

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

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN Ni/Al₂O₃ ve
Ru/Al₂O₃ KATALİZÖRÜ KULLANILARAK GAZLAŞTIRILMASI**

YAĞMUR KARAKUŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MESUT AKGÜN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN Ni/Al₂O₃ ve Ru/Al₂O₃
KATALİZÖRÜ KULLANILARAK GAZLAŞTIRILMASI**

YAĞMUR KARAKUŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 20/06/2013 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. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof Dr. Serdar YAMAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

“Süperkritik su ortamında 2-propanolün Ni/Al₂O₃ ve Ru/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak gazlaştırılması” adlı tez çalışmasında çalışmama olanak tanıyan, çalışmalarımın her aşamasında, çalışmayı yönlendiren, tecrübelerini benimle paylaşan ve problem çözüm sürecini gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Mesut AKGÜN’e, deney çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Ekin KIPÇAK’a, değerli meslektaşım Didem YÜCEŞEN’e ve öğretimim süresince her zaman desteklerini hissettiğim canım aileme sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2013

Yağmur KARAKUŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
2-PROPANOL VE ÜRETİM PROSESLERİ.....	5
2.1 2-Propanolün Genel Özellikleri	5
2.2 2-Propanolün Kullanım Alanları	6
2.3 2-Propanol Üretim Prosesleri.....	7
2.3.1 Kimyasal Üretim Prosesleri	7
2.3.1.1 Dolaylı Hidrasyon	7
2.3.1.2 Doğrudan Hidrasyon	9
2.3.2 Biyolojik Üretim	10
BÖLÜM 3	
GAZLAŞTIRMA.....	13
3.1 Gazlaştırmaya Genel Bakış.....	13
3.2 Gazlaştırmanın Tarihi	13

3.3	Gazlaştırma Prensiplerine Genel Bakış	14
3.4	Gazlaştırma ve Yanma.....	16
3.5	Kömürün Gazlaştırılması.....	17
3.5.1	Sürüklemeli Yatakta Gazlaştırma	17
3.5.2	Akışkan Yatakta Gazlaştırma	18
3.5.3	Sabit Yatakta Gazlaştırma	18
3.6	Biyokütlenin Gazlaştırılması	18
3.7	Biyokütle Kaynaklı Hidrojen Üretim Yöntemleri	19
3.7.1	Termo-Kimyasal Dönüşüm ile Hidrojen Üretimi.....	20
3.7.1.1	Piroliz	20
3.7.1.2	Gazlaştırma.....	21
3.7.1.3	Hidrotermal Gazlaştırma	22
3.7.2	Biyolojik Dönüşüm ile Hidrojen Üretimi	22
3.7.2.1	Fermantatif Hidrojen Üretimi.....	23
3.7.2.2	Fotosentez Prosesi	23
3.7.2.3	Biyolojik Su- Gaz Reaksiyonu (BWGS).....	23
BÖLÜM 4		
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİ		24
4.1	Süperkritik Akışkanların Tarihçesi.....	24
4.2	Süperkritik Akışkan ve Özellikleri	25
4.3	Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları	29
4.4	Süperkritik Suyun Termodinamik Özellikleri.....	32
4.5	Reaksiyonda Suyun Rolü.....	36
4.5.1	Reaktant Olarak Su	36
4.5.2	Katalizör Olarak Su	37
4.6	Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma.....	38
4.7	Süperkritik Su ile Yapılan Bazı Çalışmalar	39
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA.....		44
5.1	Numune Analizleri.....	44
5.1.1	TOK Analizi	44
5.1.2	Gaz Ürün Analizi	45
5.2	Hammadde ve Katalizör	47
5.3	Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı	50
5.4	Deney Sırasında Karşılaşılabilecek Sorunlar.....	52
5.5	Deneysel Tasarım	52
5.5.1	Reaktörde Kalma Zamanı	52
5.5.2	TOK Dönüşümü.....	54
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		55
6.1	Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörü Kullanıldığında Gazlaştırma Sonuçları	55
6.1.1	Reaksiyon Sıcaklığı ve Reaksiyon Süresinin Etkileri.....	55

6.1.1.1	Gaz Verimine Olan Etkisi	55
6.1.1.2	Hidrojen Üretimine Olan Etkisi.....	57
6.1.1.3	Metan Kompozisyonuna Olan Etkisi.....	58
6.1.1.4	Etan Kompozisyonuna Olan Etkisi	59
6.1.1.5	Propan Kompozisyonuna Olan Etkisi	60
6.1.1.6	Propilen Kompozisyonuna Olan Etkisi	61
6.1.1.7	Karbondioksit ve Karbonmonoksit Kompozisyonuna Etkisi	62
6.1.1.8	Yanabilir Gaz Miktarı Üzerine Etkisi.....	64
6.1.1.9	TOK Dönüşümüne Etkisi	65
6.2	Ru/Al ₂ O ₃ Katalizörü Kullanıldığında Gazlaştırma Sonuçları.....	66
6.2.1	Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Etkisi	66
6.2.1.1	Gaz Verimine Olan Etkisi	66
6.2.1.2	Hidrojen Üretimine Olan Etkisi.....	68
6.2.1.3	Metan Kompozisyonuna Olan Etkisi.....	69
6.2.1.4	Etan Kompozisyonuna Olan Etkisi	70
6.2.1.5	Propan ve Propilen Kompozisyonuna Olan Etkisi	71
6.2.1.6	Karbondioksit Kompozisyonuna Olan Etkisi	72
6.2.1.7	Yanabilir Gaz Yüzdesi ve Enerji Miktarına Olan Etkisi	73
6.2.1.8	Enerji Miktarına Olan Etkisi	74
6.2.2	2-Propanol Konsantrasyonundaki Değişimin Etkileri	75
6.2.2.1	Gaz Ürün Kompozisyonuna Olan Etkisi	75
6.2.2.2	Gaz Verimine Olan Etkisi	76
6.2.2.3	TOK Dönüşüm Oranına Olan Etkisi	77
6.2.3	Sistem Basıncının Sonuçlara Etkisi	77
6.2.3.1	Gaz Bileşimine Olan Etkisi	77
6.2.3.2	Gaz Verimine Olan Etkisi	78
6.3	DeneySEL Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması	79
6.3.1	Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörü Varlığında Alınan Dataların Kinetik Modeli	80
6.3.2	Ru/Al ₂ O ₃ Katalizörü Varlığında Alınan Dataların Kinetik Modeli.....	80

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR	84
EKLER.....	88
EK-A	
Ni/Al ₂ O ₃ VARLIĞINDA SCWG DENEY SONUÇLARI.....	89
EK -B	
Ru/Al ₂ O ₃ VARLIĞINDA SCWG DENEY SONUÇLARI.....	91
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGE LİSTESİ

E	Aktivasyon enerjisi
n	Reaksiyon derecesi
P	Basınç
P_k	Kritik basınç
P_r	İndirgenmiş basınç
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
T_k	Kritik sıcaklık
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
V_k	Kritik noktadaki özgül hacim
α	Merkezsizlik Faktörü
τ	Reaktörde kalma süresi
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif Karbon
BWGS	Biyolojik Sulu Gaz Reaksiyonu
HTW	Kaynama Noktasının Üzerindeki Su
IPA	İzopropil alkol
SCW	Süperkritik Su
SWCG	Süperkritik Su Koşullarında Gazlaştırma
SCF	Süperkritik akışkan
TOK	Toplam Organik Karbon
WGS	Sulu faz Reaksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Biyokütleden enerji elde etme metodları.....	2
Şekil 2.1 İzopropil alkol.....	5
Şekil 2.2 Dolaylı hidrasyon ile 2-propanol üretimi, zayıf-asit prosesi .	9
Şekil 2.3 Biyolojik yöntemle 2-Propanol üretimi.....	11
Şekil 4.1 CO ₂ 'nin süperkritik faza geçiş evreleri	25
Şekil 4.2 Saf bir maddenin özgül hacim- sıcaklık diyagramı	26
Şekil 4.3 Su ve CO ₂ 'nin P-T diyagramı.....	27
Şekil 4.4 CO ₂ 'in basınç ve sıcaklığa bağlı yoğunluk diyagramı	28
Şekil 4.5 Süperkritik suyun faz diyagramı.....	33
Şekil 4.6 Suyun hidrojen bağ yapısı	34
Şekil 4.7 Farklı basınçlarda HTW'nin fiziksel özelliklerinin değişimi	35
Şekil 4.8 Farklı basınçtaki suyun fiziksel özellikleri.....	36
Şekil 4.9 Ru katalizörü üzerinden gazlaştırma reaksiyonunda SCW-redox dönüşümü .	37
Şekil 5.1 TOK Analizi için kullanılan ekipmanın fotoğraf görüntüsü	45
Şekil 5.2 Gaz Ürün analizinde Kullanılan Cihaz.....	46
Şekil 5.3 Ru/Al ₂ O ₃ 'ün SEM görüntüsü (10nm).....	48
Şekil 5.4 Ru / Al ₂ O ₃ 'ye ait XRF spektrumu	48
Şekil 5.5 Ni/Al ₂ O ₃ 'ün SEM görüntüsü (10nm)	49
Şekil 5.6 Ni/ Al ₂ O ₃ 'ye ait XRF spektrumu.....	49
Şekil 5.7 Deney sistemi	50
Şekil 6.1 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün debisi üzerine etkisi	56
Şekil 6.2 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz verimi üzerine etkisi.....	56
Şekil 6.3 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin hidrojen miktarına etkisi.....	57
Şekil 6.4 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki metan değişimi	58
Şekil 6.5 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki etan değişimi.....	60
Şekil 6.6 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propan miktarına etkisi	61
Şekil 6.7 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propilen miktarına etkisi	62
Şekil 6.8 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin karbondioksit miktarına etkisi	63
Şekil 6.9 Sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin yanabilir gaz üzerine etkisi	64
Şekil 6.10 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin TOK dönüşümüne etkisi.....	65
Şekil 6.11 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün debisine etkisi	67
Şekil 6.12 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün verimine etkisi.....	67
Şekil 6.13 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin hidrojen miktarına etkisi	68
Şekil 6.14 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin metan miktarına etkisi.....	69
Şekil 6.15 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin etan miktarına etkisi.....	70
Şekil 6.16 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propan üretimine etkisi	71
Şekil 6.17 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propilen üretimine etkisi	72
Şekil 6.18 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin karbondioksit miktarına etkisi	73
Şekil 6.19 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin yanabilir gaz yüzdesine etkisi.....	74

Şekil 6.20 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin enerji miktarına etkisi	75
Şekil 6.21 Konsantrasyon değişiminin gaz ürün miktarına etkisi	76
Şekil 6.22 Konsantrasyon değişiminin gaz verimine etkisi	76
Şekil 6.23 Konsantrasyon değişiminin dönüşüm oranına etkisi	77
Şekil 6.24 Basıncın gaz ürün bileşimine etkisi	78
Şekil 6.25 Basıncın gaz ürün verimine etkisi	78
Şekil 6.26 Gazlaştırma sonuçlarından elde edilen deney ve kinetik model verilerinin karşılaştırılması	81

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Propanolün bazı fizikokimyasal özellikleri	6
Çizelge 4.1 Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanın termodinamik özellikleri.....	29
Çizelge 4.2 Süperkritik akışkanların uygulama alanları	31
Çizelge 4.3 Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti	34
Çizelge 4.4 Süperkritik su ortamında yapılan bazı çalışmalar.....	42
Çizelge A.1 Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü varlığında alınan deneysel datalar	90
Çizelge B.1 Ru/Al ₂ O ₃ katalizörü varlığında alınan deneysel datalar.....	92

SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA 2-PROPANOLÜN Ni/Al₂O₃ ve Ru/Al₂O₃ KATALİZÖRÜ KULLANILARAK GAZLAŞTIRILMASI

Yağmur KARAKUŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Enerji ve çevre, son yıllarda Dünya'nın karşı karşıya kaldığı birbiriyle ilişkili en önemli sorunlar olarak nitelendirilmektedir. Özellikle, fosil yakıtların neden olduğu karbon salınımları ve enerjinin sürdürülebilirliği giderek artan problemler haline dönüşmektedir. Hidrojen, yanma ve oksidasyon reaksiyonlarında yan ürün olarak, sadece su buharı oluşumuna neden olan uzun vadeli sürdürülebilir ve temiz alternatif enerji kaynağıdır. Buna ek olarak, hidrojen içten yanmalı motorlarda ve özellikle yüksek verimlilikle enerji üretimine elverişli olan yakıt pillerinde kullanılabilir.

Çeşitli kaynaklardan hidrojen üretimi üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Çalışmalar buhar fazında hidrojen oluşumu, kısmi oksidasyon, kömür gazlaştırma, biyokütlenin süperkritik su koşullarında gazlaştırılması gibi konular üzerine yoğunlaşmaktadır.

Biyokütlenin kendi yaşam döngüsü sırasında tükettiği CO₂ düşünülürse, biyokütle kaynaklı hidrojen üretimi karbon-nötr bir teknoloji olarak sınıflandırılabilir. Biyokütle kaynaklı hidrojen üretim yöntemleri, gelişen endüstri ile birlikte fosil kaynaklardan enerji eldesine kıyasla daha umut vadeden teknolojilerdir. Bu anlamda biyokütle son yılların en önemli yenilenebilir enerji kaynağı olarak nitelendirilmektedir. Birçok biyokütle gazlaştırma yönteminde olduğundan farklı olarak su ya da nem içerikli biyokütlenin gazlaştırılması suyun süperkritik koşullardaki sıcaklık ve basıncının üzerinde mümkündür.

Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasını (hidrotermal gazlaştırması) kapsayan termal gazlaştırma yöntemleri önemli oranda CO₂, CH₄ ve H₂ içerikli singaz veya yanabilir gaz üretimiyle gelişmekte olan bir teknolojidir. Yapılan çalışmalarda, selüloz, lignin, glikoz, gliserol, fenol, pirina, zeytin karasuyu, etanol ve metanol gibi

reaktantlar kullanılmaktadır. Bu amaçlarla kullanılan reaktantlar, ekonomik, yenilenebilir ve oluşan ürünler bakımından çevre dostu olmaları gibi önemli avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada, organik ve ekonomik bir reaktant olan 2-propanolün 0,5 M'lik çözeltisi kullanılarak sistem basıncı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, reaktant konsantrasyonu ve katalizör türü gibi değişkenlerin gaz ürün bileşimi ve TOK dönüşümü üzerine olan etkisi araştırılmıştır. En yüksek hidrojen gazı üretimi için en uygun reaksiyon koşullarını belirlemek amaçlanmıştır. 0,5 M'lik 2-propanol çözeltisinin sırasıyla Ni/Al₂O₃ ve Ru/Al₂O₃ katalizörleri varlığında süperkritik su ortamında gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Deneyler 250±10 bar sabit basınç altında 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye reaksiyon süreleriyle 400, 450, 500, 550 ve 600°C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gaz üründen sağlanan enerji miktarları ve TOK dönüşümleri hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, gaz verimi en yüksek olan koşuldaki reaksiyon, basınç ve konsantrasyonda değişiminin gaz ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla 100, 150 ve 200 bar basınç altında ve 15000, 12000, 9000, 6000 mg TOK/ L konsantrasyonlarında 400°C ve 10s'de tekrarlanmıştır. Reaktörden çıkış TOK miktarları alınan sıvı numunelerin analiziyle belirlenmiş oluşturulan hız ifadesinde değerlendirilmek üzere mg/L'den mmol/L'ye dönüştürülmüş ve süperkritik koşullara göre normalleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre Ni ve Ru katalizörleri varlığında süperkritik su ortamında gazlaştırma reaksiyonlarının kinetik modelleri oluşturulmuştur. TOK cinsinden reaksiyon dereceleri sırasıyla 0,76 ve 0,80 olarak bulunmuştur. Model sonuçlarının deneysel çalışma sonuçlarını destekler yönde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Katalitik gazlaştırma, süperkritik su, 2-propanol, Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃

ABSTRACT

GASIFICATION OF 2-PROPANOL IN SUPERCRITICAL WATER BY USING Ni/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ CATALYSTS

Yağmur KARAKUŞ

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr.Mesut AKGÜN

Energy and environment are defined as the most important inter-related challenges facing the world in the recent years. Especially, carbon emissions from fossil fuels and sustainability of energy are the problems which get bigger increasingly, day by day. Hydrogen is a sustainable and clean alternative as an energy source which produces only water vapor by combustion and oxidation reactions. In addition, it is also favorable for internal combustion engines (ICE) and fuel cells that are suitable for energy production with high efficiencies.

It has been searched to produce hydrogen from several sources for several years. The researches focus on the issues named as hydrogen production of steam reforming, partial oxidation, coal gasification and supercritical water gasification of biomass.

It is possible to classify the hydrogen production from biomass as a carbon – neutral technology due to the consumption of CO₂ during its life cycle. Biomass-derived hydrogen production methods are the promising technologies compared to the conventional technologies based on fossil sources. In that sense, biomass is defined as the most important renewable energy source in recent years. It is possible to produce hydrogen with SCWG at the temperatures and pressures above critical point using the wet biomass contrast to the convenient biomass gasification methods.

Gasification of biomass by thermal methods including supercritical water gasification (hydrothermal gasification) is a method under development to produce a fuel gas or syngas with significant amount of CO₂, methane and hydrogen. In literature, glucose, lignin, cellulose, glycerol, phenol, olive pomace, ethanol and methanol are used as a reactant. The feedstocks have some important advantages of being environmentally friendly, economic and renewable.

In this study, 2-propanol which is an economic and organic material was selected to investigate the effect of reaction temperature, reaction pressure and retention time on the TOC conversion, gasification efficiency and gas product composition. It is aimed to define the reaction conditions which have the highest hydrogen production. The gasification of 0,5 M 2-propanol was carried out over Ni/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water medium. The experiments were performed under a constant pressure of 250±10 bar, reaction times of 10, 15, 20, 25, 30s and reaction temperatures of 400, 450, 500, 550, 600°C. The amount of energy obtained and the TOC conversions were determined. In addition, the reactions which have the highest gas product efficiency (400°C-10s) were performed under pressures of 100, 150 and 200 bar and the concentrations of 15000, 12000, 9000 and 6000mg TOC/L in order to investigate the effect of concentration and pressure on gas product composition and efficiency. The TOC concentration in the outlet stream was calculated. Finally, the TOC concentrations in room temperature were normalized to the supercritical conditions to use in kinetic model of gasification reactions.

As a result, the amount of TOC in the outlet stream was calculated and the kinetic models of SCWG reactions over Ni and Ru catalysts were composed by Statistica. The reaction degrees depend on the TOC conversions were found as 0,76 and 0,80, respectively. It is clear that the kinetic model results and experimental results were found to be consistent.

Keywords: Catalytic gasification, Supercritical water, 2-propanol, Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃

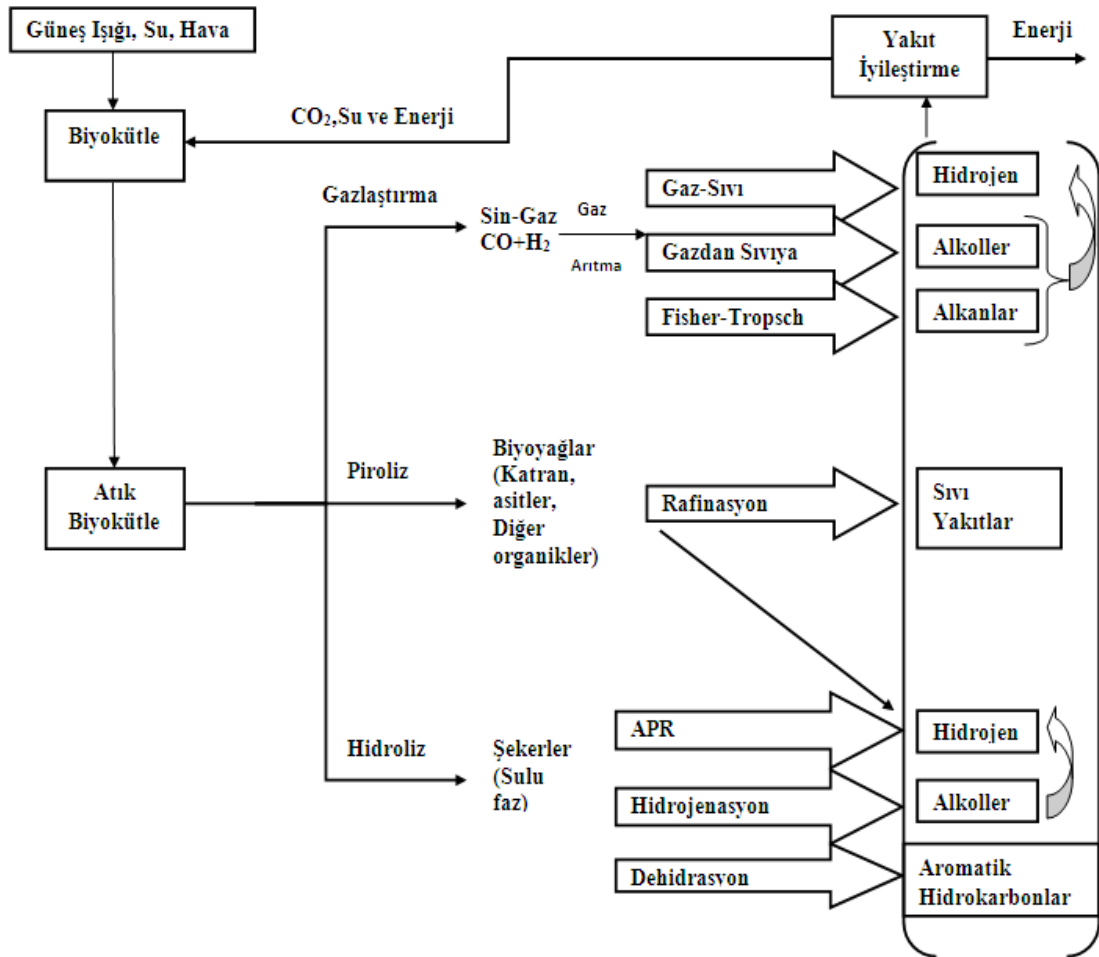
1.1 Literatür Özeti

19. yüzyılda fosil yakıt tabanlı ekonominin gelişinden önce biyokütle temel enerji kaynağı olarak görülmekteydi. Buna rağmen, biyokütleden enerji eldesinde karşılaşılan verimler oldukça düşük değerlerdeydi. Bu nedenle gelişmekte olan toplumlar için fosil kaynaklardan sağlanan enerjinin daha ekonomik bir alternatif oluşturacağı düşünülmeye başlandı. Artan endüstrileşme ile enerji gereksinimleri de artış göstermeye başladı ve sonuç olarak fosil yakıtlardan elde edilen enerjinin gereksinimleri karşılamaya yetemediği bir noktaya ulaşıldı. Yenilenebilir enerjinin sürdürülebilir kaynaklarından biri olan biyokütle fosil yakıtların yerine güçlü bir aday olarak gösterildi. Enerji talebi ve dünyanın taşıma kapasitesi arasındaki fark biyokütleden hidrojen üretimi ve biyoyakıt uygulamalarına olan ilginin artmasına ve araştırmaların bu konularda yoğunlaşmasına neden olmaktadır [1].

Enerji, ekonomik ve sosyal gelişimin en önemli girdisi haline geldiğinden beri ülkelerin gelişiminde çok önemli bir unsur olarak tanımlanmaktadır. Enerji kaynaklarının rezervleri, artan nüfus ve endüstriyel kirlilik gibi nedenlerle son yıllarda giderek artan önemli bir problem haline gelmektedir. Enerji kaynaklarının doğa ve ekolojik sistem üzerinde negatif etkisi söz konusudur. Kömür, petrol gibi doğal enerji kaynakları ne rezervleri bakımından yeterlidir ne de ekolojik sistem açısından sürdürülebilir özelliktedir. Temel enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara bağımlılık, enerji krizinin ortaya çıkmasına ve çevresel sorunların artmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtların yanması SO₂, CO₂, NO_x gibi önemli sera gazı ve toksik gazların oluşumuyla küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına yol açmaktadır [2].

Biyokütle, enerji ve kimyasal madde kaynağı olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Bitkilerin fotosentez sırasında kendi yaşam döngüsü için karbondioksiti kullanması, biyokütlenin karbon-nötr bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak nitelendirilmesini sağlamaktadır. Biyokütle, günümüzde, ülkemizdeki enerji arzının yaklaşık %12'sini karşılarken gelişmekte olan birçok ülkede yaklaşık %40-50'sini karşılamaktadır. Atıktan enerjiye dönüşüm uygulamaları nedeniyle biyokütle kaynaklı araştırmalar giderek önem kazanmaktadır [2]. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilen biyokütle üzerindeki araştırmalar hidrojen üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır.

Hidrojen, dünya üzerinde en yaygın bulunan elementtir ve günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Farklı kaynaklardan hidrojen üretimi konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Biyokütleden hidrojen ve yanabilir gaz eldesi yöntemleri Şekil 1.1'de özetlenmektedir.



Şekil 1.1: Biyokütleden enerji elde etme metodları [3]

Süperkritik koşullarda akışkanlar, sıvı ile gaz arasında özel termofiziksel özellikler gösterirler. Bu özellikler sıcaklık ve basınçtaki oynamalarla ayarlanabilir ve ayırma işlemleri ile kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde önemli rol oynarlar. Doğada en önemli çözücü olan suyun, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak farklı özellikleri vardır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374,8°C ve 221,3 bar'dır (22,13 MPa) ve özellikleri, 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 beklenenden daha asidiktir ve difüzyon hızı artan sıcaklıkla artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılması ısı reaksiyon hızını artırır. Bu nedenle reaktördeki karışma hızı artar ve organik maddelerin iyi çözünmesi sağlanır. Süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon yeteneğine dayalı mükemmel taşınım özellikleri gibi nedenlerle hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkânları sunan bir çözücüdür.

Islak biyokütlenin, hidrojen, metan gibi ekonomik değeri yüksek yanabilir gazlara dönüştürülmesinde termal gazlaştırma yöntemleri uygulanmaktadır. Son yıllarda süperkritik suda gazlaştırma (SCWG) ya da hidrotermal gazlaştırma olarak adlandırılan bir yöntem üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Kok ve katran oluşumunu önleyen koşullarda gerçekleştirilen gazlaştırma ile enerji değeri yüksek, hidrojen zengin gaz ürün elde edilebilmektedir. Süperkritik su ortamında gazlaştırma yönteminde suyun hem reaktant hem de çözücü olarak görev alması ve %95 su içeren biyokütle ile çalışmaya olanak tanınması, bu prosesin geleneksel gazlaştırma yöntemlerine olan en önemli avantajlarından biridir.

İzopropil alkol olarak da bilinen 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), en basit sekonder alkoldür. Güçlü bir kokusu olan, renksiz, yanıcı bir kimyasal bileşiktir ve üstelik düşük maliyetli bir solventtir. Genel anlamda biyokütlelerin ihtiva ettiği C, H ve O atomlarını içeren bileşiklerden biridir. Renksiz, akışkan, zehirli, kötü kokulu bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 60,09 g/mol, erime noktası -89,5°C, kaynama noktası 84,2°C ve yoğunluğu 0,7869 g/cm³'tür (20°C'de). Aseton üretiminde kullanılmasının yanısıra çözücü ve antifiriz olarak da kullanılmaktadır. Biyolojik ve kimyasal metotlarla üretimi mümkün olan 2-propanol yapısı nedeniyle bu çalışmada reaktant olarak değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, endüstri için önemli bir ürün ve ekonomik bir reaktant olan 2-propanolün süperkritik su koşullarında alümina destekli Ni ve Ru katalizörleri üzerinden gazlaştırılması araştırılmıştır. Çalışma ile katalitik gazlaştırma performansına, gaz ürün bileşimine, hidrojen miktarına, TOK dönüşümüne farklı iki katalizörün benzer koşullardaki etkisi incelenmiştir. En yüksek gaz ürün ve hidrojen veriminin elde edildiği reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Amaç; sistem sıcaklık ve basıncı ile reaksiyon süresinin, elde edilen metan, etan, propan, propilen, hidrojen ve karbondioksit yüzdesine etkisini araştırmak ve GC sonuçlarından gaz ürün içeriğini kantitatif olarak belirlemektir. Buna ek olarak, alınan sıvı numunelerden TOK miktarı ve reaksiyonun dönüşüm oranlarını belirleyerek kinetik modeli oluşturmak ve aktivasyon enerjisini hesaplamak amaçlanmıştır. Sonuçlar iki katalizör için paralel olarak açıklanmıştır.

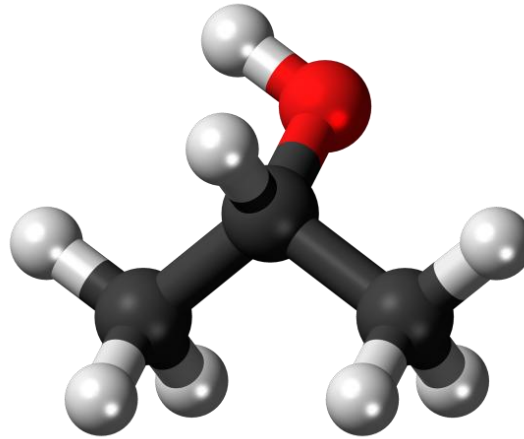
1.3 Hipotez

Biyolojik ve kimyasal yöntemlerle elde edilebilen ve çalışmada biyokütle model çözeltilisi olarak kullanılan 2-propanol çözeltilisi süperkritik su koşulları altında katalizör varlığında saniye bazında çok kısa sürelerde gazlaştırılabilmektedir. Reaksiyon sonucunda CO salınımı sıfır olan, hidrojen, metan ve karbondioksitçe zengin gaz ürün eldesi hedeflenmektedir. Enerji değeri yüksek gazların saf olarak oluşumu hedeflenmekte ve sonuçta kalorifik değeri yüksek gaz ürün elde edilmektedir.

2-PROPANOL VE ÜRETİM PROSESLERİ

2.1 2-Propanolün Genel Özellikleri

2-propanol; izopropil alkol, izopropanol, propan–2-ol, veya IPA olarak da adlandırılan kimyasal formülü C_3H_8O olan, bazenalkol grubunun diğer iki karbona bağlandığı, $(CH_3)_2CHOH$ kimyasal formülü ile de gösterilebilen basit bir ikincil alkoldür. Renksiz, yanıcı ve güçlü kokulu bir kimyasaldır. 2-propanol propanolün yapısal bir izomeridir [4].



Şekil 2.1 İzopropil alkol [5]

2-propanol su, eter ve kloroform gibi çözücülerde tam çözünebilen bir kimyasaldır. Ek olarak etil selüloz, polivinil bütiral, çeşitli yağ ve doğal reçinelerde de çözünebilir. Etanol ve metanolde de olduğu gibi 2- propanol, sodyum klorür, sodyum sülfat ve diğer inorganik tuz ilavesiyle sulu çözeltilerden ayrılabilir. Birçok uygulamada çözücü olarak kullanılan 2-propanol solvent özellikleri ve evaporasyon hızı bakımından etil alkole benzemektedir. Yanma reaksiyonunda CO oluşturur. Suda, kaynama noktası $80,37^{\circ}C$ olan azeotrop oluşturur. 2-propanol sıcaklığın azalmasıyla artan bir viskoziteye sahiptir.

Görünür ultraviyole spektrumunda 204 nm dalga boyunda maksimum absorbanans gösterir[4].

2- propanol asetona okside olur. Güçlü okside edici ajanlarla tepkime verebilir. Birçok alkolde de olduğu gibi 2-propanol aktif metal yüzeyinde reaksiyona girer. Oldukça düşük maliyetli bir çözücüdür[4].

Çizelge 2.1 Propanolün bazı fizikokimyasal özellikleri [5]

2- propanolün Özellikleri	
Görünüm	Renksiz sıvı
Molekül ağırlığı	60,1 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0,786 g/cm ³ (20°C)
Erime Noktası	184 K
Kaynama Noktası	356 K
Buhar basıncı	4399,6 Pa (20°C)

2.2 2-Propanolün Kullanım Alanları

Selüloz nitrat, selüloz asetat bütirat ve selüloz asetat propiyanat için teşkil ettiği yüksek latent solvent gücü, ılımlı evaporasyon hızı ve diğer birçok solventle tamamen çözelti oluşturabilmesi açısından laklarda, mürekkep ve incelticilerde kullanımı yararlı olmaktadır. Herbisitler için monoizopropilamin üretiminde izopropil alkolün kullanımı önemi hızla artan bir alan olmakla birlikte kaplama ve mürekkeplerde solvent olarak kullanım yaygınlığı ise ya aynı kalmakta yada çok az artmaktadır.

