaşıldığı zaman ise kademeli, yavaş yavaş bir değişim başlar.

Çizelge 4.2 Bazı inorganik süperkritik akışkanların kritik noktaları [22]

SCF	İsim	Kritik Sıcaklık (°C)	Kritik Basınç (Bar)	Kritik Yoğunluk (g/ml)
Ar	Argon	-122,5	48,6	0,531
CO <sub>2</sub>	Karbondiyoksit	31,1	73,8	0,466
HCl	Hidrojen Klorür	51,5	82,6	0,42
HBr	Hidrojen Bromür	90,0	85,5	-
HI	Hidrojen İyodür	150,7	83	-
H <sub>2</sub> O	Su	374,0	220,6	0,322
NH <sub>3</sub>	Amonyak	132,4	113,2	0,235
N <sub>2</sub> O	Azot Oksit	36,4	72,5	0,453
Kr	Kripton	-63,76	54,9	0,912
SF <sub>6</sub>	Kükürt hekzaflorür	45,5	37,6	0,737
Xe	Ksenon	16,6	58,3	1,099

Çizelge 4.3 Bazı organik süperkritik akışkanların kritik noktaları [22]

SCF	İsim	Kritik Sıcaklık (°C)	Kritik Basınç (Bar)	Kritik Yoğunluk (g/ml)
CHF <sub>3</sub>	Floroform	25,9	48,2	0,525
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Diflorometan	78,1	57,8	0,424
CH <sub>4</sub>	Metan	-82,6	46,0	0,163
CH <sub>4</sub> O	Metanol	239,5	80,8	0,273
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eten	9,2	50,4	0,214
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etan	32,2	48,7	0,207
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Dimetil eter	126,9	54	0,242
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Etilendiamin	320	62,8	0,29
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	91,8	46,0	0,228
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan	96,7	42,5	0,220
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	İzobütan	134,7	36,4	0,224
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -pentan	196,6	33,7	0,232
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzen	289,5	49,2	0,300
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<i>n</i> -hegzan	234,5	30,3	0,234

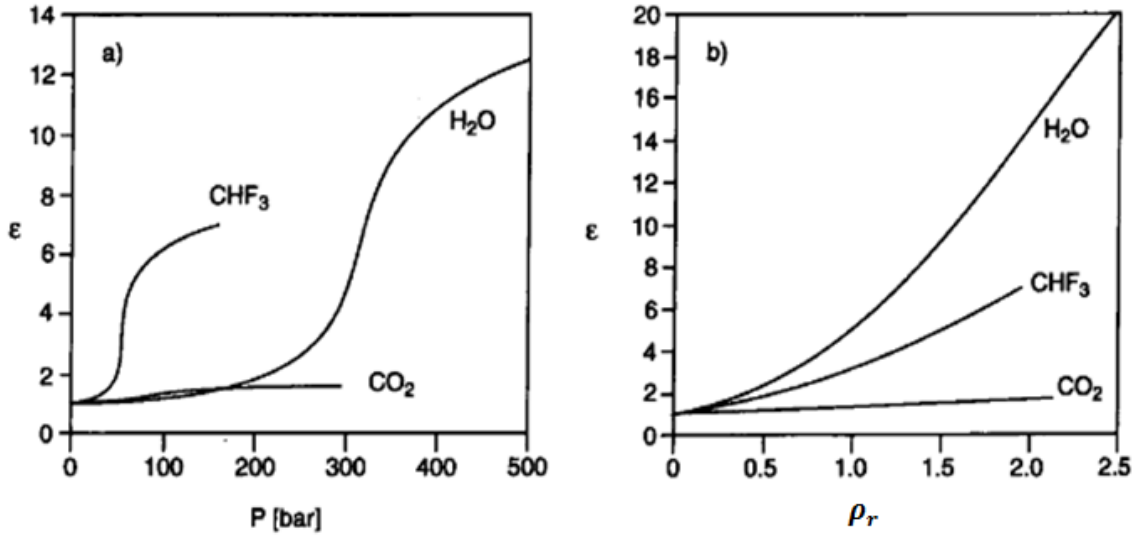


Şekil 4.3 Sıvı gaz ayırım çizgisinin CO<sub>2</sub>'in süperkritik noktasına ulaşıldığında kaybolması ve oluşan homojen karışımın metal borunun parlaklığını artırdığının gözlenişi [22]

Süperkritik bölgede uygulanan basınçla beraber dielektrik sabiti de artış gösterir (Şekil 4.4a). Bu davranış yoğunluktaki değişimde de benzer özellik gösterir. Bu yüzden yoğunluğa karşı dielektrik sabiti grafiğe geçirildiğinde daha mantıklı grafik elde edilir (Şekil 4.4b).

Dielektrik sabitindeki artışın büyüklüğü süperkritik akışkana bağlıdır. Örneğin süperkritik CO<sub>2</sub> belli şartların göz ardı edildiği polar olmayan bir madde olduğu için  $T_r \sim 1$ 'de dielektrik sabiti  $\rho_r = 1$ 'de 1,3 iken,  $\rho_r = 2$ 'de çok az değişerek 1,6 olmaktadır. Buna karşın florofromun ve suyun dielektrik sabitindeki artış, aynı yoğunluk değişimiyle, sırasıyla yaklaşık 3 ve 6'dan 5,4 ve 13,5'e çıkmaktadır. Polar süperkritik akışkanların dielektrik sabitinin ayarlanabilir kullanımı çok fazla dikkat çeken bir konu

değil, ancak çözücü etkisinin ve geçiş durumu polarlığı çalışmalarında yardımcı olan bir durumdur [22].



Şekil 4.4 Dielektrik sabitinin H<sub>2</sub>O (400°C;  $T_r=1,04$ ), CO<sub>2</sub> (40°C;  $T_r=1,03$ ) ve CHF<sub>3</sub>(30°C;  $T_r=1,01$ ) a) basıncın ve b)indirgenmiş yoğunluğa( $\rho_r$ ) karşı değişimi [22]

#### 4.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik durumun ya da süperkritik akışkanın özelliklerinin eşsiz kombinasyonuna bağlı olarak, kimyasal sentezde süperkritik akışkanların kullanımıyla ilgili çok sayıda faydadan bahsetmek mümkündür. Süperkritik sağlamış olduğu olduğu yararlar genel olarak dört kategoriye ayrılmıştır: Çevresel, sağlık-güvenlik, kimyasal faydaları ve proses olan faydaları vardır. Çizelge 4.4'te gruplandırılmış birşekilde görülmektedir [22].

Süperkritik akışkanların çevresel açıdan yararları incelendiğinde süperkritik CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ön plana çıkmaktadır. CO<sub>2</sub> ve diğer süperkritik akışkanların çoğu sera gazı olmasına rağmen, CO<sub>2</sub>'nin endüstriyel solvent olarak kullanımı çevre açısından yararlıdır. Çünkü sıvı organik çözücülerin yaratmış olduğu hasarı çevresel etkiyle giderir. Çözücü olarak CO<sub>2</sub> içeren prosesler CO<sub>2</sub> emisyonunu artırmaktan ziyade atık CO<sub>2</sub>'in geri kazanımına imkân sağlarlar. Ayrıca, reaksiyonlar az miktarda atık CO<sub>2</sub>'in kullanımı neticesinde gerçekleşir ve bu durum karbon içerikli molekül kaynağı olarak fosil yakıtlara bağımlılığı azaltır. Süperkritik CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O sağlık ve güvenlik açısından en önemlileri olup, kanserojen ve zehirli değildir. Ayrıca termodinamik olarak kararlıdır. Süperkritik H<sub>2</sub>O kritik noktasının oldukça yüksek olmasından dolayı bazı organik sentezler için uygun bir çözücü olmayabilir. Süperkritik H<sub>2</sub>O'nun en önemli

uygulaması zehirli atıkların oksidatif parçalanmasında kullanımıyla çevresel bir yarar sağlar. Proses yararları süperkritik akışkanların yüksek difüzyon hızı, düşük viskozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinden kaynaklanır. Bu durumlar özellikle sürekli akışlı sistemler için süperkritik akışkanları vazgeçilmez yapmaktadır. Oldukça küçük ölçekli reaktörlerde süperkritik akışkanlarla sık sık karşılaşılan hızlı akış oranları ve reaksiyon süresi yüksek hızlı reaksiyonların tasarımına olanak sağlar [22].

Çizelge 4.4 Süperkritik akışkanların sağladıkları avantajlar [22]

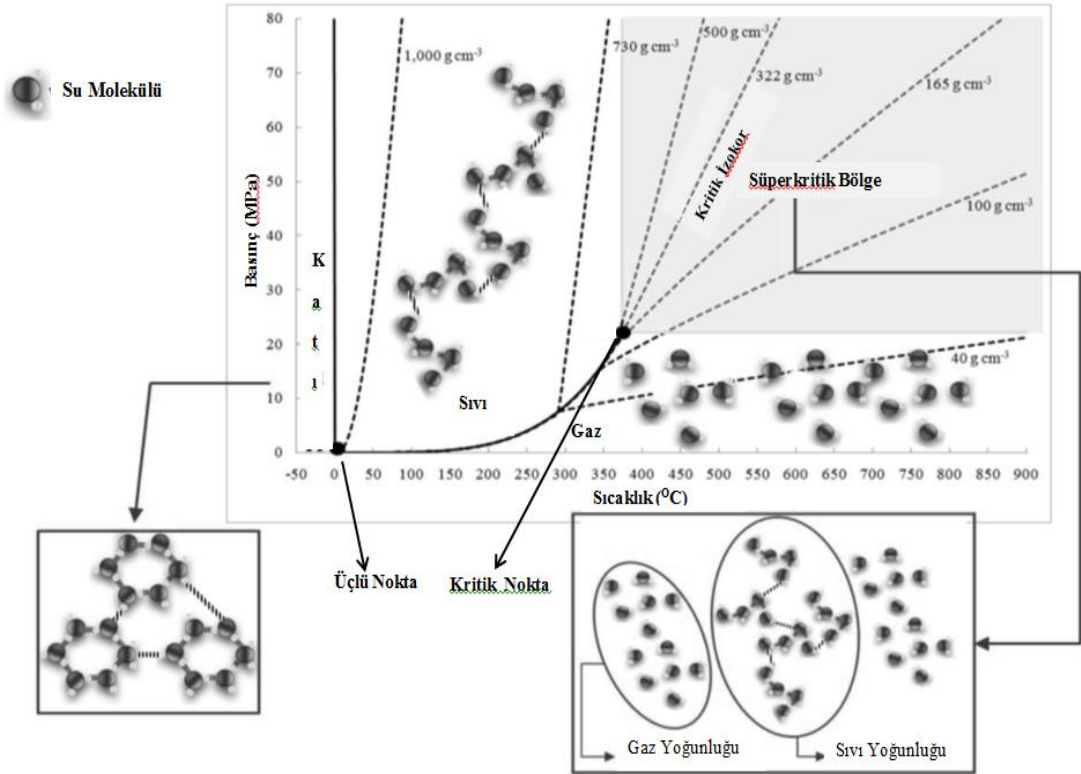
<b>Kategori</b>	<b>Avantaj</b>	<b>SCF</b>
<b>Çevresel</b>	Duman oluşumu yoktur. Ozon tabakasına zarar vermez Akut zehirliliği yoktur. Sıvı atık yoktur.	Çoğu Çoğu CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> ve diğer uçucu SCF'ler
<b>Sağlık ve güvenlik</b>	Kansere sebep olmaz. Zehirli değildir. Alev almaz tutuşmaz.	Çoğu (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> hariç) Çoğu (HCl, HBr, HI ve NH <sub>3</sub> hariç) CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, Xe, Kr ve CHF <sub>3</sub>
<b>Proses</b>	Solvent artıkları yoktur. Kolay ürün ayırma Yüksek çözünürlük oranları Düşük viskozite Ayarlanabilen solvent gücü Ayarlanabilen yoğunluk Ucuz	CO <sub>2</sub> ve diğer uçucu SCF'ler CO <sub>2</sub> ve diğer uçucu SCF'ler Hepsi Hepsi Hepsi Hepsi CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, Ar ve hidrokarbonlar
<b>Kimyasal</b>	Gazlarla yüksek karışabilirlik Değişken dielektrik sabiti. Yüksek sıkıştırılabilirlik Bölgesel yoğunluk artışı Yüksek difüzyon hızı	Hepsi Polar SCF'ler Hepsi Hepsi Hepsi

Çizelge 4.5 Süperkritik akışkan ortamında çeşitli uygulamalar[23]

<b>GIDA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi</li> <li>• Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması</li> <li>• Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu</li> <li>• Aroma ekstraktlarının hazırlanması</li> <li>• Kolesterolün uzaklaştırılması</li> <li>• Narenciye sularının acılığının giderilmesi</li> <li>• Yağ ve aromaların fraksiyonlanması</li> <li>• Şerbetçi otu ekstraktı eldesi</li> <li>• Tütün hücresi genişmesi</li> <li>• Reçel sterilizasyonu (Japonya)</li> </ul>
<b>ECZACILIK</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu</li> <li>• Biyokimyasal karışımların ayrılması</li> <li>• Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma (toz halinde aktif madde üretimi)</li> <li>• Kristalizasyon (kaplama)</li> <li>• Yüksek basınç sterilizasyonu</li> </ul>
<b>POLİMER</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama</li> <li>• Polimerlerin fraksiyonlanması</li> <li>• Kaplama</li> <li>• Polimer işleme</li> </ul>
<b>KİMYASAL İŞLEMLER</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması</li> <li>• Seramik işleme</li> <li>• Aktif karbon rejenerasyonu</li> <li>• Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması</li> </ul>
<b>ÇEVRE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması</li> <li>• Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması</li> <li>• Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması</li> </ul>
<b>HİDRO KARBON İŞLEMLERİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kömür sıvılaştırma</li> <li>• Kömürden ve bitümden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu</li> <li>• Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması</li> <li>• Kalıntı ekstraksiyonu</li> <li>• Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı</li> </ul>
<b>YÜZEY İŞLEMLERİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tekstil boyama (polietilen elyafları)</li> <li>• Tekstil temizleme ve kuru temizleme</li> </ul>
<b>REAKSİYON</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fischer-Tropsch sentezi</li> <li>• Hidrojenasyon (çeşitli sentez reaksiyonları; ilaçlar)</li> <li>• Alkilleme</li> <li>• Oksidasyon (SC H<sub>2</sub>O oksidasyonu)</li> <li>• Transesterifikasyon (biyodizel)</li> <li>• Biyoreaksiyonlar</li> <li>• Hidroformülasyon</li> </ul>
<b>ANALİTİK</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Süperkritik Akışkan Kromatografisi</li> </ul>

### 4.3 Süperkritik Su Nedir?

Suyun kritik sıcaklığı ( $T_c$ ) 374,14°C ve kritik basıncı ( $P_c$ ) 220,64 bar'dır. Süperkritik su, bu kritik değerlerin üzerindeki sıcaklık ve basınca sahiptir. Suyun kritik noktadaki molar hacmi, sıkıştırılabilirlik faktörü ve merkezizlik faktörü sırasıyla  $V_c=55,95$ ,  $Z_c=0,229$  ve  $w=0,334$  'tür. Şekil 4.5 saf suya ait faz diyagramını göstermektedir [24].

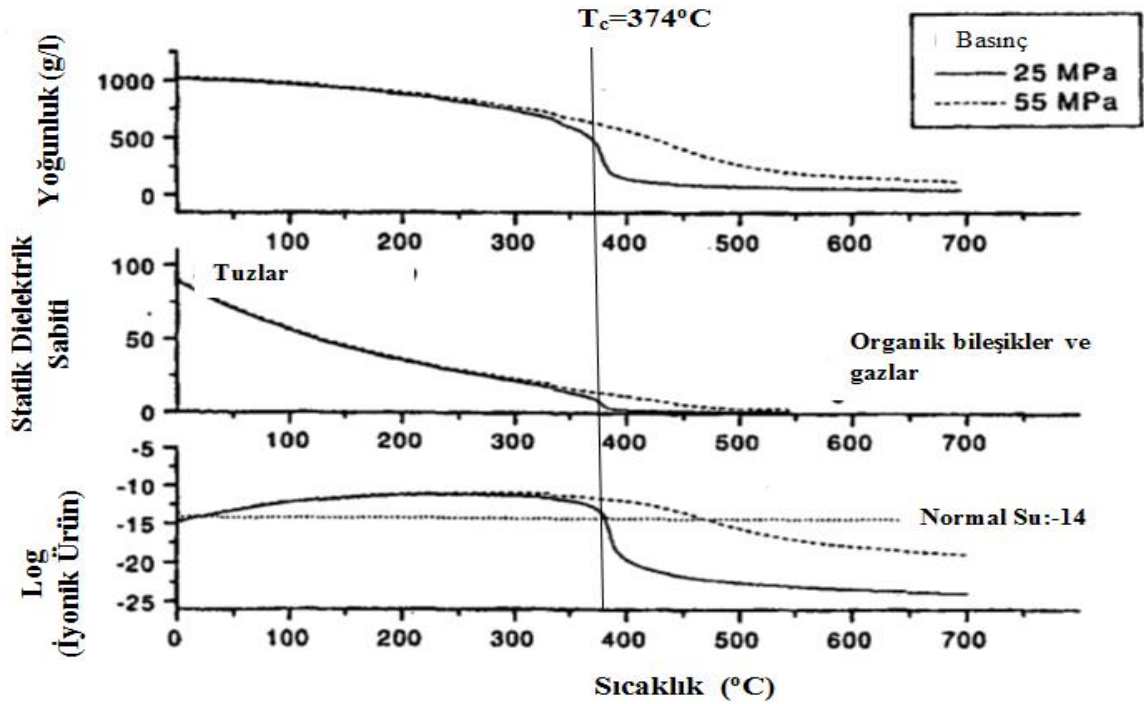


Şekil 4.5 Saf suya ait faz diyagramı [25]

Süperkritik su buhar ve sıvı su arasında özelliklere sahiptir. Şekil 4.5'de suyun kritik altından kritiğe geçişte bazı özelliklerinin (yoğunluk, iyon ürünü ve statik dielektrik sabiti) değişimini göstermektedir. Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da açıkça görüldüğü gibi suyun yoğunluğu kritik sıcaklığa doğru gidildikçe düşer, özellikle basınç kritik basınca yakinken düşüş gösterir. İyonik ürün ve dielektrik sabiti içinde aynı şeyleri söyleyebiliriz. Normal su, kritik altı su, süperkritik su ve kızgın buhara ait bazı değerler Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti [26]

	Normal su	Kritikaltı Su	Süperkritik Su		Kızgın Buhar
Sıcaklık (°C)	25	250	400	400	400
Basınç (Bar)	0,1	5	25	50	0,1
Yoğunluk (g/ cm <sup>3</sup> )	0,997	0,8	0,17	0,58	0,0003
Statik dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )	78,5	27,1	5,9	10,5	1
pKw	14,0	11,2	19,4	11,9	-
Dinamik viskozite (cp)	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
Isı Kapasitesi (kj/(kgK))	4,22	4,86	13	6,8	2,1



Şekil 4.6 Farklı basınçtaki suyun fiziksel özellikleri [27]

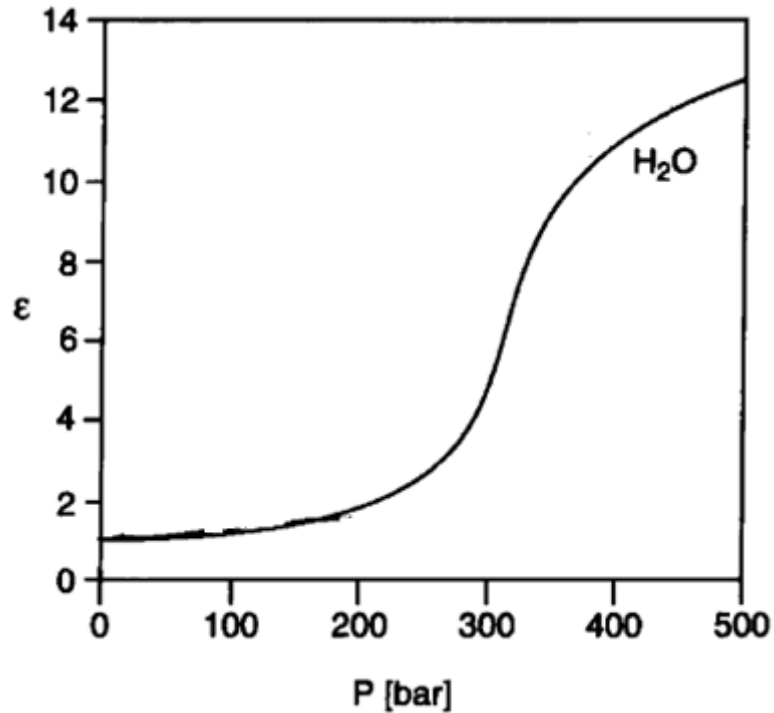
Süperkritik şartlarda suyun çözücülük etkisi de değişim göstermektedir. Süperkritik su hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri gibi fiziksel özellikleri belirleyen su monomerleri içermektedir. Su monomerlerinde oksijen atomu serbest elektron çiftine

sahip değildir. Bu yüzden hidrojen atomları ile aradaki bağ  $105^\circ$  den  $109^\circ$ 'ye artar (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Suyun hidrojen bağı ve monomer yapısı [24]

Statik dielektrik sabiti çözücünün polar moleküllerinin karakteristik bir özelliğidir. Normal şartlarda su ( $T=25^\circ\text{C}$ ;  $P=1\text{atm}$ ) yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu için KCl, NaOH ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gibi elektrolitler için iyi bir çözücüdür. Ancak bu şartlarda hidrokarbon ve gazlarla zayıf bir etkileşim gösterir. Kritik nokta yakınlığında statik dielektrik sabiti düşer ve pek çok hidrokarbon ve gazla tamamen karışabilir. Elektrolitler düşük statik dielektrik sabitinde az çözünür ve bu yüzden elektrolitlerin bu noktada kristalleşme başlar. Uygulanan basınçla suyun statik dielektrik sabitinin değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir [26].