Çözücü olarak; bitkisel ve hayvansal yağlar, zank reçineleri, vakslar, renk maddeleri, aromalar, alkoloidler, vitaminler ve aljinatlar gibi doğal ürünlerin ekstraksiyon ve saflaştırılmasında; gıda maddelerinin üretiminde taşıyıcı olarak; organik kimyasalların saflaştırılması, kristalizasyonu ve çöktürülmesinde; fenolik vernikler ve nitroselüloz laklar gibi sentetik polimerlerde uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca yine çözücü olarak kozmetik, saç tonikleri, parfümler, cilt losyonları, saç boyama durulayıcıları, cilt temizleyiciler, deodorant, oje, şampuan, saç spreyleri, oda spreylерinin formülasyonlarına katılmaktadır.

Kaplama ve boya solventi olarak; çimento, astar boya, boya ve mürekkep üretiminde uygulama bulmakta, sıvı sabun ve deterjanda temizleme ve kurutma ajanı olarak görev görmektedir. İzopropil alkol (IPA); ayrıca aseton ve onun türevleri üretimi ile izopropil

asetat, izopropilamin, diizopropil eter, izopropil ksantat, yağ asidi esterleri, herbisidal esterler ve alüminyum izopropoksit gibi diğer kimyasalların üretiminde de kullanılmaktadır.

Diğer kullanım alanları; bira üretiminde soğutucu ajan, polivinil florür üretiminde dehidre edici ajan, kişisel bakım ürünlerinde hoş koku ajanı olarak ve polimerizasyon değiştiricisi olarak şeklinde sıralanabilmektedir [6].

2.3 2-Propanol Üretim Prosesleri

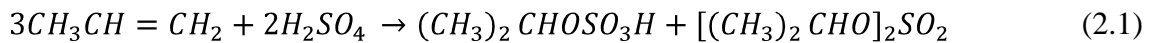
2-propanolü kimyasal ve biyolojik metotlarla üretmek mümkündür. Ancak, ticari olarak 2-propanol üretimi iki temel prosesle gerçekleşmektedir. Bunlar; propenin dolaylı ve doğrudan hidrasyonu şeklinde sınıflandırılmaktadır. Küçük ölçekli üretimler asetonun hidrojenasyonu ile gerçekleştirilmektedir.

2.3.1 Kimyasal Üretim Prosesleri

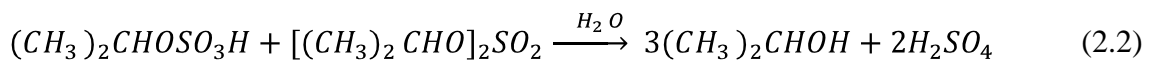
2-propanolün kimyasal yolla üretimi dolaylı ve doğrudan hidrasyon şeklinde adlandırılan iki yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemleri sırayla açıklayalım:

2.3.1.1 Dolaylı Hidrasyon

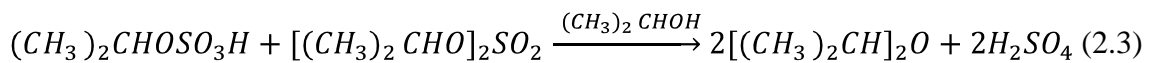
Dolaylı hidrasyon iki adımdan oluşan bir prosestir. İlk olarak, sülfürik asidin propenle olan reaksiyonu sonucu mono ve diizopropil sülfat esterlerinin bir karışımı oluşur. Bu reaksiyon yaklaşık 50kJ/mol verimle gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyondur.



İkinci olarak sülfat esterleri 2-propanol oluşturmak için hidrolize olur.

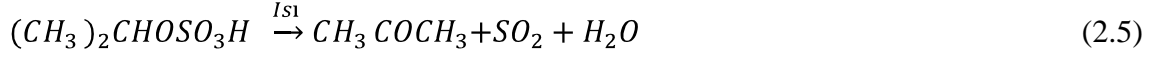
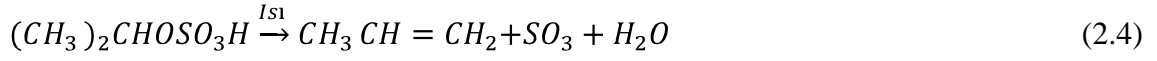


Dolaylı hidrasyonun en önemli yan ürünü sülfat esterleri ile 2-propanolün reaksiyonu sonucu oluşan izopropil eterdir.



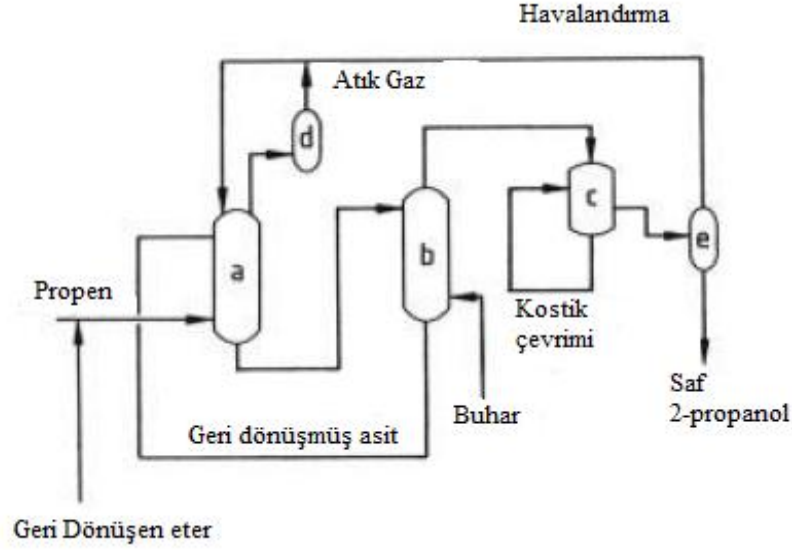
Hidrokarbonları, polimerik artık yağları, propanal, aseton ve kokulu sülfür bileşikleri ise diğer kirliliklerdir. İzopropil sülfat esterleri genellikle kararsızdır ve 50-100°C gibi

düşük sıcaklıklarda bozunabilir. Mono ve disulfat esterleri termal olarak desülfürize olup SO_2 , SO_3 , propen ve aseton karışımı oluşturabilir.



Dolaylı hidrasyon prosesi güçlü veya zayıf asit kullanılarak yürütülebilir. Şekil 2.2, 2-propanolün zayıf asitle üretimini şematize etmektedir[4]. Propen içeren besleme gazı (%60'dan fazla) %60 sülfürik asit içeren absorplayıcıda(a) reaksiyona girer. Yüksek sıcaklık absorplayıcılarda eter oluşumuna neden olur. Üretim oranı ve verimlilik, girişteki sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık, toplam basınç ve propenin kısmi basıncının fonksiyonudur. Karşı akım yaratmak amacıyla, propen absorplayıcıya iki farklı yerden beslenir. Sülfatlı bileşikler aşağıdan alınıp vakum karıştırıcılara beslenir(b). Üründen ayrılmış asit miktarının yaklaşık olarak %60'ı geri dönüşüm için tekrar vakum karıştırıcılara pompalanır[4].

Ham 2-propanol çoklu arıtma kolonuna, 2-propanol elde etmek amacıyla sabit bir kaynama karışımında beslenir. Ara ürün olan izopropil eter, arıtma zincirindeki ilk kolondan buhar fazında ayrılır. Elde edilen 2-propanolün sudan ayrıştırılması gerekir. Diisopropil eter ve sikloheksan, 2-propanolün zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan sürükleyici ajanlardır[4]. Bu üretim sürecinde oluşabilecek sülfür içerikli istenmeyen kokular, 2-propanolün iyon değiştiricilerle, aktif alümina veya metallerle (bakır, nikel) muamele edilmesiyle giderilmektedir [4].



Şekil 2.2 Dolaylı hidrasyon ile 2-propanol üretimi, zayıf-asit prosesi a) Absorplayıcı, b) Karıştırıcı, c) Kostik yıkayıcı, d) Yıkayıcı, e) Soğutma [4].

Zayıf asit dolaylı hidrasyon yönteminde, yüksek korozyon hızının yanı sıra, asit, kostik ve atık gazın uzaklaştırılması problemleriyle karşılaşmaktadır. En temel avantajı düşük saflıkta propen besleme kullanımına elverişli olmasıdır. Atık minimizasyonundaki avantajları nedeniyle, kurşun bazlı absorbanlar ve korozyona dayanıklı sentetik ve seramik malzemelerde kullanılmaktadır [4]. Lyondell Petrokimya tarafından aseton hidrojenasyonu ile küçük ölçekli üretim yapılırken, Amerika Birleşik Devletlerindeki Exxon, Shell Oil ve Union Carbide Kimya ve Plastik firmaları hala dolaylı hidrasyonu temel almaktadır. Avrupa ve Japonya'da bazı şirketler de bu eski teknolojiyi devam ettirmektedirler [4].

Güçlü asit prosesi, zayıf asit prosesine göre daha düşük sıcaklık ve basınç koşullarında (1,0–1,2 MPa ve 20–30°C koşullarında) gerçekleşmesine rağmen yaklaşık olarak ağırlıkça %90 sülfürik asit konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilir. Hidroliz ikinci bir aşamada sağlanır. Her iki proses de %90'dan yüksek 2-propanol seçiciliği sunmaktadır. Güçlü asit yöntemi, yüksek saflıkta propen besleme gereksinimi ve atık arıtma problemleri gibi sorunlar nedeniyle üretim yöntemi olarak tercih edilmemektedir [4].

2.3.1.2 Doğrudan Hidrasyon

Propenin doğrudan hidrasyonu, 1951'den buyana ticari amaçlarla gerçekleştirilmektedir. Denklem (2.6)'da gösterilen ekzotermik denge reaksiyonu,

yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta sabit yataklı reaktörde asidik bir katalizör üzerinde bu prosesi karakterize eder.



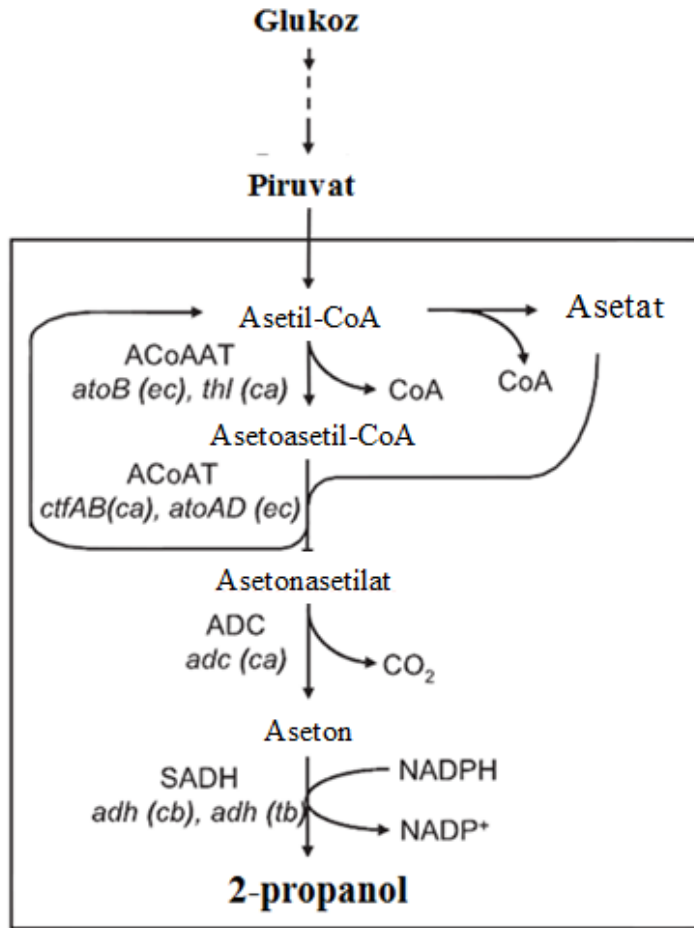
Günümüzde doğrudan hidrasyon yöntemi üç farklı ticari teknikle uygulanmaktadır:

- a. Düşük sıcaklık (130–160°C) ve yüksek basınçta (8,0–10,0MPa), buhar-sıvı hidrasyonu sülfonatlı polistiren iyon değiştirici reçine üzerinde Deutsch Texaco tarafından gerçekleştirilmektedir. Propen gazı ve su içeren besleme, süperkritik halde sabit yataklı reaktöre yukarıdan aşağı doğru damlama yöntemiyle beslenir. %92 propen içeren besleme reaktörden geçerek %75 dönüşüme uğrar. Yan ürün olarak yaklaşık %5 isopropil eter ve %1,5 alkol oluşmaktadır. Bu teknik, yüksek basınca dayanıklı donanım gerektirir ve katalizörün kısa ömürlülüğüne sebep olabilir [4].
- b. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç(270–300°C,20 MPa) altında propenin su-buhar hidrasyonu indirgenmiş tungsten katalizör üzerinden Tokuyama Soda tarafından geliştirilmektedir. Bu proses, 2,5:1 oranında su ve propen beslemesi ile gerçekleştirilmektedir. Dönüşüm %60–70 oranındayken 2-propanol seçiciliği %98-99'dur.Bu yöntemde düşük dönüşüm oranları ile %95 saflıkta üretim yapmak mümkündür [4].
- c. ICI(Imperial Chemical Industries), propenin orta ve yüksek basınçlara elverişli buhar fazlı hidrasyonu için yeni bir teknoloji geliştirmiştir. Bu yöntemde 250°C sıcaklık ve 25MPa basınç altında WO₃-SiO₂ katalizörü kullanılarak yaklaşık olarak %95 verime ulaşılır. Almanyada Veba firması benzer bir teknik geliştirmiş ve bu yöntem SiO₂ destekli fosforik asit katalizörü ile 180–260°C sıcaklık ve 2,5–6,5 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem yüksek saflıkta (%99) propen kullanımı gerektirmektedir[4].

2.3.2 Biyolojik Üretim

2-propanol mikroplar tarafından üretilebilen ikincil alkollerden biridir. Ayrıca 2-propanol metanolün yerine katı ve sıvı yağların esterleştirilmesine yardımcı olarak biodizelin düşük sıcaklıklarda kristallenme eğilimini azaltır. Son olarak 2-propanol, birçok plastik malzemenin hammaddesi olan propilene dehidre olabilir ve genellikle petrolden üretilir.

2-propanolün *Clostridium*dan üretimi mümkündür. *Clostridium*, *E. Coli* gibi bakterilere oranla genetik olarak daha fazla sınırlandırılmış bir türdür. Amacı yalnızca reaksiyona ev sahipliği yapmaktır. Aseton ve 2-propanol üretimi için başarılı bir yöntem sunar. 2-propanol üretimi için ikincil bir alkol dehidrojenaz olan ADH, asetonu NADPH'a bağımlı bir reaksiyon üzerinden 2-propanole dönüştürmek için gereklidir. Bu ikincil ADH'nin aşırısını *E.Coli* ile aseton biyosentez reaksiyonundan elde etmek mümkündür. Ek olarak, doğal *E. Coli*, *asetil-CoAasetil transferaz* ve *asetoasetil-CoA transferaz* reaksiyonu optimize etmek için değerlendirilir [7].



Şekil 2.3 Biyolojik yöntemle 2-Propanol üretimi [7]

2-propanol üretimi Şekil 2.3'te şematize edilmektedir. Pirüvattan dönüştürülen *asetil CoA* öncelikle iki farklı molekülüne dönüşür. Bir grup *asetil CoA* *asetat* oluşumu için geri dönüştürülürken diğer bir kısım da *asetoasetil CoA*'yı oluşturur. Bu reaksiyonu, *Clostridium acetobutylicum*, ATCC 824 ile CO₂ ve asetona dönüştürür. Son aşamada da

görüldüğü gibi dehidrojenasyon ile NADPH'ın NADP'ye dönüştüğü reaksiyonla aseton da 2-propanole dönüşür[7].

GAZLAŞTIRMA

3.1 Gazlaştırmaya Genel Bakış

Gazlaştırma teknolojileri, yakıt eldesi ve kimyasal üretimi gibi amaçlarla uzun yıllardır ticari olarak kullanılmaktadır. Rafinasyon endüstrilerinin de desteklediği yakıt eldesi, basit kimyasalların üretimi ve gaz senteziyle enerji eldesi gazlaştırma teknolojileriyle gelişmeye devam etmektedir. Kimyasal üreticilerinin birincil yapı taşları olan bu teknolojiler, elektrik üretiminde ve yakıtların taşınmasında kullanılabilen tutarlı bir ürün üretiminde etkilidir. Ayrıca bu teknolojiler, ağır rafinasyon atıkları, kömür, ağır yağlar, rafineri atıkları, kok, biyokütle ve tarımsal atıkları da içeren geniş bir besleme ağına sahip olmasıyla avantajlı teknolojilerdir. Bunlara ek olarak, beslemedeki kirleticileri temizleyerek temiz gaz ürünleri elde etme, atıkları ve az değerli ürünleri daha kıymetli kimyasallara dönüştürme gibi iki önemli özelliği de barındırır.

3.2 Gazlaştırmanın Tarihi

Tarihin ilk sentetik gaz üretimi İskoçyalı bir mühendis olan Murdoch tarafından 1792 yılında kömürün pirolizi ile gerçekleştirilmiştir. Murdoch bu gazı daha sonra evinin aydınlatılması için kullanmıştır. Daha sonra buharlı motorların mucidi James Watt için bir gaz fabrikası inşa etmiştir. Üretilen gaz, Watt'ın dökümhanelerinin aydınlatılmasında kullanılmıştır.

İlk gaz fabrikası 1812'de Londra'da kömürden gaz üretimi ve Westminster Köprüsünün ışıklandırılması için inşa edilmiştir. 1816'da, Amerikada kömürden sentetik gaz üreten ilk fabrika kurulmuş ve Baltimore şehrinin sokaklarını aydınlatmak için kullanılmıştır. 1826'da gaz fabrikaları Boston ve New York şehirlerini aydınlatmak için gaz üretimine

başlamıştır. Daha sonra Dünyanın büyük şehirlerinin sokaklarını aydınlatmak için gaz fabrikaları ve gaz dağıtma ağları inşa edilmiştir.

1855 yılında, Bunsen bekinin icadıyla gaz ve havanın karıştırılması sonucunda yanmanın daha ekonomik, yüksek sıcaklıkta ve dumansız gerçekleşmesini sağladığı gözlenmiştir. Bu buluş ile gazın gelecekteki kullanımını hızlandırmak hedeflenmiştir. 19. yüzyılın ikinci yarısında, kömür gazlaştırma, devirli gaz üreticiler ve hava üfleli gazlaştırıcıların kullanımı için ticari bir gerçek olmuştur. 1875 yılında, üretilen gaz ev aydınlatmada kullanılmaya başlarken yüzyılın sonlarına doğru evsel ve endüstriyel alanlarda uygulanmaya başlanmıştır. 1920'lerin sonlarına doğru Amerika Birleşik Devletlerinde 1200'den fazla gaz üretim tesisi çalışmaya başlamıştır.

1900'lerin başlarında biyokütle gazlaştırılmasıyla sentetik gaz üretimine (syngas) başlanmış ve İkinci Dünya Savaşı sırasında bir milyondan fazla hava üfleli gazlaştırıcı odun ve mangal kömüründen sentetik gaz üretimi için inşa edilmiştir. İkinci Dünya Savaşından sonra büyük miktarlardaki düşük maliyetli doğal gazın keşfi sentetik gaz üretim endüstrisinin ölümüne sebep olmuştur [8].

3.3 Gazlaştırma Prensiplerine Genel Bakış

Gazlaştırma, karbon içerikli maddelerin yanıcı ya da sentetik gaza dönüştürülmesini sağlayan bir teknolojidir. Genel olarak, gazlaştırma, karbonun hava, oksijen, buhar, karbondioksit ya da tüm bunların bir karışımıyla 978K ve daha yüksek sıcaklıklarda ısı veya elektrik enerjisi ya da kimyasal madde sentezi için hammadde sağlamak gibi amaçlarla sıvı yakıt ya da hidrojen gibi diğer gazları oluşturmada faydalanılabilecek gaz ürün üretimi reaksiyonlarını içerir.

İlk olarak karbon içerikli sıvı ya da katı bir malzeme gaz faza dönüştürülür ve kükürt gibi istenmeyen gazlar uzaklaştırılır. Havanın aşırısıyla gerçekleşen yakma işleminin aksine, gazlaştırma işlemi yarı sitokiyometrik koşullardaki oksijen varlığında (yakma işlemi için teorik olarak gerekli olan oksijen varlığının %35'i kullanılarak) gerçekleştirilir. Gazlaştırma işlemi sonucu üç temel ürün oluşur. Bunlar:

1. Hidrokarbon gazları (Syngaz)
2. Katran
3. Yarı kok (char) şeklinde sıralanabilir.

Bazı gazlaştırma tekniklerinde, beslemenin gazlaştırıcıda yanması ve gaz ürünün azot ve karbondioksit gazlarının içinde seyrelmesinden kaçınılarak dolaylı ısıtma kullanılabilir.

Karbon içerikli bir madde gazlaştırma koşullarına ısıtıldığında öncelikle doğrudan veya dolaylı olarak piroliz olur. Piroliz işlemi esnasında hidrojen zengin hafif uçucu hidrokarbonlar, katran, fenoller ve hidrokarbon gazları oluşur. Piroliz sırasında hammadde, termal olarak katı karbona veya hammaddede olduğundan daha fazla hidrojen ihtiva eden gaz ürünlere ayrışır.

Gazlaştırma işleminde hammadde hidrojenasyona uğrar. Bu işlem üç farklı şekilde gerçekleşebilir. Bu işlemler; sisteme dolaylı ya da doğrudan hidrojen ilavesi veya hammaddenin piroliziyle hidrojen/karbon oranı yüksek bir maddeye dönüştürülmesi şeklinde ifade edilebilir.

Katalitik gazlaştırma günümüzde geliştirilmeye devam etmekte olan bir dolaylı hidrojenasyon prosesidir. Bu proses, katalizör gazlaştırma reaksiyonlarını hızlandırır ve daha düşük sıcaklıklarda hidrojen ve CO oluşumu sağlar. Bu proses aynı reaksiyon koşullarında metan oluşumunu da destekler. Katalizörün deaktivasyonu ve maliyeti, bu gazlaştırma tekniğini ticarileştirmenin önündeki temel sorunlardır. Doğrudan hidrojenasyon işleminde dolaylı hidrojenasyona kıyasla daha yüksek oranda metan oluşumu söz konusudur.

Gazlaştırıcı sisteme, reaksiyon koşullarına, hammadde özelliğine göre 4 farklı sentetik gaz üretimi söz konusu olabilir:

- i. Düşük ısı değerli gaz (3,5–10 MJ/m³ ya da 100–270 Btu/ft³), gaz tribünlerinde, buhar üreten ısıtıcılarda, eritme ya da indirgeme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilir. Yüksek azot içeriği ve düşük ısı değeri nedeniyle gerçek bir doğal gazın sahip olduğu uygulama alanlarında ve kimyasal üretiminde kullanılamaz. Yakıt hücrelerinde kullanımında ise gazın sıkıştırma ücretlerinin artmasına neden olur.
- ii. Orta ısı değerli gaz (10–20 MJ/m³ ya da 270- 540 Btu/ft³), doğal gazın yerine gaz tribünlerinin yakıtı olarak, metanasyon ile birlikte hidrojen üretimi, yakıt pillerinde hammadde ve kimyasal üretim amaçlarıyla kullanılabilir.
- iii. Yüksek ısı değerli gaz (20-35 MJ/m³ ya da 540-940 Btu/ft³), gaz tribünlerinin yakıtı olarak, sentetik gaz ve hidrojen üretiminde, yakıt pillerinde, kimyasal ve

yakıt sentezinde kullanılabilir. Orta ısı değerli gazda olduğu gibi sentetik gaz üretimi için metanasyon ile iyileştirme işlemine gerek yoktur.

- iv. Sentetik gaz (35 MJ/m^3 ya da 940 Btu/ft^3 den fazla), kolaylıkla doğal gaz yerine kullanılabilir. Böylece yakıt pillerine hammadde olabileceği gibi hidrojen ve kimyasal üretimi için de elverişlidir.

3.4 Gazlaştırma ve Yanma

Gazlaştırma, yanma ya da yakma işleminin aksine karbon içerikli bir maddenin kıymetli ve kullanışlı bir ürüne dönüştürülmesi işlemidir. Yanma işlemi oksijen aşırısıyla gerçekleşirken, gazlaştırma oksijensiz veya sınırlı oksijen ortamında gerçekleşir. Yanma işleminin amacı, hammaddenin termal bozunması ile ısı üretmektir. Bu işlemin aksine, gazlaştırma işlemi hammaddeyi hidrojen, yakıt veya enerji üretiminde değerlendirilebilecek daha değerli bir ara ürüne dönüştürmeyi amaçlar. Genellikle karbon içerikli bir maddede bulunan C, H, N, O, S gibi elementler; CO, H₂, H₂O, CO₂, NH₃, N₂, CH₄, H₂S, HCl, COS, HCN, elementer karbon ve ağır hidrokarbonlar içeren sentetik gaza dönüşür. Yanma işleminin ürünleri ise CO₂, H₂O, SO₂, NO, NO₂ ve HCl dir.

Hammaddenin bileşimine bağlı olarak yanma işleminde ağır metalleri ve anorganik asit gazlarını uzaklaştırmak için bir seri arıtma ve saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu işlemler; soğutma, ıslak elektrostatik ayırma, iyonlaştırma, absorblama ve filtreleme gibi aşamalar içerebilir. Gazlaştırma işlemini takiben ham sentetik gaz, su veya soğuk geri dönüşüm gazı ile muamele edilerek soğutulur. Partiküller sıcak filtreler ile uzaklaştırılır. Isı değiştiricilerle dolaylı soğutma işlemi tercih edilirse filtrasyona ihtiyaç duyulmadan sentetik gazın soğutulması gerçekleştirilir. Bu sentetik gazdan daha sonra kükürlü bileşikler uzaklaştırılır. Geleneksel iyileştirme yöntemleri ile kükürt uzaklaştırma veriminin %99'u aşması petrol ve doğal gaz endüstrilerinin gaz ürününü faydalı hale getirmektedir. Aynı geleneksel iyileştirme yöntemleri sentetik gazdan yüksek saflıkta sıvı kükürt geri kazanımı için de kullanılabilir.

Çevresel açıdan gazlaştırma, yakma işlemine kıyasla çeşitli avantajlar sunmaktadır. İlk olarak, kükürt ve azot oksitlerin salınımı ve gazlaştırmadan doğan partiküller belirgin olarak azaltılmaktadır. Gazlaştırıcıdaki sülfür H₂S'e dönüştürülürken, azot atomik N₂'ye dönüşmektedir. Ek olarak, sentetik gaz ara ürün olarak kullanılıp kimyasal üretimi için

değerlendirildiği takdirde asit yağmurlarına neden olacak gaz oluşumu gerçekleşmemektedir [8].

3.5 Kömürün Gazlaştırılması

Kömür; yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar halinde (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilere uzun süre maruz kalması sonucunda meydana gelir. Kömür gazlaştırma prosesi, kömürün kısmi oksidasyon üzerinden gaz yakıtı dönüştürülme işlemidir. Öncelikle gaz fazındaki yakıtta bulunan kükürt, kül gibi istenmeyen bileşikler gaz fazından uzaklaştırılır. Sonuç olarak elde edilen temiz gaz taşınabilir bir enerji kaynağıdır.

Havanın aşırısıyla gerçekleşen yanma proseslerinin aksine, gazlaştırma işlemi kömürün kısmi yanmasına (tam yanma reaksiyonunda teorik olarak gerekli oksijenin %20–70'i kullanılarak) dayalıdır ve ısı ile gaz yakıt üretilir [8]. Basit bir deyişle, gazlaştırma reaksiyonları Eşitlik (3.1) ve (3.2)'de gösterilmektedir.



Kömür gazlaştırma teknolojileri gazlaştırma sistemindeki akışa göre üç sınıfa ayrılır:

- i. Sürüklemeli yatakta gazlaştırma
- ii. Akışkan yatakta gazlaştırma
- iii. Sabit yatakta gazlaştırma

3.5.1 Sürüklemeli Yatakta Gazlaştırma

Bu teknoloji, oksijen sürüklemeli bir gazlaştırma esasına dayanır. Günde 150 ton kömür gazlaştırması hedeflenmektedir. Gazlaştırıcı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı su soğutmalı bir tüptür. Pulvarize kömür azot gazı yardımıyla gazlaştırıcıda taşınmadan hemen önce 2,5MPa basınçta gazlaştırıcıya enjekte edilir. Sarmal hareketlerle bekleme süresini uzatan oksijen ve kömür akımı aktif kömürü oluşturur. Diğer yöntemlerin aksine bu yöntemde tanecikler gaz ürünlerle taşınmaktadır ve bu nedenle kömür parçacıklarının boyutu çok daha küçük olmalıdır [8].

3.5.2 Akışkan Yatakta Gazlaştırma

Bu gazlaştırıcılarda yakıt yatağı, reaktant gazlar olan su buharı, hava ve/veya oksijen ile akışkanlaştırılmaktadır. Kömür gazlaştırıcıya girer girmez uçucu maddeler ayrılmakta ve gazlaşma başlamaktadır. Akışkanlık küçük tanecikler için geçerlidir. Aynı reaktör boyutu için, akışkan yataklar sabit yataklara oranla daha fazla kömür beslemesine dayalı çalışır ve gaz ürün gazlaştırma yatağıyla aynı sıcaklıkta dışarı çıkar [8].

3.5.3 Sabit Yatakta Gazlaştırma

En eski gazlaştırma yöntemlerinden olan sabit yatakta gazlaştırma yönteminde yakıt ve reaktif gaz ürünlerin zıt akımla karşılaşması nedeniyle çok iyi ısı taşınımı söz konusudur[8]. Bu sistemde 4 temel kısım mevcuttur. Bunlar;

- a. Nem ve uçucu maddelerin uzaklaşma bölgesi
- b. Gazlaştırma/İndirgenme bölgesi
- c. Kül yatağı bölgesi
- d. Yanma bölgesidir.

İlk bölgede kömür gazlarla temas edip nemden arınırken ikinci aşamada gazlaşma gerçekleşir ve reaksiyon Eşitlik (3.1)'de olduğu gibidir:



Daha sonra kül yatağında oksijen uzaklaştırılırken gazlar ısınmaktadır. Yanma bölgesinde ise karbondioksit ve ısı sisteme beslenir. Karbon-oksijen tepkimesiyle ısı ve karbondioksit oluşur.

3.6 Biyokütlenin Gazlaştırılması

Biyokütle, gazlaştırma yoluyla sentetik gaza dönüştürülebilir. Bu işlem kömür gazlaştırmasıyla benzerlik gösterir. Gazlaştırma işlemi sonucunda H₂, CO, CH₄, N₂ ve CO₂ gazları oluşmaktadır. Bu gazlaştırma ürünleri elektrik ya da ısı kaynağı olarak değerlendirilebilir. Biyokütle içerdiği fonksiyonel gruplar nedeniyle kömürden da aktif olduğundan gazlaştırma daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir[3].

Biyokütleyi yanabilir gaza dönüştürmek bazı avantajlara sahiptir:

- Azaltılmış CO₂ salınımı ile temiz bir teknoloji olanağı sunar.

- Biyokütlenin her kaynaktan ucuz ve hazır olarak edinilmesi ile gerçekleştirilir.
- Gazlaştırıcı sistemleri diğer enerji üretim sistemlerine kıyasla ekonomik olarak avantaj sağlar.
- Termal olarak yüksek verimle gerçekleşir.

Biyokütle, küresel ısınma gibi çevresel faktörleri azaltmak amacıyla geliştirilen çalışmaların temelinde yer almaktadır. Bitkiler atmosferdeki CO₂'yi kullanarak gelişir ve doğada en bol bulunan yenilenebilir madde olan biyokütle CO₂ emisyonunu azaltma rolüyle çevreci bir hammadde olarak önem kazanmaya devam etmektedir. Biyokütleden kaynaklanan NO_x ve SO_x salınımları düşük olduğu için biyokütlenin gazlaştırılma teknolojileri asit yağmurlarını da azaltmaya yardımcı olmaktadır. Kömürde önemli oranda kükürt olmasına karşın, biyokütle düşük oranlarda kükürt içerir. Biyokütlerdeki kükürt gazlaştırma esnasında HS veya kükürt oksitlere dönüşür. Biyokütlerdeki düşük kükürt içeriği bazı uygulamalar için avantaj sağlamaktadır. Tam yanmalı sistemlerden elde edilen ürünlere kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda gaz yakıt elde edilebilmektedir [8].

3.7 Biyokütle Kaynaklı Hidrojen Üretim Yöntemleri

Biyokütle yeryüzündeki tüm canlılar tarafından türetilmekte olan (örneğin; yosun, ağaç gibi bitkilerden ya da hayvan gübresinden) bir yapıdır. Biyokütle, kimyasal bağlarında solar enerjinin depolandığı maddelerdir. Genellikle C, H, O ve N içerirler, bazılarında az miktarda da olsa S bileşiğine de rastlanmaktadır. Ayrıca bazı biyokütleler önemli miktarda inorganik bileşikler de içerebilmektedir [9].

Biyokütle farklı prosesler yardımıyla kullanışlı enerji formuna dönüştürülebilen bir hammaddedir. Biyokütleden hidrojen üretimi, yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve çevre dostu bir teknoloji sunması gibi nedenlerle son yıllarda ön plana çıkmaktadır.

Son yıllarda, üretilen hidrojenin yaklaşık olarak %95'i karbon bazlı hammadde ve fosil kaynaklardan gerçekleştirilmektedir. Bu hidrojenin bir kısmı, günümüzde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Kalanı, petrokimya endüstrisinde, gıda ve metalurji endüstrilerinde kimyasal hammadde olarak değerlendirilmektedir. Hidrojenin enerjiye dönüşümü, yakıt pil sistemlerinin ve sıfır-emisyonlu yakıtların gelişmesiyle artan bir önem kazanmaktadır. Bu büyüyen pazara ayak uydurmak hidrojenle mümkün olabilecektir. Yakın vadede, artan hidrojen üretimi, doğal gaz üretimi gibi geleneksel

yöntemlerle gerçekleşen üretimi karşılayacaktır. Bu proseslerde karbon CO₂'ye dönüşerek atmosfere salınmaktadır. Artan küresel ısınma endişesi sonucunda, CO₂ salınımındaki artışı önlemek amacıyla alternatif yöntemler araştırılmaktadır [9].

Fosil kaynaklardaki azalma dünyayı endişeye sürüklemektedir. Solar enerji ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklı prosesler hidrojen üretimi için umut vaat etmektedir. Ancak bu teknolojiler, ekonomik olarak uygun koşullara getirilene kadar ciddi sorunlarla karşılaşmaktadır. Yakın vadede, biyokütleden hidrojen üretiminin daha pratik, yenilenebilir ve hatta karbon-nötr bir teknoloji olabileceği öngörülmektedir.

Biyokütlerdeki hidrojen içeriğinin düşük olması (yaklaşık olarak %25 metana karşı %6 hidrojen oluşumu) biyokütleden hidrojen veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Daha da önemlisi, biyokütleden hidrojen üretiminin yarıdan fazlası sudan sağlanmaktadır [8]. Biyokütleden hidrojen zengin gaz yakıt üretim prosesleri iki temel grupta toplanmaktadır. Bunlar termo-kimyasal dönüşüm ve biyolojik dönüşümdür [9].

3.7.1 Termo-Kimyasal Dönüşüm ile Hidrojen Üretimi

Termokimyasal dönüşüm, hidrojeni ayırmak için bir seri kimyasal reaksiyon içeren bir yöntemdir. Bu yöntemle biyokütle kaynaklı hidrojen üretimi üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; piroliz, geleneksel gazlaştırma ve hidrotermal gazlaştırma şeklinde sıralanabilir.

3.7.1.1 Piroliz

Piroliz; biyokütlenin oksijen yokluğunda 500°C dolaylarında ısıtılmasıyla sıvı, katı ve gaz ürüne dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz endotermik bir reaksiyondur. İşlem sonucunda;

- i. Uçuşu gazlar, H₂, CO₂, CO, su buharı
- ii. Katran
- iii. Kömürleşmiş kütle oluşur.

Gaz ürünlere ek olarak, biyo-yağ olarak adlandırılmış bir sıvı ürün de üretilmektedir. Bu ürün, çeşitli enerji ve kimyasal kaynağı olarak birçok prosesin temelini oluşturmaktadır.

Piroliz biyokütleden enerji sağlamak için önemli bir prosesdir. Hidrojence zengin ve değerli gaz pirolizle üç farklı şekilde üretilebilir. Bunlardan ilki, pirolize olan

biyokütleden elde edilen sıvı üründen buhar fazlı gazlaştırma (SR) ile hidrojen elde edilmesidir. İkinci olarak, piroliz gaz ürün kalitesini geliştirmek ve oluşan katranı uzaklaştırmak amacıyla 700°C dolaylarında gerçekleştirilir. Sonraki aşamada dolomit, Ni gibi katalizörler, yüksek sıcaklıkta buhar ve oksijen kullanılır. Üçüncü olarak, piroliz; daha düşük sıcaklıklarda (<750°C) ve katalizörün pirolizin gerçekleşeceği reaktörde doğrudan kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Katalizörlü piroliz ile gazlaştırma, üründen katranın uzaklaştırılabildiği gelecek vadeden yöntemlerden biridir [9].

Piroliz, karbon içerikli kütlenin havasız ortamda kok, yoğunlaşabilen sıvı (katran, biyo-yağ) ve yoğunlaşamayan gaz ürün oluşturmak üzere gerçekleşen tamamlanmamış termal bozunma reaksiyonu olarak da tanımlanabilir. Hızlı piroliz, hızlı ısıtma oranları ve reaksiyondan oksijenin uzaklaştırılmasıyla karakterize olan termal veya termokatalitik dönüşüm prosesidir. Biyokütleden sentetik gaz ve değerli kimyasal üretim verimi oldukça yüksektir. Hızlı piroliz, henüz geliştirilme aşamasında olmasına rağmen sıvı ürün olarak depolama, taşıma ve kullanımda çok yönlülük açısından önemlidir [8].

3.7.1.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma gerçekte yeni bir proses değildir. Özellikle kömürün gazlaştırılması doğal gazın geliştirilmesinden daha önceleri de kullanılmaktaydı. Son yıllarda biyokütle gazlaştırılması yöntemine olan ilgiye sebep olabilecek birçok neden bulunmaktadır. Bu yöntemle biyokütleden daha temiz bir yakıt ve çok daha kullanışlı gaz ürün elde edilebilmektedir.

Gazlaştırma; biyokütlenin genellikle 800–900°C gibi yüksek sıcaklıklarda kısmi oksidasyon yoluyla yanabilir gaz ürüne dönüştürülmesi işlemidir. Pratikte CO₂, su ve metanı da aralarında bulunduran hidrokarbonların da oluşumuna rağmen biyokütle tamamen CO ve H₂'ye dönüştürülür. Pirolizle oluşan karbonlu bileşikler (kömür) gazlaştırıcı ajanlar yardımıyla gazlaştırılabilirler. Hava, oksijen ve buhar gazlaştırma ajanı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Isıl değerlere göre reaksiyon koşulları aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

- i. Oksijen ile gazlaştırma: Isıl değeri 10-15 MJ/Nm³ olan iyi kaliteli üretim sağlar. Bu sistemle 1000-1400°C gibi sıcaklıklara ulaşılmaktadır. Oksijen beslemesi maliyet ya da güvenlik gibi sorunlara neden olabilmektedir.

- ii. Hava ile gazlaştırma: Oksijen gereksinimi olmadan, yüksek verimlilikle elde edilen ürünü ve ucuzluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Düşük ısıl değerli gaz üretilir. Su, hidrokarbonlar, katran gibi yan ürünlerle birlikte N₂ içeriği %60 ve üzerinde olan bu gazın ısıl değeri 4–6 MJ/Nm³tür. Diğer yöntemlere kıyasla düşük kalorifik değerde gaz ürün elde edilir. Reaktör sıcaklıkları 900–1100°C'lere ulaşabilmiştir.
- iii. Buharla Gazlaştırma: Biyokütlenin buharla gazlaştırılması yöntemiyle karbon içerikli besleme H₂, CO, CO₂, CH₄ ve hafif hidrokarbonlar ile kok ve katrana dönüştürülür. Bu yöntemle korozyon, katalizör zehirlenmesi ve katran bileşiklerinin minimizasyonunda sorunlarla karşılaşmaktadır [9].

3.7.1.3 Hidrotermal Gazlaştırma

Kritik noktanın üzerindeki koşullarda su, özellikleri nedeniyle kimyasal reaksiyonlar ve özellikle gazlaştırmada önemli rol oynar. Kritik koşullar altında sıvı ve gaz fazdan farklı kendine özgü bazı özellikler sergiler. Su, kritik koşullara ulaştığında (374°C'den yüksek sıcaklık ve 22MPa'dan yüksek basınçta) sıvı faz ve gaz fazı özellikleri eşitlenir. Kritik koşulların üzerinde, süperkritik suyun (SCW) özellikleri gaz ve sıvı faz arasındadır. SCW, gazlarda ve organik bileşiklerde tamamen çözünebilir. Biyokütlenin gazlaştırılmasında SCW'dan yararlanmanın birçok avantajı söz konusudur [9].

Bu yöntem doğrudan ıslak biyokütleye uygulanabilir ve biyokütleyi kurutma işleminden kaçınılabilir. Hidrotermal gazlaştırma tekniğinde, biyokütlenin kurutulması işlemine gerek kalmadan gazlaştırma yüksek verimle gerçekleşir [9]. SCWG ile gazlaştırma prosesi; WGS, metanlaşma, hidroliz, hidrojenasyon gibi birçok reaksiyonu kapsayan karmaşık reaksiyon mekanizmalarından oluşmaktadır [9].

3.7.2 Biyolojik Dönüşüm ile Hidrojen Üretimi

Biyokütle kaynaklı hidrojen üretimine bir alternatif metot da biyolojik dönüşümdür. Kısaca belirtmek gerekirse bunlar; fermantatif hidrojen üretimi, fotosentez ve biyolojik sulu gaz (BWGS) reaksiyonudur. Tüm prosesler hidrojen üretimine dayalı enzimlerle gerçekleşir.

3.7.2.1 Fermantatif Hidrojen Üretimi

Biyohidrojen üretimi, anaerobik (karanlık) ve fotoheterotropik mikroorganizmalar kullanılarak ve karbonhidratça zengin biyokütleden gerçekleştirilebilir. İlk aşama anaerobik mikroorganizmalar tarafından CO₂, H₂ ve uçucu yağ asitleri oluşturmak üzere fermante olacak yüksek konsantrasyonlu şeker çözeltilerini, biyokütlenin asidik ve enzimatik dönüşümü ile gerçekleştirmektir. Organik asitler, fotoheterotropik bakteriler (*Rhodobacter* sp) tarafından CO₂ ve H₂ üretmek üzere fermante edilir. Bu işlem hafif fermantasyon olarak da bilinmektedir. Karbonhidratlardan hidrojen üretimi için karanlık ve aydınlık fermantasyonların yardımının hidrojen üretim verimini geliştirdiği raporlanmıştır [10].

3.7.2.2 Fotosentez Prosesi

Mor bakteri, yeşil bakteri, siyanobakteri ve algler gibi birçok fotoheterotropik organizma, solar enerji yardımıyla hidrojen üretimi için kullanılabilir. Mikroalgler ışık enerjisini absorplayıp elektron üretirler. Bu elektronlar, fotosistem tarafından absorplanmış solar enerjiyi kullanarak ferrodoksine transfer olur. Mekanizma organizmadan organizmaya çeşitlilikler göstermektedir [9].

3.7.2.3 Biyolojik Su- Gaz Reaksiyonu (BWGS)

BWGS reaksiyonu hidrojen üretimi için yeni bir yöntemdir. Fotoheterotrofik bazı bakteriler (*Rubrivivax gelatinosus*) bu reaksiyonu ortam sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleştirmeye elverişlidir. Tek karbon kaynağı olan CO'yi kullanarak hayatta kalabilen bakteri, CO'nin oksidasyonu ve H⁺'nin H₂'ye indirgenmesiyle birlikte ATP üretir. Mor renkli kükürtsüz bakteri, CO-su WGS reaksiyonunu karanlıkta gerçekleştirirken %100 CO dönüşümüyle yaklaşık olarak sitokiyometrik oranda hidrojen üretir. Karbonmonoksitten diğer organik substrat varlığı söz konusuysen de yararlanılabilir. Anaerobik fermantasyonda 20–50 mmol H₂/Lh iken, biyolojik su-gaz reaksiyonu yaklaşık olarak 96mmol H₂/Lh hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Diğer biyolojik proseslere kıyasla BWGS oldukça ucuz bir prosestir [9].

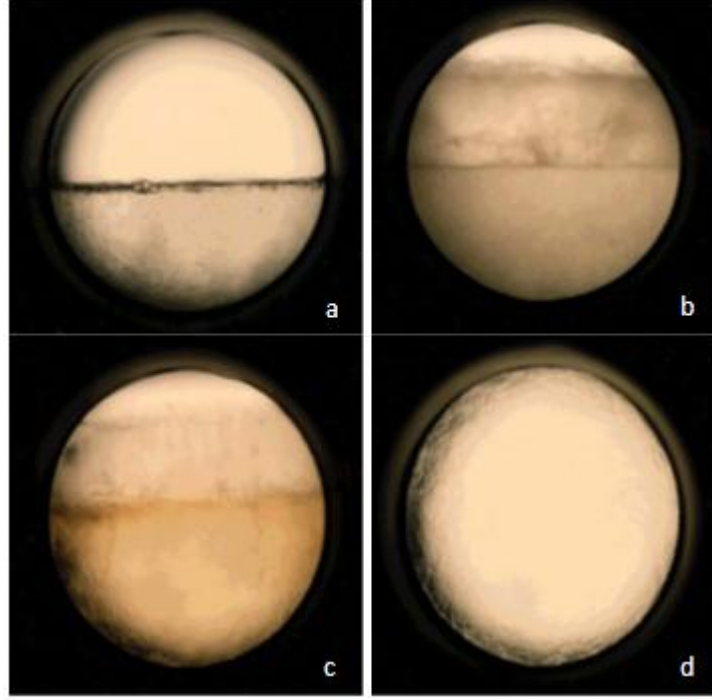
SÜPERKRİTİK AKIŞKANTEKNOLOJİSİ

4.1 Süperkritik Akışkanların Tarihçesi

19. yüzyıldan bugüne bilinen süperkritik davranış kavramı, Baron CarniardDe La Tour'un bir maddenin yüksek sıcaklıklarda ne gaz ne de sıvı fazda olduğunu farkedip süperkritik fazı ilk kez gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Baron Carniard, kapalı bir cam kap içerisindeki belirli maddelerin sıcaklıkları arttıkça sıvı ve gaz faz arasındaki sınır çizgisinin kaybolduğunu belirlemiştir. Bu şekilde bu maddelerin kritik noktaları belirlenmiş olur. 19. yüzyılın sonlarına doğru süperkritik etanolün çözme gücü üzerine kobalt (II) klorür, demir(III) klorür, potasyum bromür ve potasyum iyodür sistemlerinde Hannay ve Hogan tarafından çalışılmıştır. Basınç artışı ile maddelerin çözünürlüğünün arttığı ve basınç düşüşü ile de maddelerin kar gibi dibe çöktüğü rapor edilmiştir[11].

Dünyada enerji fiyatları arttıktan ve ülkeler tarafından çevre kirliliğine yönelik yeni yasalar koyulduktan sonra, süperkritik akışkan teknolojisine, dolayısıyla da yüksek basınç altındaki faz davranışlarına olan ilgi artmış ve çalışmalar hız kazanmıştır. Türkiye'de ise süperkritik akışkan teknolojisi kullanan ilk tesis Set Tarım Ürünleri Ltd. Şti. tarafından buğdaydan ruşeym elde etmek amacı ile Aydın'da kurulmuştur.

Süperkritik akışkan teknolojisi konusundaki araştırmalar laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde günden güne artmaktadır. Fakat bu teknolojilerin hayata geçirilmesi oldukça güçtür. Bunun temel nedeni bulutlanma noktası ve fazların ayrıldığı noktaya yakın bölgede faz geçişlerinin hızlı olması ve sistem kontrolünün zorluğudur. Bu sebeplerle moleküler yapı, faz davranışı, solvent ve kosolvent etkisi, süperkritik akışkanların aktarım özellikleri konularında çalışmalar artmıştır.

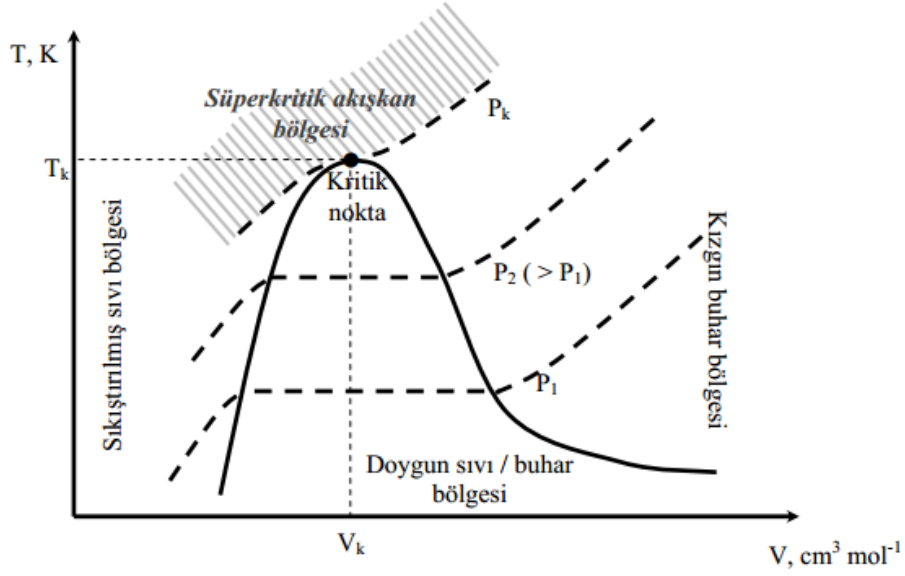


Şekil 4.1 CO₂'nin süperkritik faza geçiş evreleri [11]

Şekil 4.1'de CO₂'nin süperkritik faza geçiş evreleri gösterilmektedir. Sol üst şekilde (a) CO₂'nin ayrı fazları ve aradaki faz ayrımı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile arayüzey kaybolmaya başlamakta ve sıcaklığın artırılması ile gaz ve sıvı özkütleleri daha benzer hale gelmektedir (b). Daha sonra arayüzey kaybolmaya başlamaktadır (c). Kritik sıcaklık ve basınca ulaşıldıktan sonra sıvı ve gaz fazları arasındaki arayüzey tamamen kaybolur, hem sıvı hem gaz özelliklerinin görüldüğü tek bir homojen faz (süperkritik faz) gözlenir (d).

4.2 Süperkritik Akışkan ve Özellikleri

Maddelerin sıvı/buhar dengelerinin söz konusu olabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç değerleri, kritik sıcaklık (T_k) ve kritik basınç (P_k) olarak adlandırılır ve faz diyagramlarında sıvı-buhar kritik noktası olarak gösterilir. Şekil 4.2'de saf bir madde için hacim- sıcaklık diyagramı gösterilmektedir. Kesikli çizgiler basınç izobar eğrilerini gösterirken kritik noktanın sol ve sağ tarafında bulunan düz eğri, sırasıyla doymuş sıvı eğrisi ve doymuş buhar eğrisini göstermektedir. Kritik basıncın altında, basınç izobarları, doymuş sıvı /buhar bölgesinin içinde yatay görünmektedir ve bu saf madde için hal değişim sürecinde sabit kalan sıcaklığı göstermektedir. Kritik basınçtan daha büyük basınç değerlerinde ise basınç izobar eğrileri sürekli artma eğilimindedir.

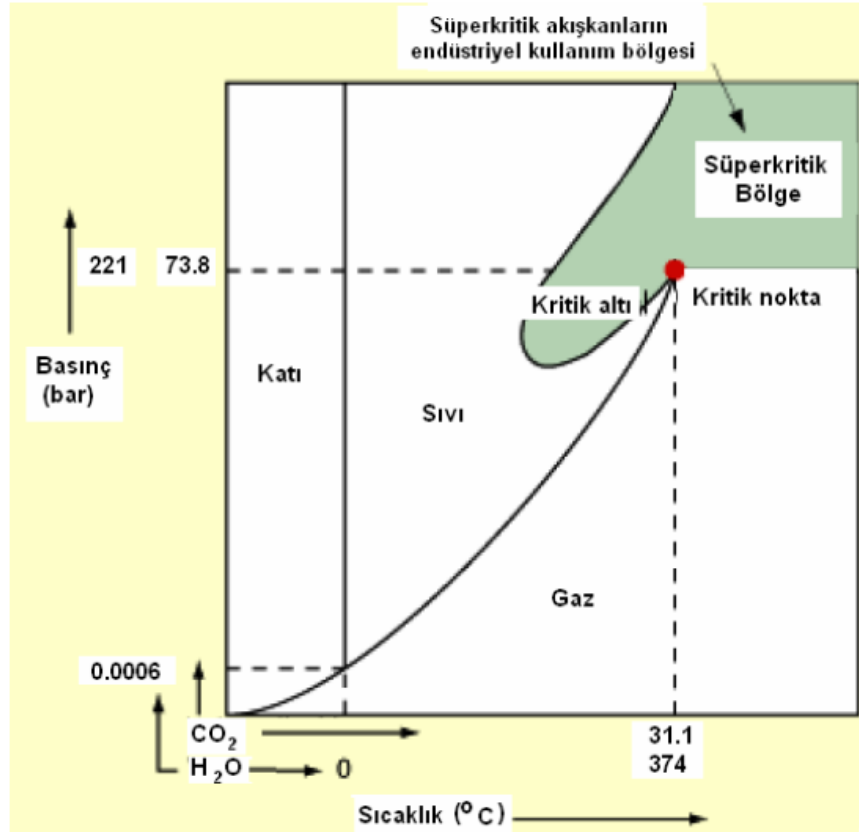


Şekil 4.2 Saf bir maddenin özgül hacim- sıcaklık diyagramı

Bir maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramında gaz sıvı denge eğrisi üzerinde ileri doğru hareket edildiğinde sıcaklık ve basınç artar. Sıvının yoğunluğu azalırken gazın yoğunluğu artmaya başlar, giderek iki fazın yoğunlukları birbirine yaklaşır, gaz ve sıvı arasındaki farklar kaybolur ve kritik noktaya ulaşılır. Bu noktada madde akışkan olarak adlandırılır ve tek faz söz konusudur. Sıcaklığı ve basıncı kendi kritik basıncı ve sıcaklığının üzerinde olan akışkan süperkritik akışkan olarak tanımlanır. Sıvı ile gaz fazı kritik noktada birbirinin aynı olur ve ikisi birbirinden ayırt edilemez.

Süperkritik akışkanların çevre ile uyumunun yanında fiziksel özellikleri en önemli tercih nedenidir. Sıvılar ve katılar, kritik sıcaklık ve basınçlarının üzerine çıktığında gazlardan dahaiyi çözünürler. Bu olay büyük ölçüde SCF yoğunluğunun yüksek ve sıvıya yakın olmasının bir sonucudur. Süperkritik akışkanlarda moleküller birbirine gaz haldeki duruma oranla çok daha yakındır ve sıvı ya da katı moleküllerini daha çok çekerler. SCF'lerin çözücü özellikleri normal sıvıların çözücü özelliklerine benzer. SCF basıncının değiştirilmesi, yoğunluğunun değişmesi anlamına gelir, bu da çözücü özelliklerinin değişmesini sağlamaktadır.

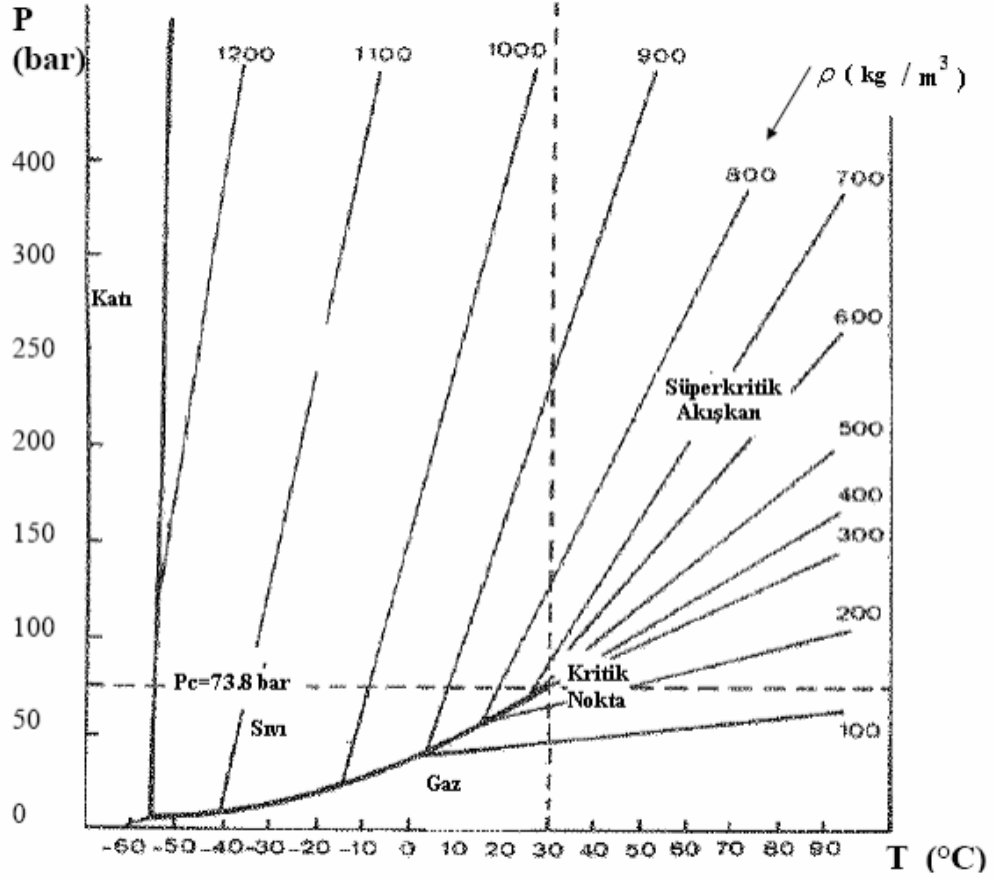
Süperkritik akışkanların en önemli özelliği fiziksel özelliklerinin (yoğunluk, viskozite, dielektrik sabiti vb) sıcaklık ve basınca kuvvetle bağlı olmasıdır. Bu özellik kritik bölge yakınında akışkanın oldukça sıkıştırılabilir olmasından kaynaklanır. Su ve CO₂ için basınç-sıcaklık diyagramı Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Su ve CO₂'nin P-T diyagramı

Normal koşullarda suyun molekülleri birbirine yakındır. Su moleküllerinin birbirine yakın olması nedeniyle aralarındaki güçlü hidrojen bağları dielektrik sabitinin yüksek değerlerde olmasını sağlar. Standart koşullardaki suyun dielektrik sabiti yaklaşık olarak 78,5'tir. Bu değer, suyun, aynı koşullardaki havaya oranla 78,5 kat daha iletken olduğunun bir göstergesidir. Artan sıcaklık, suyun yoğunluğunun düşmesi ve moleküller birbirinden uzaklaşarak dielektrik sabitinin düşmesini sağlar. Süperkritik suda bu değer yaklaşık olarak 6'ya kadar düşerken hidrokarbonların çözünürlüğünde artış görülür.

Süperkritik suyun viskozitesi, yüksek sıcaklıktaki taneciklerin hızlı hareketlerinden dolayı çok düşüktür. Bu durum, organik bileşenlerin süperkritik sudaki difüzyon hızlarının standart koşullardakine kıyasla önemli oranda yüksek değerlere sahip olmasına yol açmaktadır. Düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayıları kütle transferini artırmakta ve gazlaştırma prosesine ivme kazandırmaktadır.



Şekil 4.4 CO₂'nin basınç ve sıcaklığa bağlı yoğunluk diyagramı [12]

Standart koşullardaki suyun viskozitesi 1,002 cP, ısı iletkenliği $6 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, difüzyon hızı $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; benzenin sudaki difüzyon hızı ise $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'dir. Fakat tüm bu özellikleri süperkritik bölgede önemli oranda değişmektedir. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanın (SCF) termodinamik özellikleri Çizelge 4.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yüzey geriliminin sıfır olması, karmaşık yapıdaki maddelerin tamamen ıslatılmasına izin vermektedir. Bir süperkritik akışkanın çözücü kapasitesi yoğunluğuna göre tanımlanmaktadır. Bu da sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Akışkan, basınç ve sıcaklıkta yapılan artışla kritik nokta civarında yer almaktadır.

Süperkritik akışkanlar organik çözücülerle kıyaslandığında ayarlanabilir yoğunluğu olması ve iyi bir çözücü kapasitesi yanında yüksek difüzyon hızları ile önemli değere sahiptir. Şekil 4.4 karbondioksitin yoğunluğunun kritik bölgede sıcaklık ve basınç değişimiyle önemli oranda değiştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1 Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanın termodinamik özellikleri

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}	5×10^{-6}

4.3 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Son 10 yılda süperkritik akışkan teknolojileri üzerine çalışmalar önemli ölçüde artış göstermiştir. Süperkritik akışkanların kullanımı, gıda ve tarım, polimerler ve basınç altında çözücü ekstraksiyonu, atık su ve biyokütlerinin artırılması ve hidrojen üretimi gibi yoğun olarak araştırılmakta olan temel süperkritik akışkan uygulamalarını içermektedir. Çizelge 4.2’de süperkritik akışkanların uygulama alanları detaylarıyla listelenmektedir.

Süperkritik akışkan olarak metan, metanol, etan, dimetileter gibi organik bileşikler ile su, amonyak ve karbondioksit gibi inorganik bileşikler kullanılabilir. Süperkritik akışkan uygulamalarında en çok dikkat çeken akışkanlar CO₂ ve sudur. Çalışma koşullarındaki rahatlık, akışkanın ekonomik olarak uygunluğu ve kanserojen olmayan zararsız çözücüler olmaları gibi nedenlerle çalışmalar bu iki akışkan üzerindeki yoğunlaşmaktadır.

Süperkritik karbondioksit uygulamaları, ekstraksiyon ile gıda sektöründe önemli maddelerin geri kazanımı için kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, ekstraksiyonun hızlı gerçekleşmesinin yanı sıra ekstrakte edilen bileşiğin çözücünden ayrıştırılmasına ihtiyaç duyulmaması ve önemli dönüşüm oranlarının görülmesi dikkat çekmektedir. Ek olarak karbondioksitin ekstraksiyon sonrası geri kazanımı önem taşımaktadır. Karbondioksitin diğer süperkritik akışkanlara kıyasla düşük basınç ve sıcaklıkta süperkritik hale ulaşması bu uygulama alanı için kullanımına hız kazandırmıştır.

Süperkritik su, yüksek basınç ve sıcaklık değerleri nedeniyle organiklerin parçalanmasına zemin hazırlayarak çevresel uygulamalarda önem kazanmaktadır. Zehirli bileşikler içeren atık biyokütle ve suların SCW oksidasyonu ile arıtılmasına olanak sağlamaktadır. Buna ek olarak, süperkritik su gazlaştırması ile de hidrojen ve yanabilir gaz üretirken arıtım gerçekleştirilmesinde fayda sağlamaktadır.

Biyoteknolojik alanda süperkritik akışkanların kullanıldığı önemli bir uygulama dasterilizasyon işlemidir. Mikrobiyal inaktivasyonda kullanılan buhar sterilizasyonu,

UHT (ultra yüksek sıcaklık), toksik kimyasallar (etilen oksit) ve ışınım (γ ışınları) gibi geleneksel yöntemlerin birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Isıl işlem veya toksik kimyasalların kullanımını gerektiren bu yöntemler ısıya duyarlı maddeler, gıda ve ilaçlar için pek uygun değildir. Bu yöntemler, tıbbi malzemeler, ilaçlar ve gıdalarda kullanıldıklarında aroma kaybına, denatürasyona ve oluşturdukları yan reaksiyonlarla işleme tabi tutulan maddelerin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerinin değişmesine neden olurlar [13].