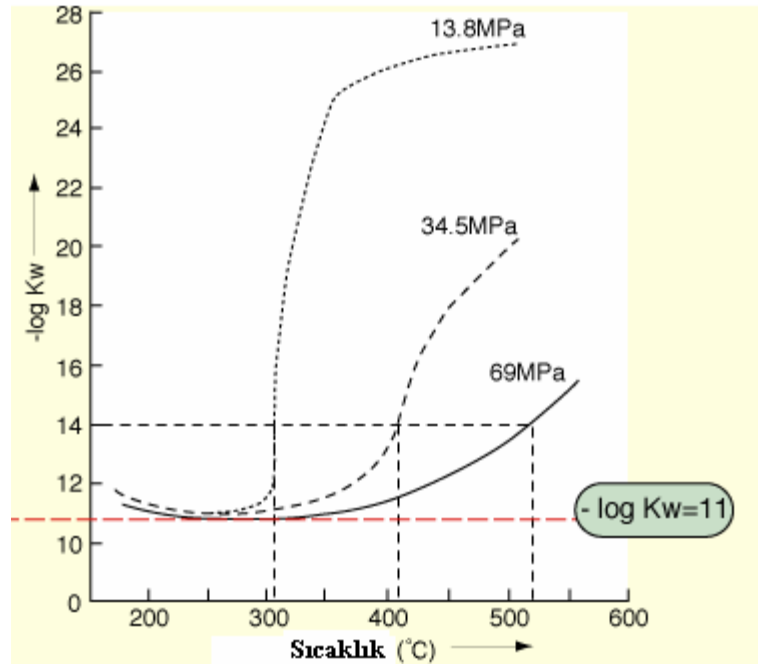


Şekil 4.8 Suyun dielektrik sabitinin  $400^\circ\text{C}$ 'de basınçla olan değişimi [21]

Süperkritik suda dinamik viskozite ( $\eta$ ) kızgın buhar şartlarına yakın bir özellik gösterir; örneğin, 25 MPa ve  $400^\circ\text{C}$ 'de 0,03 mPa.s'dir. Düşük  $\eta$  değeri heterojen katalitik reaksiyonlar da organik bileşenlerin difüzyonunun yüksek olmasını sağlar [26]. Bir

diğer önemli özelliği kritik şartlar altında homojen tek fazın oluşumu sağlandığı için çok fazlı sistemlerde olan kütle transfer direncini azaltır [28].

Süperkritik suda ısı kapasitesi ( $C_p$ ) çok yüksek özellik gösterir (örn.  $400^\circ\text{C}$  ve  $29\text{ MPa}$ 'da  $29,2\text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir.). Sıvı ve gazlar için yalnızca sıcaklığa ğalı olan bu durum SCW için aynı zamanda yüksek basıncada bağlıdır. Bu yaklaşım süperkritik suda su-gaz reaksiyonları gibi ekzotermik reaksiyonlarda sıcak bölgedeki problemleri azalmasını sağlar. Basınç ve sıcaklık değişimine bağlı olarak saf suyun termodinamik özellikleri buhar tablolarından kolaylıkla bulunabilir. Ancak karışımların bilgileri hala yetersizdir [26]. Suyun kendi kendine iyonlarına ayrışması Eşitlik (4.1)'de görülen tepkime uyarınca gerçekleşen tersinir bir tepkimedir. İyon çarpımı ise Eşitlik (4.2)'deki ifadeyle verilir. Ayrıca Şekil 4.9'de suyun  $13,8\text{ MPa}$ ,  $34,5\text{ MPa}$  ve  $69\text{ MPa}$  basınçlarındaki  $-\log K_w$  değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 4.9 Suyun iyon ürünleri [3]



$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] \quad (4.2)$$

$H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta konsantrasyonları  $1 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 'dir. Böylece  $K_w$  değeri  $1 \times 10^{-14}\text{ (mol/L)}^2$  olur.  $34,5\text{ MPa}$  basınç altında,  $300^\circ\text{C}$  civarında maksimum değer (minimum değer  $-\log K_w$  için)  $1 \times 10^{-11}\text{ (mol/L)}^2$  olmaktadır.

Bu durumda hidrojen iyon konsantrasyonu  $3 \times 10^{-6}$  mol/L olmaktadır ve bu değer oda sıcaklığı ve atmosferik basınç koşullarından 30 kat daha yüksektir [3].

#### 4.4 Süperkritik Su ile Yapılan Bazı alışmalar

Kıpçak vd. (2011), tarafından yapılan çalışmada gerçek bir biyokütle olan zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneyler beş farklı reaksiyon sıcaklığı (400, 450, 500, 550 ve 600°C) ve beş farklı reaksiyon süresinde (30, 60, 90, 120 ve 150 saniye) 25 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Maksimum gaz ürünü 550°C ve 30s reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Bu şartlar altında elde edilen gaz ürün kompozisyonu ise % 49,34 karbondioksit, % 34,84 metan, % 9,23 hidrojen az miktarda C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonları elde edilmiştir [45] .

Williams ve Onwudili (2005), tarafından yapılan çalışmada biyokütle olarak seçilen glikoz gazlaştırılmıştır. Reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve glikoz konsantrasyonu gibi parametrelerin ürün dönüşümü ve verim üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, oksidan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konsantrasyonu arttırıldığında istenmeyen ürün olarak çıkan yağ ve ar miktarında azalma ve verimde artış olduğu görülmektedir. 330°C sıcaklıkta, ağırlıkça % 4,5 hidrojen peroksit varlığında glikozun hidrojen gazına dönüşüm oranı % 19'dur. 380°C sıcaklıkta ise hidrojen verimi % 3'e yükselmektedir. Toplam gaz verimi ise reaksiyon süresinin artışından çok fazla etkilenmemiştir [29].

Erkonak vd. (2008)'de yaptığı çalışmada, zeytin karasuyunun süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gerçekleşen deneylerde, sisteme beslenen filtreden geçirilmiş karasuyun KOİ'si 61000 mg/L'dir. Proseste oksidan olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı, farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde başlangıç KOİ konsantrasyonu 16,97–154,47 mmol/L, başlangıç TOC konsantrasyonu 16,03–145,93 mmol/L, başlangıç O<sub>2</sub> konsantrasyonu 147–588 mmol/L aralığında değişkenlik göstermiştir. 400–600°C sıcaklık aralığında ve 100–300 bar basınç aralığında yapılan deneysel çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu ve oksitleyici olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının, zeytin karasuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde 5–30 saniye aralığındaki reaksiyon sürelerinde, % 82,43 - % 99,96

aralığında KOİ dönüşümleri, % 55,39- % 100 aralığında TOK dönüşümleri elde edilmiştir. Elde edilen TOK ve KOİ dönüşümleri ham karasuyun sahip olduğu TOK ve KOİ değerleri göz önüne alındığında sistemin başarılı olduğunu ortaya koymaktadır [3].

Serikawa vd. (2002) yaptıkları çalışmada, 4800 ml'lik reaksiyon kulesine, uygun yerlere safirden pencereler konularak 25 MPa basınçta süperkritik suda hidrotermal alevlenme incelenmiştir. Reaktörde hacimsel olarak % 2'den fazla organik giriş konsantrasyonu ve hava oranı 1,8'den fazla olduğu zaman 2-propanol'ün oksidasyonunda aşağı akışlı hidrotermal alevlenme olduğu görülmüştür. Çalışmada % 99,9 TOK giderim verimi elde edilirken, bu reaktör tasarımında ve 1 dk reaksiyon süresinde, dioksinler % 99,9 gibi yüksek bir oranda bileşenlerine ayrılmıştır [30].

Gregory vd. (2006) yaptığı çalışmada, süperkritik ortamda 500 ve 550°C'de metanolün gazlaştırılmasına nikel katalizörünün etkisi incelemiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen deneyde 2 saat sonra % 20 dönüşüme ulaşılmıştır. Ni katalizör kullanıldığında 5 dakikadan daha kısa bir sürede % 90 dönüşüme ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola yola çıkarak süperkritik su ortamında katalizörsüz gazlaştırmanın oldukça yavaş olduğu tesbit edilmiştir. Uzun süreli kullanımda Ni katalizörün deaktivasyonu görülmüştür. Ana ürün olarak karbonmonoksit, karbondioksit ve hidrojen elde edilmiştir. Ekseriyetle hidrojen elde edilmiştir [31].

Furusawa vd. (2008) yaptıkları çalışmada, süperkritik ortamda ligninin gazlaştırılmasından H<sub>2</sub> gazı eldesinde Ni/MgO katalizörünü kullanmıştır. Ni/MgO katalizörü aşılama yoluyla hazırlanmış. Gaz ürünün C verimi artan Ni metali yüzey alanıyla artış göstermiştir. En iyi katalitik performans ağırlıkça % 10'luk Ni/MgO katalizörüyle % 30'luk bir C verimi 873 K'de elde edilmiştir [32]. Süperkritik ortamda katalitik olarak gerçekleştirilen bazı çalışmalara da Çizelge 4.7'de yer verilmiştir.

Çizelge 4.7 Süperkritik ortamda katalitik gazlaştırma ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Kaynak	Besleme	Reaktör	Katalizör	Reaksiyon Şartları	Dönüşüm(%)	Oluşan Ana Gazlar
[33]	Glukoz, Vanilin, Lignin	Piston Akışlı Reaktör (Nimonic 110 & Inconel-625)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600 °C 25 MPa	% 100	H <sub>2</sub> ve CO <sub>2</sub>
[34]	Selüloz	Kesikli reaktör (Inconel-625)	RuO <sub>2</sub>	450°C 44,0 MPa	~% 62	CH <sub>4</sub> (Düşük Sıcaklıklarda) H <sub>2</sub> (Yüksek Sıcaklıklarda)
[32]	Lignin	Kesikli reaktör (Paslanmaz Çelik)	Ni(O)/MgO	400°C 30-37 MPa	Belirtilmemiş	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
[35,36,37]	Glukoz, Gliserol, Etanol	Dolgu Kolon Reaktör (Inconel 600)	Ticari Katalizör (ağ. %65 Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	600 - 800°C 22,1-27,5 MPa	~% 100	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>
[38]	Glukoz, Gliserol,	Piston Akışlı Reaktör (Inconel-625)	Aktif Karbon	600°C 34,5 MPa	% 100	H <sub>2</sub> , CO
[39]	Lağım pisliği, Talaş	Dolgu Kolon Reaktör (Hastelloy C276)	Karbon	650°C 22 MPa	% 100	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
[40]	Glukoz	Kesikli reaktör (Inconel-625)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ni, Ni-Raney	500°C 30 MPa	Belirtilmemiş	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
[42]	Lignin ve Selüloz	Kesikli reaktör (316 SS)	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400 °C 37,1 MPa	Belirtilmemiş	CH <sub>4</sub> , CO,H <sub>2</sub>
[43]	Glukoz	Dolgu Kolon Reaktör (316 SS)	Ni-5256E	400°C 25.7 MPa	~% 96	H <sub>2</sub>

### DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın amacı, 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) çözeltisinin, süperkritik su ortamında platin katalizör yardımıyla gazlaştırılmasıdır. Süperkritik su koşullarında çalışılmasının sebebi ise diğer sistemlerin sağlayamadığı kadar kısa sürede ve yüksek verimde organik çözeltilerin değerlendirilmesini sağlamasıdır. Deney sisteminde 2-propanol çözeltisinin hidrotermal katalitik gazlaştırmasıyla metan, etan, propan, propilen, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gibi gazlar oluşmaktadır.

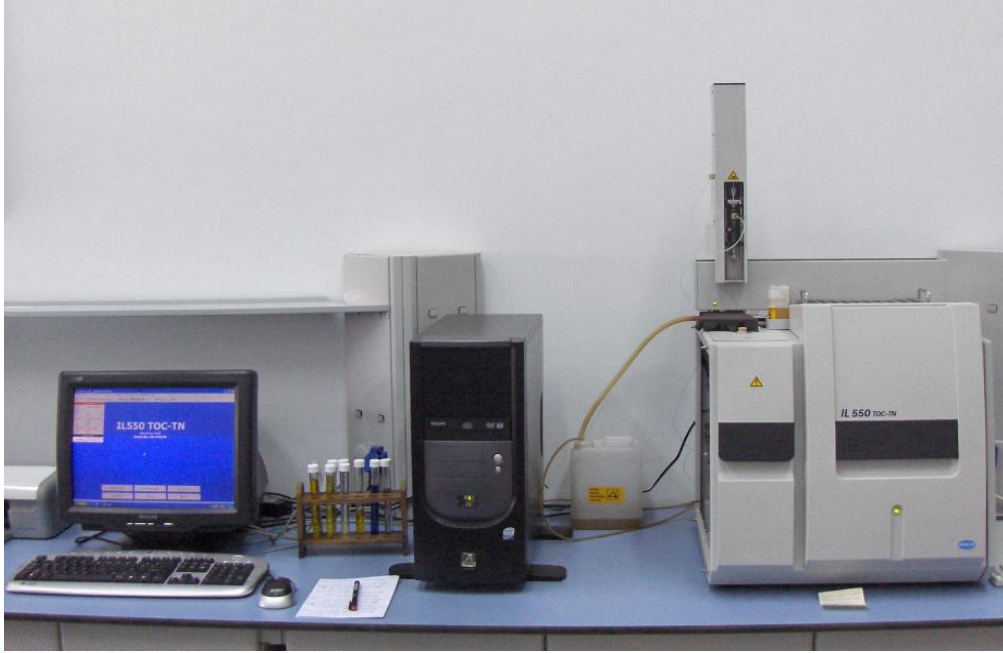
Yapmış olduğumuz çalışmada sistem sıcaklığının, basıncının ve reaktörde kalma zamanının gazlaştırma verimi üzerindeki etkisi inceleyip, en yüksek verimin elde edileceği proses koşulları belirlenmiştir. Gazlaştırma sonucu elde edilen başta propan ve propilen olmak üzere metan, etan, karbondioksit, karbonmonoksit ve hidrojen gazlarının konsantrasyonları tesbit edilmiştir. Başlangıçtaki Toplam Organik Karbon (TOK) miktarı ile deney sonunda elde edilen Toplam Organik Karbon (TOK) yola çıkarak reaksiyonun kinetik modeli oluşturulmuştur.

#### 5.1 Kullanılan Ekipmanlar

##### 5.1.1 TOK Ölçümü

Numunenin Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümlerinde HACH-LANGE® marka IL550 TOC-TN model bilgisayar bağlantılı cihaz kullanılmıştır (Şekil 6.1). Cihaz, katalitik yakma yöntemine dayalı çalışmaktadır. Yüksek hassasiyette çok kanallı non-dispersive infrared detektörü (NDIR) ile ölçüm yapmaktadır. Cihazın kalibrasyonunda standart çözelti olarak, analitik saflıkta potasyum hidrojen karbonattan (Acros) hazırladığımız çözeltiler kullanılmaktadır. Numune vialleri, analiz cihazının enjektörünün açıkta kalmayacağı düzeye kadar doldurulur ve tepside uygun yerlere

yerleştirilir. Cihazı yöneten yazılıma tepsideki numune viallerinin bilgileri yazılır ve analiz başlatılır. Cihaz, kendi kendine numune almasına yarayacak autosampler ile donatılmıştır. Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir. Ölçüm sonuçları hem bilgisayarda, hem de yazıcı çıktısı alınarak dosyalanmıştır.



Şekil 5.1 TOK ölçümlerinde kullanılan cihaz

### 5.1.2 Gaz Ölçümü

Yapılan deneylerde, sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşulları oluştuğunda reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için, reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiştir. Deneylerde, sistemin kararlı hale gelmesine yetecek kadar süre geçtikten sonra, BPR'den çıkan gaz ve sıvı ürünler, bir separatör yardımıyla birbirinden ayrılmakta ve separatörün üst kısmından ayrılan gaz karışımının içeriği, on-line örnekleme yapabilen gaz kromatografisi cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmektedir. Kullanılan gaz kromatografisi cihazı Perkin Elmer Arnel marka olup, Clarus 500 modelindedir (Şekil 5.2).

GC; genel olarak, uçucu hale geçebilen ısıya dayanıklı organik ve inorganik bileşiklerin bir kolondan farklı hızlarla ilerleyerek ayrılması ve tayininde kullanılan bir tekniktir. Tüm kromatografilerde; örnek karışım hareketli gaz formuna geçirilmesiyle ayırma meydana gelmektedir. Sıvı kromatografide; hareketli faz bir çözücü iken, gaz

kromatografide; hareketli faz helyum gibi soy bir gazdır. Sistemdeki hareketli faz, örnek karışımı durgun faza doğru taşımaktadır. Durgun faz ise, örnek fazdaki bileşimleri seçici olarak çekebilmektedir.



Şekil 5.2 Gaz kompozisyonlarının belirlenmesinde kullanılan cihaz

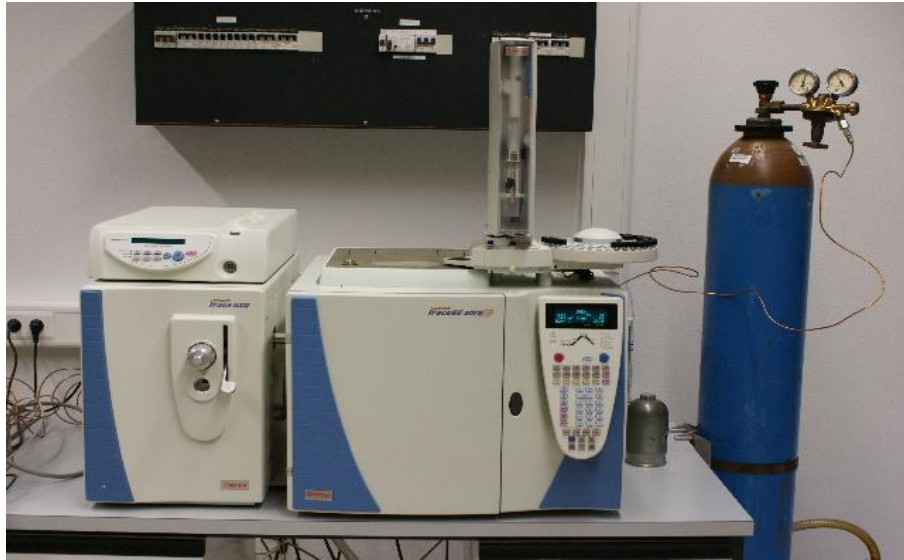
Durgun faz çeşitli tüplerde (kolon) bulunmaktadır. Bu tüp; kolon vazifesindedir. Kolonlar, çeşitli boyutlarda cam veya paslanmaz çelikten olabilir. Sistemde, hareketli fazdaki bileşimlerin karışımı, durgun fazla etkileşir. Bu etkileşim karışımdaki her bir bileşim için farklı oranlarda gerçekleşmektedir. Bunlardan etkileşimi en hızlı olan kolondan ilk olarak çıkar, en yavaş etkileşen ise kolondan en son çıkar. Durgun ve hareketli fazın karakteristiği değiştirilerek, kimyasalların farklı karışımları ayrılabilir [46].

Ayrıca ayırma işlemini daha da iyileştirmek için; durgun fazın basınç veya hareketli fazın sıcaklık değerlerinde değişimler yapılabilir. Deneylerde kullanılan GC’de; kullanılan maddeye uygun durgun faz vazifesinde dolgu kolon, hareketli faz (taşıyıcı gaz) vazifesinde de “He” gazı kullanılmaktadır. GC sistem bileşenleri; taşıyıcı gaz, dolgu kolon, TCD ve FID dedektör’dür. Dolgu kolon fırına tutturularak, kademeli sıcaklık artışı için programlanabilmektedir, bu ayırma işlemine yardım etmektedir. Bileşenler ayrılırken, kolondan yıkanarak çıkar (elute=bilşenin kolondan çıkış süresi) ve dedektöre (algılayıcıya) girer. Bulunan bileşen algılandığında, dedektör elektronik sinyal verir. Örnekteki en büyük konsantrasyon, en büyük sinyali verir. Sonra bu sinyal

bilgisayar ortamına aktarılır. Enjeksiyon yapılmasından (zaman sıfır) çözeltiyle yıkanarak çıkmasına (elute= bileşenin kolondan çıkış süresi) kadar geçen zaman (RT) alıkonma zamanıdır. Cihaz çalışırken, bilgisayar sinyalden grafik oluşturur. Bu grafik kromotogram olarak adlandırılır. Kromotogramda her pikin temsil ettiği sinyal, bileşimlerin dedektördeki GC kolonundan yıkanarak çıkmasıyla (elute edilmesiyle) oluşmaktadır [46].

### 5.1.3 Sıvı Numune Analizi

Yapılan deney sonucunda gaz-sıvı separatöründen alt ürün olarak alınan sıvı numunelerden bazıları GC-MS'e gönderilmeden sudan arındırılması için diklorometanla sıvı-sıvı ekstraksiyonla tabi tutulmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda istenen faz ayrımı gerçekleştikten sonra alt üründe kalabilecek muhtemel diklorometan için vakumsuz su buharı destilasyonuna tabi tutulmuştur. Kalan sıvı ürünün analizleri TÜBİTAK'ta bulunan THERMO GC( Trace GC Ultra) - MS(Finnigan Trace DSQ) cihazında hizmet alımı yoluyla yapılmıştır (Şekil 5.3). Sıvı numunede çok sayıda kimyasal madde tesbit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar EK-2'de verilmiştir.



Şekil 5.3 Sıvı numune analizinde kullanılan GC-MS cihazı

### GC

Marka : Thermo

Model: Trace GC Ultra

## **Şartları**

Fırın:35°C 2dak

2°C/dak. artışla 50°C'ye 50 °C' de 1dak. bekletilir

5°C/dak. artışla 175°C 'ye 175 °C'de 5dak. bekletilir.

225°C/dak. artışla 225 °C'ye 225 °C'de 1dak.bekletilir

Inlet Temperature: 175°C

Inlet Mode:Split

Split Ratio 50ml/dak.

Carrier Flow: 1ml/dak.

Kolon: HP Innowax(30m-0,25mm-0,25µm)

## **MS ŞARTLARI**

Marka : Thermo

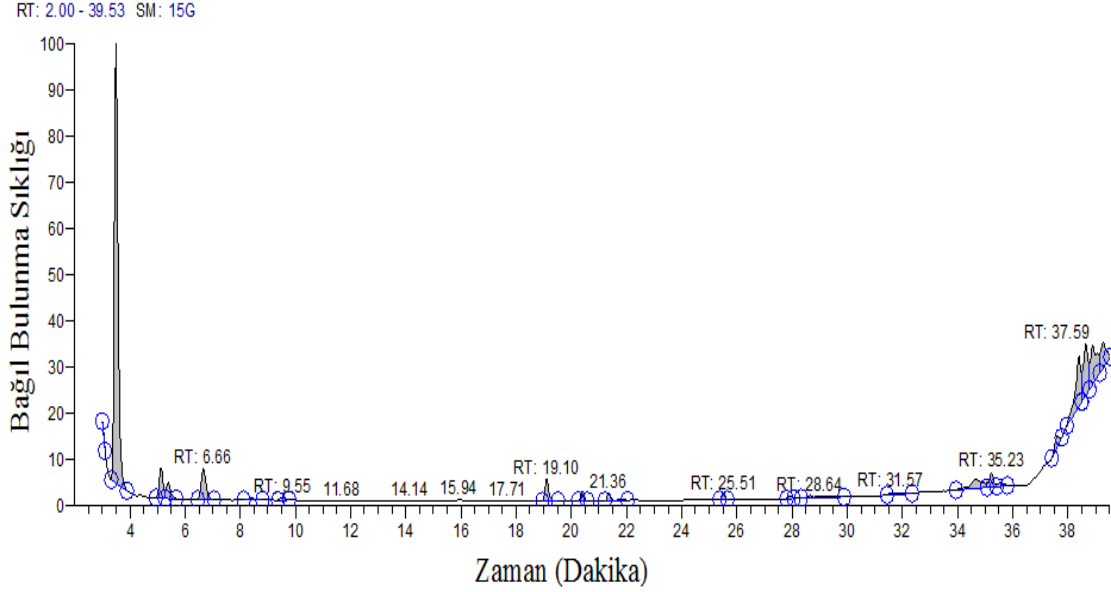
Model: Finnigan Trace DSQ

Scan Mode: Full scan

Mass Range: 40-400

Ion Source Temp: 200°C

Her bir bileşenin GC kolonundan yıkanarak çıkması sırasında, bileşenler elektron iyonlaşma (kütle spektroskopisi) dedektörüne girer. Orada bileşimler, parçalanmalarına sebep olan, elektron akışıyla bombardıman edilir. Bu oluşan parçalar, orijinal molekülden daha büyük veya küçük olabilir. Bu parçalar, belli kütleli iyonlarla yüklenir. Yük tarafından bölünen parçanın kütlesi, yük başına kütle (M/Z) olarak adlandırılmaktadır. Çoğu parçanın "+1" değerinde yükü olduğundan, M/Z değeri genellikle parçanın molekül ağırlığını verir.4 kutuplu dedektör diye adlandırılan dört elektromıknatıstan oluşan grup, her bir parçaya kısa süre odaklanarak, dedektöre ulaşır. 4 kutuplu dedektörler istenilen M/Z aralığına, bilgisayar aracılığıyla programlanabilirler. Bu programlama sonucu, aralık dışındaki M/Z değerleri algılanmaz. Bu olay her saniye başı birçok kez tekrarlanmaktadır. Bu her saniyede bir çok kez meydana gelir. Her alanın döngüsü tarama olarak verilir. Bilgisayar her bir tarama için bir grafik tayin eder. X-ekseni; M/Z alanlarını verir. Y-ekseni; sinyal boyunca her bir parça saptaması için sinyal yoğunluğunu verir.



Şekil 5.4 GC-MS analizi sonucu elde edilen grafik çıktısı örneği

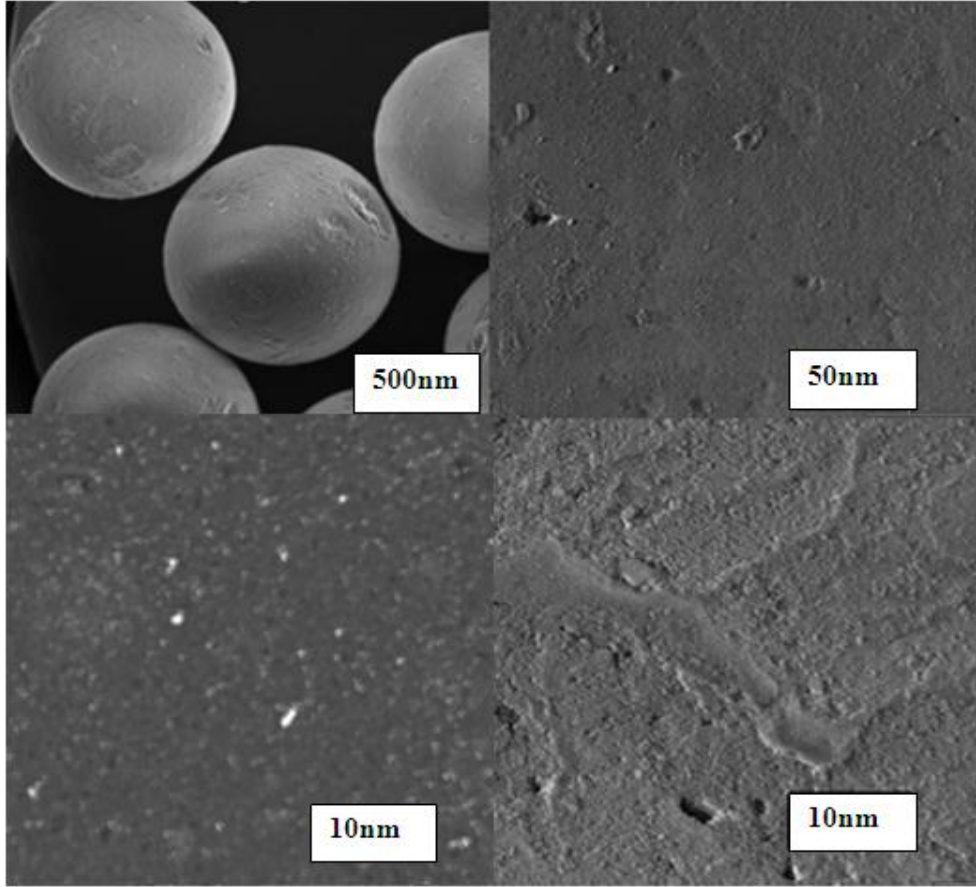
(T=400°C, P=250 bar, t≈10s)

Şekil 5.4 kütle spektroskopisinden çıkan sonucu vermektedir. Kütle spektrumu, tayin edilen kimyasal bileşimin aslında her zaman benzer olmasıyla elde edilir. Bu yüzden kütle spektrumu (tayfi) moleküller için parmak izi gibidir ve bu izler bileşimleri tanımlamada kullanılabilir [51].

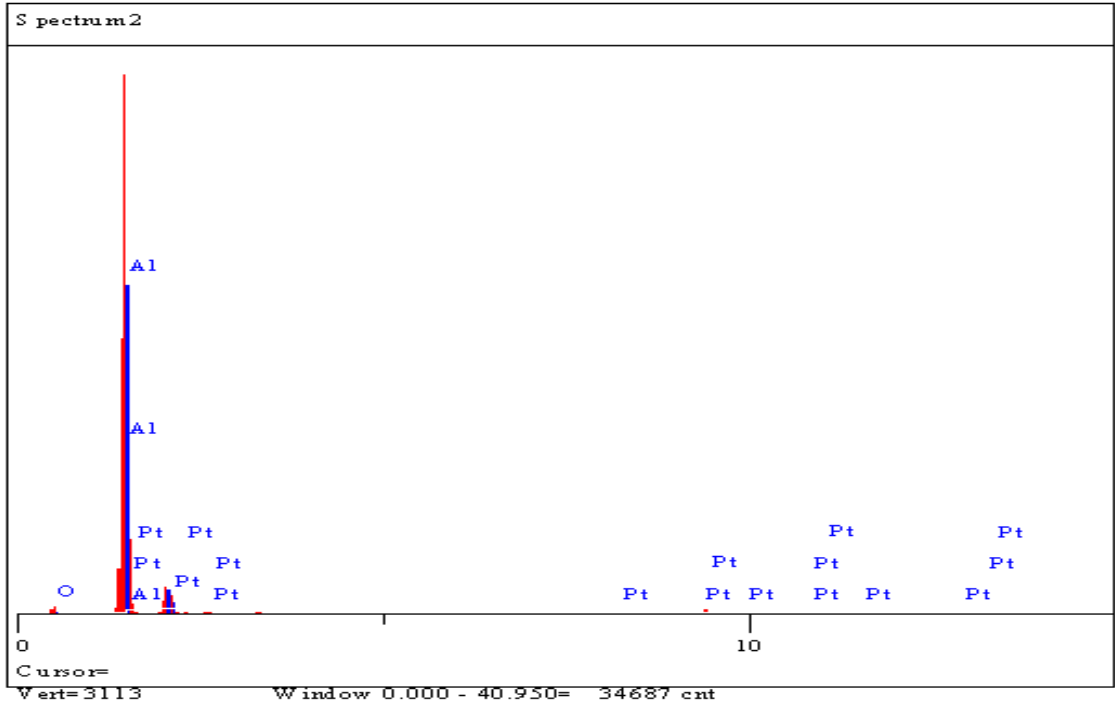
## 5.2 Kullanılan Hammadde ve Katalizör

Çözeltilerimiz kullanılan %99,8 saflıkta 2-Propanol(Merck)'dur. Kullanılan Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ise Hach-Lange firmasından temin edilmiştir. Şekil 5.5'te Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait bazı SEM fotoğrafları görülmektedir. Yapının gözenekli ve taneciklerin küresel yapıda olduğu dikkat çekmektedir. Katalizörün yapısındaki gözenek sayısı arttıkça spesifik yüzey alanı artacak ve bu durum aktifliği olumlu yönde etkilemektedir.

Çalışmada kullanılan Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün hidrojen üretiminde için çok seçici bir katalizördür. Platin, C-C ve C-O bağlarının kırılmasını, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve diğer alkanların oluşumunu, dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizleyebilir. Ayrıca platin, H<sub>2</sub> ve CO'den su-gaz değişimi reaksiyonunu da katalizlemektedir. Bu da platinin yüksek gazlaştırma verimi için uygunluğunu göstermektedir [44]. Çalışmada kullanılan Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü analiz sonucu oksijen % 2,95 (ağ.),alüminyum % 55,86(ağ.) ve platin % 41,19 (ağ.) tesbit edilmiştir.



Şekil 5.5 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait SEM görüntüleri



Şekil 5.6 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait Spektrum

### 5.3 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı

2-propanolün süperkritik su koşullarında katalitik hidrotermal gazlaştırma deneyleri, Şekil 5.7'de yer alan deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Deneysel sistem, 2-propanol çözelti haznesi, yüksek basınç pompası, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici ve geri basınç regülatörü (Back Pressure Regulator-BPR), gaz-sıvı ayırıcısı ve gaz kromatografisi (gas chromatography-GC) cihazından oluşmaktadır. Sistemde kullanılan reaktör hacmi 8,305 mL'dir. Ayrıca Ek-3'te sisteme ait fotoğraf görüntüsü yer almaktadır.

Her deneye başlamadan önce, geri basınç regülatörü (BPR) açılıp, iinin temizliği kontrol edilir. Katı parçacıkları ve muhtemel kirlilikler giderilir ve tekrar kapatılır. Boru hatlarında önceden kalmış olabilecek parçacıkların, yeni başlatılacak deneyde BPR'nin içine kaçarak basınç ayarlamasını imkansızlaştırması ihtimaline karşı temizlenir.

Fırın istenen sıcaklığa ayarlanır ve ısınması beklenir. Fırına sıvı akımları beslemeye başlanmadan önce istenen sıcaklığa ulaşılmış olması yararlıdır, çünkü eğer boru hattı sıvı ile doluyken faz değişimleri gerçekleşirse hem basınç, hem de reaktör içerisinde ara ürünlerin kontrol edilmemesinden kaynaklanan kömür görünümlü katı maddelerin veya asfalt benzeri yapışkan maddelerin oluşumları, özellikle BPR'ye ulaştığında basınç yönetimini zorlaştırmaktadır.

Basınç göstergesine dikkat edilerek BPR kademeli olarak istenen basınca getirilir. Basınç ayarlaması sırasında BPR'nin birden bire yüksek basınçlara ayarlanmasındansa, küçük artışlarla istenen değere kademeli olarak ulaşılmasının, deney sırasında basıncın kararlı halde tutulma kolaylığı açısından faydalığı olduğu görülmüştür.

Deneylerde, sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşulları oluştuğunda reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için, reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiştir. Deneylerde, sistemin kararlı hale gelmesine yetecek kadar süre geçtikten sonra, BPR'den çıkan gaz ve sıvı ürünler, bir separatör yardımıyla birbirinden ayrılmakta ve separatörün üst kısmından ayrılan gaz karışımının içeriği, on-line örnekleme yapabilen gaz kromatografisi cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmektedir. Kullanılan gaz kromatografisi cihazı Perkin Elmer Arnel marka olup, Clarus 500 modelindedir.

Separatörden alt ürün olarak alınan sıvı akımından, TOK ve GC-MS analizlerinde kullanılmak üzere, dörder adet deney tüpü ağzına kadar doldurularak numune alınmıştır.

Numunelerin analiz öncesi bekletilmek zorunda kalınması ve bu süre zarfında tüpte kalacak havanın oksijeniyle oksidasyon tepkimelerinin ilerlemesi dolayısıyla yanıtıcı sonuçlar elde edilmesi ihtimaline karşı, tüplerde mümkün olduğunca hava bırakılmaması bu aşamada önemlidir.

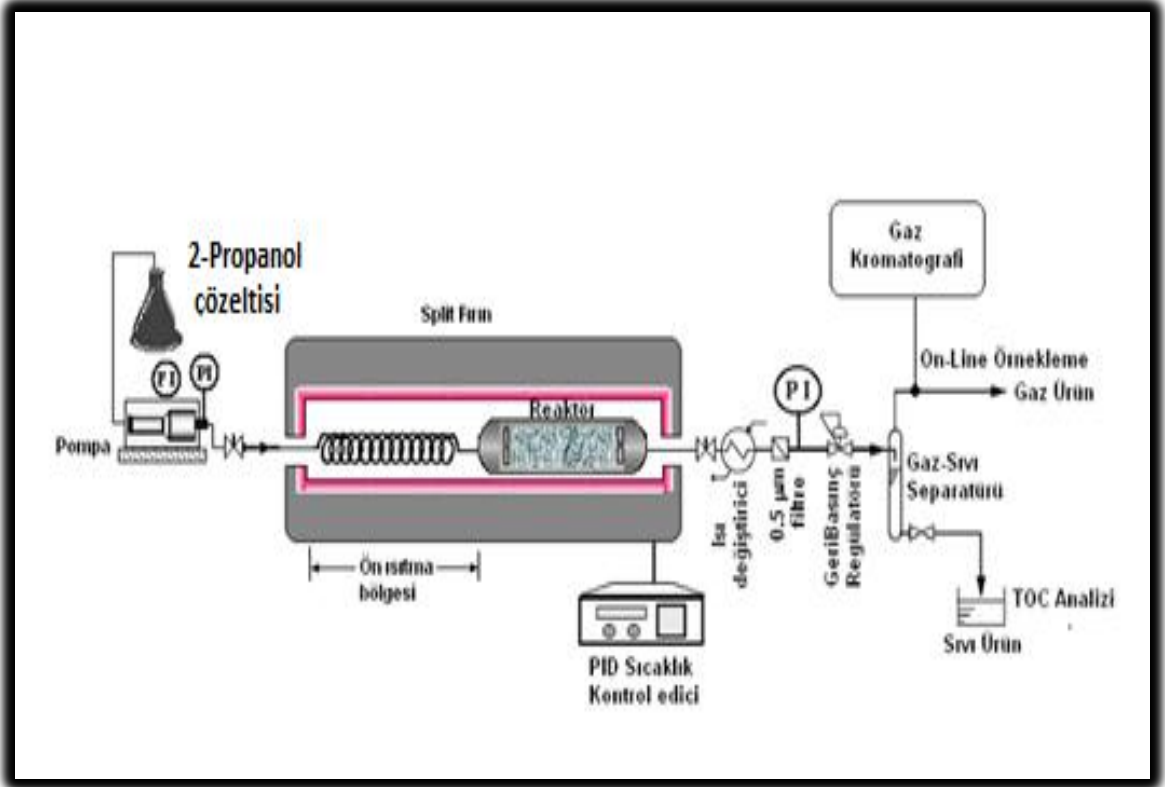
Daha önceki deneylerde oluşan kalıntıların sıradaki deneyi etkilememesi amacıyla deney düzeneği düzenli temizlik ve bakıma tabi tutulmuştur. Numuneler alındıktan ve deney tamamlandıktan sonra pompadan yaklaşık 15-20 dakika deiyonize su beslenerek katalitik reaktör dahil tüm boru hatlarının içi temizlenmiştir. Temizlemenin ardından su giriş vanası kapatılarak fırının ve reaktörün iç sıcaklığının kendiliğinden düşmesi ve tamamen kurutulması sağlanmıştır.

İlk olarak deneylerde kullanılan sıcaklıklar 400,450, 500, 550 ve 600°C'dir; basınç ise 250 bar'da sabit tutulmuştur. Her bir sıcaklık değeri için 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye olmak üzere reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Daha sonra basınç taraması 50, 100,150, 200 ve 250 bar'da 400°C ve reaksiyon süresi 10 s koşullarında yapılmıştır. Son olarak konsantrasyon taraması 36000,54000,72000,90000 ve 108000 mg/L 'de 400°C ve reaksiyon süresi 10 saniye koşullarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Sonuçlar ve Tartışma kısmında değerlendirilmiştir.

#### **5.4 Deney Sırasında Karşılaşılabilecek Sorunların Giderilmesi**

Deneyler sırasında sistem basıncında beklenenin üzerinde ( $\pm 10$  bar) değişim görülürse, BPR vanasına yapılacak küçük müdahalelerle basınç istenen aralığa oturtulmaya çalışılır. Eğer büyük müdahaleler gerekirse ve bu müdahalelerin sonunda basınç istenen aralıktan reaktördeki akışkan özelliklerinde dikkate değer değişikliklere neden olacak kadar çok uzaklaşırsa bunun muhtemel nedeni BPR'nin iç kısmının kirlenmesi olmaktadır.

Süperkritik su ortamında katalitik gazlaştırma deneylerinde BPR'nin düzgün çalışmamasının en sık rastlanan nedeni, BPR içerisine yapışkan ara ürünlerin ulaşmasıdır. Bu durumda, yapışkan karakterdeki maddeler BPR'nin hareketli kısımlarının birbirinden ayrılmasına, böylece sistemden gelen akımın BPR içinden geçmesine engel olur. Basınç istenmeyen değerlere yükselir, BPR vanasına müdahale sonuç vermez. Bu durumlarda sistem durdurulur, basınç giderilerek BPR açılır ve sert bir fırçayla ve ardından emici bir bez ya da kağıtla havluyla temizlenir, deneye yeniden başlanır.



Şekil 5.7 Çalışılan deney sistemi

## 5.5 Deneysel Tasarım

### 5.5.1 Reaktörde Kalma Zamanı

Reaktörde kalma zamanının hesaplanması;

$$\tau = \frac{V_{\text{reaktör}}}{F_T} \cdot \frac{\rho_{sc}(P, T)}{\rho_L} \quad (5.1)$$

$V_{\text{Reaktör}}$  reaktör hacmidir,  $\rho_{sc}(P, T)$  reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta g/mL cinsinden akışkanın yoğunluğudur,  $\rho$  ise g/mL cinsinden pompaya beslenen akışkan yoğunluğudur ve  $F_T$  ise mL/s cinsinden sisteme beslenen çözeltinin hacimsel akış debisidir

Sisteme beslenen 2-Propanol çözeltisinin büyük çoğunluğu olduğu için, besleme akımının yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilerek, reaksiyon koşullarında saf saf su için Peng-Robinson hal eşitliği (Eşitlik 5.2) kullanılmıştır.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + a) + b(V - b)} \quad (5.2)$$

$a$ , merkezsizlik faktörü ( $\omega$ ) ve indirgenmiş sıcaklığa ( $T_r$ ) bağlı bir parametredir.

$$a(\omega, T_r) = a_c \cdot \alpha(\omega, T_r) \quad (5.3)$$

$a$

$$= 0,45724 \cdot \left[ \frac{R^2 \cdot (T_c)^2}{P_c} \right] \quad (5.4)$$

$$a(\omega, T_r) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (5.5)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (5.6)$$

$b$  parametresi eşhacim (itici parametre) olarak tanımlanmaktadır.

$$b = 0,07780 \left[ \frac{RT_c}{P_c} \right] \quad (5.7)$$

$$Z^3 - (1 - b)Z^2 + (a - 3b^2 - 2b)Z - (ab - b^2 - b^3) = 0 \quad (5.8)$$

Denklem (5.8) yoğunluk cinsinden tekrar düzenlendiğinde;

$$(b^3P - b^2RT - ab)\rho^3 + (3b^2P - 2bRT - a)\rho^2 - (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (5.9)$$

$R$ : Gaz sabiti;  $P$ : Çalışma basıncı;  $T$ : Çalışma sıcaklığı;  $\rho$ : Suyun yoğunluğu'dur. Çalışma basıncı ve sıcaklığına göre Eşitlik (5.9) denklemi çözüldüğünde, bilinen parametreler üzerinden yoğunluk hesabı yapılır ve gerçek kök, yoğunluğu verir [52].