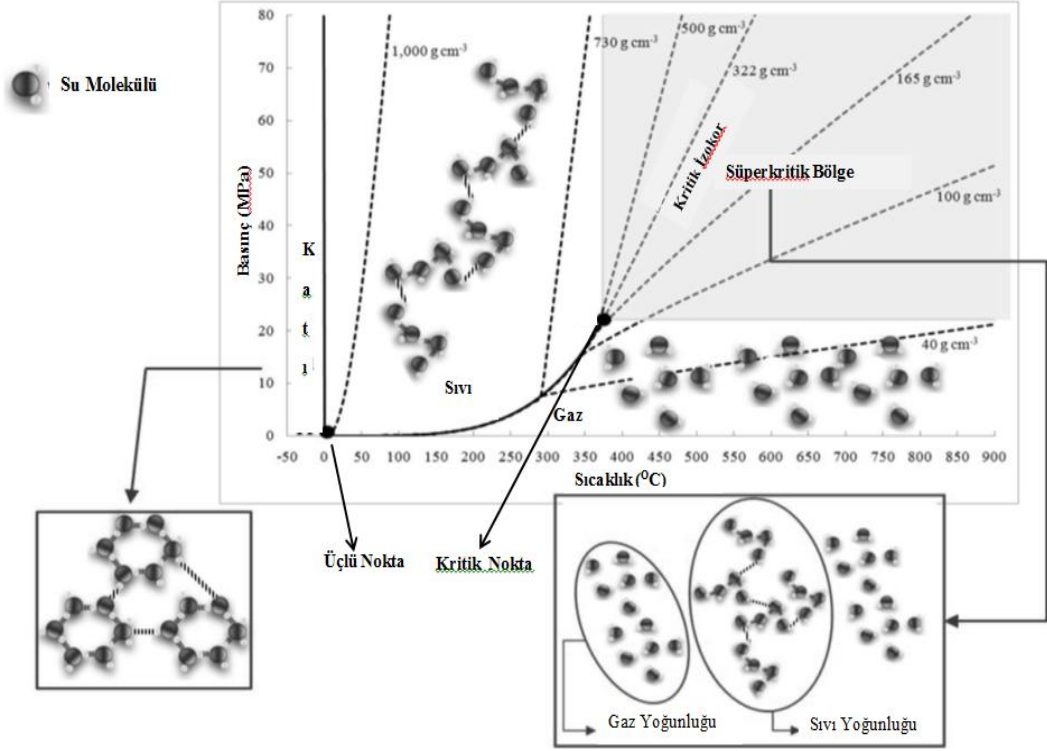
Çizelge 4.2 Süperkritik akışkanların uygulama alanları [13]

Gıda	Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu Aroma ekstraktlarının hazırlanması Kolesterolün uzaklaştırılması Reçel sterilizasyonu Şerbetçiotu ekstraktı elde edilmesi Yağ ve aromaların fraksiyonlanması Narenciye sularının acılığını giderme
Çevre	Sulu çözeltilerden organik atıkların giderilmesi Toksik malzemelerin uzaklaştırılması Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
Polimer	Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama Polimerlerin fraksiyonlanması Kaplama Polimer işleme
Eczacılık	Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu Biyokimyasal karışımların ayrılması Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu, püskürtmeli kurutma Kristalizasyon Yüksek basınç sterilizasyonu
Kimyasal İşlemler	Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması, saflaştırılması Seramik işleme Aktif karbon rejenerasyonu Polar ve Polar olmayan bileşiklerin ayrılması
Hidrokarbon işlemleri	Kömür sıvılaştırma Kömürden ve bitümden gazlaştırılabilir maddelerin ekstraksiyonu Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması Jeolojik oluşumlarda yağ ve gaz kazanımı
Malzeme	Implant malzemelerin tasarımı Mikro- ve nanotaneciklerin tasarımı Aerojel eldesi Yüksek basınç dizel yakıt enjeksiyon borularının muamelesi
Yüzey işlemleri	Tekstil boyama Tekstil temizleme ve kuru temizleme
Reaksiyon	Fischer-Tropsch sentezi Hidrojenasyon Alkilleme Oksidasyon Transesterifikasyon Biyoreaksiyonlar Hidroformülasyon
Analitik	SCF kromatografisi

4.4 Süperkritik Suyun Termofiziksel Özellikleri

Reaktif bir ortam olarak süperkritik suya (SCW) olan ilgi, suyun bu koşullardaki iyi taşınım ve çözme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Süperkritik koşullarda su daha önce bahsettiğimiz fiziksel değişimlere uğrar. Böylelikle süperkritik su, homojen ve polar olmayan yüksek difüzyon hızı ve iyi taşınım özellikleri olan bir çözücü gibi davranır. Herhangi bir organik bileşiği ve gazları çözebilme kabiliyeti vardır. Böyle bir süreçte termodinamik reaksiyon koşullarından dolayı hidrojen üretimine elverişlidir. Organik-su arayüz taşınım sınırlandırmaları olmadan sulu çözeltilerde yüksek verimlilikler reaksiyon gerçekleştirmek mümkündür. Böylece dönüşüm %99'u aşabilirken atık biyokütle çözeltileri iyileştirildiğinde üretilen gaz ürünündeki hidrojen yüzdeleri %50'leri geçmektedir. Süperkritik suyun kullanımı klasik atmosfer basıncındaki reaksiyonlara oranla biyokütleyi hidrojene dönüştürmede daha avantajlıdır [14].

Suyun sıcaklığı ve basıncı kritik noktaya ($T_k \geq 374^\circ\text{C}$ ve $P_k \geq 22,1 \text{ MPa}$) ulaştığında, süperkritik durum diye adlandırdığımız yeni bir hal oluşur. Suyun iyon ürünleri, yoğunluk, dielektrik sabiti ve viskozite değerleri süperkritik koşullarda gaz ve sıvı koşullara oranla büyük farklılıklar gösterir. Şekil4.5'te süperkritik suyun faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 4.5 Süperkritik suyun faz diyagramı [15]

Hidrojen bağı, suyun makroskopik ve mikroskopik özelliklerini yansıtmada önemli bir faktördür. Süperkritik şartlarda suyun çözücülük etkisi 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. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi hidrojen atomları arasındaki bağ derecesi 105° 'ten 109° 'a yükselir. Sıcaklık artışı oda sıcaklığındaki suyun kimyasal yapısını değiştirebilir veya bozabilir. Normal sıcaklık ve basınç altındaki suyun dielektrik sabiti sudaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle yüksektir (yaklaşık olarak 80). Sıcaklık ve basınç arttırıldığında dielektrik sabiti keskin bir düşüş (yaklaşık olarak 5, kritik noktada) gösterir. Dielektrik sabitindeki bu değişim suyun çözme kapasitesinde de değişime olanak verir. Süperkritik suyun dielektrik sabiti yaklaşık olarak organik bileşiklerin dielektrik sabitine karşılık gelir. Polar olmayan organik çözücülere benzer davranış gösterebilir ve böylece bu iyi çözünürlük polar olmayan organik bileşikler için çözücü olarak kullanılabilmesini sağlar. Bunların aksine, suda çözülmüş organik bileşenlerin ayrılmasına neden olan yüksek polarlıktaki anorganik bileşiklerin çözünürlüğü önemli ölçüde düşer [14].



Şekil 4.6 Suyun hidrojen bağ yapısı

Sıcaklık artışı suyun viskozitesinde de bir değişikliğe neden olur. Kritik noktada suyun viskozitesi ($2,98 \times 10^{-5}$ Pas) buhar viskozitesine (2×10^{-5} Pas) yakındır. Düşük viskozite yüksek reaksiyon oranları ve reaksiyon koşulları gerçekleştirmeye yardımcı olacak yüksek difüzyon katsayısı sağlar.

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de suyun farklı basınçlarda fiziksel özelliklerindeki değişim görülmektedir. Kritik nokta yakınlarında suyun iyon ürünleri ve yoğunluğu normal koşullardakinden düşüktür. Yoğunluk sıvıdan (1 g/cm^3) düşük basınçlı buhara ($< 0,0011 \text{ g/cm}^3$) basınç ve sıcaklıkla değişim gösterir. İyonik ürünler, sıcaklık ve yoğunlukla ilişkilidir. Fakat yoğunluk daha güçlü bir etkiye sahiptir. Kritik noktanın altında daha yüksek yoğunluk ve iyonik ürün gözlenmektedir. Bu nedenle iyonik reaksiyon mekanizması tercih edilir. Diğer yandan, serbest radikal reaksiyon mekanizması için tercih edilen kritik nokta üstündeki sıcaklık artışıyla suyun yoğunluğundaki düşüş iyonik üründe de düşüşe neden olur. Çizelge 4.3’de suyun farklı koşullardaki bazı fiziksel özellikleri listelenmiştir [14].

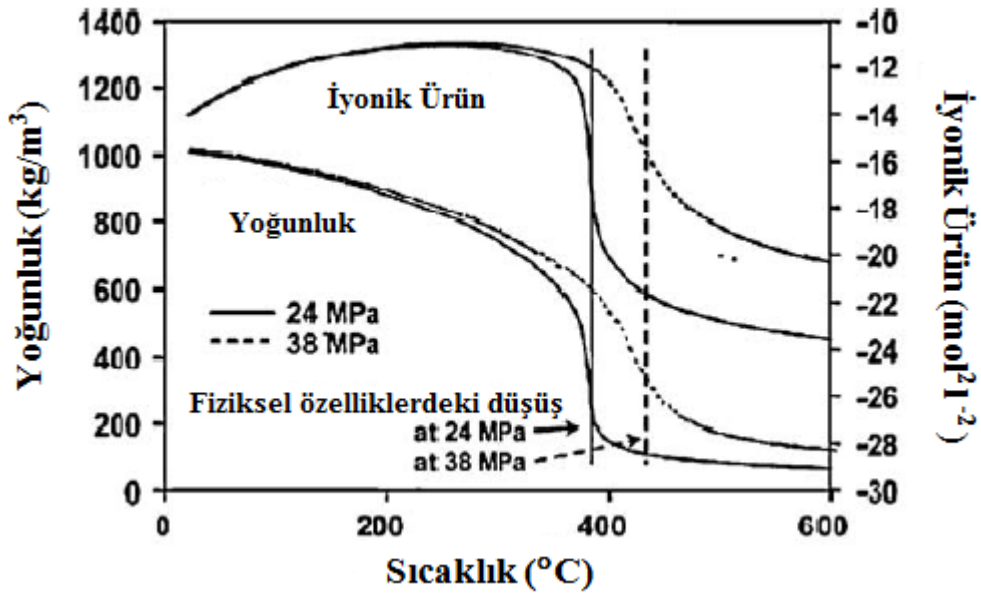
Çizelge 4.3 Suyun fizikokimyasal özelliklerinin özeti

	Normal su	Kritikaltı Su	Süperkritik Su	Kızgın Buhar
Sıcaklık (°C)	25	250	400	400
Basınç (bar)	0,1	5	25	50
Yoğunluk (g/ cm^3)	0,997	0,8	0,17	0,58
Statik dielektrik sabiti (ϵ)	78,5	27,1	5,9	10,5
pKw	14,0	11,2	19,4	11,9
Dinamik viskozite (cp)	0,89	0,11	0,03	0,07
Isı Kapasitesi ($\text{kJ}/(\text{kgK})$)	4,22	4,86	13	6,8

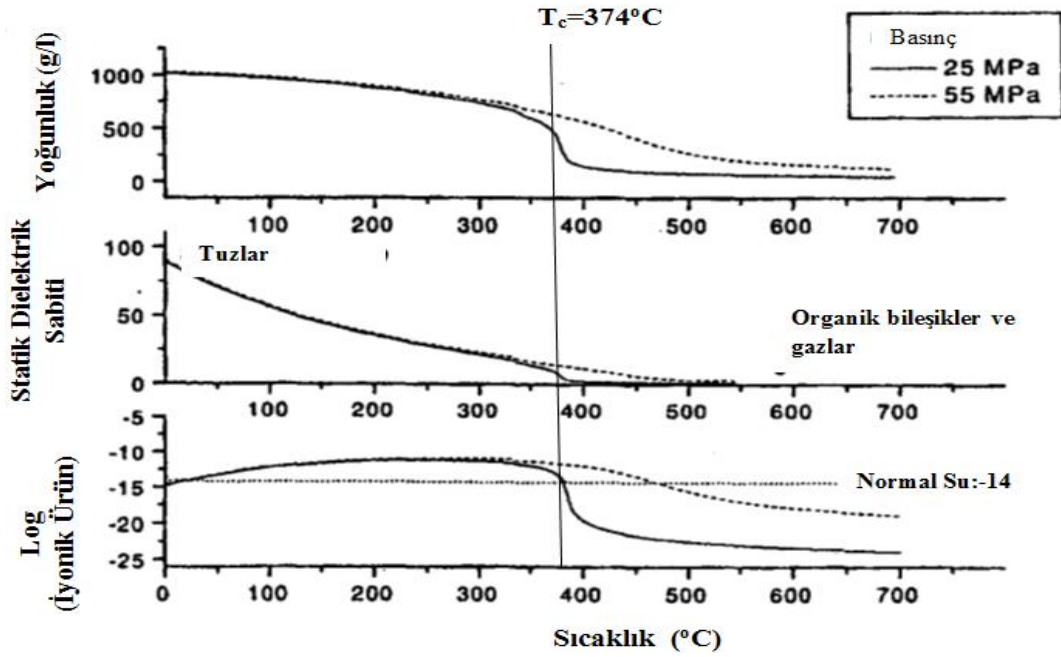
Geleneksel sıvı ve gaz reaksiyonlarına kıyasla süperkritik su ortamında reaksiyonun bazı avantajları vardır:

- i. Yüksek reaksiyon oranları ile yüksek konsantrasyonlarda gaz ürün elde edilebilir.
- ii. Geleneksel reaksiyon tekniklerinde olduğu gibi arayüzde kütle transferini sınırlandıracak bir direnç yoktur, reaksiyon hızla tamamlanır.
- iii. Reaksiyon sonrası ürünleri ve suyu sıcaklık ve basıncı değiştirerek ayırabilmek mümkündür. Distilasyon veya ekstraksiyon ile ayırma işlemlerine göre tercih sebebidir.
- iv. Sıvı ve gaz reaksiyonlarına oranla daha yüksek dispersiyon ve daha iyi ısı transfer karakteristikleri sağlar.
- v. İyi akışkanlık ve SCW'nin taşıma kapasitesi ile kok oluşumu azaltılır ve katalizörün servis ömrünün uzamasını sağlar.

Doğal ve çevreyle uyumlu olan süperkritik su iyi bir reaksiyon ortamı halini almıştır [15].



Şekil 4.7 Farklı basınçlarda HTW'nin fiziksel özelliklerinin değişimi [16]



Şekil 4.8 Farklı basınçtaki suyun fiziksel özellikleri [17]

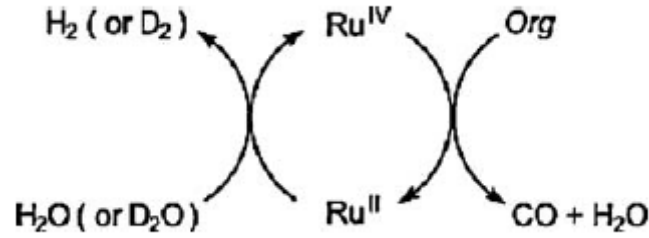
4.5 Reaksiyonda Suyun Rolü

Yüksek sıcaklıktaki suyun yapısı (HTW, normal kaynama noktasının üzerindeki su) normal sıcaklıktaki sudan çok farklıdır. Süperkritik suyun iyon ürünleri oda sıcaklığındaki sudan yüksek ve ikinci derecedendir. Süperkritik suda H^+ ve OH^- iyonları yüksek konsantrasyonlarda bulunabildiği için asidik ve bazik katalitik reaksiyonlar için mükemmel bir ortam oluşturur [16]. Süperkritik suda gazlaştırma hidroliz ve piroliz reaksiyonlarıyla ilişkilendirilmiş bir reaksiyondur. Su bu reaksiyonda sadece bir reaktant değil, aynı zamanda SCWG reaksiyonlarında önemli bir katalizör görevi görür [14].

4.5.1 Reaktant Olarak Su

SCW yalnızca reaksiyon ortamı hazırlamaz aynı zamanda reaksiyonda bir reaktant gibi davranır. Hidroliz reaksiyonunda, su ve tuz organik bileşiklerdeki bağların bölünmesinde etkili asit ve alkali oluşturur. Model çözeltiler üzerinde gerçekleştirilmiş birçok deney süperkritik koşullardaki suyun etkisini araştırmaya yönelik gerçekleştirilmiştir. Ogünsola ve arkadaşları, SCW ile sağlanan protonların halkasal yapıların doygunluğunu ve C-N radikalleri ile alkil oluşumunu desteklediğini rapor etmiştir [18].

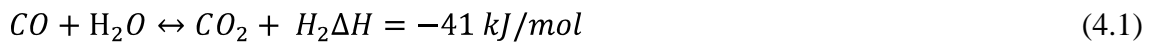
Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını zayıflatan yüksek sıcaklıklarda suyun yapısı değişmektedir. Bu değişim, sudan hidrojen elde etmeyi mümkün kılar. Yüksek sıcaklıklardaki suyun hidrojen kaynağı olabilme kapasitesini göstermek için yapılan araştırmada hidrokarbonların hidrotermal reaksiyonlarında reaksiyon ortamı olarak su yerine D₂O kullanılmış ve prosesdeki su döteryum atomları ile değiştirilmiş ve ürüne döteryum atomlarının girişi gözlenmiştir [19]. Park ve arkadaşları yaptıkları çalışmada RuO₂ katalizörü üzerinden organik bileşiklerin SCWG ile reaksiyonunda, reaksiyon ortamı olarak H₂O yerine D₂O kullanmış metan ve hidrojen gibi gaz ürünlerin yerine CHD₃, H₂ ya da HD değil gaz üründeki tüm H'nin sudan geldiğini gösteren CD₄ ve D₂ üretilmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 4.9'da gösterilmiştir [20].



Şekil 4.9 Ru katalizörü üzerinden gazlaştırma reaksiyonunda SCW-redox dönüşümü [13]

Watanebe ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta suyun, polietilenin süperkritik suda hidrolizinde sıvı ürün oluşumunu ve koklaşmayı azalttığını belirlemiştir [21].

Su, su gazı reaksiyonu (WGS) üzerinden de hidrojen üretebilir:



Bu reaksiyon ekzotermik ve proses sıcaklığı ile termodinamik olarak sınırlı bir reaksiyondur. Belirgin şekilde CO azalışı ve hidrojen oluşumuna yol açar. Lee ve arkadaşları glikozun katalizörsüz SCWG prosesi üzerine çalışmış (480–750°C, 28MPa, 10–50 s) ve 650°C'nin üzerine çıktığında CO konsantrasyonunun azalıp hidrojen üretiminin arttığını rapor etmiştir [22].

4.5.2 Katalizör Olarak Su

Su molekülleri SCW reaksiyonlarına katalizör olarak katılabilir. SCW, yüksek H⁺ ve OH⁻ konsantrasyonları ile asidik ve bazik katalitik reaksiyonlar için son derece uygun

reaksiyon ortamı sunar.Katalizörsüz yarı kritik ve süperkritik ortamlarda H_3O^+ 'nın reaksiyonu katalizlediği rapor edilmiştir [23].

4.6 Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırma

Son 20 yıl içinde, U.S. Pacific Northwest Laboratuvar'ı Havaii Natural Energy Enstitüsü, Almanyadaki Forschungszentrum Karlsruhe ve diğer araştırma kurumları, katalizör kullanmadan bazı organik maddelerin SCWG 'si ile hidrojen üretimi hakkında derinlemesine araştırmalar yapmıştır. Bu çalışmalar glikoz, metanol, selüloz, lignin ve bazı biyokütle bileşikleri, organik atık/su gibi bazı tipik model bileşikleri kapsamaktadır. Detaylı reaksiyon mekanizması, kinetiği ve termodinamiği sonraki araştırmalar için sağlam bir temel inşa etmiştir [14].

SCWG'de reaksiyon için katalizör kullanılmadan yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Şüphesiz, yüksek maliyet bu teknolojinin geliştirilmesindeki en büyük engel haline gelmiştir. Bu nedenle, dikkatler katalitik süperkritik su gazlaştırılması araştırmaları üzerinde odaklanmaktadır. Reaksiyon koşullarının gaz ürün bileşimi, dönüşüm, verim gibi parametrelere olan etkisini daha iyi anlayabilmek için 2-propanolün süperkritik suda gazlaştırılması ile oluşabilecek reaksiyonları şu şekilde sıralanabilir:

2-propanolün bozunma reaksiyonları Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3)'deki şekildedir.



Eşitlik (4.5) su gazı reaksiyonunu göstermektedir:



(4.6) eşitliğinde CO ve (4.7) CO_2 'nin metanizasyon reaksiyonlarını ifade etmektedir:



Eşitlik (4.8) C'nun metanizasyon reaksiyonunu göstermektedir:



(4.9) ve (4.10) kokun gazlaşmasını ifade etmektedir [24].

4.7 Süperkritik Su ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Yong vd. (2007), yenilenebilir bir enerji kaynağı olan palmiye yağının süperkritik gazlaştırma ile hidrojen üretme potansiyelini araştırmıştır. Dünyanın palmiye yağı biyokütlesi üretimi yaklaşık olarak 184,6 milyon ton ve bu yöntemle teorik olarak üretilmesi beklenen hidrojen $2,16 \times 10^{10}$ kg H_2 /yıldır. Teorik olarak beklenen %72,1 hidrojen üretimine karşılık %57,96 verim elde edilmiştir[25].

Yanık vd. (2007), lignoselülozik bileşenler içeren biyokütlenin süperkritik koşullarda gazlaştırılmasını araştırmıştır. Gazlaştırma deneyleri kesikli bir otoklavda $500^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Oluşan gaz miktarı, bileşimi, suda çözünür bileşiklerin miktarı hesaplanmıştır. Hidrojen verimi 4,05 ve 4,65 mol H_2 /kg biyokütle aralığında bulunmuştur. Araştırma hidrojen verimi ve gaz bileşiminin organik biyokütlerdeki selüloz, lignin gibi maddelerin etkisi fark edilmiş, ek olarak ligninin türünün gazlaştırma ürünleri üzerinde de etkili olduğu rapor edilmiştir [26].

Izumizaki vd. (2008), atık su ve biyokütleden hidrojen üretimi için RuO_2 katalizörü üzerinden süperkritik su ortamında gazlaştırmayı gerçekleştirmiştir. Reaksiyonlar 400 ve $500^\circ C$ sıcaklıkta ve sırasıyla 30 ve 50 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. %38,5'den yüksek oranlarda hidrojen üretilmiştir. Bu oran diğer biyokütlerden daha yüksektir [27].

Guo vd. (2007), 1997'den buyana süperkritik su ortamında gazlaştırma üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Kurutma aşamasından kaçınılarak yüksek enerji dönüşüm oranları sağlanmıştır. Dört farklı katalizör tipiyle (aktif karbon, metal, metal oksit, ve alkali) çalışılmıştır. Proses koşulları $649,85$ ve $799,8^\circ C$ sıcaklık aralığı, 17,5 ve 30 MPa basınçta gerçekleştirilmiş ve dönüşüm için 9–46 saniye reaksiyon süreleri yeterli olmuştur [28].

Erkonak vd. (2008), zeytin karasuyunun süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtımı üzerine çalışmış, reaksiyonlar sürekli sistemde (sarmal reaktör) gerçekleştirilmiştir.

Filtrasyon sonrası karasuyun KOİ'si 61000 mg/L'dir. Deneyler 400–600°C sıcaklık aralığında ve 100-300 bar'da yapılmıştır. Oksidasyon ajanı olarak H₂O₂ kullanılmıştır. Başlangıç O₂ konsantrasyonu 147–588 mmol/L aralığında değişkenlik göstermiştir. Reaksiyon koşullarında, sistem basıncının ve sıcaklığının, karasu ve oksitleyici olarak kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun ve reaktörde kalma zamanının, zeytin karasuyunun arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir. 5–30 saniye aralığındaki reaksiyon sürelerinde, %82,43-%99,96 aralığında KOİ dönüşümleri, %55,39- %100 aralığında TOK dönüşümleri elde edilmiştir. Reaksiyon sonrası ölçülen TOK ve KOİ değerlerisistemin başarılı olduğunu göstermiştir [29].

Kıpçak vd. (2011), gerçek bir biyokütle olan zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında gazlaştırılmasını 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 150saniye) 25MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Maksimum gaz, 550°C ve 30s reaksiyon süresinde elde edilmiştir ve gaz ürün bileşimi %49,34 karbondioksit, %34,84 metan, %9,23 hidrojen az miktarda C₁-C₄ hidrokarbonlarından oluşmaktadır [30].

Bennekom vd. (2011), metanolün ve gliserolün süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasınınüzerinde çalışmış, deneyler saf beslemeye Na₂CO₃ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistemde 450–650°C sıcaklık aralığında 6–173 saniye reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. Ağırlıkça %3–20 konsantrasyonlarında çözeltiler şeklinde sisteme besleme yapılmış ve mol gaz/mol besleme oranı metanol ve gliserol beslemeleri için %70'leri bulmuştur [31].

Byrd vd. (2008), gliserolün süperkritik su ortamında Ru/Al₂O₃ katalizörü üzerinden gazlaştırılmasını araştırmıştır. Besleme gliserol %40 ve üzeri konsantrasyonlarında kullanılmış ve reaksiyon süresi olarak 5 saniyeden kısa sürelerde sabit yataklı rektörde gerçekleştirilmiştir. Seyreltik konsantrasyonlarda teorik verime yakın olan mol hidrojen/mol gliserol üretim sağlanmıştır. Çıkarılan kinetik modelden aktivasyon enerjisi 55,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [32].

Luvd. (2010), glukozun Ni/Al₂O₃ ve Ni/CeO₂- γ Al₂O₃ katalizörleri varlığında süperkritik ortamda gazlaştırmasını gerçekleştirmiş, katalizör deaktivasyonu ve hidrojen seçiciliğini araştırmıştır. Deneyler %9,09 glukoz beslemesi üzerinden 673K ve 24,5MPa basınçta otoklavda yapılmıştır. Ni/CeO₂- γ Al₂O₃ katalizörünün daha aktif rol oynadığını rapor

etmiş ve bu katalizör varlığında 12 mol hidrojen/kg besleme üretim gerçekleştirmiştir [33].

Gregory vd. (2006), süperkritik su ortamında metanolün gazlaştırılmasına nikel katalizörünün etkisini incelemiştir. Deneyle 500–550°C’de gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen deneyde iki saat sonra %20 dönüşüme ulaşılmış, Ni katalizör kullanıldığında ise 5 dakikadan daha kısa bir sürede %90 dönüşüme ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak süperkritik su ortamında katalizörsüz gazlaştırmanın oldukça yavaş olduğu tesbit edilmiştir. Uzun süreli kullanımda Ni katalizörün deaktive olduğu saptanmıştır. Ana ürün olarak karbonmonoksit, karbondioksit ve hidrojen elde edilmiştir [34].

Williams ve Onwudili (2005), model biyokütle olarak glikozun gazlaştırılmasını araştırmıştır. Reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve glikoz konsantrasyonu gibi parametrelerin dönüşüm ve verim üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyle oksidan olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmış ve oksidan konsantrasyonu artırıldığında yağ ve karbonlaşma miktarında azalma gözlenmiştir. 330°C’de ağırlıkça %4,5 hidrojen peroksit varlığında glikozun hidrojen gazına dönüşümü %19 ve sıcaklığın 380°C’ye artışıyla hidrojen verimi %3’e yükseldiği rapor edilmiştir. Toplam gaz verimi ise reaksiyon süresinin artışından çok fazla etkilenmemiştir [35].

Furusawa vd. (2008), süperkritik ortamda ligninin gazlaştırılmasından H_2 gazı eldesinde Ni/MgO katalizörünü kullanmıştır. Gaz ürünün karbon verimi artan Ni metali yüzey alanıyla artış göstermiştir. En iyi katalitik performans ağırlıkça %10’luk Ni/MgO katalizörüyle %30 karbon verimi 873K’de elde edilmiştir[36]. Süperkritik ortamda gerçekleştirilen bazı çalışmalar Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4 Süperkritik su ortamında yapılan bazı çalışmalar

REAKTANT	KATALİZÖR	REAKTÖR TİPİ	DENEY KOŞULU	DENEY SONUÇ VE YORUMLARI	REFERANS
Glikoz	Nikel ve organometalik katalizör	316 paslanmaz çelik reaktör	310-350°C ve 10-21 MPa	Raney Nikel, homojen Ni(acac) ₂ ,Co(acac) ₂ ,Fe(acac) ₂ katalizörlerine kıyasla daha etkili bir katalizördür.	[37]
Glikoz	Ni/C	Dolgulu yatak reaktör	575-725°C; besleme konsantrasyonu 0,3-0,9M; LHSV 6-24 h ⁻¹	Ni/AC, yüksek hidrojen seçiciliği ve kararlılığı göstermiş; Düşük sıcaklıkta kok kömürü birikimi ve nikel parçacıklarının sinterlenmesi nedeni ile deaktive olur.Besleme konsantrasyon artışı ile hidrojen seçiciliği azalmıştır.	[38]
Gliserol	Ru/Al ₂ O ₃	Sabit yatak reaktör	700-800°C; reaksiyon süresi<5 s; besleme konsantrasyonu %40 w	Rutenyum katalizörü C-C bağımlı kırılmada daha etkilidir; gliserol tamamen gazlaştırılmıştır. H ₂ verimi besleme konsantrasyonundaki artış ile azalır.	[39]
Lignin		Sus-316 tüp reaktör	400°C; 37,1 M; su yoğunluğu 0.5g/cm ³	Süperkritik suda Lignin gazlaştırılması boyunca küçük rutenyum partikülleri oluşmuştur.	[40]
Fenol	Ni/C	Tuz yatağıyla ısıtılmış sabit yatak	350°C;20 M;50 h ⁻¹ LHSV; besleme konsantrasyonu%2 TOC	Karbonizasyondan sonra metal yükü yaklaşık %47 ve yüzey alanı 178 m ² /gr; karbonizasyondan süresinin partikül büyüklüğü üzerinde etkisi yoktur; partikül büyüklüğü artışı kadar dönüşüm ve aktivite düşüşü gözlenmiştir.	[41]
Lignin	Ru/TiO ₂	316 paslanmaz çelik reaktör	400°C, 0,1 gr lignin; 5,0 x 10 ⁻⁴ gr elementel S; 7,4x10 ⁻⁵ mol metal; 0,5 gr/cm ⁻³ su yoğunluğu	Eklenen sülfür miktarı ile gaz verimi azalmaktadır.	[42], [43]
Lignin ve 4-Propilfenol	Ru/TiO ₂ , Ru/C, Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/C, Pt/C, Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/C, Pd/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃	316 paslanmaz çelik tüp reaktörü	400°C; su yoğunluğu 0-0,5 gr/cm ³	Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin ayrıştırılması, su yoğunluğunun artırılması ile gerçekleşmiştir. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin gazlaştırılması metal katalizör ile hızlandırılmıştır	[44]

Çizelge 4.4 Süperkritik su ortamında yapılan bazı çalışmalar (devamı)

REAKTANT	KATALİZÖR	REAKTÖR TİPİ	DENEY KOŞULU	DENEY SONUÇ VE YORUMLARI	REFERANS
Metanol	Bakır nanopartiküller	316 paslanmaz çelik tubuler reaktör	700°C ve 27 M; reaksiyon süresi < 1 dk	Metanolden hidrojen üretimi bakır katalizörü ile süperkritik su içinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Oluşan nanopartikül yüksek çözücüdür.	[45]
Lignin	Ni/MgO	Paslanmaz çelik reaktörü	250-400°C; su yoğunluğu 0,3 gr/cm ³	Üretilen gaz miktarı, nikel içerisinde yüklenen magnezyum oksit artışı ile arttı. Su yoğunluğu reaksiyon kinetiğini etkilemektedir.	[46]
Metanol	Ni katalizör	Kuarz reaktör	500 ve 550°C; Metanol %10 w; akışkan yoğunluğu 0,079gr/ml	Nikel katalizörü katılımı ile dönüşüm oranları büyük ölçüde etkilendi. Nikelin tekrar kullanıldığında deaktivasyona olduğu gözlemlenmiştir.	[47]
Gliserol, Glikoz, Ağaç	Ru/TiO ₂	Kuarz tubuler reaktör	450-700°C; 5-50M besleme %1-20 w	Çözeltilerin dönüşümü bir %3 w Ru/TiO ₂ katalizörü katılımı ile tamalandığında %1-17 w glikoz çözeltileri tam dönümmüştür.	[48]
Metanol	Reaktör duvarı(%73 Ni, %18 Cr,%9 Fe)	Tubuler reaktör	700°C; 27,6 M	Reaktör, CH ₄ oluşumunu en aza düşüren Ni-Cu'dan yapılmıştır.	[49]
Selüloz	Inconel 600	140 ml, yüksek basınç altında	650°C; 35 M; %10w selüloz veya talaş	Katalitik aktiviteler sırasıyla Ru/C > Pd/C > nano-(CeZr) _x O ₂ > nano-CeO ₂ > CeO ₂ şeklindedir.	[50]

DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışma kapsamında, 2-propanolün ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) seyreltik çözeltisinin süperkritik su koşullarında Al_2O_3 destekli Ni ve Ru katalizörü üzerinden gazlaştırılması ve hidrojen zengin yanabilir gaz ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. Organik ve sulu kütlenin saniye bazında kısa sürelerde gazlaştırılması, temiz ve çevreci bir teknoloji olması nedeniyle reaksiyonlar süperkritik su koşulları olan $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ve 25 MPa basınç altında sabit yataklı reaktörde sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma sonucu metan, etan, propan, propilen, H_2 ve CO_2 gibi gazlar oluşmuştur.

Besleme konsantrasyonu, reaksiyon süresi, basınç, sıcaklık parametrelerinin gazlaştırma verimi ve hidrojen yüzdesine olan etkisi her iki katalizör için araştırılmıştır. Oluşan gazların yüzde konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Dönüşümler beslemenin toplam organik karbon (TOK) içeriğindeki değişim üzerinden hesaplanmış ve TOK değerleri üzerinden kinetik modeller oluşturulmuştur.

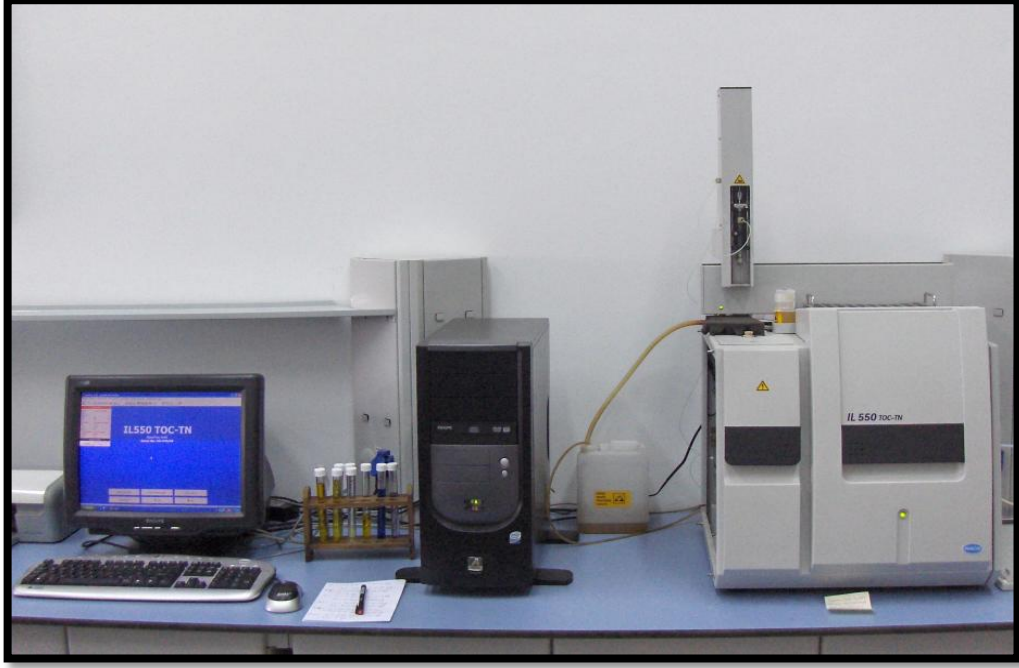
5.1 Numune Analizleri

Deneysel çalışma süresince alınan numuneler için farklı analizler yapılmaktadır. Bu amaçla kullanılan analiz cihazları hakkında kısa bilgi verilecektir.

5.1.1 TOK Analizi

Besleme çözeltisi ve numunelerin (TOK) analizlerinde Şekil 5.1’de gösterilen HACH–LANGE® marka IL550 TOC–TN model cihaz kullanılmıştır. Katalitik yakma yöntemi ile çalışan cihaz çok kanallı non-dispersive infrared detektörü (NDIR) ile ölçüm yapmaktadır. Cihaz, standart çözelti olarak, analitik saflıkta potasyum bikarbonattan (Acros) hazırlanan çözeltiler kullanılarak kalibre edilmiştir. Numune vialleri, analiz

cihazının enjektörünün açıkta kalmayacağı düzeye kadar doldurulur ve tepside uygun yerlere yerleştirilir. Bilgisayardaki yazılıma tepsideki numune viallerinin bilgileri yazılır, uygun metod seçilir ve analiz başlatılır. Cihaz, kendi kendine numune alma yeteneği olan autosampler ile donatılmıştır. Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir. Ölçüm sonuçları bilgisayarda toplanmıştır.



Şekil 5.1 TOK Analizi için kullanılan ekipmanın fotoğraf görüntüsü

5.1.2 Gaz Ürün Analizi

Deneylerde oluşan gaz ve sıvı ürün sıvı-gaz separatör yardımıyla ayrılıp separatörün üst kısmından GC ile online olarak analiz edilebilmektedir. Deneyde reaksiyon koşulları sağlandıktan sonra reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiş ve sistem kararlı hale geldikten sonra gaz ürün analizi gerçekleştirilmiştir. Gaz ürün analizi için Şekil 5.2’de gösterilen Perkin Elmer Arnel marka Clarus 500 model gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi uçucu madde karışımlarının analizi için kullanılan bir yöntemdir. Analiz edilecek madde uygun bir kolonda bulunan sabit faz arasından hareket eden bir inert gaz yardımıyla geçirilir. Analiz edilecek madde kolonun girişinde bulunan enjektör kısmının yardımıyla buhar halinde kolona verilir. Kolonda her bileşen sabit fazdan mobil faza ve mobil fazdan sabit faza farklı hızlarda difüze olarak devamlı taşınır ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkar. Kolonun

sonuna konan uygun bir dedektörle algılanarak miktarlarıyla orantılı olarak pik verirler. Gaz kromatografisinde kullanılan sabit faz katı ise gaz kromatografisi, sabit faz sıvı ise gaz-sıvı kromatografisi söz konusudur. Gaz kromatografisinde kolon yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz halinde geçirildiğinden kaynama noktası 500°C'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa dayanabilecek sabit fazlar geliştirilmiştir [51].



Şekil 5.2 Gaz Ürün analizinde Kullanılan Cihaz

GC cihazında üç tip dedektör kullanılabilir. Bunlar; ısı iletken dedektör (TCD), alev iyonlaşma dedektörü (FID), ve elektron tutucu dedektör (ECD) olarak bilinirler ve en çok kullanılanlarıdır. Alev iyonlaşma dedektörü (FID) gaz kromatografide en yaygın biçimde kullanılan dedektördür. Dedektörün duyarlılığı çok yüksektir (10–13 g/sn), doğrusal çalışma aralığı geniştir ve gürültüsü azdır. Genellikle dayanıklıdır ve kolay kullanılabilirler. Alev iyonlaşma dedektörü organik maddelere duyarlı olup inorganik maddelere duyarlı değildir. İnert gazlarda (Ar, He, N₂) duyarlılık göstermez. Bu nedenle bu dedektörle çalışmalarda bu gazlar taşıyıcı gaz olarak kullanılırlar [51].

Günümüzde “sıcak-tel” dedektörü olarak da ifade edilen TCD dedektörde metal blok içerisinde bulunan silindir şeklindeki boşluklara ince tel filamentler yerleştirilmiştir. Filamentlerin uçları bir “wheatstone köprüsüne” bağlanır. Wheatstone köprüsü dengede kaldıkça bir sinyal oluşmaz ve kaydedici de temel-hat çizgisi düzdür. Bu dedektörde filamentlerden akım geçirilerek filament ısıtılır. Taşıyıcı gaz geçmekte iken temel hat

çizgisi düz bir hat şeklinde olacaktır. Taşıyıcı gaz ile birlikte dedektöre örnek bileşenleri ulaştığında filamentin sıcaklığı değişecektir. Böylece filamentin direnci değişeceğinden filamentin bağlı olduğu wheatstone köprüsünün dengesi bozulacaktır. Bu denge değişikliği örnek bileşenin konsantrasyonuna bağlıdır[51].

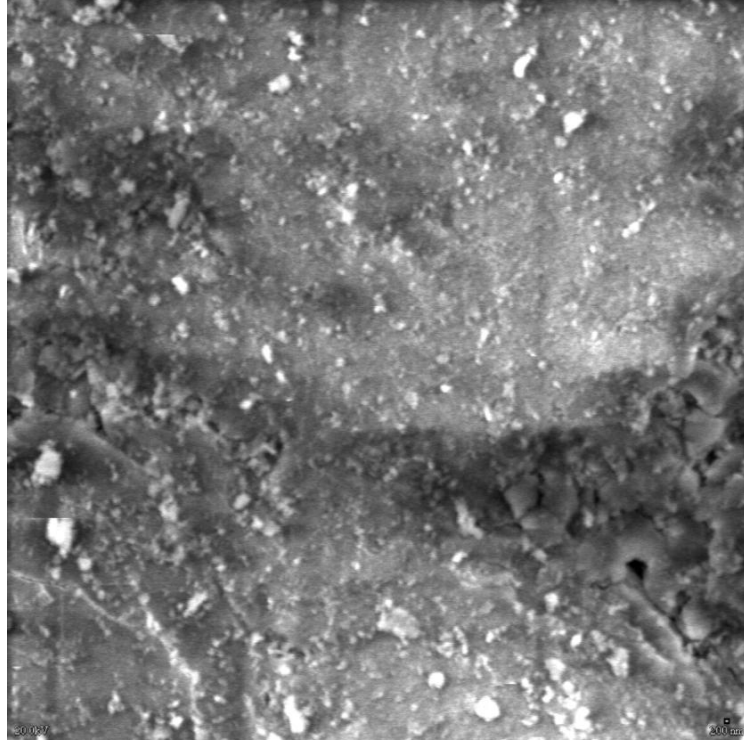
Deneylerde kullanılan GC’de; kullanılan maddeye uygun durgun faz olarak dolgulu kolon, hareketli faz (taşıyıcı gaz) olarak da “He” gazı kullanılmaktadır. GC sistem bileşenleri; taşıyıcı gaz, dolgulu kolon, TCD ve FID dedektör’dür. Bileşenler ayrılırken, kolondan yıkanarak çıkar (elute=bileşenin kolondan çıkış süresi) ve dedektöre girer. Bulunan bileşen algılandığında, dedektör elektronik sinyal verir ve 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 GC kolonundan çıkma süresine göre oluşmaktadır.

5.2 Hammadde ve Katalizör

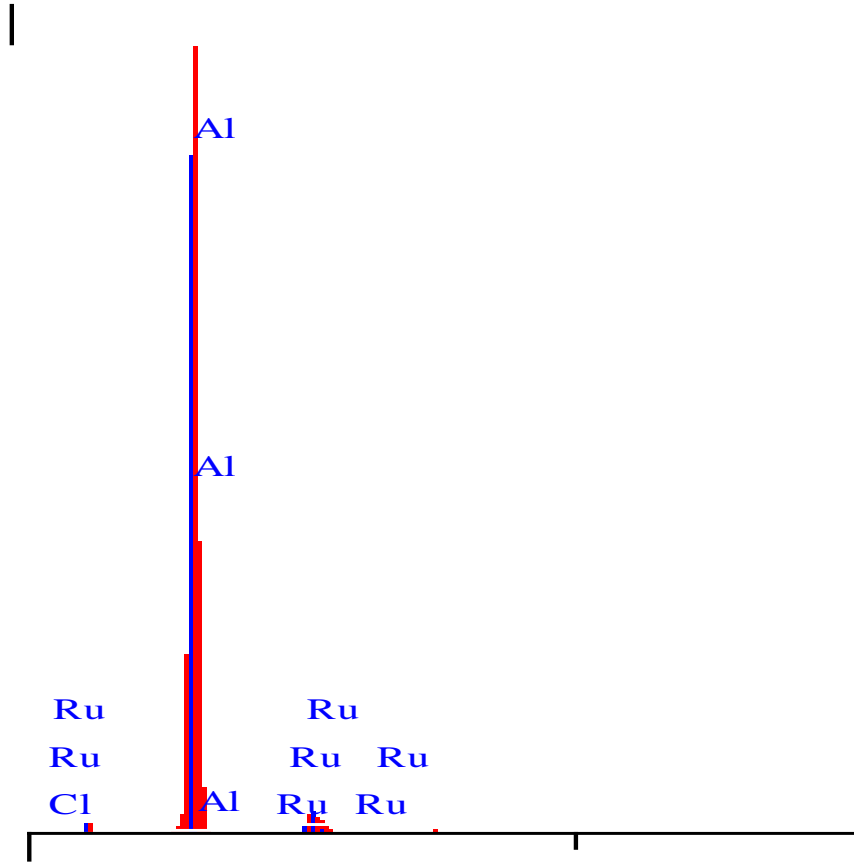
Deneylerde kullanılan reaktant, Merck firmasından temin edilen %99,8 saflıktaki 2-propanolün 0,5 M’e saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Katalizörlerin SEM görüntüleri, JEOL-5410LV model elektron mikroskobu ile ikincil elektron ve geri saçılan elektron dedektörleri yardımıyla elde edilmiştir. XRF ölçümleri ise enerji dağılım spektroskopisiyle (EDS) gerçekleştirilmiştir.

Gazlaştırma amacıyla kullanılan Ru/Al₂O₃ ve Ni/Al₂O₃ katalizörleri Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Ru/Al₂O₃ katalizörünün yoğunluğu 1,82 g/cm³ olarak kaydedilmiştir. Reaktöre 25g katalizör tartılarak yüklenmiştir. Şekil 5.3’te Ru/Al₂O₃ ait SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 5.4’te Ru/Al₂O₃’un XRF spektrumu gösterilmektedir. Analiz sonucu, katalizör içeriğinin ağırlıkça %7,905 O₂, %70,794 Al, %17,506 Cl, %3,795 Ru olduğu belirlenmiştir.

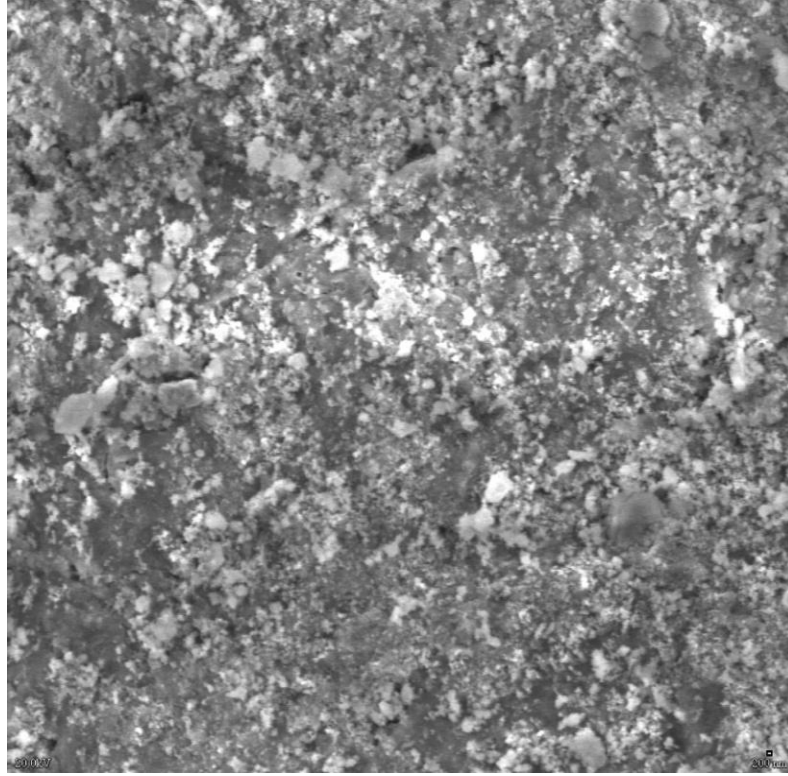
Ni/Al₂O₃ katalizörünün yoğunluğu ise 2,166 g/cm³ olarak belirlenmiş ve reaktöre 13,831 g katalizör yüklenmiştir. Şekil 5.5’te Ni/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve Şekil 5.6’da ise katalizörün XRF spektrumu verilmektedir. Analiz sonucunda, katalizör içeriği ağırlıkça %9,3 Al, %8,539 Ca, %82,162 Ni olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3 Ru/Al₂O₃'ün SEM görüntüsü (10nm)

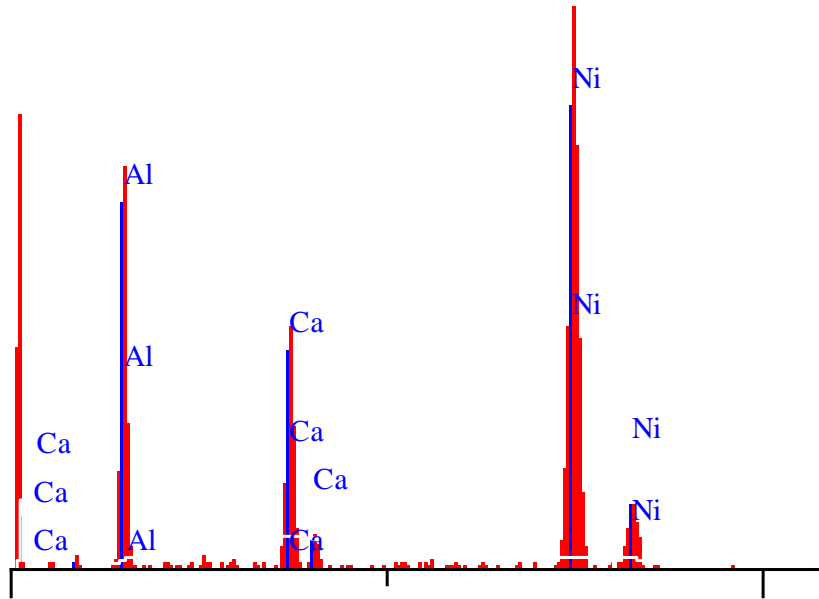


Şekil 5.4 Ru / Al₂O₃'ye ait XRF spektrumu



Şekil 5.5 Ni/Al₂O₃'ün SEM görüntüsü (10nm)

|

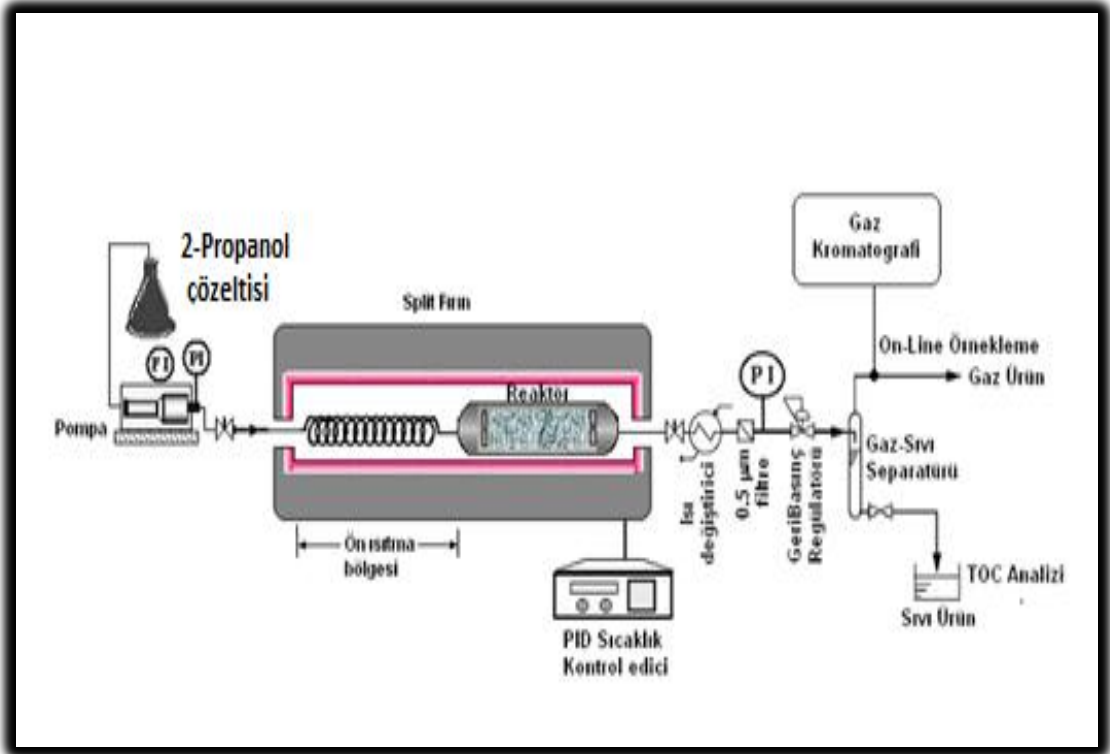


Şekil 5.6 Ni/ Al₂O₃'ye ait XRF spektrumu

Katalizörlerin yapısı görüldüğü gibi porlu bir yapıdır ve bu yapı yüzey alanı ve dolayısıyla katalizördeki aktif bölgeyi artıracak ve katalitik reaksiyon için ideal bir yüzey oluşumuna olanak tanıyacağı düşünülmüştür. Çalışma için C-C bağlarında ve WGS reaksiyonunda etkin olmaları öngörülen Ni ve Ru katalizörleri seçilmiştir. Bu katalizörler H₂, CO, CO₂, CH₄, propan, propilen oluşumu sağlayacak reaksiyonları süperkritik koşul ve sürekli sistemde katalizleyebilmektedir.

5.3 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yapılışı

Süperkritik su ortamında 2-propanolün Ru/Al₂O₃ ve Ni/Al₂O₃ katalizörleri üzerinden gazlaştırılması ve hidrojen üretiminin gerçekleştirildiği deney sistemi Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Sistem besleme haznesi, yüksek basınç pompası, filtre, ön ısıtıcı, reaktör, ısı değiştirici, geri basınç regülatörü (BPR), gaz-sıvı separatoru ve GC cihazlarından oluşmaktadır.



Şekil 5.7 Deney sistemi

Deneyler, 10 cm uzunluk ve 2 cm çapa sahip sabit yataklı reaktörde 50 cm × 4,35 mm boyutlarında ön ısıtma bölgesinden geçerek gerçekleştirilmiştir. Reaktör PID kontrol edicili bir fırın içerisinde konumlandırılmıştır. Besleme yüksek basınç pompası ile ön ısıtma bölgesine pompalanmış reaktör çıkışında hemen bir ısı değiştirici yardımıyla

hızlı soğutma sağlanarak olası reaksiyonlar önlenmiştir. Reaksiyon süreleri reaktördeki boşluk hacmi göz önünde bulundurularak hesaplanmış ve reaktant debileri belirlenmiştir. Soğutucudan çıkan yoğunlaşmış sıvı ve gaz ürünlerin separatörde ayrılması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrası oluşan gaz ürünler dijital debi ölçer ile ölçülerek kaydedilmiştir.

Deney öncesinde BPR'nin açılıp temizlenmesi basınç ayarlamadaki hassasiyet açısından önem taşımaktadır. Daha sonra yapılacak ilk iş fırının çalıştırılması ve reaksiyon sıcaklığına set edilip bu sıcaklığa ulaşmasının beklenmesidir. Fırın ısınmadan katalizörle sıvı beslemenin buluşması reaksiyonların kontrolü ve katalizörün deaktivasyonu gibi güçlükler neden olabileceği gibi reaktör yüzeyinde koklaşma ve partiküllerin BPR'ye ulaşması halinde reaksiyon koşullarını ayarlamakta güçlükler de neden olabilecektir. Fırın sıcaklığı set noktasına ulaştığında basınç göstergesi kontrol edilerek BPR ile kademeli basınç artışı gerçekleştirilir. Hızlı olarak basınç artışı daha sonra reaksiyon boyunca basıncın kararlı halde kalmasında güçlükler yaratmaktadır.

Sistem basınç ve sıcaklık koşulları hazır olduğunda besleme yüksek basınç pompası vasıtasıyla reaktöre pompalanır. Sistemin kararlı hale ulaşması için reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı toplanacak süre boyunca beklenir. Reaktörden çıkan sıvı ve gaz ürünler bir ısı değiştiricide soğuduktan sonra sıvı-gaz separatöre ulaşır. Sistem kararlı hale ulaştıktan (10 katı kadar sıvı toplandıktan) sonra separatörün üst kısmından ayrılan gaz içeriği gaz kromatografisi cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmektedir. Gaz ürünün içeriği molar yüzde olarak belirlenir.

Separatörün alt kısmından alınan sıvı numune dört tüp dolduracak şekilde toplanır ve TOK analizi için daha önce söz ettiğimiz analiz cihazında analiz edilir. Numuneler analiz öncesi bekletilmek durumunda kalırsa uçucu bileşenleri muhafaza edebilmek için buzdolabında muhafaza edilir.

Bir önceki deneyin kendini takip eden deney sonuçlarını etkilemesini önlemek amacıyla deney sistemi deiyonize su ile bir süre temizliğe tabi tutulur. Temizlik yaklaşık 20dakika boyunca devam ettikten sonra reaktöre sıvı girişini sağlayan vana kapatılır ve katalizörün ıslak kalıp deaktive olmasını önlemek için fırın kendi kendine soğumaya bırakılır ve sistem tamamen kapatılır.

Deneyler 400, 450, 500, 550, 600°C sıcaklıkta 250 bar'da gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri olarak 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye alınmıştır. Sıcaklığın ve reaksiyon

süresinin gaz ürün verimi ve hidrojen ve diğer gazların bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu reaksiyonlara ek olarak 100, 150, 200 bar'da 450°C ve 15 saniye reaksiyon koşullarında da basıncın ürün verimi, TOK dönüşümü ve hidrojen içeriği üzerine etkisi araştırılmıştır. 15000, 12000, 9000, 6000mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanıp konsantrasyonun dönüşüm, gaz verimi, yanabilir gaz içeriği üzerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bir sonraki bölümde incelenmiş ve yorumlanmıştır.

5.4 Deney Sırasında Karşılaşılabilecek Sorunlar

Reaksiyon süresince basınçta oluşabilecek küçük değişimler BPR'ye yapılacak küçük müdahaleler ile düzeltilebilir. Basıncı ayarlamakta zorlanılırsa bunun nedeni BPR'deki kirlilik olabilir ve sistemin durdurulup BPR' nin açılıp temizlenmesiyle düzeltilir.

Deney süresince basınçta ciddi yükselmeler ve BPR'nin basıncı azaltacak yönde hareket ettilmesine rağmen basınç göstergesinde değişim olmuyor veya artış devam ediyorsa reaksiyondan gelen yapışkan bileşenlerin ve partiküllerin BPR içine yapışması ve sıvı geçişini engellemesi söz konusudur. Bu durumda sistem durdurulup basınç düşürüldükten sonra BPR açılarak temizlenir ve deneye tekrar başlanır.

Reaksiyon esnasında basınç düşüşü gerçekleştiyse ilk olarak besleme tankı kontrol edilir. Daha sonra yüksek basınç pompası kontrol edilmelidir. Fırına giriş vanası katılarak pompa çalıştırılır. Pompadaki basınç göstergesinde basınç artışı görülüyorsa yüksek basınç pompası hava kabarcığı nedeniyle sıvı pompalamıyor demektir. Söz konusu hava kabarcığı purge bölümünden bir enjektör yardımıyla alınır ve sistem çalıştırılıp fırına geçişi sağlayan vana açılır.

Yüksek basınç pompası ve sistem basıncı arasında ciddi farklar görüldüğü takdirde sistem içindeki filtrede tıkanıklık söz konusudur ve filtre çıkartılıp çözücü yardımıyla temizlenmelidir.

5.5 Deneysel Tasarım

5.5.1 Reaktörde Kalma Zamanı

Reaktörde kalma zamanı Eşitlik (5.1) gösterilmiştir:

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

$V_{Reaktör}$ reaktör hacmi, $\rho_{sc}(P, T)$ reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta g/mL cinsinden akışkanın yoğunluğu, ρ_L (g/mL) pompaya beslenen akışkan yoğunluğu ve F_T (mL/s) sisteme beslenen çözeltinin hacimsel akış debisidir.

Reaksiyonda kullanılan besleme çözeltinin büyük kısmını saf su oluşturduğu için reaktöre beslenen akışkan yoğunluğu saf su yoğunluğuna eşit kabul edilir ve saf su için Peng-Robinson Eşitliği (5.2) kullanılır:

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

Merkezsizlik faktörü(a); (ω) ve indirgenmiş sıcaklığa (T_r) bağlıdır.

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

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

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

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

b parametresi eş hacim parametresidir.

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

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

(5.8) eşitliği 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, ρ suyun yoğunluğudur. Çalışma basıncı ve sıcaklığına göre (5.9) eşitliği çözüldüğünde, bilinen parametreler üzerinden hesaplanır ve gerçek kök, yoğunluğu verir [52].

5.5.2 TOK Dönüşümü

Separatörden alınan sıvı numunelerin analizi sonucu elde edilen TOK derişimleri ile Eşitlik (5.10) kullanılarak reaksiyonun dönüşüm oranı hesaplanır. TOK cihazından elde edilmiş analiz koşulları normal şartlarda olduğundan kinetik modelde değerlendirilmeden önce Eşitlik (5.11) kullanılarak süperkritik koşullara normalleştirilir.

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

$$[TOK]_{SCC} = \frac{[TOK]_{NS}}{12 \left(\frac{mg}{mmol}\right)} \times \frac{\rho_{SCF}}{\rho_{su}} \quad (5.11)$$

$[TOK]_0$, TOK başlangıç konsantrasyonu; $[TOK]_f$ reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan TOK konsantrasyonunu ifade etmektedir. $[TOK]_{SCC}$ süperkritik şartlardaki TOK değeri, $[TOK]_{NS}$ cihazın koşullarındaki TOK değeri ve ρ_{SCF} süperkritik akışkan yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

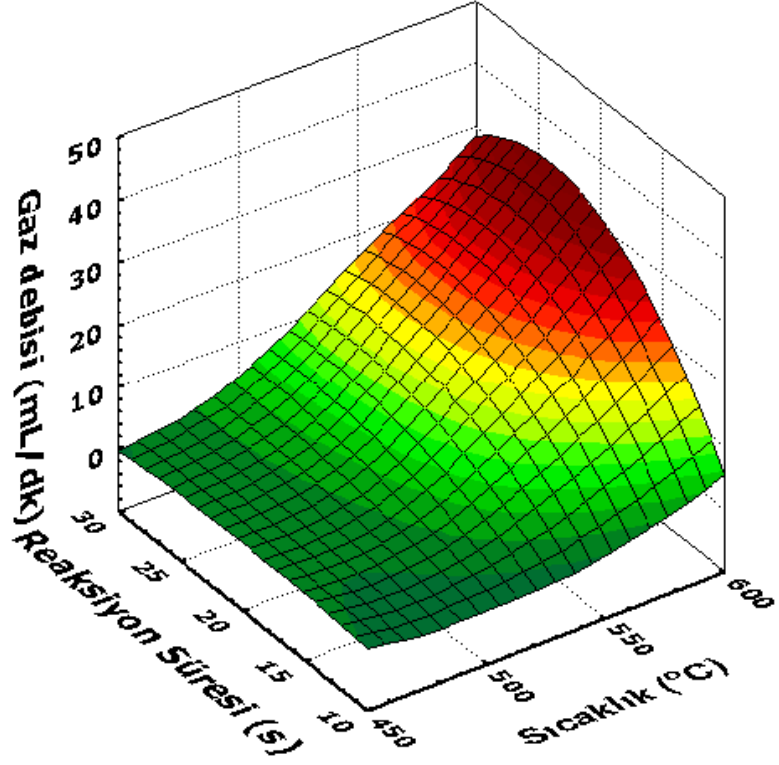
6.1 Ni/Al₂O₃ Katalizörü Kullanıldığında Gazlaştırma Sonuçları

2-propanolün süperkritik su ortamında gazlaştırılması deneyleri ilk olarak Ni/Al₂O₃katalizörü üzerinden dolgulu kolon reaktörde, 250±10 bar basınçta 400,450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıkta 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye (s) reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerin analiz sonuçları bu kısımda açıklanacaktır.

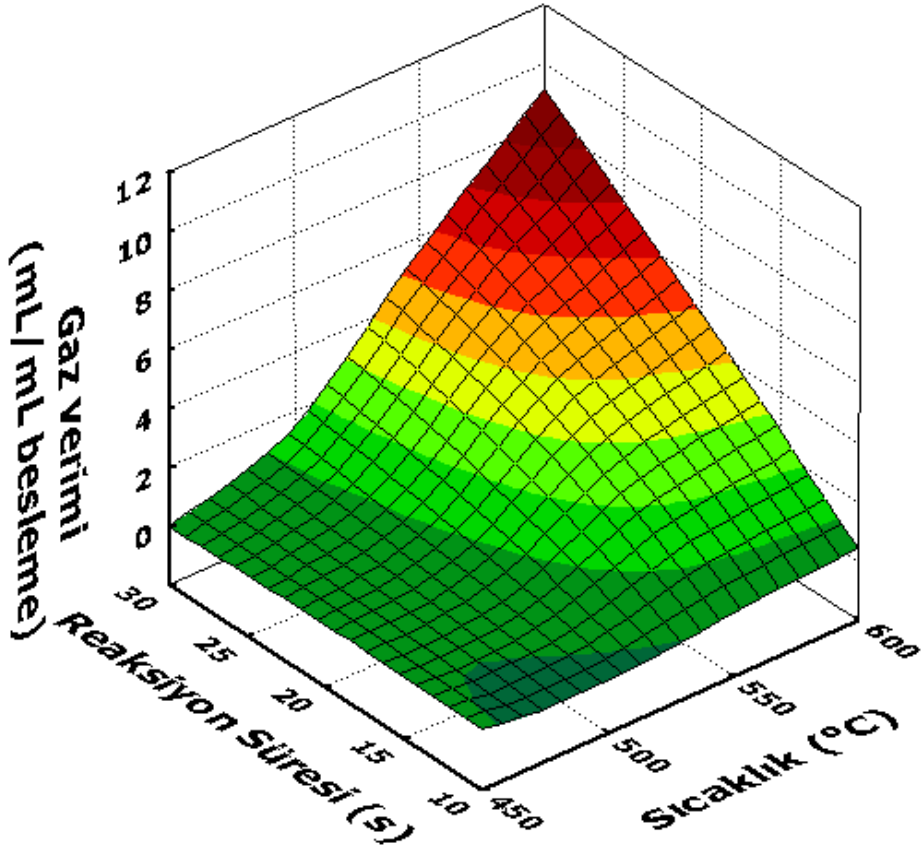
6.1.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Reaksiyon Süresinin Etkileri

6.1.1.1 Gaz Verimine Olan Etkisi

Deneyler 400°C’de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş ve hiçbir reaksiyon süresinde gazlaşma işleminin gerçekleşmediği görülmüştür. Gaz verimi, üretilen gaz miktarının besleme debisine oranı (mL besleme başına üretilen gaz ürün) olarak tanımlanmıştır. Sıcaklık arttırıldığı takdirde gaz debisi ve gaz verimi artmış ve reaksiyon süresindeki artış da verim artışını benzer şekilde etkilemiştir. En yüksek verim 600°C ve 30 saniye şartlarında 9,55mL/mL besleme olarak belirlenmiştir. Bu oran 450°C’de çok daha düşükken sıcaklık artışıyla belirgin bir değişme göstermiştir. Şekil 6.1 ve 6.2’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz verimi ve debisi üzerine etkisi özetlenmiştir. Sıcaklık artışı ile süperkritik yoğunluğun azalması ve katalizör yüzeyine olan difüzyon hızının artması ile verim artmaktadır.