### 5.5.2 TOK Dönüşümü

TOK dönüşümü  $X$ , Eşitlik (5.10) gibi ifade edilmektedir.

$$X = \frac{[TOK]_0 - [TOK]_f}{[TOK]_0} \quad (5.10)$$

$[TOK]_0$ , TOK başlangıç konsantrasyonunu;  $[TOK]_f$ , ise reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan TOK konsantrasyonunu ifade etmektedir.

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

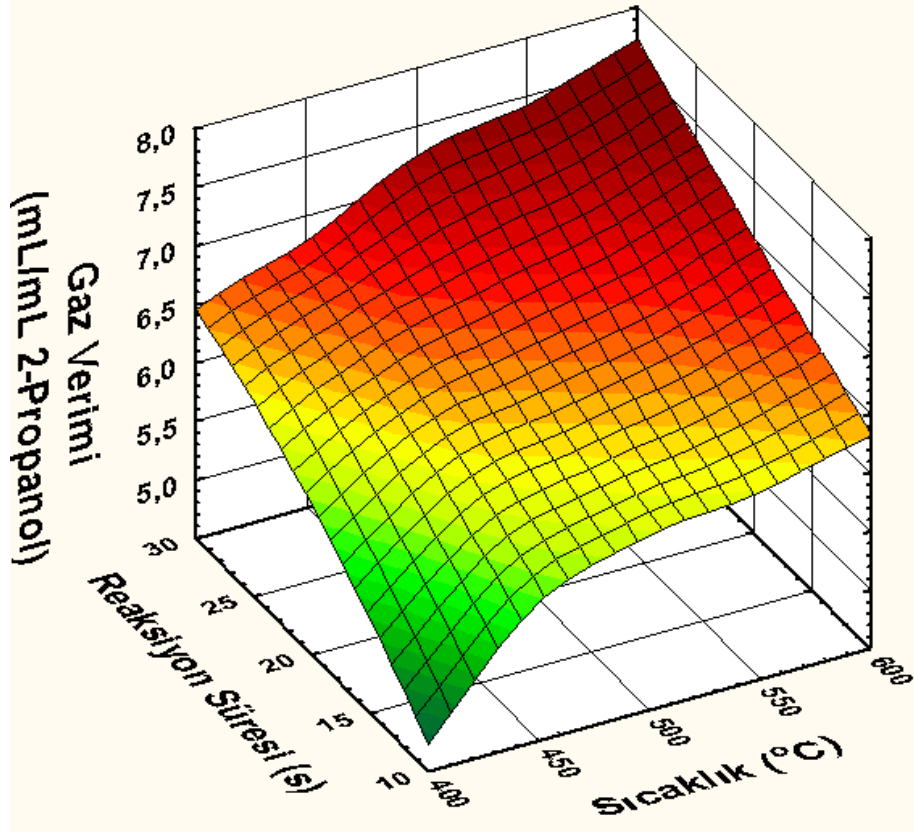
#### 6.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, 250±10bar sabit basınçta; 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda; 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye (s) reaksiyon sürelerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

##### 6.1.1 Gaz Verimine Olan Etkisi

Yapılan çalışmada elde edilen sonuca göre; artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle beraber 1 ml çözelti başına elde edilen gaz miktarında artış göstermektedir. Gaz verimi 600°C ve 30 s deneyinde 7,71 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Gaz veriminin en az olduğu şartlar ise 4,73 ile 400°C ve 10 s deneyidir. Şekil 6.1'de sıcaklığın ve reaksiyon süresinin gaz verimi üzerine etkisi görülmektedir. Artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle akışkanın yoğunluğu azalır ve bu sayede yüksek difüzyon sağlanır. Dolayısıyla elde edilen gaz ürün miktarında artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile birlikte artış gözlenir.

Literatürdeki mevcut çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada, 25 MPa basınçta farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gazlaştırılması deneylerinde artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gaz veriminin genel olarak artış gösterdiğini bulmuşlardır. En yüksek gaz verimine 550°C ve 30 s reaksiyon süreli deneyde 7,71 ile en yüksek değeri elde etmişlerdir [45]. Tez kapsamında aynı şartlarda elde edilen gaz verimi 7,42 olmakla birlikte en yüksek verim ise 7,71 ile 600°C 30 saniye deneyinde elde edilmiştir.



Şekil 6.1 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin gaz verimi üzerine etkisi

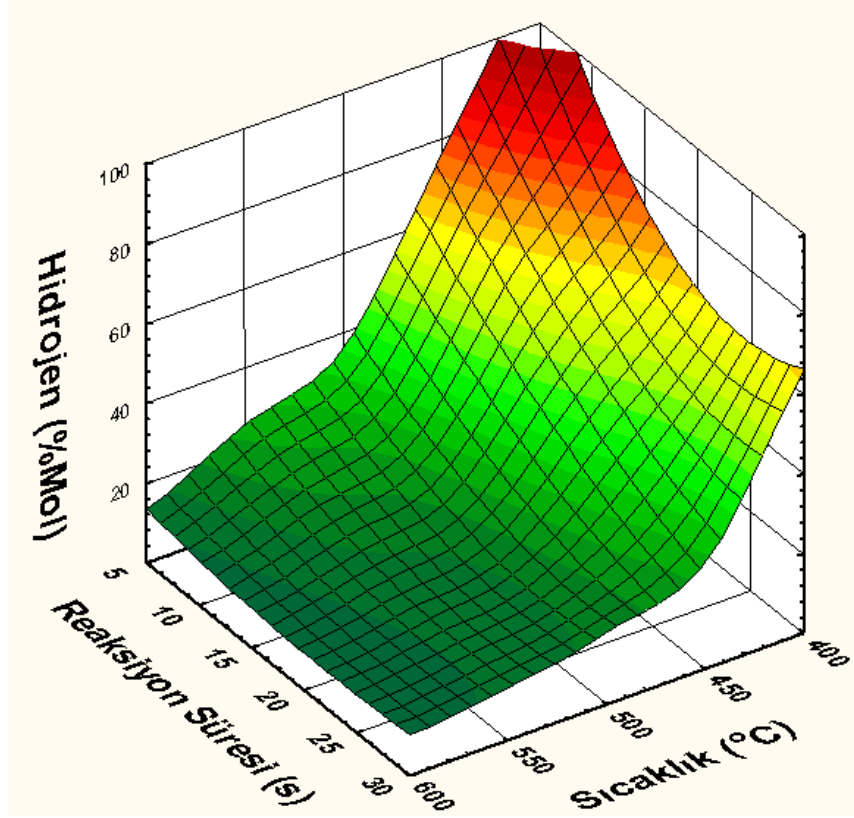
## 6.1.2 Gaz Kompozisyonuna Olan Etkisi

### 6.1.2.1 Hidrojen Değişimine Olan Etkisi

Şekil 6.2’teki grafikte, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde üretilen gaz ürünün hidrojen yüzdesinin değişimi verilmiştir. Düşük sıcaklıkta ve düşük reaksiyon sürelerinde genellikle yüksek miktarda bir hidrojen yüzdesi elde edilmiştir. Özellikle 400°C setindeki ~10 saniye deneyinde yaklaşık % 96 civarında bir H<sub>2</sub> üretimi gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber hidrojen üretimi azalmış ve 600°C setinde % 7'lere kadar düşmüştür. Düşük sıcaklıklarda çok az bulunan metan ve karbondioksitin gaz komponentleri içerisindeki yüzdece değerleri 600°C’de en yüksek değerlerine ulaşmıştır.

Dileo ve Savage (2006) tarafından yapılan çalışmada yine bir model çözelti olan metanol çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma 500 ve 550°C’de süperkritik ortamda Ni katalizörü varlığında kuarz boru tipi rekatörde yapılmıştır. % 75 oranında olan en yüksek H<sub>2</sub> üretimini ~10 dakikalık reaksiyon süresinde ve 500°C’de gerçekleştirmişlerdir [47]. Nikolaos vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada gerçek bir

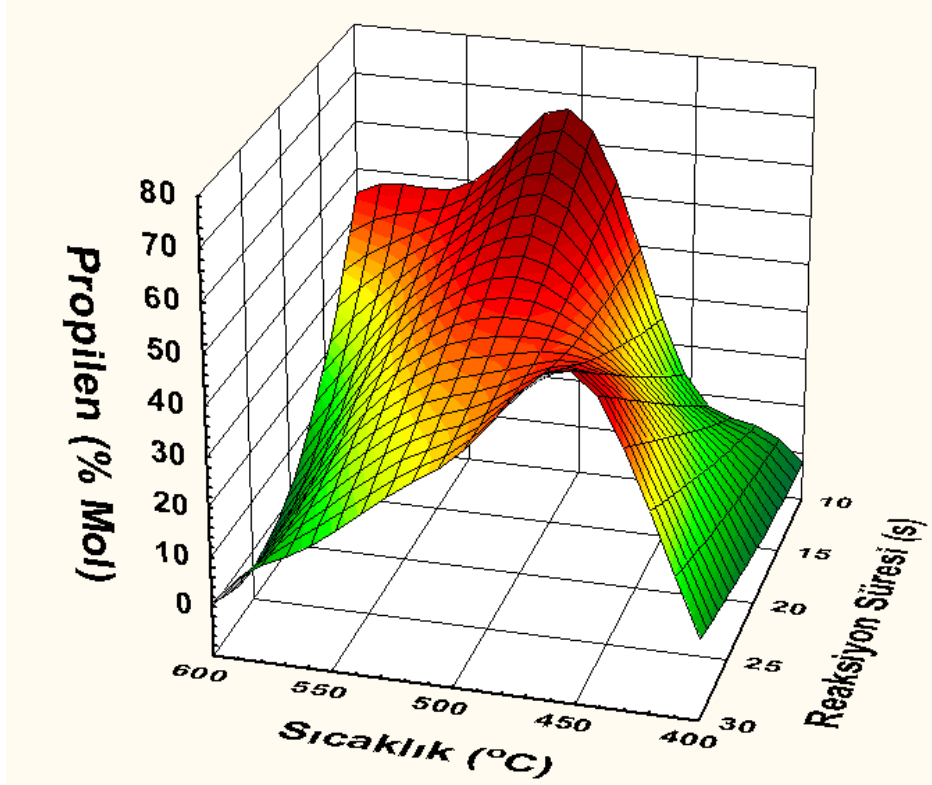
biyokütle olan tarımsal atıkların gazlaştırılması sürekli akışlı boru tipi reaktörde 600°C’de ve 25 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. ~25 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen hidrojen miktarı ise % 70’le en yüksek değerine ulaşmıştır [48]. Yapılan çalışmalarla mukayese edildiği zaman tez çalışmasında daha düşük sıcaklıkta daha fazla hidrojen yüzdesine ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 6.2 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki hidrojen miktarındaki değişim

### 6.1.2.2 Propilen Değişimine Olan Etkisi

Farklı sıcaklıklardaki propilen değişimi Şekil 6.3’te verilmiştir. Yapılan deneyler içerisinde en yüksek propilen konsantrasyonu 500°C deney setinde elde edilmiştir. 500°C’de yapılan ~10 saniye ve ~15 saniye reaksiyon süresi deneylerinde sırasıyla yüzdece % 73,88 ve % 70,59 gibi önemli miktarlarda propilen eldesine ulaşılmıştır. Yüzdece propilen en az miktarı diğer deney setlerine nazaran düşük sıcaklık ve kısa süreli reaksiyon süresi olan 400°C ve 10 saniye deneyinde elde edilmiştir. 500°C’den sonra her ne kadar yüzdece miktarında bir azalış gözlemlense de 600°C ve 10 saniye deneyinde nisbeten bir artış gözlemlendi ama artan reaksiyon süresiyle yüzdece miktarında yine azalma görülmüştür.



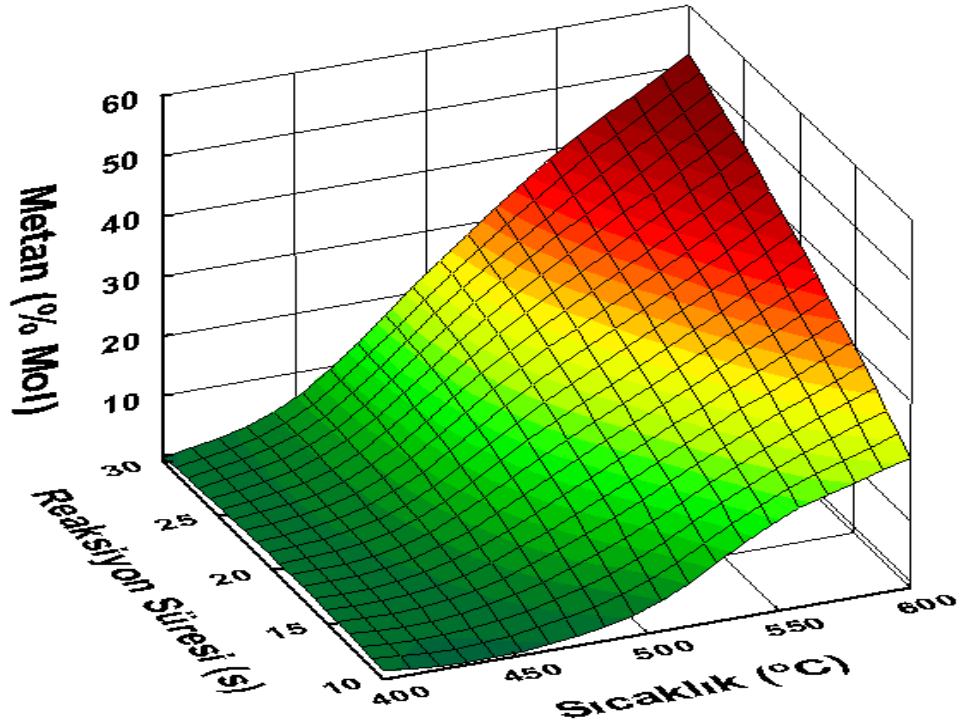
Şekil 6.3 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki propilen değişimi

Literatürde yapılan gazlaştırma çalışmalarında, ana gaz olarak genel itibariyle hidrojen başta olmak üzere metan, etan, karbondioksit ve karbonmonoksit değerlendirildiği için propan ve propilen değişimine yer verilmemiştir. Çalışmalarda genellikle propan, propilen ve etan değişimi oldukça az olan gazlar diğer gazlar adı altında ya da C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> gazları olarak sınıflandırılmışlardır. Dolayısıyla mukayese edebilecek bir durum söz konusu değildir. Yapılan tez çalışmasında göz ardı edilemeyecek miktarda propilen eldesine ulaşıldığı için ayrıca değerlendirme gereği duyulmuştur.

### 6.1.2.3 Metan Değişimine Olan Etkisi

Farklı sıcaklıklardaki metan değişimi Şekil 6.4'te verilmiştir. Gaz kompozisyonunda metan miktarı artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle artış göstermiştir. Metan miktarının gaz kompozisyonundaki yaklaşık % 53 oranla en yüksek değeri, 600°C ve 30 saniye reaksiyon koşulların yapılan deneyde elde edilmiştir. En düşük metan değeri ise 400°C ve ~10 saniyelik deneyde % 0,22 oranıyla tesbit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda artan reaksiyon süresiyle metan yüzdece metan miktarında artış görülmektedir. Yüzdece

metan miktarı 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan reaksiyon süresiyle öncesine nazaran oldukça yüksek bir artış elde edilmiştir.



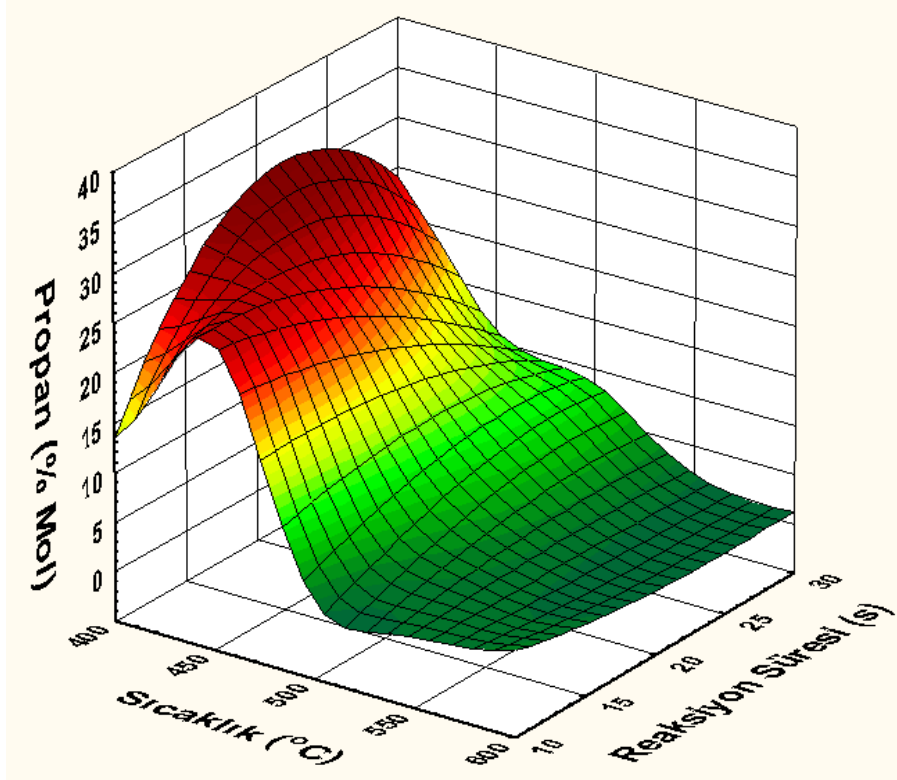
Şekil 6.4 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki metan değişimi

Izumizaki vd. (2005) yapmış oldukları çalışmada süperkritik su ortamında, kesikli reaktörde (Inconel-625), RuO<sub>2</sub> katalizörü ile selülozun gazlaştırılmasını incelemişlerdir. 450°C sıcaklıkta ve 44,0 MPa basınçta ve ~120 dakikalık reaksiyon süresinde gazlaştırmayı gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada düşük sıcaklıklarda metan elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda hidrojen eldesi gerçekleşmiştir. 450°C'de en yüksek olan metan eldesini % 31,1 olarak tesbit etmişlerdir [34]. Osada vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada gerçek bir biyokütle olan ligninin gazlaştırılması kesikli reaktörde (316SS) 400°C'de ve 37,1 MPa basınç altında incelenmiştir.~15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde ettikleri metan miktarı Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullandıkları zaman % 27,9 olarak en yüksek değerine ulaşmıştır [42]. Yapılan tez çalışması literatürle kıyaslandığı zaman düşük sıcaklıklarda fazla metan eldesi olmasada 500°C'yi geçtikten sonra oldukça yüksek miktarda metan yüzdesine ulaşılmıştır.

#### 6.1.2.4 Propan Değişimine Olan Etkisi

Farklı sıcaklıklardaki propan değişimi Şekil 6.5'da verilmiştir. Aynı deney setinde artan reaksiyon süresi ile propan miktarı artış göstermiştir. Buna karşın artan sıcaklıkla

beraber gaz kompozisyonundaki propan miktarı azalmıştır. Yapılan çalışma koşullarında 400°C ve 25 saniye – 30 saniye deneylerinde sırasıyla % 33,16 ve % 38,54 oranların en fazla propan eldesine ulaşılmıştır. 500°C deney setinde yüzdece propan miktarında hızlı bir azalma gözlemlenmiştir.