Şekil 6.1 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün debisi üzerine etkisi



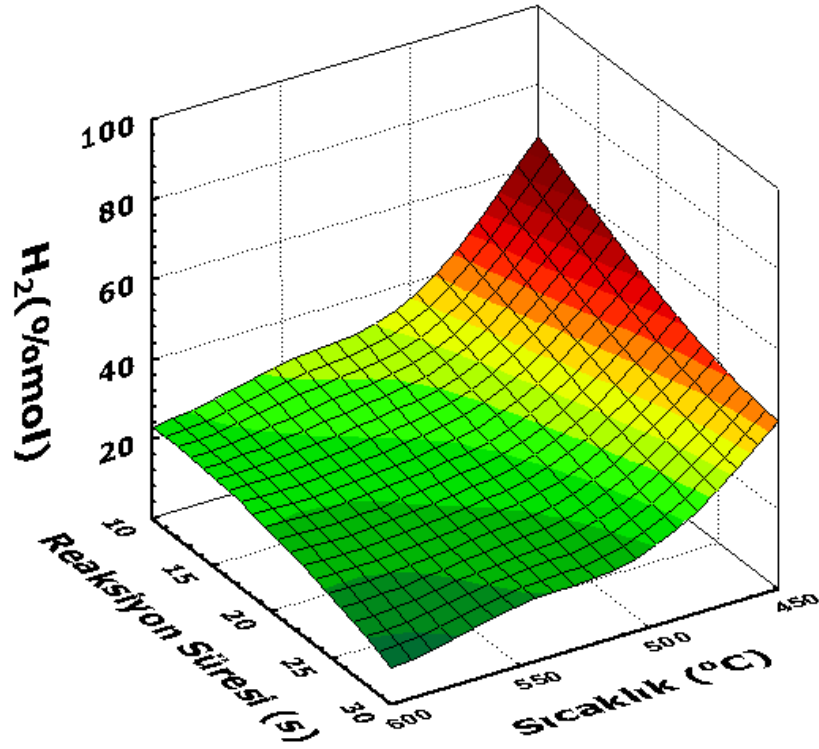
Şekil 6.2 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz verimi üzerine etkisi

Daha önce Kıpçak vd. (2011), yaptıkları çalışmada benzer reaksiyon koşullarında zeytin karasuyunun süperkritik ortamda iyileştirilmesini araştırmıştır. Deneylede çalışmamıza paralel olarak gaz veriminin artan sıcaklık ve reaksiyon süreleriyle artış gösterdiğini rapor etmiştir. Katalizörsüz gazlaştırma işleminde maksimum verimi 7,71 mL/mL besleme ile 550°C ve 30saniye deney koşulunda elde etmiştir [30].

Bu çalışmada benzer koşuldaki deneyde elde edilen verim 5,48 mL/mL besleme'dir. Fakat en yüksek verim değeri Ni katalizör varlığında 2-propanolün gazlaştırılmasında literatür sonuçlarından yüksek olarak elde edilmiştir.

6.1.1.2 Hidrojen Üretimine Olan Etkisi

Gaz üründeki hidrojen miktarı artan reaksiyon süresiyle azalma göstermektedir. Sıcaklık artırıldığında hidrojen yüzdesi azalmaktadır. En yüksek hidrojen yüzdesi 450°C ve 10 saniye reaksiyonunda yaklaşık %65 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.3'de reaksiyon süresi ve sıcaklığın hidrojen üretimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Sıcaklık 600°C'ye ulaştığında hidrojen yüzdesi %6'lara düşmüştür. Bu düşüş, artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gazlaştırmanın metan ve karbondioksite daha seçici olmasından kaynaklanmaktadır.

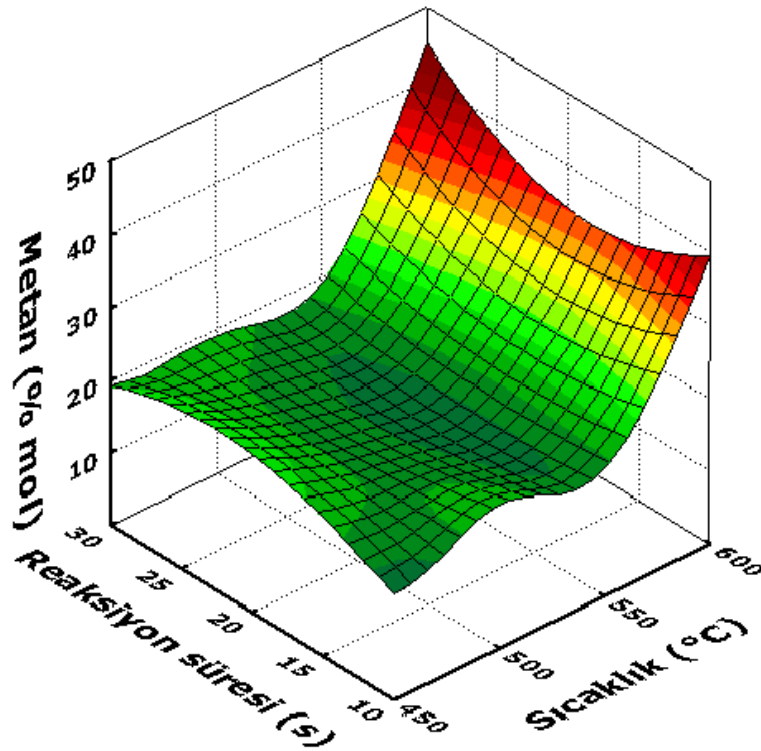


Şekil 6.3 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin hidrojen miktarına etkisi

Dileo vd. (2006), 2-propanol gibi bir model çözelti olan metanol çözeltisinin 500 ve 550°C’de Ni katalizörü varlığında kuarz boru tipi reaktörden süperkritik gazlaştırması üzerine çalışmıştır. En yüksek H₂ üretimini 500°C ve 10dk reaksiyonuyla %75 olarak rapor etmiştir [53]. Taylor vd. (2003), 550–700°C sıcaklık ve 27,6MPa basınçta, besleme konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi parametrelerin metanolün gazlaştırılması üzerinde çalışmış ve 700°C ve 6 saniye koşullarında %70 maksimum hidrojen üretimi rapor etmiştir [54]. Bu deneysel çalışmada, Ni katalizörüyle daha kısa sürede ve düşük sıcaklıkta bu oranlara ulaşılmıştır.

6.1.1.3 Metan Kompozisyonuna Olan Etkisi

Gaz ürünündeki metan miktarı, artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle artış göstermiştir. Şekil 6.4’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin metan yüzdesine etkisi gösterilmiştir. Metan yüzdesi 600°C ve 30 saniye reaksiyonunda en yüksek değere ulaşmış ve %56 olarak belirlenmiştir. En düşük metan içeriği ise 450°C ve 10 saniye reaksiyonuyla %9,5’tur. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi hidrojen bileşiminin yüksek olduğu koşullarda metan yüzdesi düşükken düşük olduğu koşullarda yüksektir. Hidrojen üretiminin gerçekleşmediği koşullar metanlaşma reaksiyonu için iyi bir fırsat olmuştur.



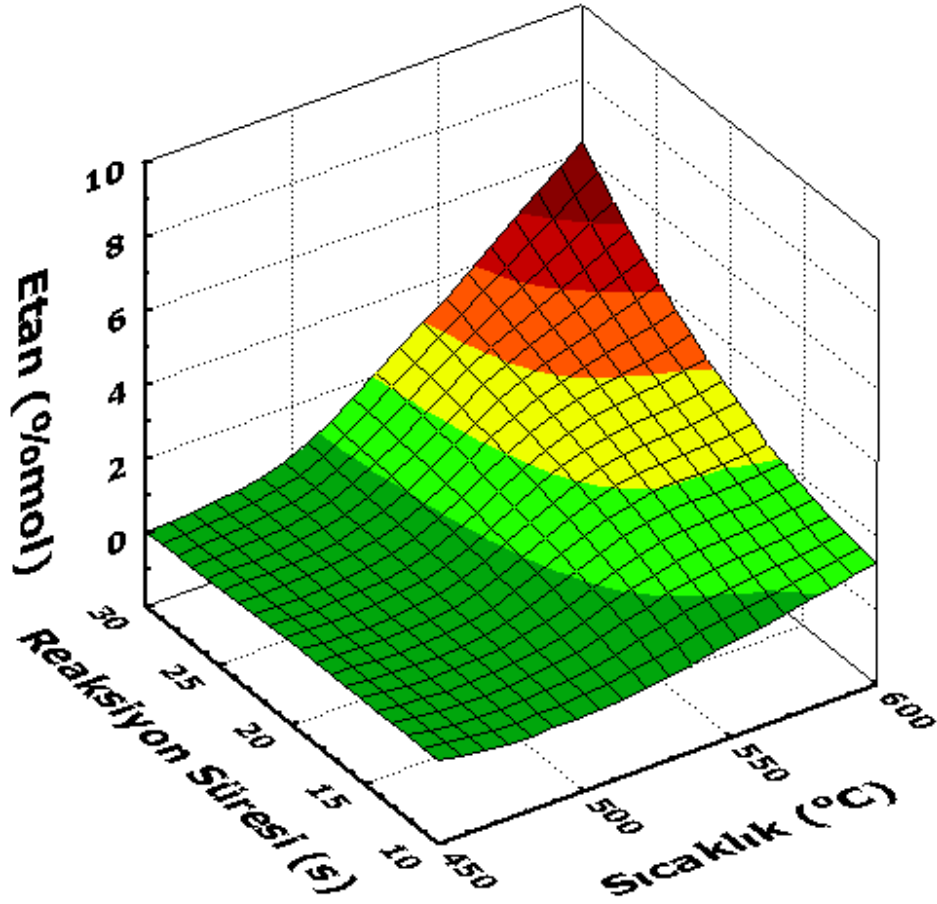
Şekil 6.4 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki metan değişimi

Taylor vd. (2003), 550–700°C ve 27,6MPa basınçta sıcaklık, besleme konsatrasyonu, reaksiyon süresi gibi parametrelerin metanolün gazlaştırılması üzerine etkisi konusunda yaptıkları çalışmada 700°C’de %5’ten az metan oluşumu rapor etmiştir [54]. Osada vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, gerçek bir biyokütle olan ligninin gazlaştırılması 400°C’de ve 37,1MPa basınç altında Pt/Al₂O₃ üzerinden gerçekleştirilmiş, 15dk reaksiyon süresinde %27,9 metan elde ederek maksimumu yakalamışlardır [55]. Bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda yüksek metan kompozisyonuna daha kısa reaksiyon sürelerinde ulaşılmıştır.

6.1.1.4 Etan Kompozisyonuna Olan Etkisi

Artan reaksiyon süresi ve sıcaklıkla gaz üründeki etan içeriği de artış göstermiştir. 450°C koşulunda yapılan deneylerde %0,2–1,2 mol etan üretimi ile oldukça düşük kompozisyonlar elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla 600°C ve 30 saniyede gerçekleştirilen deneyde %6,1 ile maksimum etan yüzdesine ulaşılmıştır. Artan reaksiyon süresi metan üretiminde olduğu gibi etan yüzdesinde de artışa neden olmuştur. Ancak artış ivme metandaki kadar yüksek değildir. Şekil 6.5’te reaksiyon koşullarının etan miktarına etkisi gösterilmektedir.

Kıpçak vd. (2011), zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında hidrotermal gazlaştırılması deneylerinde artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde edilen etan miktarının arttığını göstermiş ve en yüksek etan miktarına 600°C ve 30 saniye koşullarında ulaşmıştır. En yüksek etan kompozisyonu yaklaşık %7 olarak rapor edilmiştir [30]. Izumizaki vd. (2005), süperkritik su ortamında kesikli reaktörde (Inconel-625) RuO₂ katalizörü varlığında selülozun gazlaştırılmasını araştırmış, çalışmada 450°C ve 44,0 MPa basınçta, 120 dakikalık reaksiyon süresinde gazlaştırma gerçekleştirmişlerdir. En yüksek etan yüzdesi yaklaşık %1,97 olarak hesaplanmıştır [56]. Bu çalışmada, literatürde de görüldüğü gibi düşük etan yüzdeleriyle paralel sonuçlar elde edilirken çoğu araştırma etan içeriğini C₂-C₃ hidrokarbonlara dahil ederek net rakamlar göstermemiştir.

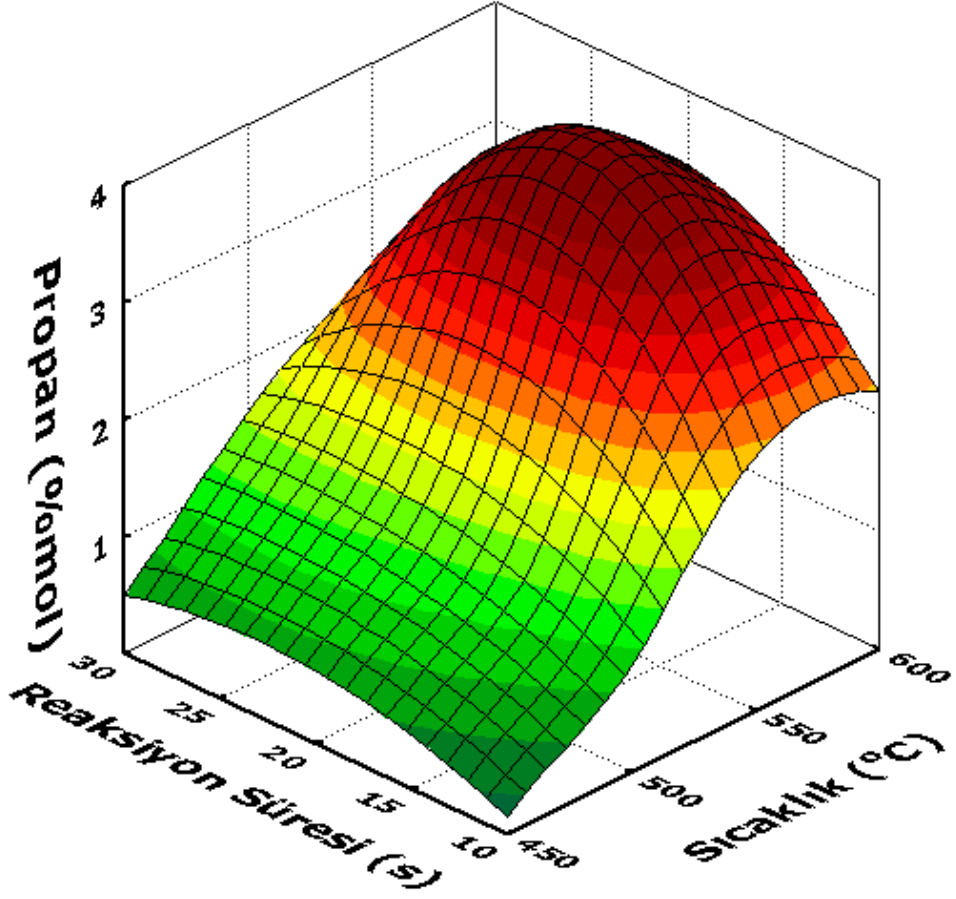


Şekil 6.5 Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki etan değişimi

6.1.1.5 Propan Kompozisyonuna Olan Etkisi

Artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle propan yüzdesi de artış göstermiş ve en yüksek propan yüzdeleri 550°C deneylerinde elde edilmiştir. 550°C ve 15 saniye deneyiyle maksimum propan kompozisyonu olarak %5,85 belirlenmiştir. 600°C reaksiyonlarında az da olsa tekrar propan miktarında azalma görülmüştür. Şekil 6.6'da sıcaklık ve reaksiyon süresinin propan kompozisyonuna etkisi gösterilmektedir.

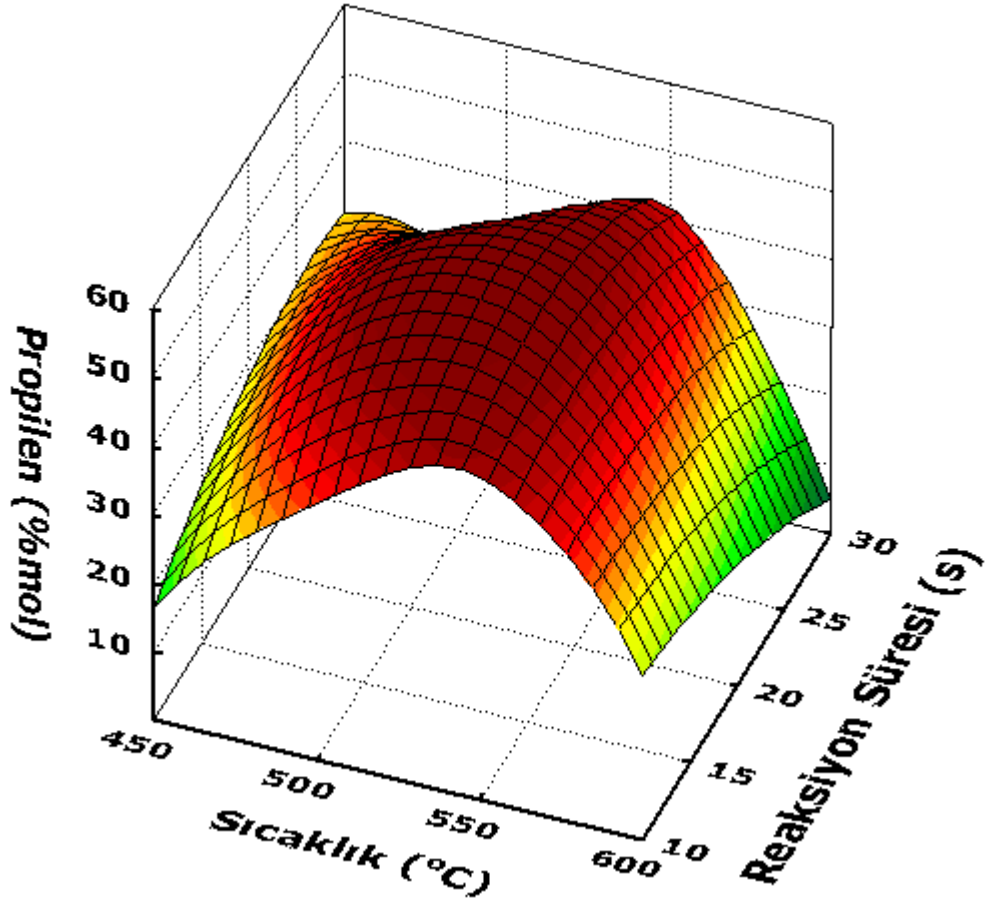
Literatürde yapılan gazlaştırma çalışmalarında, ana gaz olarak genel itibarıyla hidrojen başta olmak üzere metan, etan, karbondioksit ve karbonmonoksit değerlendirildiği için propan ve propilen değişimine yer verilmemiştir. Çalışmalarda genellikle propan, propilen ve etan değişimi oldukça az olan gazlar diğer gazlar adı altında ya da C₂-C₄ gazları olarak sınıflandırılmışlardır. Bu nedenle mukayese edilebilecek veriler bulunmamaktadır.



Şekil 6.6 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propan miktarına etkisi

6.1.1.6 Propilen Kompozisyonuna Olan Etkisi

Şekil 6.7’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin propilen miktarına etkisi gösterilmiştir. Propilen yüzdesi 450°C reaksiyonlarında reaksiyon süresiyle artış gösterirken sıcaklık artışıyla reaksiyon süresiyle önce artış sonra azalış göstermektedir. Propilen yüzdesi, 500°C- 20saniye ve 550°C- 25saniye deneylerinde sırasıyla %57,76 ve %57,07 ile maksimum değere ulaşmıştır. 600°C deneylerinde reaksiyon süresindeki artış ile gaz ürünündeki propilen kompozisyonudüşmektedir. Minimum üretim %2 ile 600°C ve 30 saniye deneyinde saptanmıştır.



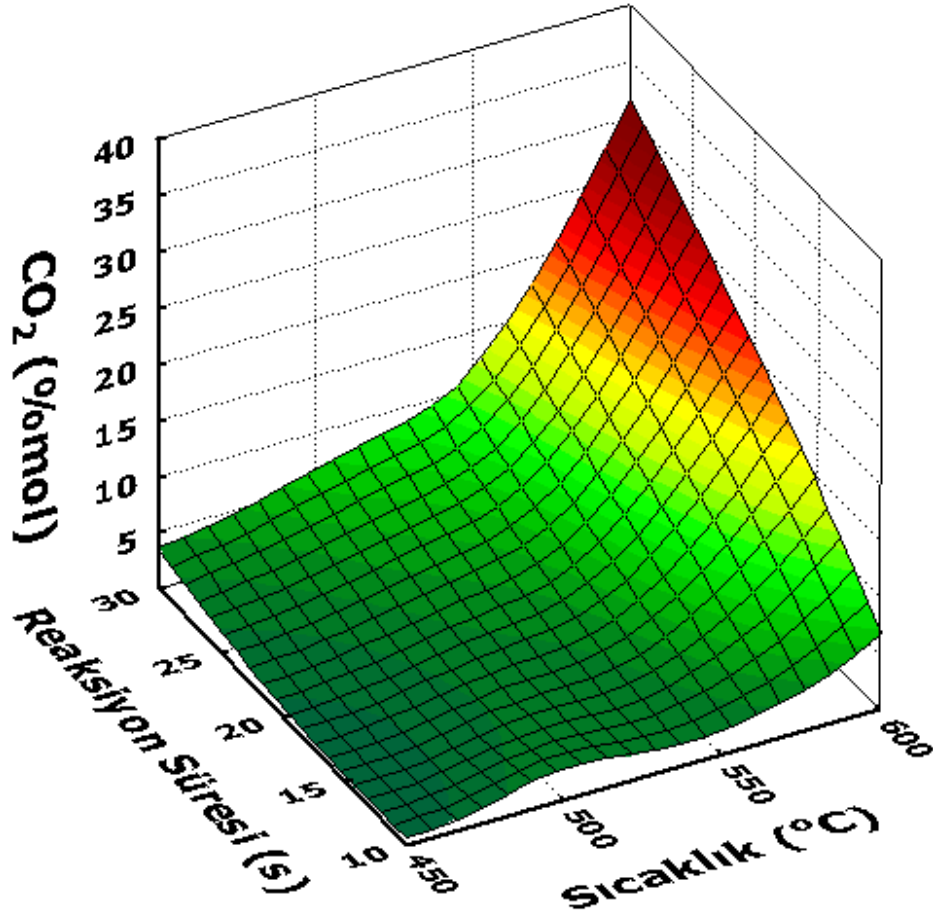
Şekil 6.7 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propilen miktarına etkisi

Önceki bölümde de söz ettiğimiz gibi, daha önce yapılan çalışmalarda az miktarda propan üretimi olması nedeniyle C_2 - C_4 gazları olarak anılmakta ve kıyaslama sağlayacak kesin veriler bulunamamaktadır. Makaleler temel ürünler olan hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan, kok oluşumu hakkında bilgi sunmaktadır. Bu çalışmada, miktarı %50'leri bulan propilen üretimi dikkat çekmektedir. Yapılan tez çalışmasında göz ardı edilemeyecek miktarda propilen eldesine ulaşıldığı için ayrıca değerlendirme gereği duyulmuştur.

6.1.1.7 Karbondioksit ve Karbonmonoksit Kompozisyonuna Etkisi

2-propanol gazlaştırma deneylerinde sıcaklık ve reaksiyon süresindeki artışla genel olarak karbondioksit yüzdesinde de artış görülmektedir. Bu koşullarda metan üretimi de artmış ve hidrojen yüzdesi azalış göstermiştir. Sonuçlar yüksek sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde metanlaşma reaksiyonunun daha etkin olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, en yüksek karbondioksit miktarı $600^{\circ}C$ ve 30 saniye reaksiyonunda %32,29 olarak hesaplanmıştır. $600^{\circ}C$ sonuçlarında diğer sıcaklıklara kıyasla belirgin oranda artış

gözlenmiştir. Reaksiyonlarda karbonmonoksit oluşumu ise sıfırdır. Bu durum, gaz üründen kolaylıkla karbondioksiti ayırarak ürünü doğrudan yakıt olarak kullanmaya olanak sağlamaktadır. Şekil 6.8’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin karbondioksit yüzdesi üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.8 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin karbondioksit miktarına etkisi

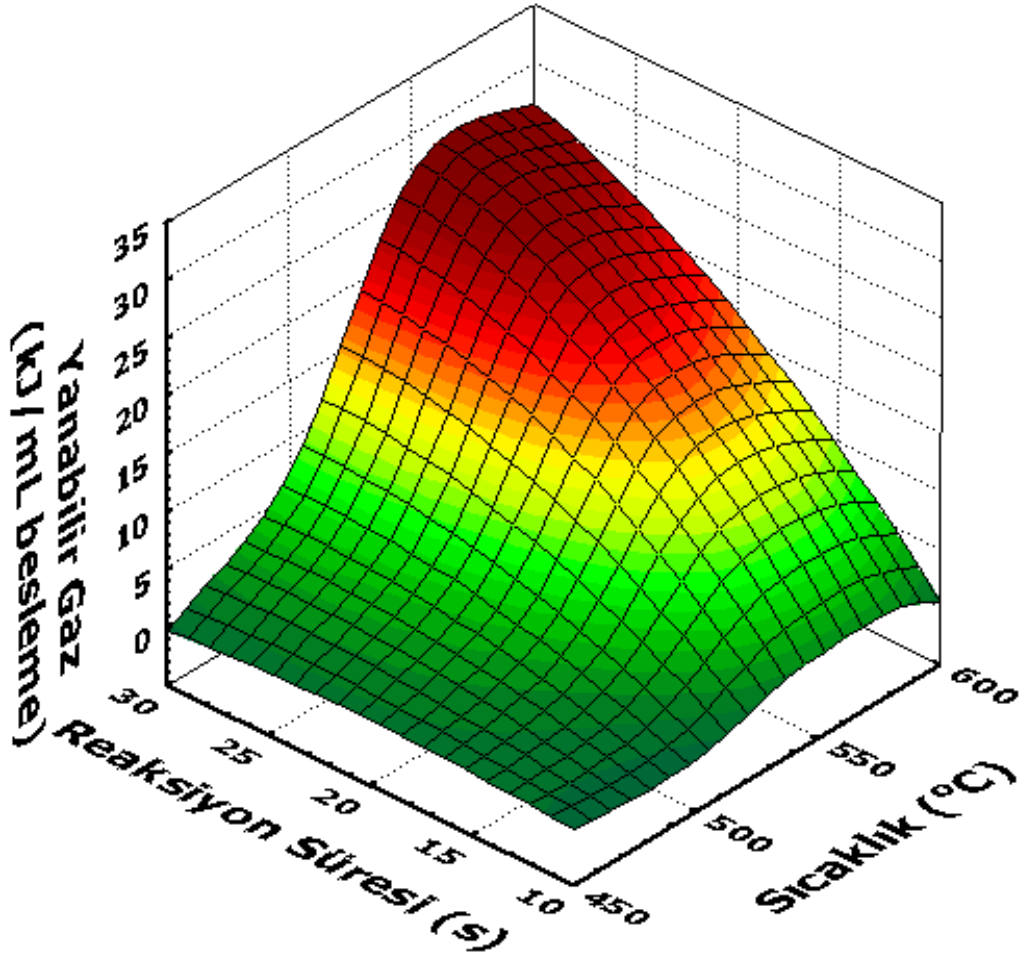
Azadi vd. (2012), lignoselülozik beslemeler (glukoz, fruktoz, selüloz, lignin) için farklı katalizörler üzerinden %2’lik besleme çözeltileriyle 380°C’de çalışmışlardır. Yaptıkları deneylerde Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında glukoz için 60dk reaksiyon süresinde yaklaşık %25,5dk reaksiyon süresinde yaklaşık %12 karbondioksit üretimi sağlanmıştır [57]. Kıpçak vd. (2011), gerçek bir biokütle üzerinde yaptıkları çalışmada 25MPa basınç altında 400–600°C sıcaklık ve 30–150 saniye koşullarında çalışmış ve en yüksek karbondioksit oranını 600°C ve 150 saniye reaksiyonunda %68,22 olarak rapor etmiştir [30].

Bu çalışmada elde edilen karbondioksit miktarları literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında, yüzdelerin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ek olarak,

katalizörün WGS reaksiyonu üzerinde etkili olması nedeniyle sıfır CO salınımı kaydedilmiştir.

6.1.1.8 Yanabilir Gaz Miktarı Üzerine Etkisi

Reaksiyonlarda yanabilir gaz olarak metan, etan, propan, propilen, hidrojen gazları dikkate alınmıştır. Yanabilir gaz enerji değeri olarak her mL 2-propanol beslemesinden sağlanan enerjideğerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.9'da bu enerji değerlerinin sıcaklık ve reaksiyon süresi ile değişimi gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklarda düşük enerjiler sağlanmışken sıcaklık yükseldikçe sağlanan enerji artış göstermiştir. Artan reaksiyon süresi ile yanabilir gaz kompozisyonu artış göstermiş 600°C deneylerinde %97-98'lere varan yanabilir gaz ürün kompozisyonları ile 30kJ /mL besleme enerjisi sağlandığı görülmüştür.

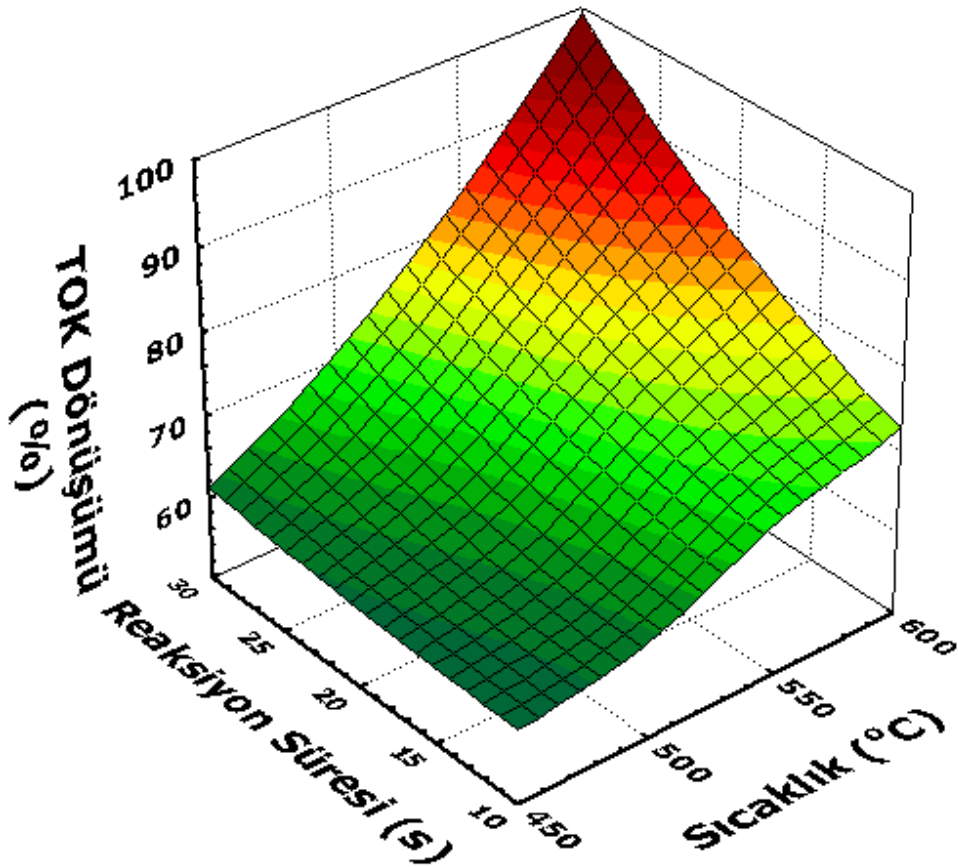


Şekil 6.9 Sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin yanabilir gaz üzerine etkisi

Kıpçak vd. (2011), 25 MPa basınçta farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sürekli sistemde hidrotermal gazlaştırılması deneylerinde maksimum %50'ye ulaşan yanabilir gaz yüzdesini 550°C'de elde etmiştir[30]. Çalışmada yanabilir gaz yüzdesi gaz ürünün maksimum %96-98'ini oluşturmakta ve bu değer literatürün çok daha üstünde bir değer olarak değerlendirilmektedir.