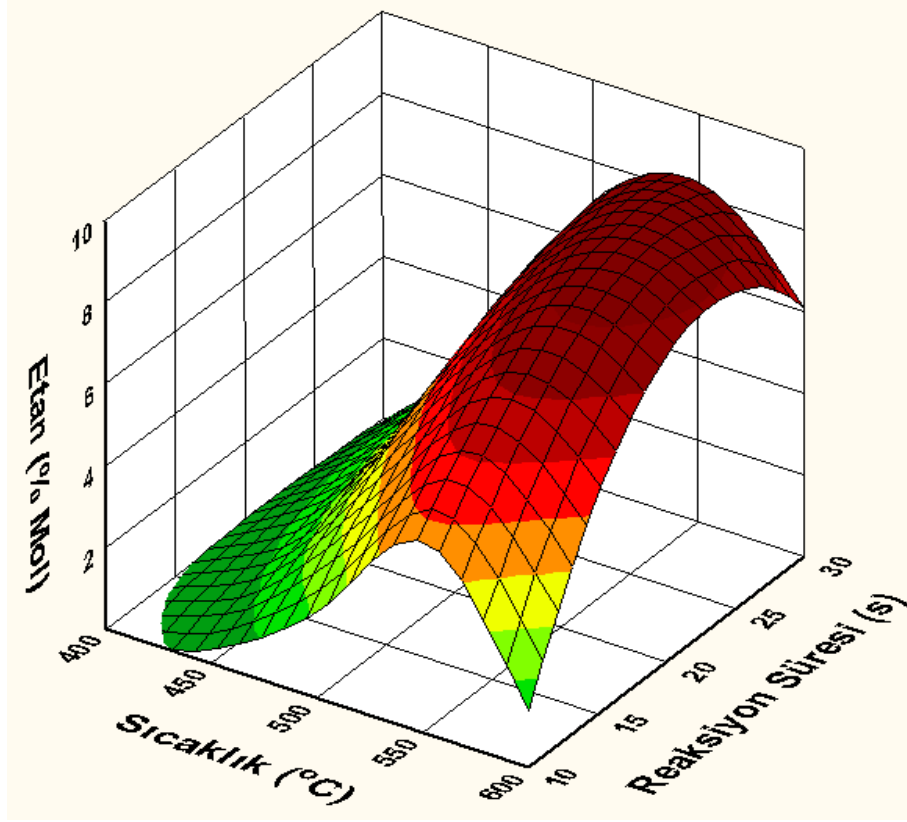
Şekil 6.5 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki propan değişimi

Literatürde yapılan çalışmalarda propan değişimi oldukça az olduğu için diğer gazlar adı altında ya da C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> gazları olarak sınıflandırılmışlardır. Dolayısıyla mukayese edebilecek bir durum söz konusu değildir. Yapılan tez çalışmasında göz ardı edilemeyecek miktarda propilen eldesine ulaşıldığı için ayrıca değerlendirme gereği duyulmuştur.

#### 6.1.2.5 Etan Değişimine Olan Etkisi

Farklı sıcaklıklardaki etan değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir. Artan reaksiyon süresi ve sıcaklıkla beraber gaz kompozisyonundaki etan miktarında da artış gözlemlenmiştir. Gaz kompozisyonunda elde edilen etan miktarının en yüksek 550°C 'de yapılan deney setinde elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen etan miktarı oldukça azdır. 400°C'de yapılan deney setinde elde edilen etan miktarı % 0,04-0,27 arasında değişen oranlarda oldukça az miktarda elde edilmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda

450°C'den sonra artan reaksiyon süresiyle beraber artış göstermektedir. Bu artış 550°C'ye kadar devam etmektedir. 550°C, 250±10 bar basınçta ve ~20 saniyelik reaksiyon süresinde yüzdece en yüksek değeri olan % 11,73'e ulaşır.

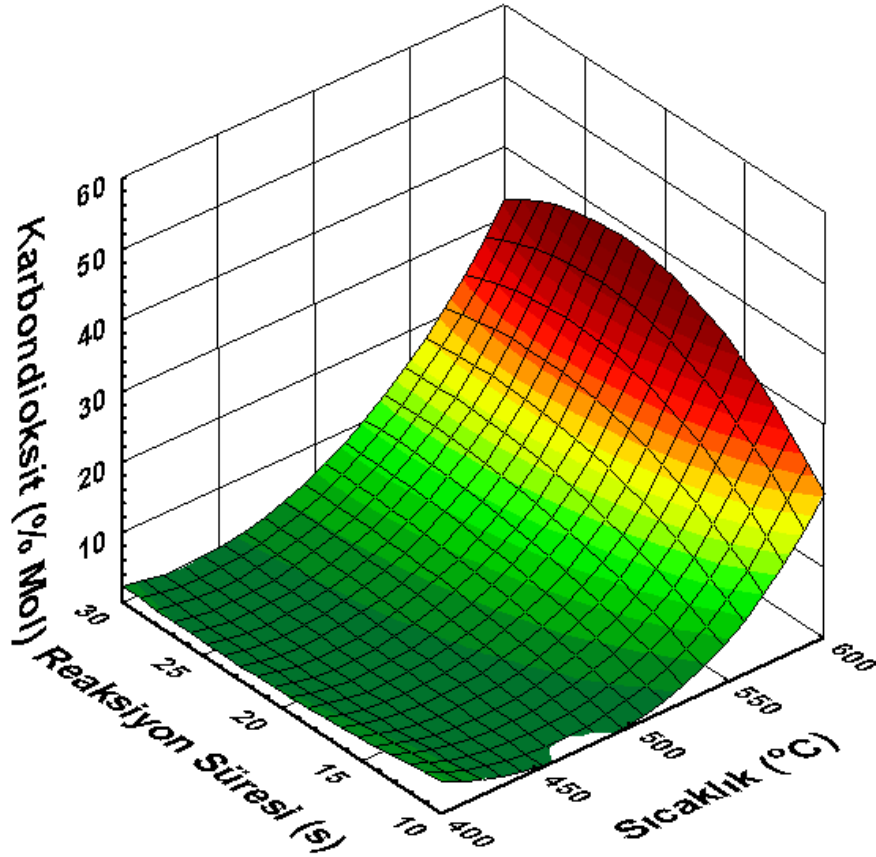


Şekil 6.6 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki etan değişimi

Izumizaki vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada süperkritik su ortamında, kesikli reaktörde (Inconel-625), RuO<sub>2</sub> katalizörü ile selülozun gazlaştırılmasını incelemişlerdir. 450°C sıcaklıkta ve 44,0 MPa basınçta gerçekleşen reaksiyonda, ~120 dakikalık reaksiyon süresinde gazlaştırmayı gerçekleştirmişlerdir. Çalışma şartlarında etan yüzdesi en fazla % 1,97 oranında gözlenmiştir [34]. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada, bir biyokütle olan zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırılmasını deneylerinde artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde edilen etan miktarının arttığını tesbit etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada 600°C ve ~30 saniye reaksiyon süresinde ulaşmışlardır. Elde etmiş oldukları en yüksek etan miktarı bu şartlarda yaklaşık olarak % 7 civarında kalmıştır [45]. Tez çalışmasında her ne kadar az etan elde edilsede literatürle kıyaslandığı zaman oldukça yüksek miktarda etan elde edildiği tesbit edilmiştir.

### 6.1.2.6 Karbondioksit Değişimine Olan Etkisi

Şekil 6.7'deki grafikte, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde üretilen gaz ürünün karbondioksit yüzdesi verilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber gaz kompozisyonudaki karbondioksit miktarı artış göstermiştir. 600°C'de yapılan ~15 saniye ve 20 saniye reaksiyon süreli deneylerde sırasıyla % 38,14 ve % 48,15 oranlarında elde edilmiştir. Artışın belirgin olarak gözlemlenmeye başladığı sıcaklık ise 550°C olmuştur.

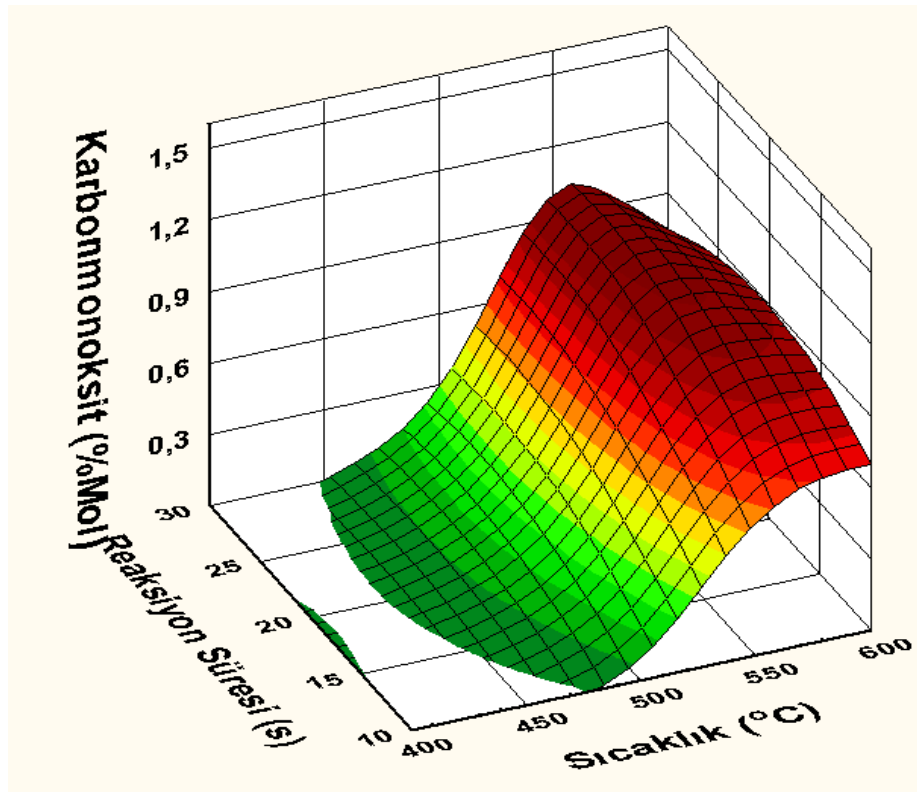


Şekil 6.7 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki karbondioksit değişimi

Schmieder vd. (2000) yapmış oldukları çalışmada süperkritik su ortamında, glukoz, vanilin ve ligninden oluşan organik atıkların piston akışlı reaktörde (Nimonic 110 & Inconel-625),  $K_2CO_3$  katalizörü ile gazlaştırılmasını incelemiştir. 600°C sıcaklıkta ve 25,0 MPa basınçta ve 30~120 saniyelik reaksiyon süresinde gazlaştırmayı gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada en yüksek karbondioksit miktarına 600°C sıcaklıkta %32,9 oranında ulaşmışlardır [33]. Tez çalışmasında elde edilen karbondioksit miktarı 600°C'de 20 saniye reaksiyonunda en yüksek değeri olan % 48,15'e ulaşmıştır.

### 6.1.2.7 Karbonmonoksit Değişimine Olan Etkisi

Şekil 6.8'deki grafikte, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerindeki üretilen gaz ürünün karbonmonoksit yüzdesi değişimi verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda genellikle görülmeyen karbonmonoksit sıcaklık artışıyla beraber görülmeye başlamıştır. 450°C'den sonra karbonmonoksit yüzdesi, artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle beraber belirgin bir artış göstermiştir. Karbonmonoksit yüzdesi değişim 550°C'ye kadar hızla artmıştır. 550°C'de gerçekleştirilen ~20 ve 30 saniye reaksiyon süreli deneylerde sırasıyla % 1,83 ve % 1,60 değerlerine ulaşmıştır. 600°C'de 550°C'ye nazaran azda olsa bir azalma gözlemlenmiştir.



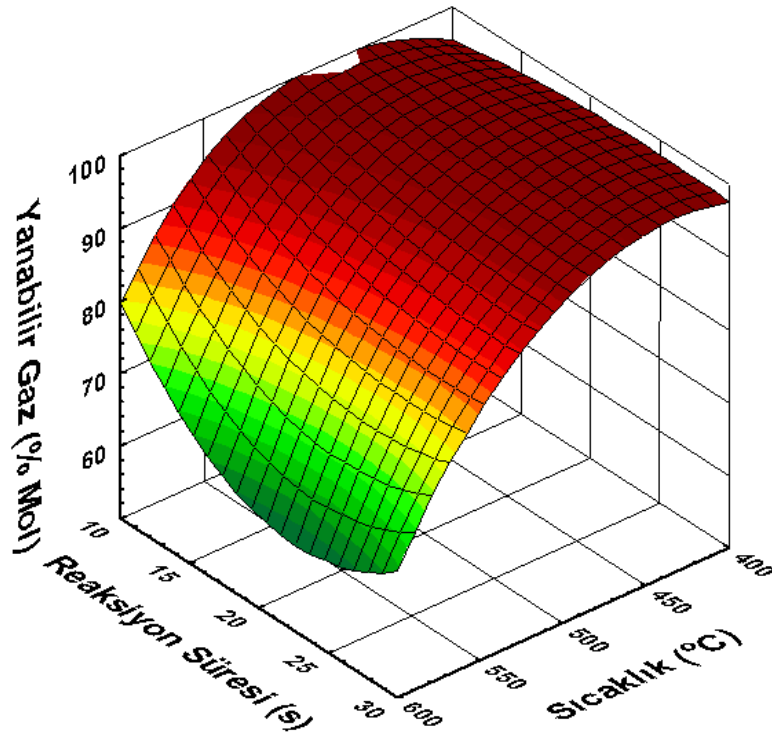
Şekil 6.8 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki karbonmonoksit değişimi

Osada vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada gerçek bir biyokütle olan ligninin gazlaştırılması kesikli reaktörde (316 SS) 400°C'de ve 37,1 MPa basınç altında incelenmiştir. 400°C'de gerçekleştirilen ~15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde ettikleri karbonmonoksit miktarı Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullandıkları zaman % 0,4 olarak bulmuşlardır [42]. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada, 25 MPa basınçta farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gazlaştırılması deneylerinde artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde rastlanmayan karbonmonoksit rastlanmamıştır.

Karbonmonoksitin yüzdece en yüksek değerini 550°C ve 30 saniye reaksiyon süreli deneyde % 2,31 olarak elde etmişlerdir [45]. Tez çalışmasında elde edilen karbonmonoksit miktarı literatürle hemen hemen benzerlik göstermektedir.

### 6.1.3 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi

Yanabilir gaz miktarını metan, etan, propan, propilen ve hidrojen gazları oluşturmaktadır. Şekil 6.9'daki grafikte, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde yanabilir gaz değişimi verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda oldukça yüksek miktarlarda yanabilir gaz yüzdesi elde edilirken artan sıcaklıkla azalış göstermiştir.

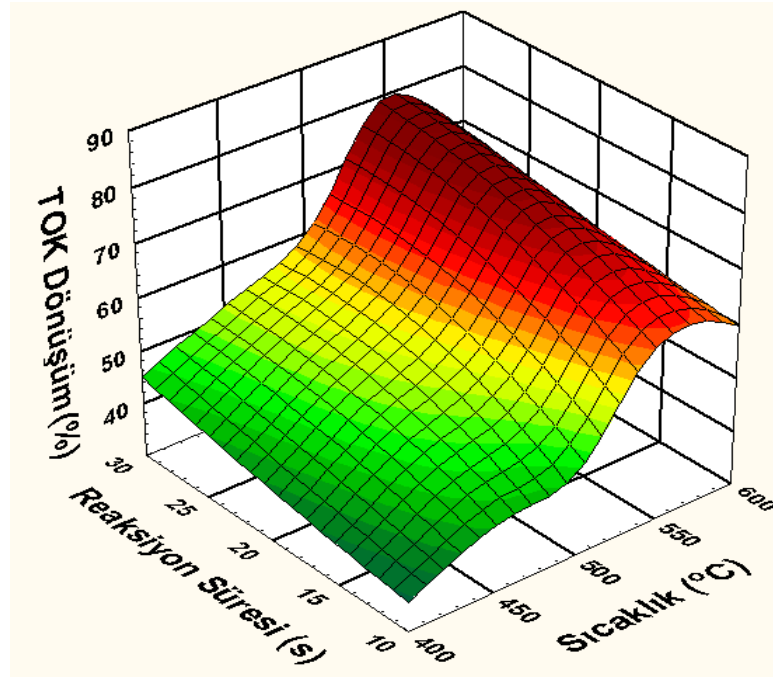


Şekil 6.9 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki yanabilir gaz değişimi

Yanabilir gazları oluşturan metan, etan, propan, propilen ve hidrojen gazlarının değişimi ve literatürle karşılaştırılması Bölüm 6.1.2.1'de yapılmıştır. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada, 25 MPa basınçta farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gerçek bir biyokütle olan zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde hidrotermal gazlaştırma deneylerinde maksimum % 50'e ulaşan bir yanabilir gaz miktarını 550°C 30 saniye deneyinde elde etmişlerdir [45]. Tez kapsamında yapılan sonuçlar bu değer yaklaşık iki katı oranında elde edilmiştir.

#### 6.1.4 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi

Şekil 6.10'daki grafikte görüldüğü gibi reaksiyon süresi ve sıcaklığın artışıyla TOK değerinin azaldığı görülmektedir. En yüksek TOK dönüşüm değeri ise 550°C ve 30 s deneyinde elde edilmiştir. 600°C ise 400-450-500°C'ye nazaran daha iyi bir dönüşüm elde edilmiştir. En az TOK dönüşümü ise 400°C'de 10 saniye reaksiyon süreli deneyde elde edilmiştir. Dolayısıyla sıcaklık artışıyla çözeltimizin içermiş olduğu organik karbon içeriği azalmaktadır. Grafikte de bu durum açıkça görülmektedir.

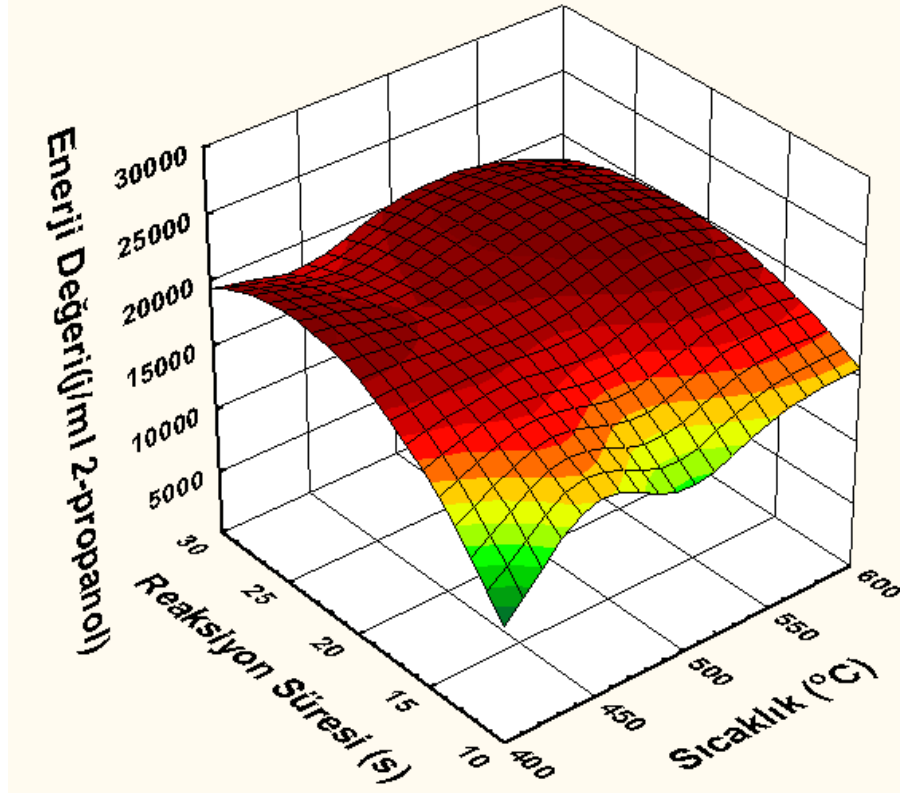


Şekil 6.10 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin TOK dönüşümü üzerine etkisi

Literatürde farklı organik çözeltiler ve biyokütlelerle yapılan çalışmalarda da artan sıcaklıkla beraber TOK dönüşümünün arttığı tespit edilmiştir. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada, bir biyokütle olan zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gerçekleştirilmiş olan hidrotermal gazlaştırılması deneylerinde artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde TOK dönüşümünün arttığını ortaya koymuşlardır. Reaktör çıkış numunelerinde yapılan TOK ölçümleri sonucu, giderme verimlerinin % 92-% 100 arasında olduğu görülmüştür [45]. Schmeinder vd. (2000) yaptıkları çalışmada 600°C'de 250 bar basınç altında organik atıkların hidrotermal gazlaştırılması deneylerinde piston akışlı reaktör (Inconel 625; iç çapı 8mm; uzunluk 15 m) kullanmışlardır.  $K_2CO_3$  katalizörünü kullanarak yapmış oldukları çalışmalarında 400°C'de % 35 olan TOK dönüşümü 600°C'de % 99'lara ulaşmıştır [33]. Yapılan çalışmada literatürle paralel sonuçlar elde edilmiştir.

### 6.1.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 6.11'deki grafikte enerji değerinin reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisiyle olan değişimi verilmiştir. Enerji değeri hesaplamalarında GC'den okunan kalorifik değerler göz önünde bulundurularak elde edilen değerler normalleştirilerek kullanılmıştır. Elde edilen en yüksek enerji miktarına ise 500°C'de yapılan ~20 saniye reaksiyon süresinde 28838,41 j/ml 2-propanol değerinde bir enerjiye ulaşılmıştır.



Şekil 6.11 mL 2-propanolden elde edilen gaz numunenin farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde enerji değerinin değişimi

Kıpçak vd. (2010) tarafından süperkritik su ortamında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması yapılmıştır. Sarmal boru tipi reaktörde, sürekli sistemde gerçekleşen deneylerde, 500°C'de ve ~60 saniye reaksiyon süresinde elde etmiş oldukları enerji değeri olarak 10629,5 j/ ml zeytin akarasuyu etmişlerdir [45]. Tez çalışmasında kullanılan 2-propanol çözeltilisinden elde edilen enerji miktarı gerçek bir biyokütle olan zeytin karasuyundan elde edilen maksimum enerji miktarının yaklaşık üç katıdır.