6.1.1.9 TOK Dönüşümüne Etkisi

Başlangıçta TOK değerini 18000mg/L olarak analiz ettiğimiz 2-propanol reaksiyon sonrası alınan sıvı numunedeki toplam organik karbon içeriği alınan sıvı numulardan analiz edilmiş ve artan sıcaklık ve reaksiyon süresiyle TOK dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Şekil 6.10'da sıcaklık ve reaksiyon süresinin TOK dönüşümüne etkisi gösterilmektedir. 450°C'de 7000–7400 mg/L olan çıkış TOK değeri 600°C'de 4000mg/L'lere düşmüş ve 600°C ve 30 saniye reaksiyonunda neredeyse tam dönüşüm gerçekleşmiş ve TOK değeri 175mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.10 Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin TOK dönüşümüne etkisi

Kıpçak vd. (2011), zeytin karasuyunun süperkritik su ortamında sürekli sistemde gazlaştırılması üzerinde çalışmış ve artan sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde TOK dönüşümünün arttığını belirtmiştir. TOK dönüşümünün %95-%100 arasında gerçekleştiğini rapor etmiştir[30]. Azadi vd. (2012), biyokütle örnekleri üzerinde 380°C’de Ni katalizörü varlığında çalışmış ve artan reaksiyon süresinin dönüşümü arttırdığını rapor etmiştir [57].

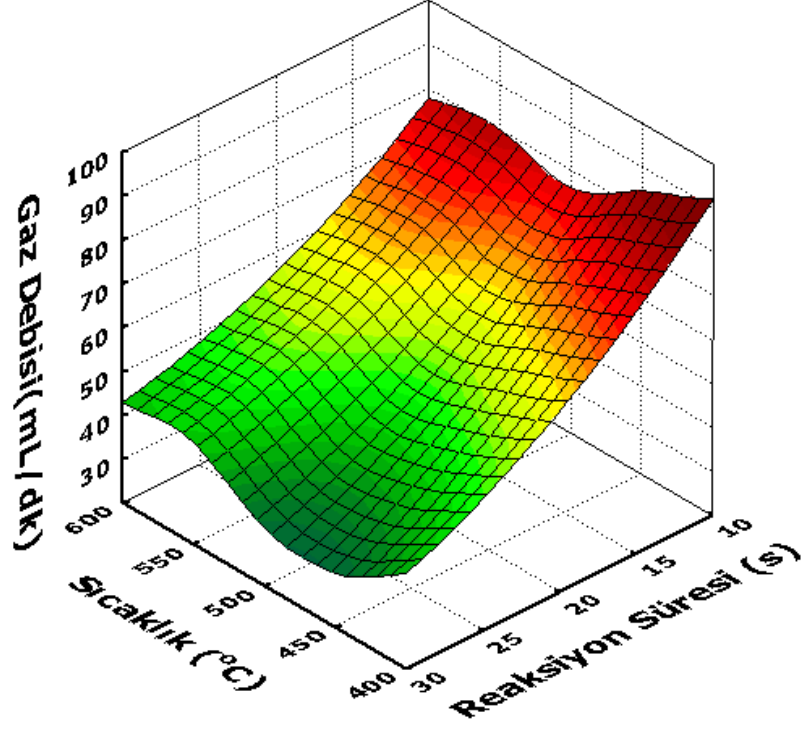
6.2 Ru/Al₂O₃ Katalizörü Kullanıldığında Gazlaştırma Sonuçları

2-propanolün süperkritik su ortamında gazlaştırılması deneyleri ikinci olarak Ru/Al₂O₃ katalizörü üzerinden dolgu kolon reaktörde, 250 ±10 bar basınçta 400,450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıkta 10, 15, 20, 25 ve 30 saniye (s) reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerin analiz sonuçları bu kısımda açıklanacaktır.

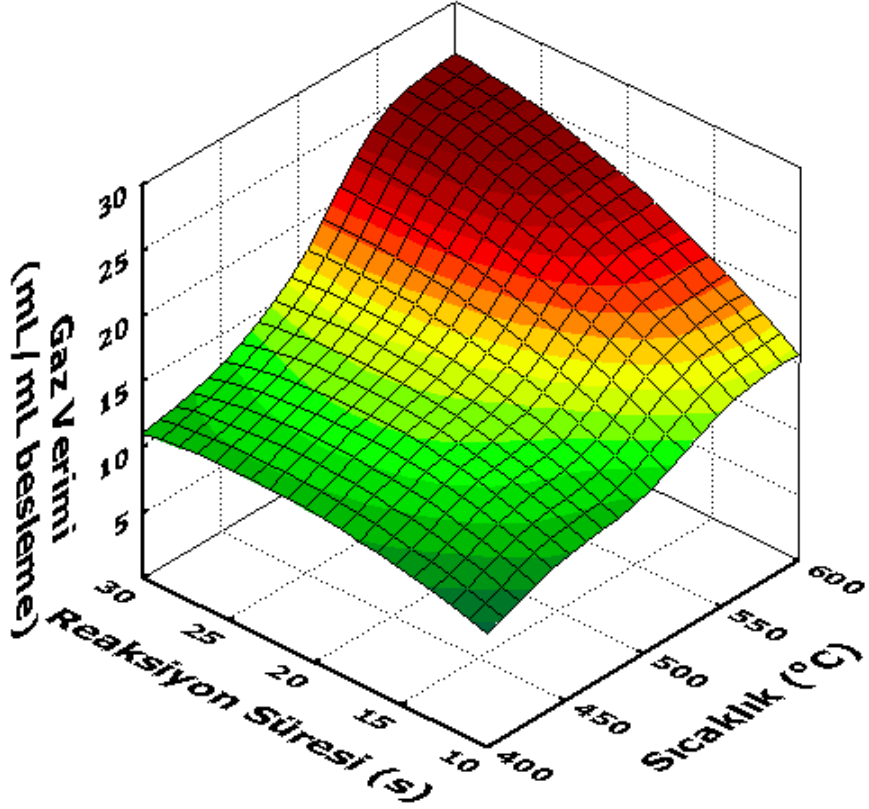
6.2.1 Sıcaklık ve Reaksiyon Süresinin Etkisi

6.2.1.1 Gaz Verimine Olan Etkisi

Ru/Al₂O₃ varlığında yapılan deneylerde Ru/Al₂O₃katalizörünün Ni/Al₂O₃’den daha aktif olduğu gaz verimi sonuçlarından net olarak görülmektedir. Reaksiyon süresi ve sıcaklık artışıyla gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Şekil 6.11 ve 6.12’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz verimine etkisi gösterilmiştir. Daha önce Ni/Al₂O₃ reaksiyonlarında ulaşılan maksimum gaz verimi 9,55 mL/mL besleme iken Ru/Al₂O₃ maksimum verimin 550°C ve 30saniye reaksiyonunda 27,2 mL/mL besleme olarak hesaplanmış ve bu verimin Ni deneylerinden önemli ölçüde yüksek olduğu gözlenmiştir. Ru katalizörünün C-C ve C-O bağlarını kırmadaki aktifliği süregelen çalışmalarda rapor edilmektedir [32].



Şekil 6.11 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün debisine etkisi

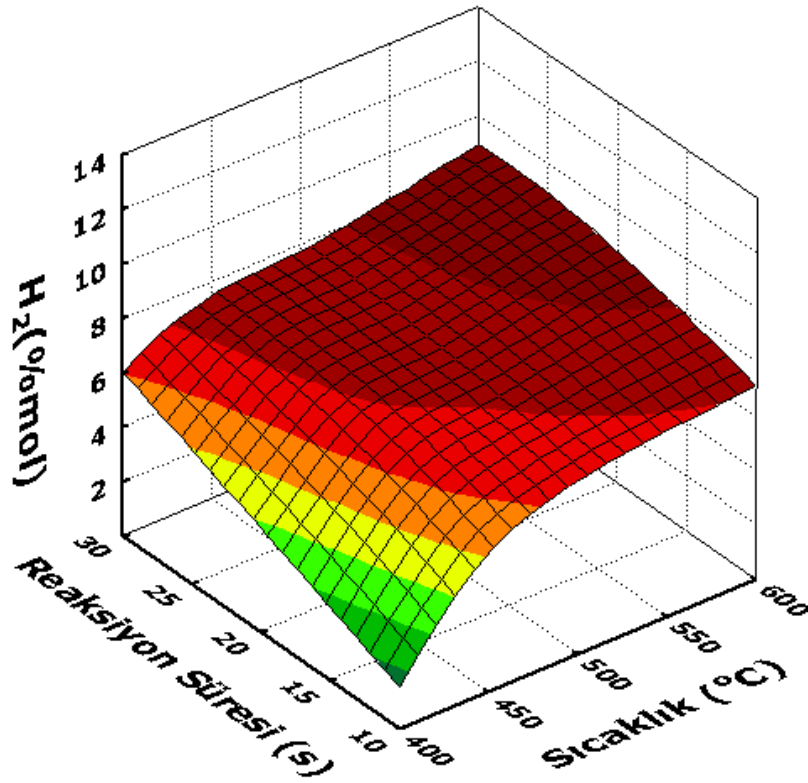


Şekil 6.12 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin gaz ürün verimine etkisi

Byrd vd. (2008) %40'lık gliserol çözeltisinin Ru/Al₂O₃ üzerinden 700–800°C'de gazlaştırılması üzerine çalışma yapmış ve maksimum gaz veriminin yaklaşık 6,5 olduğunu rapor etmiştir [32]. Kıpçak vd. (2011) yaptıkları çalışmada benzer değişimi rapor etmiş ve en yüksek gaz verimini 7,71 ile 550°C ve 30 saniye reaksiyonu olarak rapor etmiştir [30]. Literatüdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında elde edilen gaz veriminin bu çalışmada belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Aynı çalışma içindeki Ni sonuçları ile karşılaştırıldığında 2-propanol için gazlaştırma deneylerinde Ru katalizörü daha aktif rol oynamıştır.

6.2.1.2 Hidrojen Üretimine Olan Etkisi

Reaksiyonlar sonucu en düşük hidrojen yüzdeleri 400°C reaksiyonlarından alınmıştır. 400°C'de %1,5–6 aralığında değişen verim değerleri elde edilirken sıcaklık artışıyla bu miktar az da olsa artış göstermektedir. 550°C ve 30 saniye ile 600°C ve 25 saniye deneylerinde sırasıyla %11,39 ve %11,82 hidrojen içeriği ile maksimum hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13'de sıcaklık ve reaksiyon süresinin hidrojen miktarına etkisi gösterilmektedir.



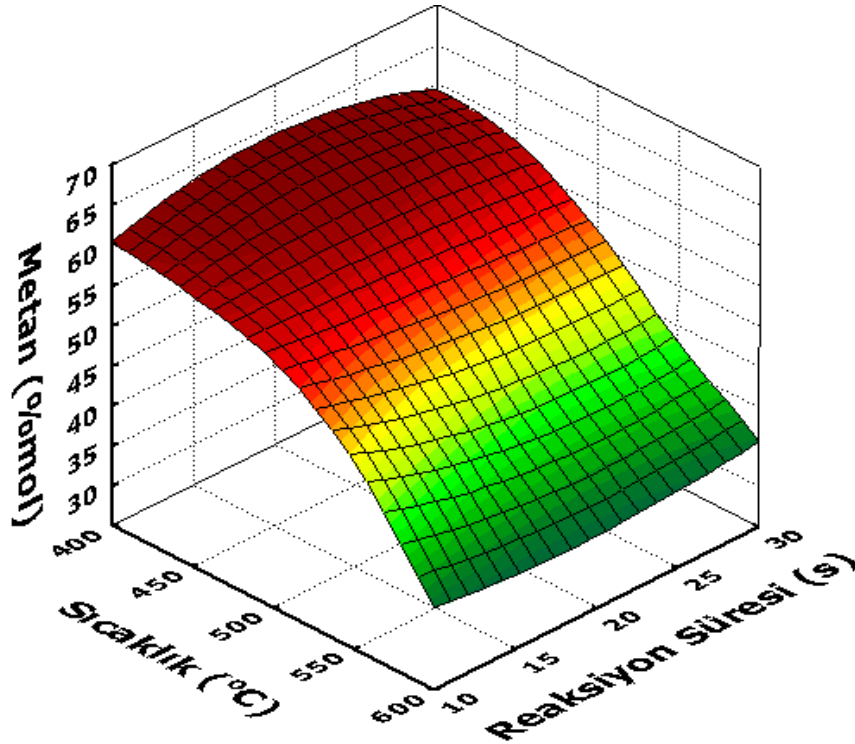
Şekil 6.13 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin hidrojen miktarına etkisi

Azadi vd. (2012), selüloz, glikoz, fruktoz gibi biyoküteller üzerinde ağırlıkça %2'lik besleme çözeltileri kullanılarak 380°C ve 60dk'da yaptıkları çalışmalarda 120mg Ni/Al₂O₃ ve 6mg Ru/Al₂O₃ katalizörleri ile çalışmıştır. Sonuçlar, Ni katalizörünün farklı biyoküteller için yaklaşık 1,46 mol H₂ gazı/ mol besleme hidrojen miktarı oranına sahipken bu değer Ru için 0,78–0,98 olarak kaydedilmiştir. Aynı deney sonuçları için hidrojen seçiciliği Ni'de %20'leri aşarken Ru sonuçlarında seçiciliğin %6 oranında olduğu rapor edilmiştir [57].

Bu çalışmada sonuçlar % kompozisyon olarak literatürden yüksek olmakla birlikte Ru ve Ni katalizörlerinin aktivite ve hidrojen seçicilikleri literatüre paralellik göstermektedir.

6.2.1.3 Metan Kompozisyonuna Olan Etkisi

Deneysel çalışma sonuçları, Ru katalizörünün metanlaşma reaksiyonunu hızlandırdığı ve önemli oranda metanlaşma olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla azalma gösteren metan miktarı reaksiyon süresinden belirgin şekilde etkilenmemiştir. Şekil 6.14'de sıcaklık ve reaksiyon süresinin metan üretimine olan etkisi gösterilmektedir. 400°C ve 15 saniye reaksiyonunda %67,5 olarak hesaplanmışken 600°C ve 15 saniye deneyinde %28'lere düşmüştür.

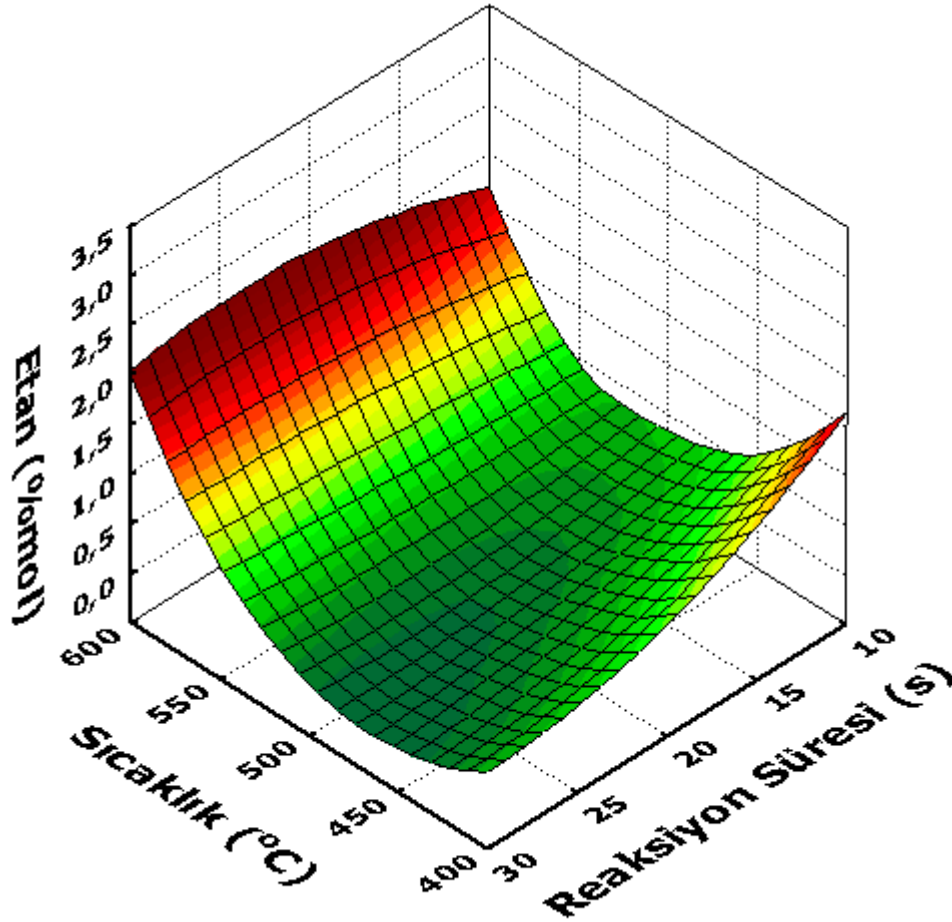


Şekil 6.14 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin metan miktarına etkisi

Kıpçak vd. (2011), zeytin karasuyunun süperkritik ortamda gazlaştırılması reaksiyonlarında metan miktarının sıcaklık artışıyla arttığını rapor etmiş ve maksimum metan yüzdesinin %34 ile 550°C ve 30 saniye reaksiyonunda elde ettiklerini belirtmiştir [30]. Yukarıda verdiğimiz Ni sonuçları ile kıyaslamak gerekirse Ru varlığında metan üretimi daha fazla olmuştur.

6.2.1.4 Etan Kompozisyonuna Olan Etkisi

Deney sonuçlarında, etan yüzdesinin değişimi farklı bir sonuç verdiği görülmüş ve iki bölgede maksimuma ulaşmıştır. 450, 500 ve 550°C deneylerinde düşük olan etan yüzdesi 600°C’de artış göstermiş 600°C- 25 saniye deneyinde 2,47 ile maksimum değere ulaşmıştır. Reaksiyon süresinden belirgin şekilde etkilenmezken 450°C’den sonra sıcaklık artışı etan yüzdesinde artış sağlamaktadır. Şekil 6.15’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin etan yüzdesine etkisi gösterilmektedir.

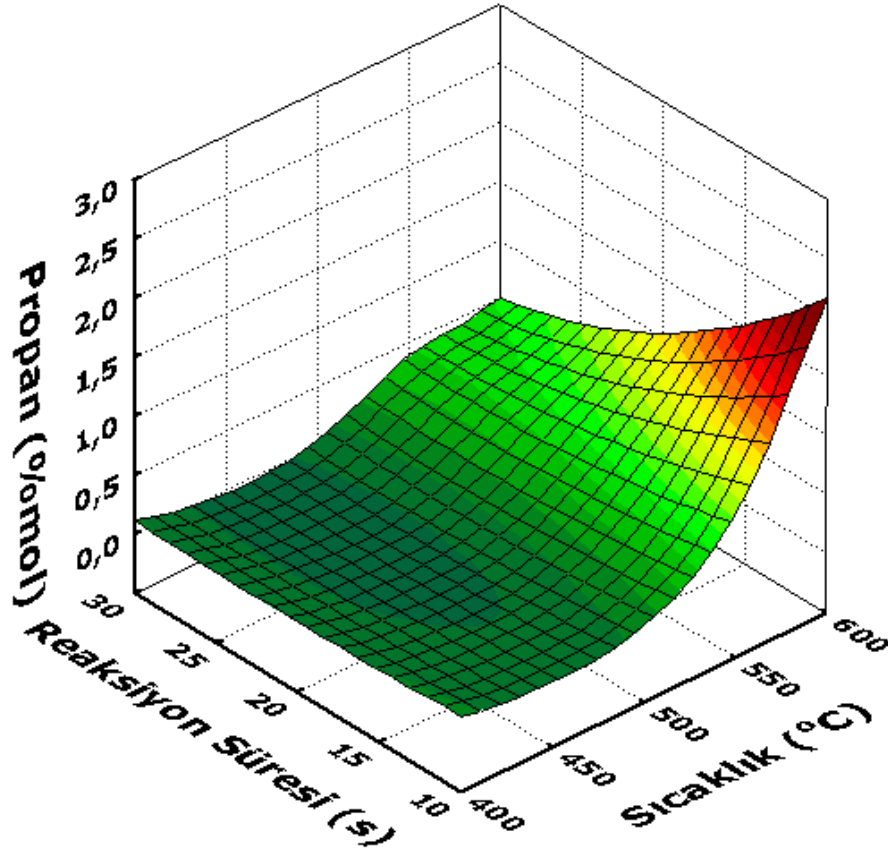


Şekil 6.15 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin etan miktarına etkisi

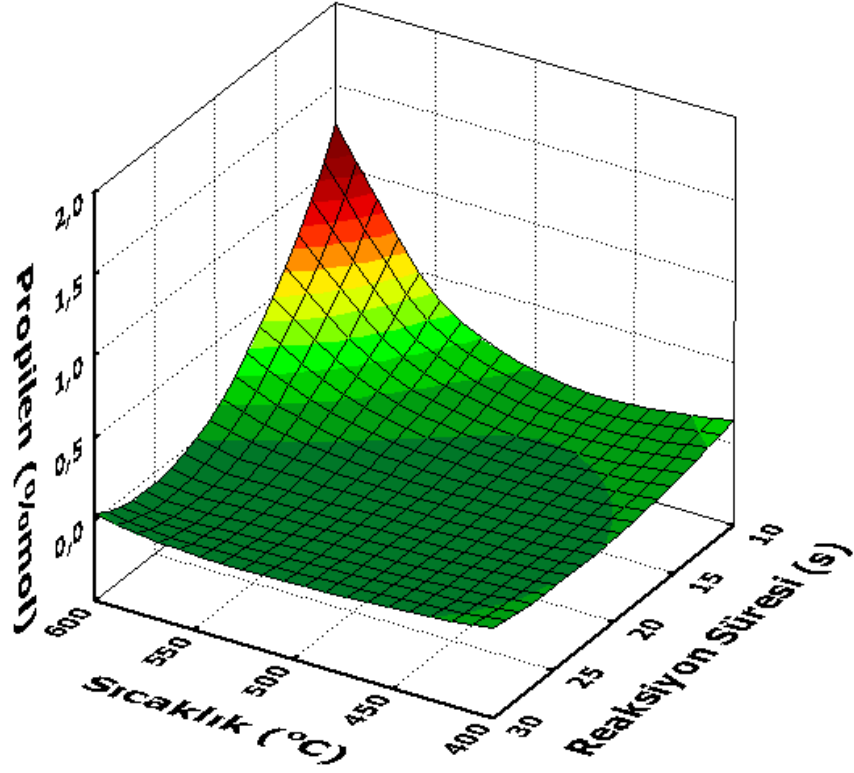
Kıpçak vd. (2011) zeytin karasuyu ile süperkritik su ortamında yaptıkları çalışmada maksimum hidrojen yüzdesine 600°C ve 30 saniye reaksiyonuyla ulaşmış ve yaklaşık olarak %6,5 olarak rapor etmiştir [30].

6.2.1.5 Propan ve Propilen Kompozisyonuna Olan Etkisi

Ru/Al₂O₃ katalizörü ile yapılan deneylerde Ni katalizöründe olduğu gibi sonuçlar elde edilmemiş ve propan ve propilen kompozisyonu düşüktür. Propan ve propilen yüzdesine reaksiyon süresinin etkisi olmazken, yüksek sıcaklıkta az da olsa artış göstermiştir. Maksimum propan yüzdesi 600°C'de yaklaşık %1,5'tur. Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de sırasıyla propan ve propilen üretimine sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi gösterilmektedir.



Şekil 6.16 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propan üretimine etkisi

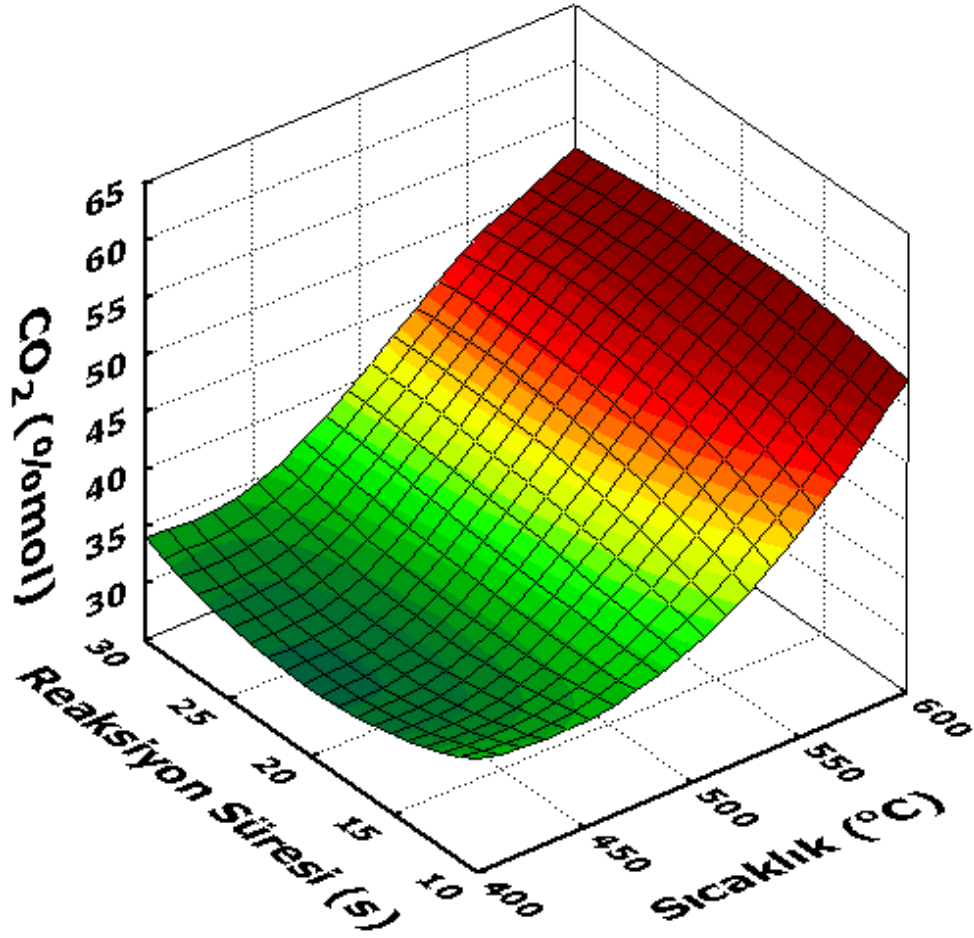


Şekil 6.17 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin propilen üretimine etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda propan değişimi oldukça az olduğu için diğer gazlar adı altında ya da C₂-C₄ gazları olarak sınıflandırılmışlardır. Dolayısıyla mukayese edebilecek bir durum söz konusu değildir. Propan ve propilen kompozisyonları bu çalışmada da çok düşük miktarlarda sağlanmıştır.

6.2.1.6 Karbondioksit Kompozisyonuna Olan Etkisi

Deneyler sonucunda reaksiyon süresinden belirgin şekilde etkilenmeyen karbondioksit miktarı artan sıcaklık ile artış göstermiştir. 400°C’de yaklaşık olarak %35 olan karbondioksit miktarı 600°C’de %50’ye ulaşmıştır. Metan üretiminin aksine bir eğilim görülmektedir. Şekil 6.18’de sıcaklık ve reaksiyon süresinin CO₂ yüzdesine etkisi gösterilmektedir. Yukarıda belirtilen Ni/Al₂O₃ sonuçlarıyla kıyaslandığında çok daha fazla karbondioksit oluşumunun söz konusu olduğu söylenebilir. Bunun Ru katalizörünün aktivitesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



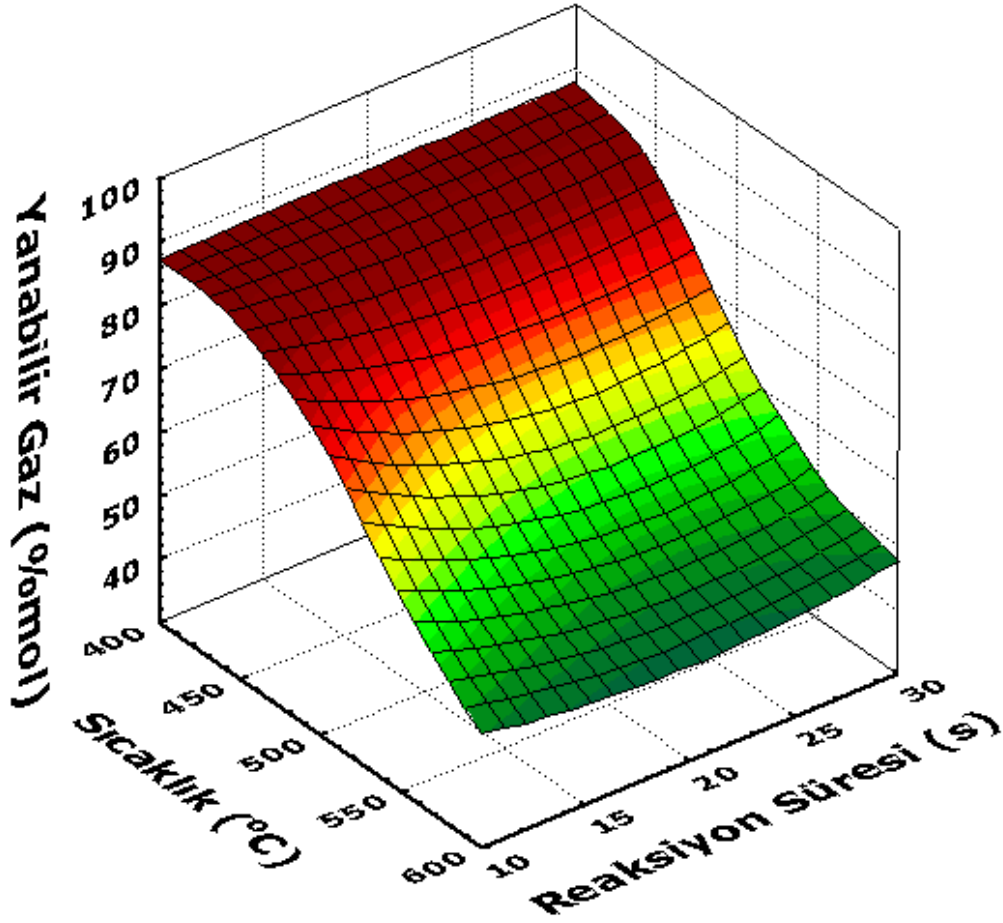
Şekil 6.18 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin karbondioksit miktarına etkisi

Azadi vd. (2012) lignoselülozik beslemeler (glikoz, fruktoz, selüloz, lignin) için farklı katalizörler üzerinden %2'lik besleme çözeltileriyle 380°C'de çalışmışlardır. Yaptıkları deneylerde, Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında glikoz için 60dk reaksiyon süresinde yaklaşık %25,5dk reaksiyon süresinde yaklaşık %12 karbondioksit üretimi sağlanmıştır [57]. Kıpçak vd. (2011), gerçek bir biyokütle üzerinde yaptıkları çalışmada 25MPa basınç 400–600°C sıcaklık ve 30-150saniye koşullarında çalışmış ve en yüksek karbondioksit oranını 600°C ve 150 saniye reaksiyonunda %68,22 olarak rapor etmiştir [30]. Daha önce yapılmış çalışmalara bakıldığında çok kısa reaksiyon süreleri için önemli oranda karbondioksit oluşumu görülmektedir.

6.2.1.7 Yanabilir Gaz Yüzdesi ve Enerji Miktarına Olan Etkisi

Yanabilir gaz yüzdesi genel olarak %40- 85 arasında değişmektedir. Yanabilir gaz daha önce belirtildiği gibitoplam gaz üründen karbondioksitin çıkarılmasıyla elde edilmiştir.