### 6.2 Basınç Değişiminin Etkisinin İncelenmesi

Süperkritik suda biyokütlenin gazlaştırılmasına basıncın karmaşık bir etkisi gözlemlenmektedir. Suyun yoğunluk, statik dielektrik sabiti ve iyon ürünü basınçla artış

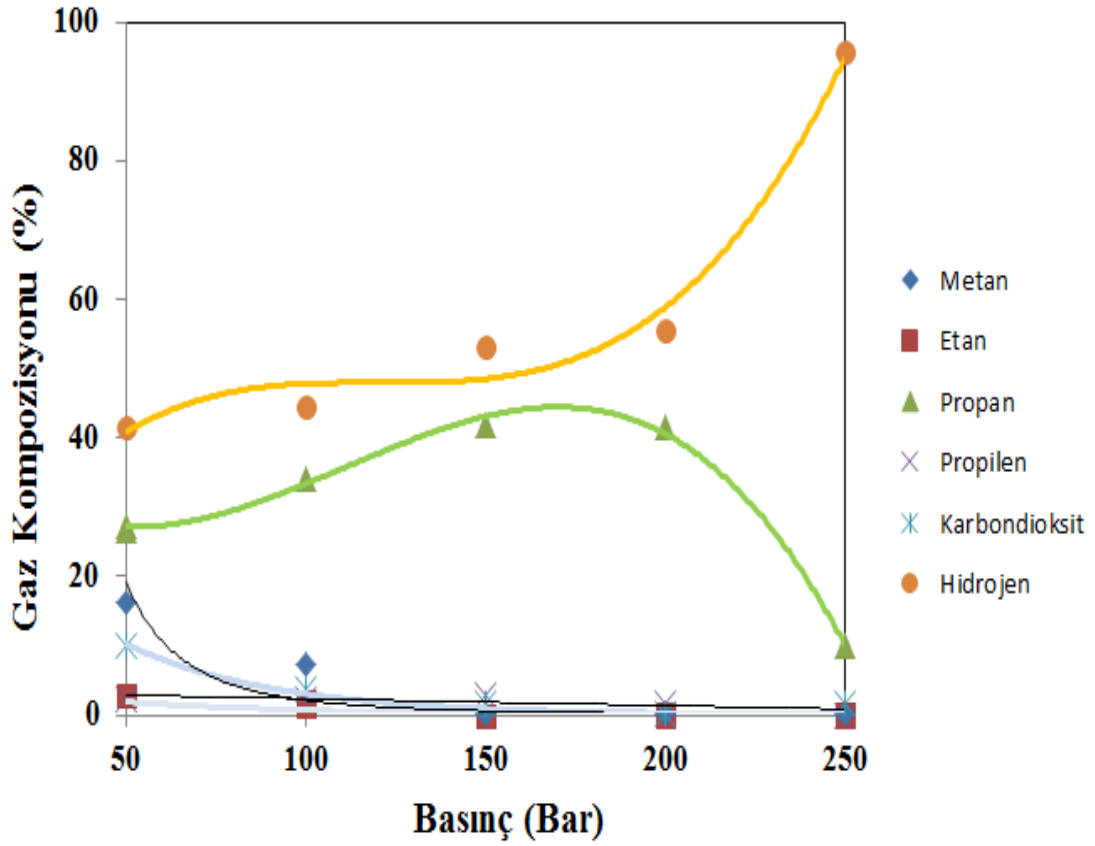
göstermektedir. Sonuç olarak iyon reaksiyon oranı artar ve serbest radikal reaksiyonlar basınç artışıyla sınırlanır. Biyokütlenin süperkritik ortamda gazlaştırılmasında  $H^+$  ve  $OH^-$  varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonları önemli bir rol oynar. Artan basınçla iyonik ürün artar ve böylelikle hidroliz oranında artar. Ayrıca, yüksek basınç su-gaz değişim reaksiyonlarını hızlandırır, ancak parçalanma reaksiyonu derecesini düşürür [49].

Süperkritik koşullarda, basınç parametresinin gazlaştırma verimi, TOK dönüşümü, yanabilir gaz ve elde edilen enerji üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 50, 100, 150, 200, 250 bar basınçlarda, 400°C sıcaklıkta, 10 s reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değişmektedir. Değişkenlik gösteren özelliklerden biri de akışkanın yoğunluğudur. Sabit sıcaklık altında akışkanın basıncı arttıkça yoğunluğu da artacaktır. ,

### **6.2.1 Gaz Kompozisyonu Üzerine Etkisi**

2-propanol çözeltilisinin süperkritik su ortamında katalitik gazlaştırılması üzerinde basıncın etkisini incelemek üzere beş deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sistem basıncı 50-250 bar arasında değişen değerlerde tutulmuştur. Sistem sıcaklığı 400°C, reaktörde kalma süresi ise 10 s'dir. Gaz kompozisyonunun uygulanan basınçla değişimi Şekil 6.12'de görülmektedir. Ayrıca deneysel çalışma sonucunda edilen veriler Ek-1'de verilmiştir.

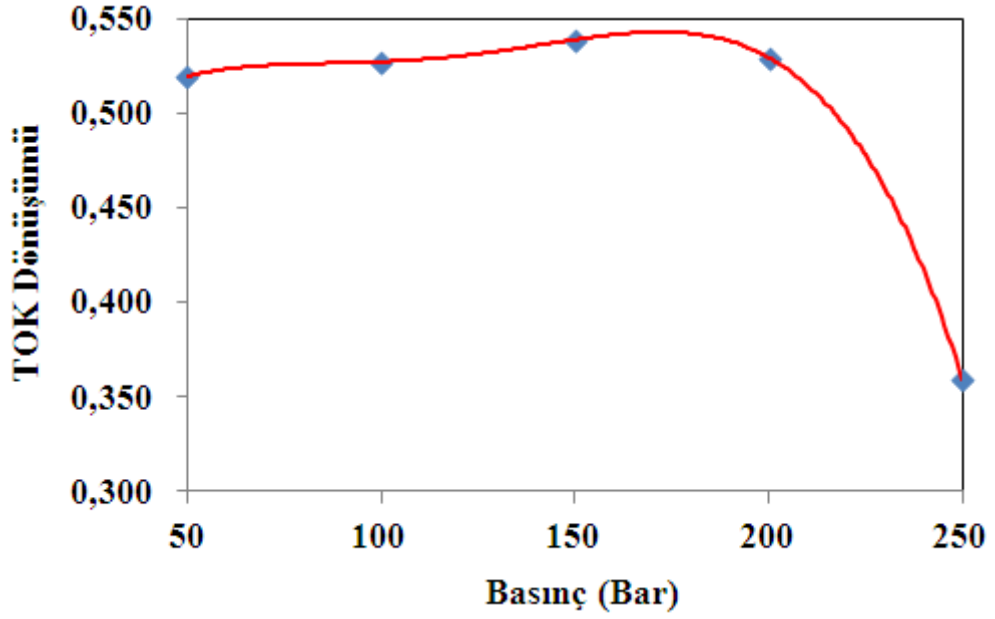
Literatüde yapılan çalışmalarda elde etmiş olduğumuz sonuçları destekler niteliktedir. Demirbaş (2004) tarafından yapılan süperkritik su ortamında ekstraksiyonuyla hidrojen gazı eldesi çalışmasında 700°C sabit sıcaklık altında basıncın 23 MPa'dan 48 MPa'a artırılırken hidrojen veriminde de artışın olduğunu gözlemlemiştir. Basınç artışının kütle transferini ve suyun çözme hızını artırdığını tesbit etmiştir [53]. Tez çalışmasında basınç değişiminin gaz kompozisyonları üzerindeki etkisi hidrojen üzerinde net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.12 Basınç değişiminin gaz kompozisyonu üzerindeki etkisi  
( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=50\text{--}250$  bar,  $t\approx 10$  s)

### 6.2.2 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi

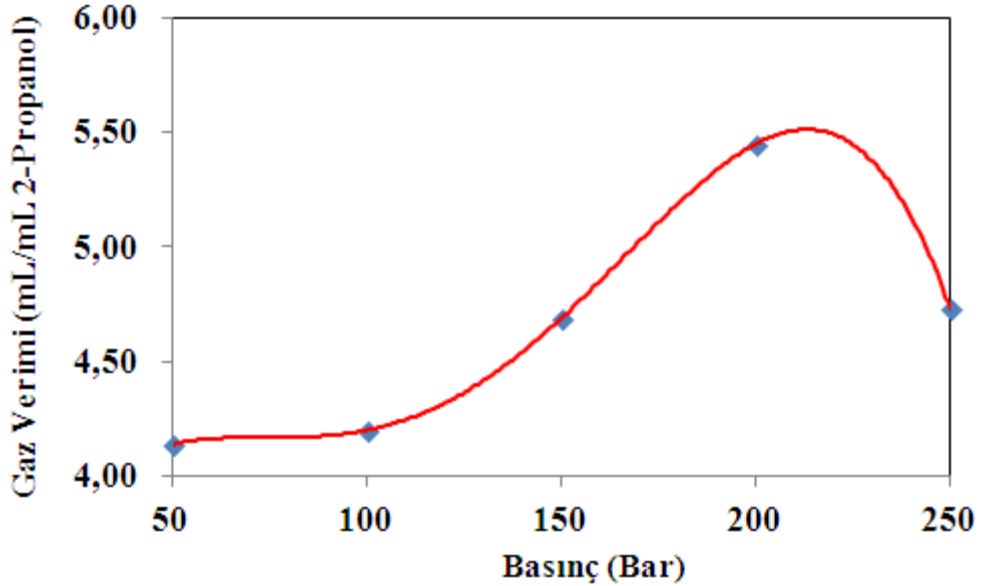
Sıvı üründeki TOK derişimlerine bakılarak; sistem basıncının düşük değerlerinde, yüksek TOK dönüşüm oranlarına, sistem basıncının yüksek değerlerinde ise görece düşük TOK dönüşüm oranlarına ulaşıldığı gözlenmiştir (Şekil 6.13). Bununla birlikte, özellikle kritik basınç olan 220 bar'ın altındaki sistem basınçlarıyla gerçekleştirilen deneylerde, reaktör çıkış akımının soğutulmasını takip eden bölgede azımsanamayacak miktarlarda siyah renkli katı ara ürünler gözlenmiştir. Bunun nedeninin, kritik altı suyun organik katıları çözmemesinden kaynaklanan kütle aktarım kısıtlamalarına bağlı olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 6.13 Basınç değişiminin TOK dönüşümüne etkisi  
( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=50\text{--}250$  bar,  $t\approx 10$  s)

### 6.2.3 Gaz Verimi Üzerine Etkisi

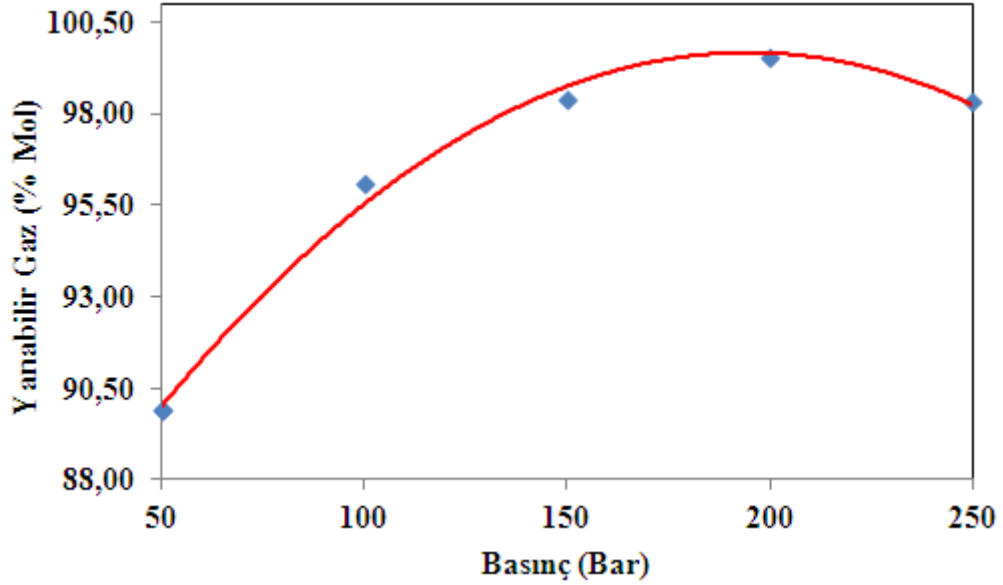
Yapılan çalışmada elde edilen sonuca göre; Şekil 6.14'te görüldüğü gibi reaktör basıncı arttıkça 1 ml çözelti başına elde edilen gaz ürün miktarı genel olarak artan basınçla beraber artış göstermiştir. En yüksek gaz debisi ise 200-250 bar arasında elde edilmiştir.



Şekil 6.3 Basınç değişiminin gaz verimi üzerine etkisi  
( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=50\text{--}250$  bar,  $t\approx 10$  s)

#### 6.2.4 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi

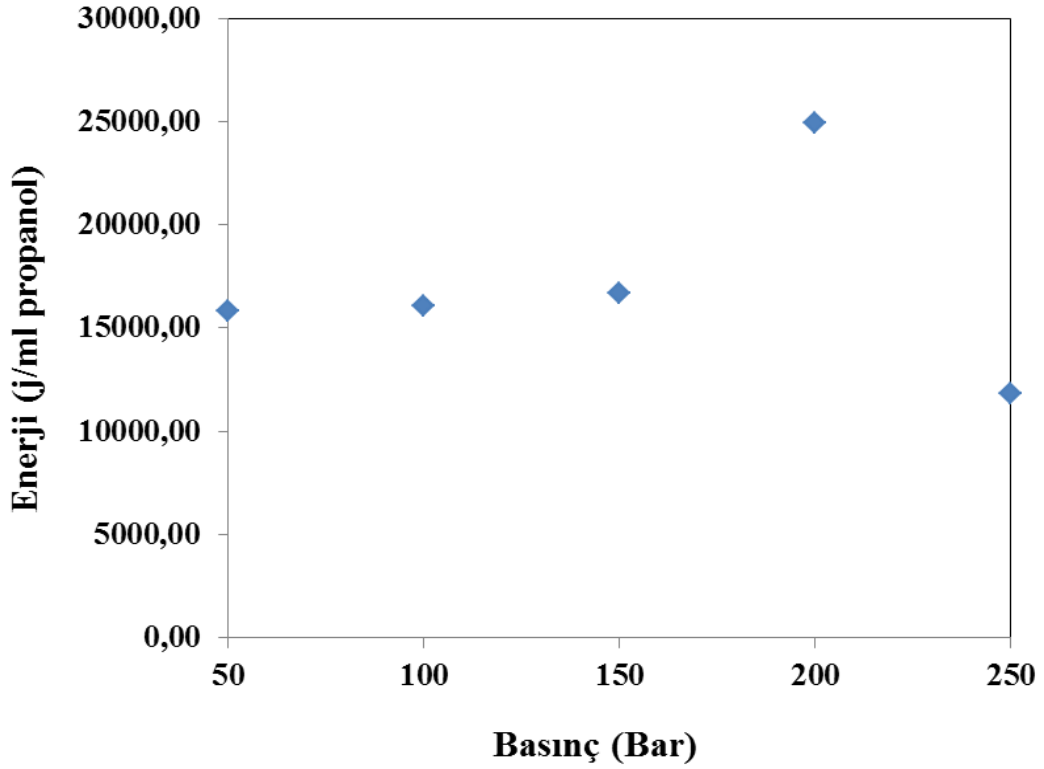
Yapılan çalışmada elde edilen verilere göre; Şekil 6.15'te görüldüğü gibi reaktör basıncı arttıkça 1 ml çözelti başına elde edilen yanabilir gaz ürün miktarı da genel olarak artan basınçla beraber artış göstermiştir. Yanabilir gaz ürün eldesi ise 200-250 bar arasında saptanmıştır.



Şekil 6.15 Basınç değişiminin yanabilir gaz verimi üzerine etkisi  
(T=400°C, P=50–250 bar, t≈10 s)

#### 6.2.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi

Süperkritik suda biyokütlenin gazlaştırılmasına basıncın karmaşık bir etkisi gözlemlenmektedir (Şekil 6.16). Biyokütlenin süperkritik ortamda gazlaştırılmasında H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonları önemli bir rol oynar. Artan basınçla iyonik ürün artar ve böylelikle hidroliz oranında artar. Ayrıca, yüksek basınç su-gaz değişim reaksiyonlarını hızlandırır, ancak parçalanma reaksiyonu derecesini düşürür [49]. Düşük basınçlarda kalorifik değeri daha yüksek olan metan, propan gibi gazların yoğunlukta olmasından dolayı düşük basınçlarda 250 bar'a nisbeten biraz yüksek enerji elde edilmiştir. Ancak 250 bar'da artan reaksiyon süresiyle beraber hızlı bir artış gözlenmektedir.



Şekil 6.16 Basınç değişiminin elde edilen enerji miktarı üzerine etkisi  
(T=400°C, P=50–250 bar, t≈10 s)

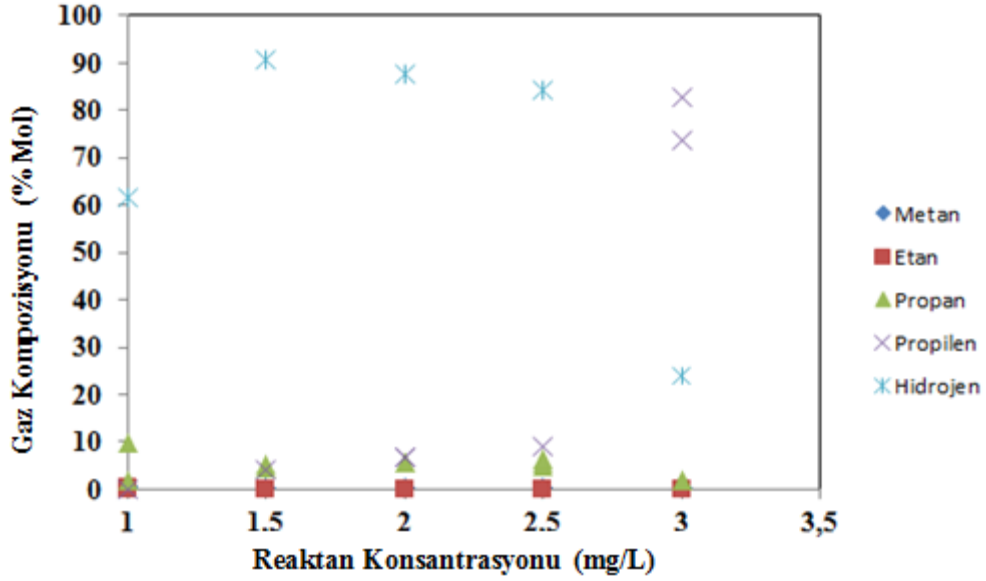
### 6.3 Reaktan Konsantrasyonu Değişiminin İncelenmesi

2-propanol çözeltisinin süperkritik su ortamında katalitik gazlaştırılması üzerinde konsantrasyon değişiminin etkisini incelemek üzere başlangıç TOK değeri 36000 mg/L, 54000 mg/L, 72000 mg/L, 90000 mg/L ve 108000 mg/L beş deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sistem basıncı 250±10 bar arasında değişen değerlerde tutulmuştur. Sistem sıcaklığı 400°C, reaktörde kalma süresi ise 10 s'dir. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de verilmiştir. Elde edilen TOK dönüşümü ise başlangıçta % 35,9 iken, derişimin artırılması örneğin 108000 mg/L 'de yapılan deneysel çalışmalar sonucu en yüksek TOK dönüşümü (% 80) elde edilmiştir.

#### 6.3.1 Gaz Kompozisyonu Üzerine Etkisi

Reaktan konsantrasyonunun değişimi ile gaz kompozisyonunu değişimi Yapılan deneylerde 1,5 M'lık (54000 mg/L) çözeltiyle çalışıldığında % 94 oranında hidrojen eldedilirken artan konsantrasyonla 3 M (108000 mg/L)'lik konsantrasyonda bu oran % 14,56 ddeğerine kadar düşmüştür. Konsantrasyon artışıyla hidrojen eldesi önemli ölçüde azalış göstermiştir. Konsantrasyonun artışı metan eldesine olumlu olarak yansımıştır. 0,5 M'da % 0,21 olan metan yüzdesi 3 M'da % 0,47'ye yükselmiştir.

Literatürdeki çalışmalara baktığımız zaman benzer sonuçlar elde edilmiştir. Lu vd. (2006) yapmış oldukları çalışmada talaşın süperkritik su ortamında gazlaştırılmasını kesikli reaktörde (paslanmaz çelik) 600°C sıcaklık ve 25 MPa basınç altında incelemiştir. Düşük konsantrasyonlarda biyokütle gazlaştırıldığı zaman oluşan başlıca gazlar hidrojen ve karbondioksit iken konsantrasyon artırıldığında bu gazlar yerini ekseriyetle metana bırakmaya başlamıştır [49].

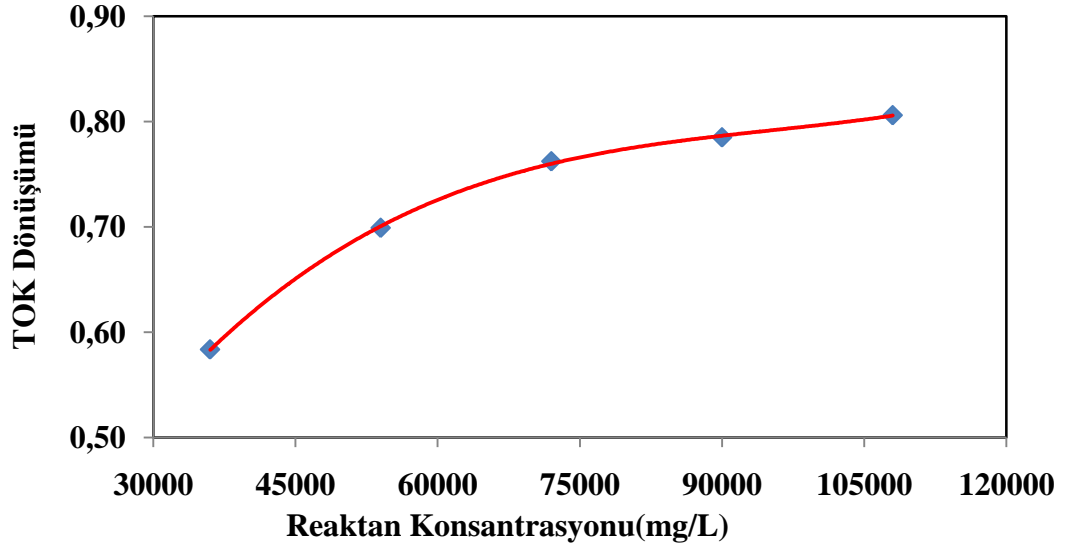


Şekil 6.17 Reaktan konsantrasyonu değişiminin gaz kompozisyonu üzerine etkisi

### 6.3.2 TOK Dönüşümü Üzerine Etkisi

Sıvı ürünündeki TOK derişimlerine bakılarak; yüksek reaktan konsantrasyonlarında daha yüksek TOK dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır (Şekil 6.18). Reaktan konsantrasyonunun artması çözeltilerde bulunan organik madde derişiminin artmasıyla birlikte, TOK dönüşümünde de artış olmaktadır.

Derişimin artırılması ile örneğin 108000 mg/L'de yapılan deneysel çalışmalar sonucu en yüksek TOK dönüşümü (% 80) iken 36000 mg/L'de çalışıldığı zaman %58,4 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir.

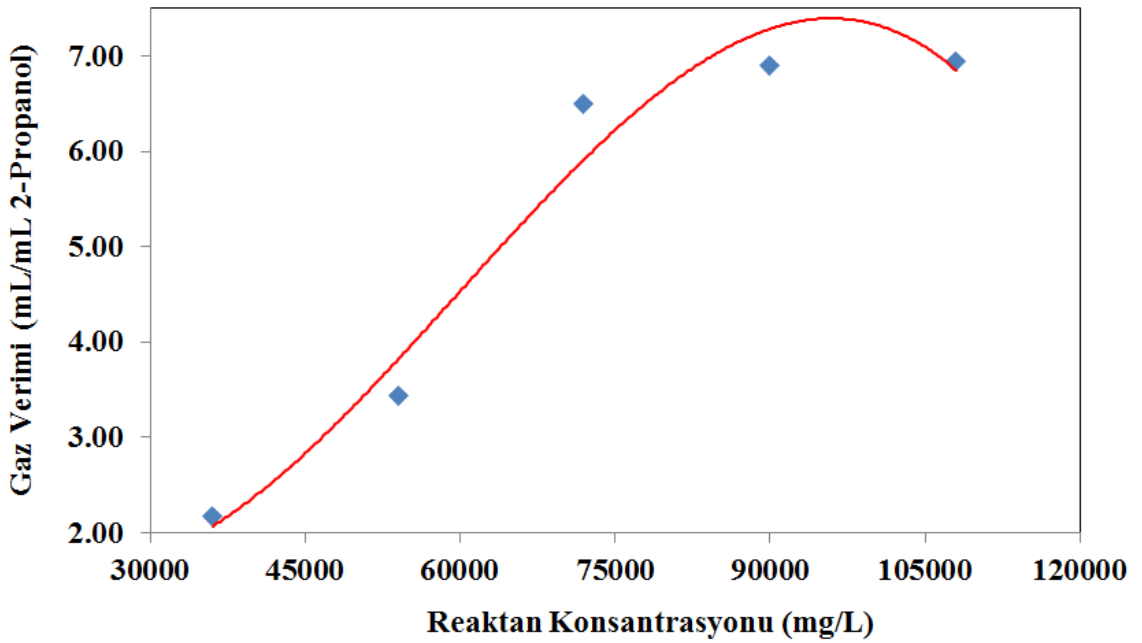


Şekil 6.18 Reaktan konsantrasyonu değişiminin TOK dönüşümüne etkisi

### 6.3.3 Gaz Verimi Üzerine Etkisi

Reaktan konsantrasyonundaki artışla, çözeltideki organik madde miktarının artmasıyla gazlaşma artmakta ve bu durum gaz veriminde açık olarak görülmektedir. Şekil 6.19 reaktan konsantrasyonu ile gaz veriminin artışı görülmektedir

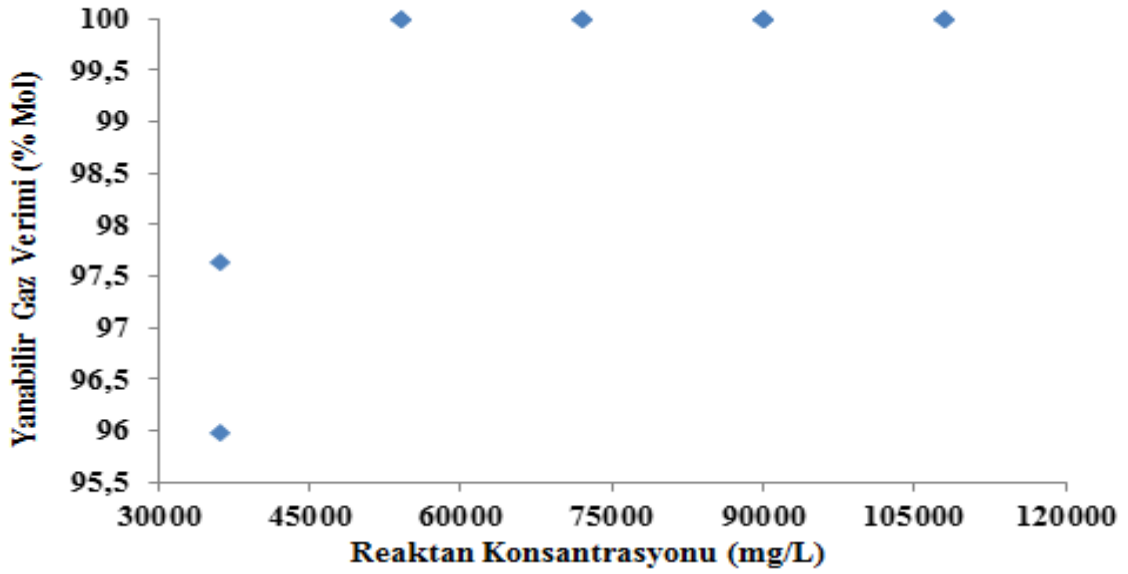
Derişimin artırılması ile örneğin 108000 mg/L'de yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen gaz verimi 6,95 mL/mL propanol ile en yüksek değerini almıştır.



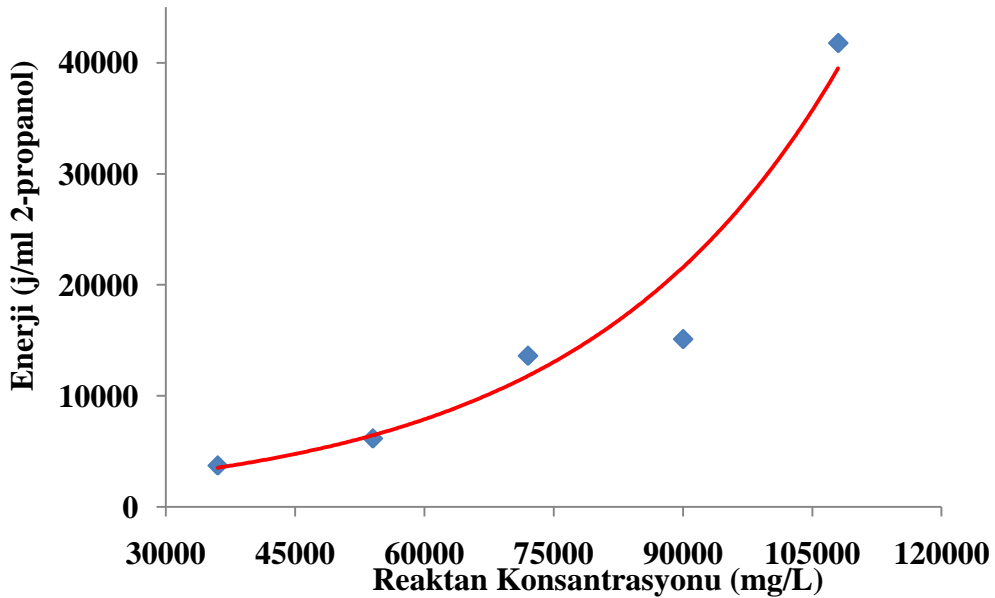
Şekil 6.19 Reaktan konsantrasyonu değişiminin gaz verimine olan etkisi

### 6.3.4 Yanabilir Gaz Verimi Üzerine Etkisi

Reaktan konsantrasyonundaki artışla, çözeltideki organik madde miktarının artması elde edilen yanabilir miktara olumlu etki etmiştir (Şekil 6.20). Şekil 6.20’de reaktan konsantrasyonuyla birlikte gaz veriminin artışı görülmektedir. Derişimin artırılması ile 54000 mg/L’den sonra % 100 oranında bir yanabilir gaz verimi elde edilmiştir. Artan konsantrasyonla beraber CO<sub>2</sub> çıkışı azalarak 54000 mg/L’den sonra sıfır değerini almıştır.



Şekil 6.20 Reaktan konsantrasyonu değişiminin yanabilir gaz verimine etkisi



Şekil 6.21 Reaktan konsantrasyonu değişiminin enerji üzerine etkisi

### 6.3.5 Elde Edilen Enerji Miktarı Üzerine Etkisi

Reaktan konsantrasyonunun artışıyla çözeltildeki organik madde derişimi artmakta ve bu durum kalorifik değeri yüksek yanabilir gaz ürünlerin çıkışını artırmaktadır (Şekil 6.21). Konsantrasyonun artışıyla kalorifik değeri ve karbon içeriğiyüksek olan propilen gibi gazların çıkışı artmakta artmaktadır.

### 6.4 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması

Süperkritik su ortamında üzerinden reaksiyon hızı (6.1) eşitliği gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k[C_n]^a [H_2O]^b \quad (6.1)$$

$[C_n]$ , reaktantın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu,  $[H_2O]$  suyun konsantrasyonunu,  $t$  reaktörde kalma zamanını,  $a$  ve  $b$  ise sırasıyla  $C_n$ , ve  $H_2O$ 'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir. Burada sıcaklığa bağlı terim olan tepkime hız sabiti  $k$ , Arrhenius kanunu ile (6.2) eşitliğindeki gibi verilir. Bu eşitliğe göre  $k$ , mutlak sıcaklıkla üstel olarak değişir.

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (6.2)$$

Burada  $k_0$  ön üstel faktör,  $E_a$  aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjidir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe, termodinamik olarak gerçekleşmesi gereken bir tepkime yürümez.

$H_2O$  konsantrasyonunun süperkritik su ortamında reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Ancak bu konuda çalışma yapan kişiler,  $H_2O$ 'nun reaksiyonlarda önemli derecede katılmadığını kabul etmişlerdir. Ayrıca literatürde suyun negatif reaksiyon mertebesine sahip olduğu görülmüştür [50,51]. Reaksiyon ortamının daima %99'dan fazla  $H_2O$  konsantrasyonu içeriğine sahip olmasından dolayı suyun organiklerin giderimi üzerindeki etkisi ihmal edilerek, suyun reaksiyon mertebesi sıfır olarak kabul edilmiştir. Bu durumda Eşitlik (6.2) kullanılarak Eşitlik (6.1) tekrar düzenlendiğinde Eşitlik (6.3) elde edilir.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} [C_n]^a \quad (6.3)$$

$C_n$ 'nin yerine [TOK] konulup tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{d[TOK]}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} [TOK]^a \quad (6.4)$$

Eşitlik (6.4)'te TOK ifadesi yerine Eşitlik (6.5) ifadesi konularak düzenlenirse, Eşitlik (6.6) elde edilir.

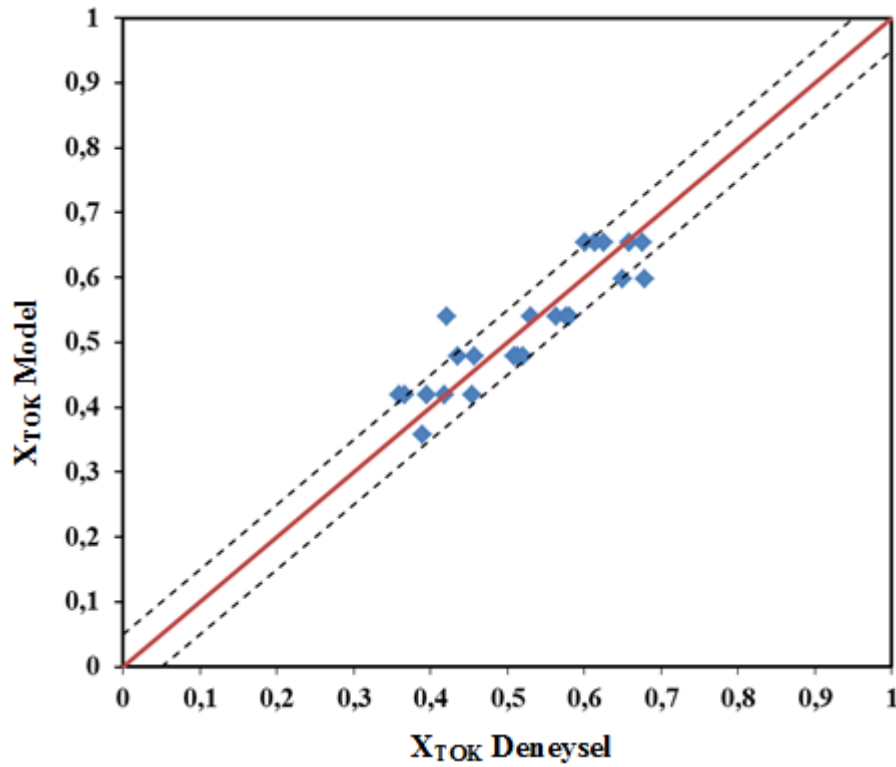
$$TOK = [TOK]_0 [1 - x] \quad (6.5)$$

$$\frac{d[1-x]}{dt} = k_0 [TOK]_0^{a-1} [1-x]^a \quad (6.6)$$

Yukarıdaki denklem, başlangıç koşullarındaki değerler ( $t=0, x=0$ ) kullanılarak integre edilirse;

$$x_{TOK} = 1 - \left[ 1 + (a-1) 10^{k_0} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} [TOK]_0^{a-1} t \right]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \quad (6.7)$$

ifadesi elde edilir. Bütün deneysel verileri kullanarak Eşitlik (6.7) non-lineer regresyon analizine tabi tutulduğunda, önerilen kinetik model parametreleri,  $E_a$  ve reaksiyon mertebesi  $a$  elde edilmiş olur.  $k_0$ ,  $E_a$  ve  $a$  ve değerleri Statistica 6.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır. Arrhenius  $a$ ,  $k_0$  ve  $E_a$  kinetik parametreleri, sırasıyla 0,50;  $10^{-1} \text{ mmol}^{0,5} \text{ L}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$  ve 7,09 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.22 Deneysel ve modellenen TOK dönüşümlerinin karşılaştırılması

Şekil 6.22 deneysel ve model TOK dönüşümleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Modellenen reaksiyon hızlarının deneysel verilerle örtüştüğü görülmektedir. Şekillerde bulunan kesikli çizgi 45°'lik doğrudan  $\pm\%$  5 sapmayı göstermektedir. Modellerin deneysel verilerle uygunluk içerisinde olduğu görülmektedir. Şekil 6.22,  $R^2=0,93$  olan Eşitlik (6.6) için deneysel ve model hızları arasındaki kıyaslamayı göstermektedir.

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada kullanılan biyokütle muadili olarak düşünülen 2-Propanol'ün süperkritik ortamda katalitik gazlaştırılmasında sistem sıcaklığının, basıncının ve reaktörde kalma zamanının gazlaştırma verimi üzerindeki etkisi inceleyip, en yüksek verimin elde edileceği proses koşulları belirlenmiştir. Deneysel veriler Ek-1'de verilmiştir.

Yapılan deneylerde oluşabilecek hataları en aza indirebilmek için gaz ölçümleri her bir deney için ikişer defa alınmıştır. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, süperkritik ortamda 400°C ve 10 s reaksiyon süresinde % 95,67 oranında oldukça yüksek hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Dileo ve Savage (2006) tarafından yapılan çalışmada yine bir model çözelti olan metanol çözeltisinin katalitik gazlaştırılması yapılmıştır. % 75 oranında olan en yüksek H<sub>2</sub> üretimini ~10 dakikalık reaksiyon süresinde ve 500°C'de gerçekleştirmişlerdir [47]. Nikolaos vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada gerçek bir biyokütle olan tarımsal atıkların gazlaştırılması sürekli akışlı boru tipi reaktörde 600°C'de ve 25MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. ~25 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen hidrojen miktarı ise %70'le en yüksek değerine ulaşmıştır [48]. Literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığı zaman oldukça yüksek hidrojen eldesine daha düşük sıcaklıklarda ve düşük reaksiyon süresinde ulaşıldığı görülmüştür.

Artan sıcaklık ve reaksiyon süresi ile çözeltimizdeki TOK dönüşümleri artış göstermiştir. Bunun sebebi artan sıcaklıkla beraber suyun yoğunluğunun düşmesidir. TOK dönüşümü %83,1 ile en yüksek değerini 550°C ve ~5 s reaksiyon süresinde almıştır. 600°C'de yapılan deneylerde 550°C'de yapılan deney setindeki kadar yüksek değerler elde edilmesede diğer setlere nazaran yüksek bir dönüşüm elde edilmiştir.

Yapılan deney sonucunda gaz-sıvı separatöründen alt ürün olarak alınan sıvı numunelerden bazıları GC-MS'e gönderilmeden sudan arındırılması için diklorometanla

sıvı-sıvı ekstraksiyonla tabi tutulmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda istenen faz ayrımı gerçekleştikten sonra alt üründe kalabilecek muhtemel diklorometan için vakumsuz su buharı destilasyonuna tabi tutulmuştur. Kalan sıvı ürünün analizleri TÜBİTAK'ta bulunan GC- MS cihazında yapılmıştır. Sıvı numunede çok sayıda kimyasal madde tesbit edilmiştir. Sıvı numunede tesbit edilen kimyasallar Ek-2'de verilmiştir.

Deneysel ve model TOK giderimleri arasındaki ilişki grafikte (Şekil 6.22) gösterilmiş ve elde edilen grafiğin  $R^2$  değeri % 93,55 olarak bulunmuştur. Modellenen reaksiyon hızlarının deneysel verilerle örtüştüğü görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Sixth Edition,(2002), Electronic Release, Wiley-VCH.
- [2] Poling, B. E., Prausnitz, J. M. ve O'Connell, J. P., (2007).“The properties of gases and liquids”, Uluslararası 5. düzenleme, Mc Graw-Hill Higher Education.
- [3] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Akansu, S.O., Dulger, Z., Kahraman, N. ve Veziroğlu, T.N., (2004). “Internal Combustion Engines Fueled by Natural Gas-Hydrogen Mixtures”, Int. Journal of Hydrogen Energy, 29:1527-1539.
- [5] Erdoğan, S., (2003).“Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli”, Electrotech, 32: 55-59.
- [6] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3f/Propan-2-ol-3Dballs.png>, Mayıs 2012
- [7] HSDB. 1995. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, Bethesda, MD (TOMESÒ CD-ROM version). Denver, CO: Micromedex, Inc. (edition expires 11/31/95).
- [8] Hanai T.,Atsumi S.,Liao J.C., (2007). “Engineered Synthetic Pathway for Isopropanol Production in Escherichia coli”,American Society for Microbiology 73:7814-7818.
- [9] Rezaiyan J., Cheremisinoff N.P.,(2005). “Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientists”, Taylor & Francis Group, New York.
- [10] Bell D.A., Towler B.F., Fan M.,(2011).“Coal Gasification and Its Application”, Elsevier Press,USA.
- [11] Tanksale A.,Beltramini J.N.,Lu G.M.,(2010).“A Review of Catalytic Hydrogen Production Processes from Biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews,14:166-182.
- [12] Klass, D. L.,( 1998). “Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals”, Academic Press, USA.
- [13] Basu P.,(2010).“Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design”, Elsevier Press, USA.
- [14] Quaak, P., H. Knoef, ve H. Stassen, (1999). “ Energy from Biomass. A Review of Combustion and Gasification Technologie”, World Bank Technical Paper No. 422, Energy Series, The World Bank, Washington, DC.
- [15] Dinçer I. , (2002).“Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems”, Int. Journal of Hydrogen Energy 27:265-85.

- [16] McKendry P., (2002). “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”, *Bioresource Technology* 83:47-54.
- [17] Kayahan, U., (2008). *Design and Operation of Laboratory Scale Fluidized Bed Gasification System*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Sinag A, Kruse A, Schwarzkopf A., (2003). “Formation and degradation pathways of intermediate products formed during the hydrolysis of glucose as a model substance for wet biomass in a tubular reactor”, *Engineering in Life Sciences*, 3(12):469.
- [19] Kruse A., (2008). “Supercritical water gasification Biofuels”, *Bioprod. Bioref.* 2:415-437
- [20] Söğüt, O.Ö., Erkonak, H., Akgün, M., (2007). “Süperkritik Su Oksidasyonu Yöntemi ile Atıksuların Arıtılması”, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 40 (229):28-33.
- [21] Jessop P.G. ve Leitner W.,(1999). “Chemical synthesis using supercritical fluids”, Wiley-VCH, ISBN 3-527-29605-0, 1-150
- [22] K. Johnston, “in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 3rd ed., M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 1984, Supplement volume.
- [23] Gümüş, D., (2006). *Bir Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Süperkritik Su Oksidasyonu ile Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [24] Söğüt, O.Ö., (2011). *Süperkritik Su Oksidasyonu İle Endüstriyel Atık Suların Arıtılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [25] Anne L.S., Cyril A., François C., (2009). “Supercritical water for environmental technologies”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 21:720-736
- [26] Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H. and Zehner, P. (1999). “Chemistry in Supercritical Water”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 2998-3014.
- [27] Dinjus, E. and Kruse, A. , (2004). “Hot Compressed Water-a Suitable and Sustainable Solvent and Reaction Medium”, *J. Phys. Condens. Matter*, 16:1161-1169.
- [28] Baiker, A. (1999). “Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis”, *Chem. Rev.*, 99:453-473.
- [29] Williams, P. T., Onwudili, J. (2005). “Composition of Products from the Supercritical Water Gasification of Glucose: A Model Biomass Compound”, *Industrial Engineering Chemistry Research.*, 44:8739-8749.
- [30] Serikawa, R.M., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., Hamada, S. ve Sekino, H., (2002). “Hydrothermal Flames in Supercritical Water Oxidation: Investigation in a Pilot Scale Continuous Reactor”, *Fuel*, 81:1147-1159.
- [31] Gregory J. DiLeo, Phillip E. Savage, (2006). “Catalysis during methanol gasification in supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids* 39:228–232
- [32] Furusawa, T., Sato, T., Sugito, H., Miura, Y., Ishiyama, Y., Sato, M., Itoh, N. ve Suzuki, N. (2007). “Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:699-704
- [33] Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth M., Petrich, G., Sadri, E. ve Schacht, M. , (2000). “Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes”, *J. Supercritical Fluids*; 17:145-153.
- [34] Izumikazi, Y., Park, K.C, Tachibana, Y., Tomiyasu, H. ve Fuji, Y. (2005). “Organic Decomposition in Supercritical Water by an aid of Ruthenium (IV)

- Oxide as a Catalyst-Exploration of Biomass Resources for Hydrogen Production”, *Progress in Nuclear Energy*, 47:544-552.
- [35] Byrd, A. J., Pant, K. K. ve Gupta, R. B. (2007a). “Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Supercritical Water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*; 46(11); 3574-3579.
- [36] Byrd, A. J., Pant, K.K., Gupta, R. B. (2007b). “Hydrogen Production from Ethanol by Reforming in Supercritical Water Using Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst”, *Energy & Fuels* 21 3541-3547.
- [37] Byrd, A. J., Pant, K. K., Gupta, R. B. (2008). “Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Fuel*, 87: 2956-2960.
- [38] Xu, X. ve Antal, M.J. (1998).“Gasification of Sewage Sludge and other Biomass for Hydrogen Production in Supercritical Water”,*Environmental Progress*, 17:215-220.
- [39] Xu, X., Matsumura Y., Stenberg J. ve Antal, M.J. (1996).“Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water”,*Ind. Eng. Chem. Res.* 35:2522-2530.
- [40] Sinag, A., Krunse, A., ve Rathert, J. (2004).“Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:502-508.
- [41] Arita,T., Nakahara, K., Nagami, K. ve Kajimoto O. (2003).“Hydrogen Generation from Ethanol in Supercritical Water without Catalyst”, *Tetrahedron Letters*, 44:1083-1086.
- [42] Osada, M., Sato, O., Watanabe, M., Arai, K ve Shirai, M. (2006).“Water density effect on ligningasification over supported noble metal catalysts in supercritical water”,*Energy & Fuels*, 20:930-935.
- [43] Yoshida, T. and Oshima Y. (2004).“Partial Oxidate and Catalytic Biomass Gasification in Supercritical Water: A promising Flow Reactor System’. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 4097-4104.
- [44] Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. ve Dumesic J.A., (2005).“Review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56:171-186.
- [45] Kıpçak E.,Söğüt, O.Ö., Akgün, M., (2011). “Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water ”, *Journal of Supercritical Fluids* 57:50-57.
- [46] George Mason University, “Gas Chromatography – Mass Spectroscopy Background”,Retrieved2007fromtheWorldWideWeb:<http://www.gmu.edu/departments/SRIF/tutorial/gcd/gc-ms2.ht>.,Nisan 2012
- [47] Dileo G. J., Savage P. E.,(2006). “Catalysis during methanol gasification in supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids* 39:228-232
- [48] Nikolaos B.,Volker D.,Eckhard Dinjus E.,Ulrich G. ve Andrea K.,(2002), “Biomass Gasification in Supercritical Water”,12th European Conference on Biomass for Energy,Industry and Climate Protection,Amsterdam,The Netherlands.
- [49] Lu, Y. J., Guo L. J., Ji C. M., Zhang X. M., Hao X. H. ve Yan Q. H., (2006). “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study”, *Int. J. Hydrogen Energy* 31: 822-831.

- [50] Veriansyah, B., Park, T.J., Lim, J.S. ve Lee, Y.W., (2005a).“Supercritical Water Oxidation of Wastewater from LCD Manufacturing Process: Kinetic and Formation of Chromium Oxide Nanoparticles”, *J. Supercrit. Fluids*, 34: 51-61.
- [51] Veriansyah, B., Kim, J.D., Lee, J.C. ve Lee, Y.W., (2005b). “OPA Oxidation Rates in Supercritical Water”, *J. Hazardous Materials*, B124: 119–124.
- [52] Jiménez., M.G., (2006). Modeling the Phase Equilibrium of Multicomponent Systems Involving Solids, Supercritical Fluids, and Cosolvents, Master of Science, Chemical Engineering, University of Puerto Rico Mayaguez Campus.
- [53] Demirbaş A., (2004). “Hydrogen-rich gas from fruit shells via supercritical water extraction”, *Int. J. Hydrogen Energy*,29: 1237–1243.

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN KATALİTİK  
GAZLAŞTIRILMASI DENEYLERİ SONUCUNDA ELDE EDİLEN VERİLER**

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi(s)	Besleme Debisi (ml/dk.)	Çıkış TOK(mg/L)	Gaz Verimi (mL/mL 2-propanol)	CH <sub>4</sub> (% mol)	H <sub>2</sub> (%mol)
250	400	10	8,01	11540,00	4,73	0,212	95,670
250	400	15	5,34	11390,00	5,22	0,830	70,503
250	400	20	4,01	10890,00	5,88	1,117	62,505
250	400	25	3,20	10460,00	6,12	0,868	63,131
250	400	30	2,67	9810,00	6,48	0,954	66,262
250	450	10	5,48	10170,00	5,80	1,083	66,023
250	450	15	3,65	9770,00	6,01	1,339	61,839
250	450	20	2,74	8830,00	6,39	1,141	42,411
250	450	25	2,19	8750,00	6,56	1,012	25,396
250	450	30	1,83	8630,00	6,67	1,673	23,560
250	500	10	4,53	10420,00	5,96	1,257	22,985
250	500	15	3,02	8455,00	6,29	3,177	21,037
250	500	20	2,26	7860,00	6,46	14,523	19,311
250	500	25	1,81	7610,00	6,77	40,978	23,092
250	500	30	1,51	7550,00	7,34	17,716	22,2560
250	550	10	3,95	6300,00	6,08	21,985	19,531
250	550	15	2,63	5770,00	6,36	17,706	17,447
250	550	20	1,98	3690,00	6,74	31,664	14,668
250	550	25	1,58	3615,00	6,96	40,979	13,401
250	550	30	1,32	3050,00	7,42	40,247	12,181
250	600	10	3,55	7180,00	6,34	21,270	10,949
250	600	15	2,36	6955,00	6,64	37,416	10,697
250	600	20	1,77	6750,00	7,03	37,785	10,131
250	600	25	1,42	6140,00	7,39	46,778	10,640
250	600	30	1,18	5830,00	7,71	51,676	9,516
250	400	10	8,01	14990,00	2,17	48,403	61,475
250	400	10	8,01	16250,00	3,44	48,403	94,177
250	400	10	8,01	17120,00	6,50	0,295	87,712
250	400	10	8,01	19355,00	6,90	0,259	86,300
250	400	10	8,01	20955,00	6,95	0,225	23,985
50	400	10	0,87	8650,00	4,14	14,177	41,594
100	400	10	1,91	8510,00	4,20	7,327	44,622
150	400	10	3,22	8300,00	4,69	0,104	53,254
200	400	10	5,03	8470,00	5,45	0,2441	55,6622
250	400	10	8,01	11540,00	4,73	0,2115	95,6704

Basınç (Bar)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%mol)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%mol)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%mol)	CO <sub>2</sub> (%mol)	CO (%mol)	Diğer Gazlar (%mol)	Enerji (J/mL propanol)
250	0,044	9,877	0,085	1,656	0,0000	0,0109	11802,06
250	0,101	27,590	0,228	0,735	0,0000	0,0038	20386,96
250	0,154	33,940	0,560	1,468	0,0000	0,0000	22783,09
250	0,202	33,159	1,914	1,907	0,0000	0,0012	23200,78
250	0,267	25,041	4,264	1,838	0,0000	0,0112	20340,29
250	0,207	29,215	3,590	1,275	0,000	0,0113	20139,37
250	0,377	31,742	3,509	1,337	0,000	0,0172	24760,58
250	0,711	19,150	36,632	1,467	0,000	0,0576	17404,63
250	0,865	13,022	58,650	1,072	0,000	0,0613	16589,62
250	1,387	9,106	63,108	2,332	0,000	0,0869	15591,12
250	0,615	0,585	72,033	1,230	0,000	0,054	10265,05
250	2,172	0,865	70,594	2,975	0,000	0,042	11642,54
250	7,296	2,288	53,032	6,396	0,291	0,193	16892,78
250	7,450	14,651	9,693	6,158	0,000	0,229	25359,52
250	9,013	7,052	37,629	4,175	0,367	0,371	19795,03
250	9,063	3,020	52,292	4,873	0,644	0,537	14032,49
250	4,005	2,997	50,744	11,090	1,088	0,240	13426,73
250	10,821	2,335	31,349	10,180	1,722	0,206	20886,29
250	9,095	2,229	24,663	13,736	1,169	0,393	22871,90
250	8,670	1,771	19,543	14,939	1,602	0,474	20016,61
250	7,1621	4,552	52,854	13,956	1,0793	0,458	15565,24
250	8,1141	1,321	6,879	34,816	1,2398	0,360	14509,72
250	7,602	0,959	3,7003	36,952	0,971	0,1763	16018,57
250	12,840	2,723	2,0709	26,918	1,066	0,1634	20925,06
250	3,654	0,771	0,5864	33,655	0,366	0,1598	19175,04
250	16,692	4,263	0,0031	4,0136	0,000	0,0016	6155,18
250	0,000	5,332	3,940	0,000	0,000	0,0000	13608,57
250	0,004	5,583	6,566	0,00	0,000	0,012	13561,58
250	0,000	5,699	6,082	0,000	0,000	0,067	15112,59
250	0,016	1,761	82,849	0,000	0,000	0,268	45948,43
50	2,738	27,290	2,3471	10,097	0,000	0,052	16122,55
100	1,8537	28,115	2,9965	11,767	0,000	0,0602	17792,99
150	0,0434	41,767	2,9237	1,610	0,000	0,1619	21945,35
200	0,0311	41,426	1,7929	0,4248	0,000	0,1468	27938,68
250	0,0436	9,8772	0,0851	1,6557	0,000	0,0109	11845,52

**SIVI NUMUNESİNİN GC-MS ANALİZİNDE TESBİT EDİLEN MADDELER**

**Çizelge EK-2.1 400°C-10s**

2-Pentanone, 4-metil
3-Hexene-2,5-diol
3-Penten-2-1, 4-metil-
2-Hexanol
2-Pentanone, 4-hidroksi-4-metil
Dodecane, 5,8-dietil
Benzene, 1,2-propadienyl
Tetradecane, 2,6,10-trimetil
Hexadecane
Naphthalene
4,4-Dideuterio-6,6-dimethylcyclohexanone
Nonacosane
Dotriacontane
3-(Tetradecyl-18O-oxy)-1,2-propanediol
Hexadecanoic acid, methyl ester
Octadecane, 1,1'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(oxy)]bis
Hexadecanoic acid, ethyl ester
Tetradecane, 2,6,10-tri metil
Trans-2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-Methyl Octadec-9,12,15-Trienoate
Heptacosane
Pentacosane
Hexadecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester
6,6-Dimethyl-5,5,8,8-tetrahydroxy-2,2 - binaphthalene-1,1 ,4,4 - tetrone
Fenol, 2-etil
Heptacosane
Hexadecanoic acid, metil ester
Octadecanoic acid, metil ester
8-Octadecenoic acid, metil ester
Octadecanoic acid, ethyl ester
8,11-Octadecadienoic acid, metil ester
10,13-Octadecadienoic acid, metil ester
Eicosanoic acid, metil ester
Octaethylene glycol monododecyl ether

**Çizelge EK-2.2 450°C\_10s**

Oktadecanoic asit
2,2,3,3,4,4 Hexadeutero Oktadecanal

Oktaetilen glycol monododecyl ether
Tetraetilen glycol monododecyl ether
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester
Oktaetilen glycol monododecyl ether
10-Octadecenoic acid, methyl ester
Oktaetilen glycol monododecyl ether
Heptaethylene glycol monododecyl ether
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
Oktaetilen glycol monododecyl ether
Hexaethylene glycol monododecyl ether

**Çizelge EK-2.3 500°C\_10s**

Oktadecanoic acid
Oktaethylene glycol monododecyl ether
2-Hexadecanol
Oktadecane, 3-ethyl-5-(2-etilbütül)
Dotriacontane
9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-1- [[[(trimethylsilyl)oxy]methyl]ethyl ester, (Z,Z,Z)
Oktadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)
Hexadecanoic acid, methyl ester
9-Octadecenoic acid, (2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ester, cis-
18,19-Secoyohimban-19-oic acid, 16,17,20,21-tetrahydro-16- (hydroxymethyl)-, methyl ester
Siklopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
Oktadecenoic acid, (2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ester, cis-
Oktaethylene glycol monododecyl ether
Triethylene glycol monododecyl ether
Hexaethylene glycol monododecyl ether

**Çizelge EK-2.4 550°C\_10s**

Methylene Chloride
--------------------

2-Pentanone, 4-methyl
Pentadecanoic acid
Hexadecanoic acid
2-Butanone, 3,3-dimethyl-1-(methylsulfonyl)-, O-[(methylamino)carbonyl]oxime
Tetrahydropyrrole-3-ol-5-carboxylic acid, 1-acetyl-, methyl ester
2-Hexanone
5-Hexen-2-one
Octadecanoic acid, 4-hydroxybutyl ester
2-Hexadecanol
Hexanedioic acid, diethyl ester
Ethane, 1,1,1-triethoxy
Bicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-(C6),3-(C8)-dimethanol
Trans-2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-Methyl Octadec-9,12,15-Trienoate
1H-Indene, 1-methylene
Methylnaphthalene
2-Thiophenecarboxylic acid, 5-nonyl
Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy
Phenol, 3-methyl
2-Heptadecanol
Octaethylene glycol monododecyl ether
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester
Octaethylene glycol monododecyl ether
7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane
Heptaethylene glycol

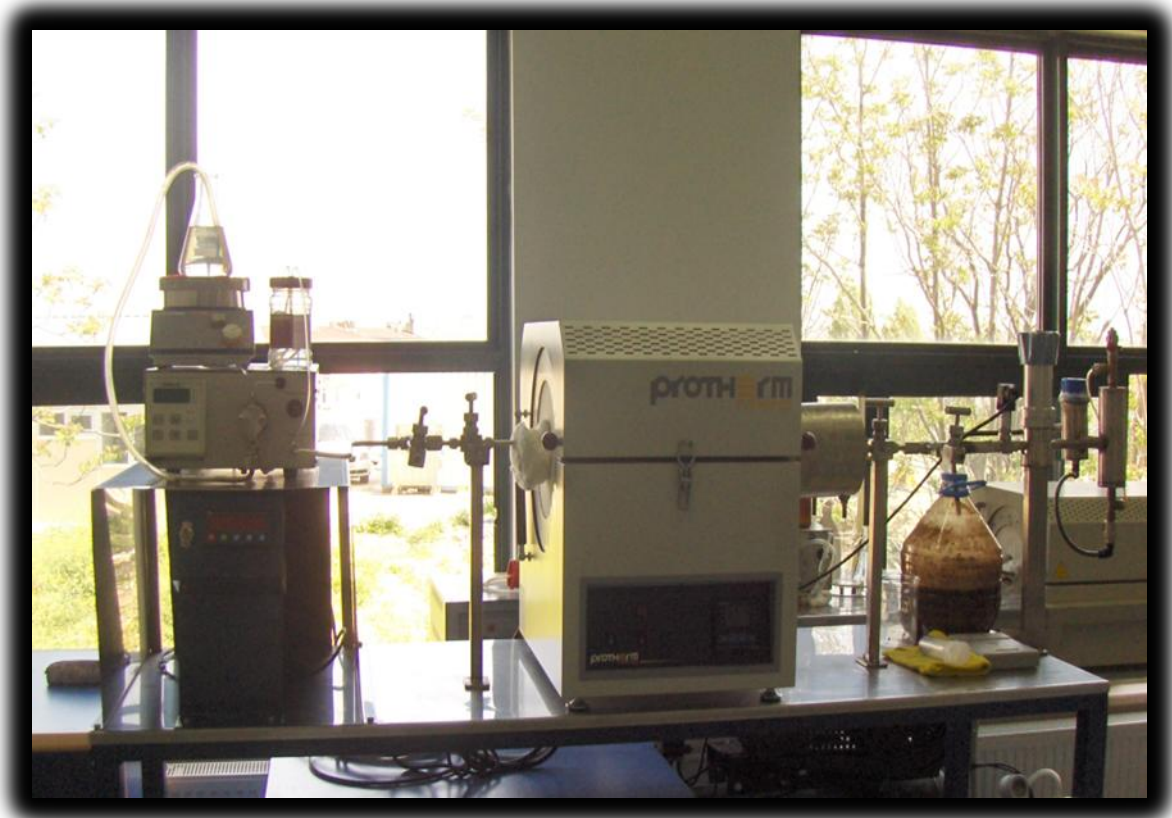
**Çizelge EK-2.5 600°C\_10s**

2-Pentanone, 4-methyl
2-Butanone, 3,3-dimethyl-1-(methylsulfonyl)-, O-[(methylamino)carbonyl]oxime
3,7-Diacetamido-7H-s-triazolo[5,1-c]-s-triazole
2-Hexanone
Hexadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
12,15-Octadecadiynoic acid, methyl ester
9-Octadecenoic acid, (2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ester, trans
Benzene, 1,3,5-trimethyl
2-Myristinoyl pantetheine
5-Methyl-6-phenyltetrahydro-1,3-oxazine-2-thione
1H-Indene
Tricyclo[4.3.2.0(1,4)]undeca-2,4(5),8,10-tetraen-7-one
Methylnaphthalene
1,6-Methano[10]annulene
Hexadecanoic acid, methyl ester
10-Octadecenoic acid, methyl ester
7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester
Hexaethylene glycol monododecyl ether
Heptaethylene glycol monododecyl ether
Pentaethylene glycol monododecyl ether
Heptaethylene glycol
Octaethylene glycol monododecyl ether
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester

**Çizelge EK-2.6 600°C\_30s**

Methyl 5,5-dimethoxy-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-vinylpentanoate
2-Pentanone, 4-methyl
Acetic acid, dichloro
2-Butanone, 3,3-dimethyl-1-(methylsulfonyl)-, O-[(methylamino)carbonyl]oxime
1,4-Diacetyl-3-acetoxymethyl-2,5-methylene-1-rhamnitol
Cyclopentanol, 2-methyl-, trans
2-Propanone, 1-cyclopropyl
Hexadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
3-Trifluoroacetoxypentadecane
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
1-Nonanol
Acetic acid
2,5-Hexanedione
8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
Ethanone, 1-phenyl
Naphthalene
2,4-Dodecadienal
2,4-Decadienal
Naphthalene, 2-methyl
Tetraacetyl-d-xylonic nitrile
Naphthalene, 1-methyl
1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl
Phenol
1,2,4-Trioxolane-2-octanoic acid, 5-octyl-, methyl ester
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
Phenol, 4-methyl
Phenol, 2-[(dimethylamino)methyl]-4-ethyl
Hexadecanoic acid, methyl ester
Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl-, methyl ester
2,2,3,3,4,4 Hexadeutero Octadecanal
10-Octadecenoic acid, methyl ester
8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester
Pentaethylene glycol monododecyl ether
Octaethylene glycol monododecyl ether

ÇALIŞILAN DENEY SİSTEMİNE AİT FOTOĞRAF GÖRÜNTÜSÜ



## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Fatih AYNACI  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :01.03.1986 / KARTAL  
**Yabancı Dili** :İNGİLİZCE  
**E-posta** :fatihaynaci37@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

	<b>Alan</b>	<b>Okul/Üniversite</b>	<b>Mezuniyet Yılı</b>
Yüksek Lisans	Kimya Müh.	Yıldız Teknik Üni.	2012
Lisans	Kimya Müh.	Yıldız Teknik Üni.	2010
Lise	Fen Bilimleri	Pendik Gülizar ve Zeki Obdan Lisesi (Y.D.A.)	2004