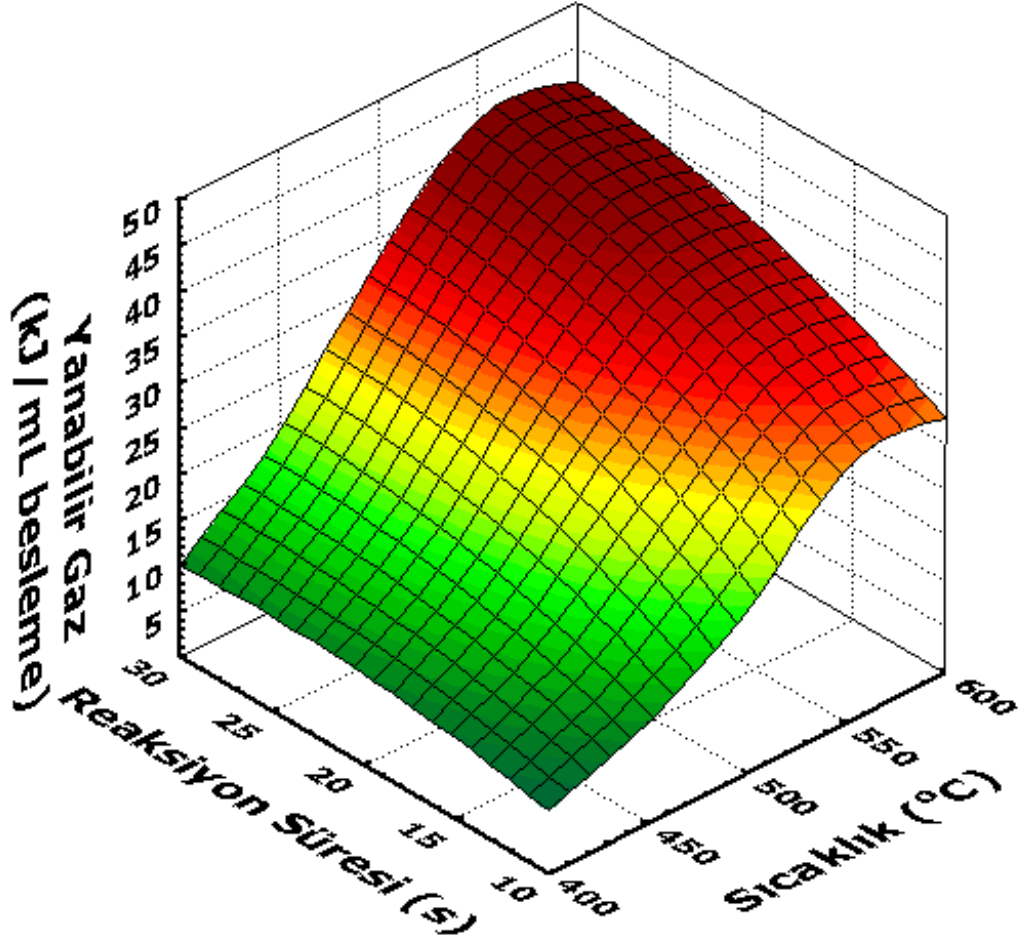
Sıcaklık artışıyla arttığını belirttiğimiz CO₂ nedeniyle toplam yanabilir gaz yüzdesi azalmaktadır.



Şekil 6.19 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin yanabilir gaz yüzdesine etkisi

6.2.1.8 Enerji Miktarına Olan Etkisi

Çalışmalarda elde edilen gaz ürün molar yüzdelerinden yola çıkılarak ml 2-propanol için gaz ürünlerden elde edilen enerji kJ cinsinden hesaplanmıştır. Sıcaklık artışıyla artış gösteren enerji üretim miktarına sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkisi Şekil 6.20'de gösterilmektedir. 600°C'de ve 25 saniye ve 30 saniye reaksiyonlarında yaklaşık olarak 40 kJ enerjiye ulaşılmışken, yukarıda belirttiğimiz Ni/Al₂O₃ deneylerinde çok daha düşük enerjiler sağlanabilmiştir. Bu durum, Ru katalizörünün aktivitesinin Ni katalizörle kıyaslandığında önemli ölçüde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.20 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin enerji miktarına etkisi

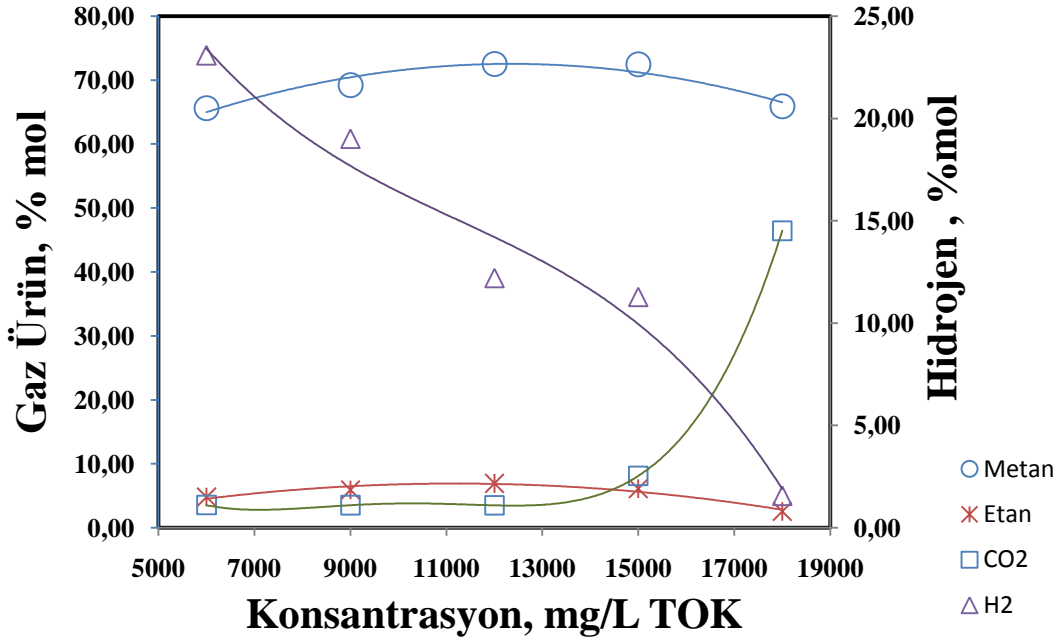
6.2.2 2-Propanol Konsantrasyonundaki Değişimin Etkileri

Tüm deneylerde 18000mg/L TOK içeren 2-propanol çözeltisiyle çalışıldıktan sonrakonsantrasyon değişiminin etkisini incelemek amacıyla 15000, 12000, 9000, 6000mg/L TOK içerikli çözeltilerle 400°C ve 10 saniye ve 250±10 bar basınç altında çalışılmıştır. Sonuçlar Ek-B’de yer almaktadır.

6.2.2.1 Gaz Ürün Kompozisyonuna Olan Etkisi

Konsantrasyon artışının reaksiyon sonuçlarına etkisi incelendiğinde artan besleme konsantrasyonu ile metan, etan yüzdelerinde çok belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanısıra, hidrojen seçiciliği düşük konsantrasyonda daha yüksektir. 18000mg/L TOK ana çözeltide yaklaşık %10 olarak hesaplanan hidrojen miktarı konsantrasyon 6000mg/L TOK’a düştüğünde %23'lere ulaşmıştır. Ek olarak konsantrasyondaki düşüş CO₂ yüzdesinde de önemli ölçüde düşüş sağlamaktadır.

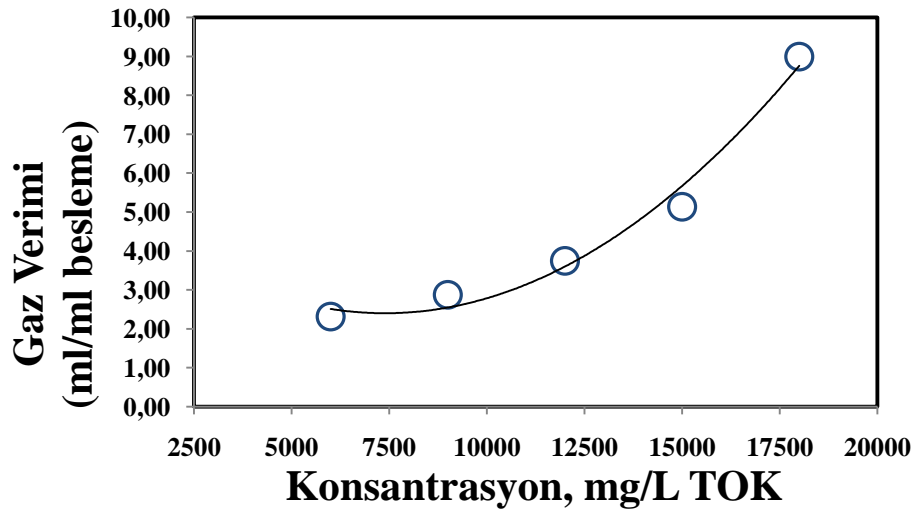
Konsantrasyon değişiminin gaz ürün yüzdesindeki değişim Şekil 6.21’de gösterilmektedir.



Şekil 6.21 Konsantrasyon değişiminin gaz ürün miktarına etkisi

6.2.2.2 Gaz Verimine Olan Etkisi

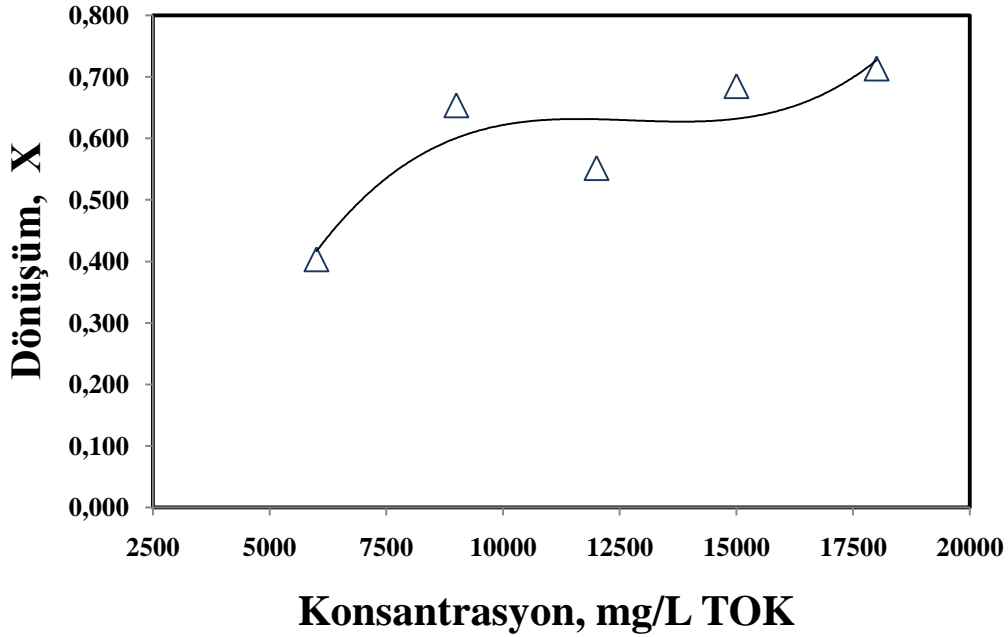
Konsantrasyon artışı çözeltideki karbon içeriğininde yüksek olmasını sağlayacağı için aynı koşullarda yapılan farklı konsantrasyon sonuçlarında artan konsantrasyonun gaz verimini de arttırdığı görülmüştür. Ana çözeltide yaklaşık olarak 9 mL/mL besleme olan gaz verimi konsantrasyon 6000mg/L’ye düşürüldüğünde 2,5mL/mL beslemeye düşmüştür. Şekil 6.22’de konsantrasyonun gaz veriminde olan etkisi gösterilmektedir.



Şekil 6.22 Konsantrasyon değişiminin gaz verimine etkisi

6.2.2.3 TOK Dönüşüm Oranına Olan Etkisi

Konsantrasyon değişimi ile sıvı üründeki TOK konsantrasyonundan dönüşüm hesaplandığında besleme konsantrasyonunun artması ile dönüşüm artış göstermiştir. Bu etki Şekil 6.23'de açıkça gösterilmektedir. 18000mg TOK/L deneyinde elde edilen dönüşüm %75'i bulurken daha az karbon ihtiva eden 6000 mg TOK/L koşullarında %40'lara kadar düşmüştür.



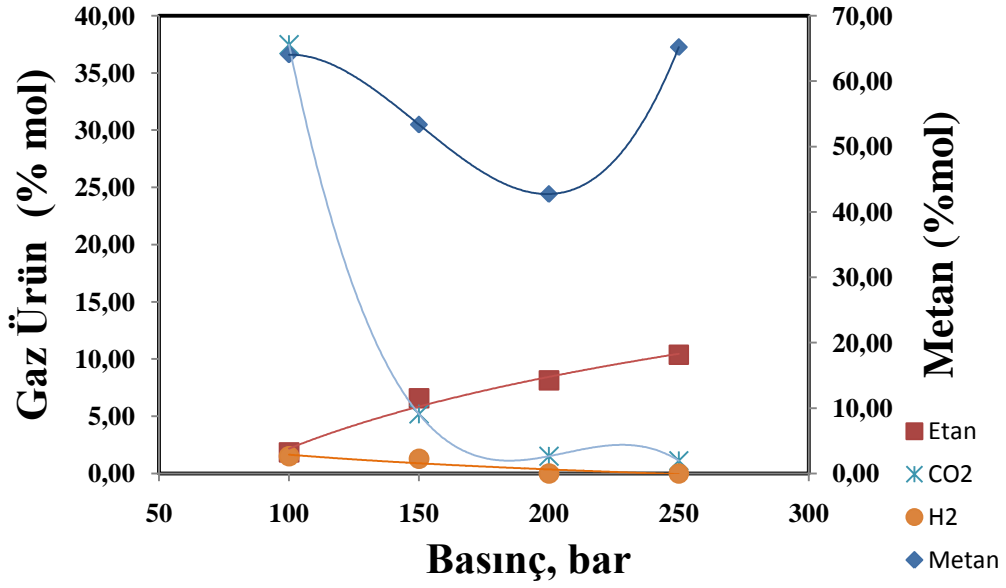
Şekil 6.23 Konsantrasyon değişiminin dönüşüm oranına etkisi

6.2.3 Sistem Basıncının Sonuçlara Etkisi

Süperkritik deneyler tamamlandıktan sonra yarı kritik basınç koşulları ve kritik altı bölgede farklı basınçlarda çalışılarak basıncın etkileri gözlenmiştir.

6.2.3.1 Gaz Bileşimine Olan Etkisi

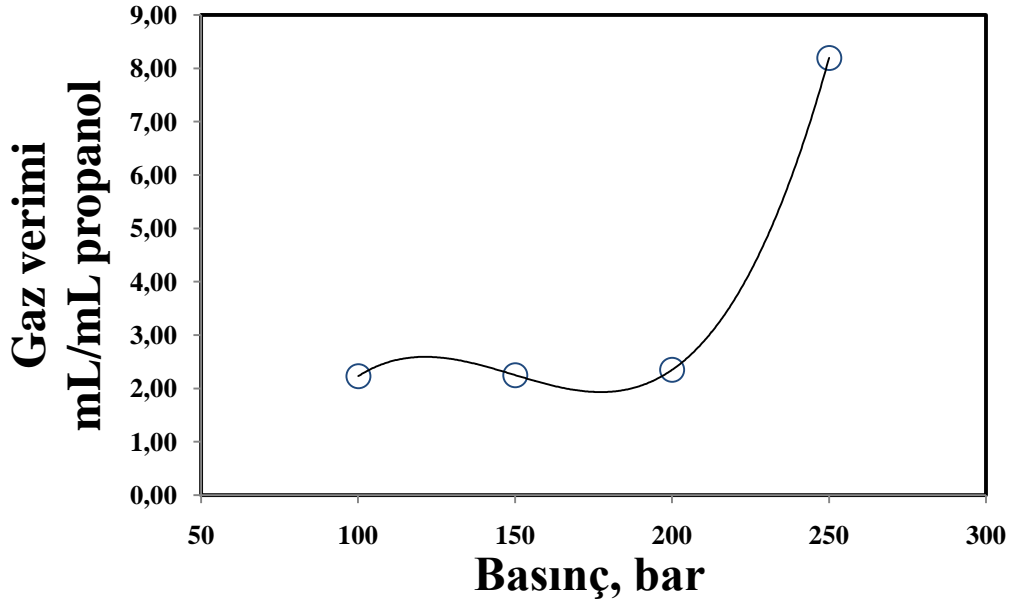
Farklı basınçlarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda basıncın gaz ürün bileşimine etkisi karmaşık olarak görülmüştür. Artan basınç hidrojen seçiciliğine olumsuz olarak etki etmiş ve oldukça az olan hidrojen içeriğinin tamamen yok olmasını sağlamıştır. Etan artan basınçla artış gösterirken CO₂ basınçla azalma göstermektedir. Şekil 6.24'de basıncın gaz ürün bileşimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.24 Basıncın gaz ürün bileşimine etkisi

6.2.3.2 Gaz Verimine Olan Etkisi

Basıncıta yapılan değişimler gaz ürün verimini belirgin şekilde etkilemektedir. Artan basınçla artan gaz ürün verimi 8,5mL/ mL besleme ile en yüksek değerine süperkritik koşullarda ulaşmış ve düşük basınçlarda ise bu değer 2mL/ mL beslemelere kadar düşmüştür. Düşük basınçta gaz ürün verimi önemli bir değişim göstermemiştir. Şekil 6.25'de basıncın gaz ürün verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.25 Basıncın gaz ürün verimine etkisi

6.3 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması

Süperkritik su ortamında reaksiyon hız genel eşitliği (6.1) de ifade edilmektedir.

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

$[C_n]$, reaktanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, $[H_2O]$ suyun konsantrasyonunu, t reaktörde kalma zamanını, n ve m ise sırasıyla C_n , ve H_2O 'nun reaksiyon derecesini göstermektedir. Eşitlik (6.1) de yer alan k reaksiyon hız sabiti, Arrhenius eşitliği ile Eşitlik (6.2)'de verilmiştir.

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

Burada k_0 ; ön üstel faktör, E aktivasyon enerjisini göstermektedir.

H_2O konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Ayrıca literatürde suyun reaksiyon derecesinin negatif olduğu rapor edilmiştir [52,53]. Reaksiyon ortamında suyun aşırısı kullanıldığından suyun reaksiyon derecesi "0" kabul edilerek çalışılmıştır. Bu ihmaller altında (6.2) kullanılarak (6.1) tekrar düzenlendiğinde Eşitlik (6.3) elde edilir.

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

C_n 'nin yerine $[TOK]$; reaksiyon sonrası sıvı numunedeki toplam organik karbon miktarı konulup tekrar düzenlendiğinde Eşitlik (6.4) oluşur.

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

(6.4) denkleminde TOK yerine (6.5) eşitliği yazıldığında ve (6.4) yeniden düzenlenirse (6.6) halini alır.

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

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

$t=0, x=0$ başlangıç koşullarıyla integrali alınıp düzenlediği takdirde (6.7) oluşur:

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

Deneysel verileri kullanarak Denklem (6.7) non-lineer regresyon analizi yapılarak kinetik model parametreleri (E,n, k₀) elde edilmiştir. k₀, E ve n değerleri Statistica 6.0 Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

6.3.1 Ni/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Alınan Dataların Kinetik Modeli

Statistica programı çalıştırıp kinetik model regresyonla çözdürüldüğünde n=0,76; k₀=0,008741 mmol^{0,24}L^{-0,24}s⁻¹; E=6,89kJ/mol olarak bulunmuştur.

Şekil 6.26'da deneysel ve model TOK dönüşümleri arasındaki ilişki gösterilmektedir. Şekildeki kesikli çizgiler ±%5 hata payının sınırlarıdır ve R²=0,95 olarak bulunmuştur. Arrhenius sabitleri yerleştirildiğinde Ni/Al₂O₃ katalizöründe Eşitlik (6.8) oluşmuştur.

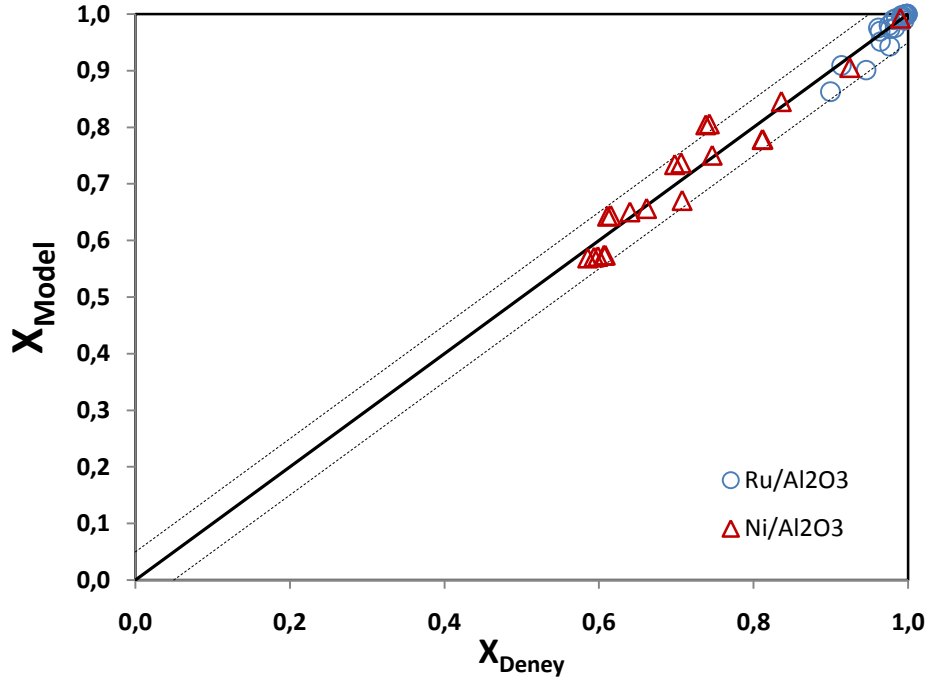
$$\frac{d[TOK]}{dt} = 0,008741(\text{mmol}^{0,24}\text{L}^{-0,24}\text{s}^{-1}) \times e^{\left(\frac{-6,89(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{RT}\right)} [TOK]^{0,76} \quad (6.8)$$

6.3.2 Ru/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Alınan Dataların Kinetik Modeli

Statistica programı çalıştırıp kinetik model regresyonla çözdürüldüğünde n=0,81; k₀=0,00247 mmol^{0,19}L^{-0,19}s⁻¹; E=3,47 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Şekil 6.26'da deneysel ve model TOK dönüşümleri arasındaki ilişkiyi gösterilmektedir. Şekildeki kesikli çizgiler ±%5 hata payının sınırlarıdır ve R²=0,97 olarak bulunmuştur. Arrhenius sabitleri yerleştirildiğinde Ru/Al₂O₃ katalizör varlığında 2-propanol gazlaştırma hız denkleminin Eşitlik (6.8)'de görüldüğü gibidir.

$$\frac{d[TOK]}{dt} = 0,00247(\text{mmol}^{0,19}\text{L}^{-0,19}\text{s}^{-1}) \times e^{\left(\frac{3,47(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{RT}\right)} [TOK]^{0,81} \quad (6.8)$$



Şekil 6.26 Gazlaştırma sonuçlarından elde edilen deney ve kinetik model verilerinin karşılaştırılması

SONUÇ VE ÖNERİLER

Deneyler süresince biyokütle model çözeltileri olarak kullanılan 2-propanol'ün süperkritik su ortamında farklı iki katalizör varlığında katalitik hidrotermal gazlaştırılması çalışılmış ve en yüksek verimin gerçekleştiği reaksiyon koşulları tespit edilip iki katalizörün davranış şekli hakkında genel bir kanıya varılmıştır. Tüm sonuçlar değerlendirildikten sonra reaksiyonların her iki katalizör için de kinetik modelleri çıkarılmış, model ve deneysel verilerdeki dönüşümlerin $\pm\%5$ hata payı sınırlarında kaldığı grafiklerle gösterilmiştir. Deneysel sonuçlar Ek-A ve Ek-B'de verilmiştir. Sonuçlardaki olası hataları algılayabilmek ve düzeltebilmek amacıyla analizler tekrarlanarak yapılmıştır.

Alümina destekli Ni katalizörü ile yapılan 2-propanolün süperkritik gazlaştırması çalışmaları sonucunda mL 2-propanol başına düşen gaz ürün miktarını gösteren oran 9,55 ile 600°C ve 30saniye koşullarında elde edilmiştir. Üretilen hidrojenin molce %65 olarak en yüksek verimle 450°C ve 10saniye reaksiyonundan sağlanmıştır. Artan sıcaklıkla hidrojen seçiciliği azalmış ve CO₂ miktarı artmıştır. 600°C ve 30 saniye deneyinde %32 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Dönüşüm 450°C'de %60 iken 600°C'de %95'lere ulaşmıştır.

Alümina destekli Ru katalizörü ile yapılan deneylerde konsantrasyon, sıcaklık, basınç değişiminin etkileri incelenmiştir. Gaz verimi 550°C ve 30 saniye deneyinde 27,2 olarak Ni sonuçlarının çok üstüne çıkmıştır. Bu açıkça, Ru katalizör aktivitesinin Ni'in üstünde olduğunu göstermektedir. Gaz verimi son derece yüksekken hidrojen yüzdesi maksimum %11,82 ile 600°C- 25saniye'de görülmüştür. Hangi gaz ürüne daha seçici olduğunu kontrol etmek amacıyla metan yüzdelere bakılmış ve metan yüzdesinin 400°C ve 15saniye'de %67 ile en yüksek değeri aldığı görülmüştür. 600°C reaksiyonlarında CO₂ yüzdesi ise %50'leri bulmaktadır. Tüm bunlar dikkate alındığında Ru katalizörünün

önemli ölçüde aktif olmasına rağmen hidrojen seçiciliğinin düşük fakat metanlaşma oranının çok yüksek olduğu söylenebilir. Konsantrasyon taramaları incelendiğine artan konsantrasyonun hidrojen seçiciliğini azalmasına ve CO₂ miktarının artmasına neden olduğu görülmüştür. Beklendiği gibi azalan konsantrasyon aynı zamanda TOK ve gaz verimlerinin düşmesine neden olmuştur. Basınç değişiminin etkisi net bir eğilim oluşturmamışken artan basınçla hidrojen yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu olumsuzluğa rağmen gaz veriminin en yüksek olduğu basınç koşulunun süperkritik koşul olması dikkat çekmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan sıvı numunelerden yola çıkılarak TOK değerleri saptanmış ve bu değerler oda koşullarından süperkritik koşullara normalleştirilerek model denklem oluşumunda değerlendirilmiştir. Statistica Paket Programıyla lineer olmayan regresyon yöntemi kullanılarak Arrhenius sabiti, aktivasyon enerjisi ve TOK derişimi cinsinden reaksiyon dereceleri hesaplanmış, kinetik model denklemleri oluşturulmuştur. Ni/Al₂O₃ ve Ru/Al₂O₃ için regresyon analiz sonucu R² sırasıyla 0,95 ve 0,97 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

-
- [1] Klass, D. L.,(1998).Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, USA.
- [2] Akansu, S.O., Dulger, Z., Kahraman, N. ve Vezirođlu, T.N., (2004). “Internal Combustion Engines Fueled by Natural Gas-Hydrogen Mixtures”, Int. Journal of Hydrogen Energy, 29:1527-1539.
- [3] Tanksale A., Beltramini J. N. ve Lu G. M., (2010). “A Review of Catalytic Hydrogen Production Processes from Biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews,14:166-182.
- [4] Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry Sixth Edition,(2002), Electronic Release, Wiley-VCH.
- [5] 2-propanolün molekül yapısı, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Propan-2-ol-3D-balls.png>, 07.03.2013
- [6] 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).
- [7] Hanai T.,Atsumi S ve Liao J.C., (2007). “Engineered Synthetic Pathway for Isopropanol Production in Escherichia coli”,American Society for Microbiology 73:7814-7818
- [8] Rezaiyan J., Cheremisinoff N.P.,(2005). Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientists, Taylor & Francis Group, New York.
- [9] Kalinci Y.,(2009). “Biomass-Based Hydrogen Production”, International Journal of Hydrogen Energy,34:87999-8817.
- [10] Argun H.,(2008), Biohydrogen Production by Dark Fermentation of Wheat Powder Solution, International Journal of Hydrogen Energy, 33:1813-1819
- [11] K. Johnston, “in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,3rd ed., M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 1984, Supplement volume
- [12] Erkonak, H.,(2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Dinçer, S., Akgün, M., Akgün, N., Deniz, S., Baran, N, Emel, S.D ve Uzun, N., “Süperkritik Akışkan Uygulamaları”, Çağrılı tebliğ, 17. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, 8-11 Eylül 2003.
- [14] Guo Y., Wang S.Z.,(2010), “Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14:334-343.
- [15] Anne L.S.,Cyril A ve François C.,(2009). “Supercritical Water for Environmental Technologies”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 21:720-736

- [16] Kritzer P.,(2004). “Corrosion in High-Temperature and Supercritical Water and Aqueous Solutions: A Review”, *The Journal of Supercritical Fluids* 29 (12):1–29.
- [17] Dinjus, E. ve Kruse, A.,(2004).“Hot Compressed Water-a Suitable and Sustainable Solvent and Reaction Medium”, *J. Phys. Condens. Matter*, 16:1161-1169.
- [18] Ogunsola OM ve Berkowitz N.,(1995). “Removal of Heterocyclic S and N from Oil Precursors by Supercritical Water.”, *Fuel* 74:1485-90.
- [19] Kuhlmann B, Arnett EM, Siskin M.,(1994). “H-D Exchange in Pinacolone by Deuteriumoxide at High Temperature and Pressure. *The Journal of Organic Chemistry* 59(18):5377–80.
- [20] Park KC.,(2003).“Tomiyasu H. Gasification Reaction of Organic Compounds Catalyzed by RuO₂ in Supercritical Water”, *Chemical Communications (Cambridge United Kingdom)* 6:694–5.
- [21] Watanabe M., Hirakoso H., Sawamoto S., Tadafumi A., Arai K.,(1998). “Polyethylene Conversion in Supercritical Water”, *The Journal of Supercritical Fluids* 13(1–3):247–52.
- [22] Lee I-G, Kim M.S ve Ihm S.K,(2002).“Gasification of Glucose in Supercritical Water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41: 1182-8.
- [23] Kuhlmann B., Arnett, Edward M., Siskin M.,(1994).“Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water”,*Journal of Organic Chemistry* 59(11):3098–101.
- [24] Karakuş Y., Aynacı F., Kıpçak E ve Akgün M., (2013). “Hydrogen Production From 2-Propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ Catalysts in Supercritical Water”, *International Journal of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/ijhydene.2013.04.033>(baskıda).
- [25] Yong TLK., Lee KT, Moamed Ar ve Bhatia S. (2007). “Potential of Hydrogen from Oil Palm Biomass as a Source of Renewable Energy Worldwide”, *Energy Policy* 35: 5692-701.
- [26] Yanik J., Abale S., Kruse A., Sağlam M. ve Yuksel M., (2007). “Biomass Gasification in Supercritical Water: Part I Effect of the Nature of Biomass”, *Fuel* 86:2410-5.
- [27] Izumizaki Y., Park KC., Yamamura T., Tomiyasu H., Goda B. ve Fujii Y., (2008). “Exothermic Hydrogen Production System in Supercritical Water from Biomass and Usual Domestic wastes with an Exploitation of RuO₂ catalyst.”, *Progress in Nuclear Energy* 50: 438-42.
- [28] Guo L.J., Lu YJ., Zhang XM., Ji CM., Guan Y. ve Pei AX., (2007). “Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: schematic experimental and analytical study.”, *Catalysis Today* 129: 275-86.
- [29] Erkonak, H.,(2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] Kıpçak E., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2011). “Hydrothermal Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water”, *Journal of Supercritical Fluids* 57:50-57.
- [31] Bennekom J.G., Verderbosch R.H., Assink D. ve Heeres H.J (2011). “Reforming of Methanol and Glycerol in Supercritical Water.”, *The Journal of Supercritical Fluids* 58: 99-113.

- [32] Byrd A. J., Pant K.K. ve Gupta R.B., (2008). "Hydrogen production from Glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst.", *Fuel* 87: 2956-2960.
- [33] Lu Y, Li Sha ve Guo L (2010). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water over Ni/γAl₂O₃ and Ni/CeO₂-γAl₂O₃ Catalyst.", *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 7161-7168.
- [34] Gregory J. DiLeo, Phillip E. Savage,(2006). "Catalysis During Methanol Gasification in Supercritical Water", *Journal of Supercritical Fluids* 39:228–232
- [35] Williams, P. T. ve Onwudili, J. (2005). "Composition of Products from The Supercritical Water Gasification of Glucose: A Model Biomass Compound", *Industrial Engineering Chemistry Research* 44:8739-8749.
- [36] 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
- [37] Azadi P., Khodadadi AA., Mortazavi Y. ve Farnood R., (2009). "Hydrothermal Gasification of Glucose Using Raney Nickel and Homogeneous Organometallic Catalysts", *Fuel Processing Technology* 90: 145-151
- [38] Lee I-G ve Ihm S-K.,(2009). "Catalytic Gasification of Glucose over Ni/ActivatedCharcoal in Supercritical Water.", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48: 1435-42.
- [39] Byrd AJ, Pant KK. ve Gupt RB.,(2008). "Hydrogen Production from Glycerol by Reforming in Supercritical Water over Ru/Al₂O₃ Catalyst", *Fuel* 87:2956–60.
- [40] Yamaguchi A, Hiyoshi N, Sato O, Osada M. ve Shirai M.,(2008). "Lignin Gasification over Supported Ruthenium Trivalent Salts in Supercritical Water", *Energy & Fuels* 22: 1485-92.
- [41] Sharma A, Saito I, Nakagawa H. ve Miura K., (2007). "Effect of Carbonization Temperature on the Nickel Crystallite Size of a Ni/C Catalyst for Catalytic Hydrothermal Gasification of Organic Compounds.", *Fuel* 86: 915–20.
- [42] Osada M, Hiyoshi N, Sato O, Arai K. ve Shirai M., (2007). "Effect of Sulfur on Catalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water.", *Energy & Fuels* 21:1400–5.
- [43] Osada M, Hiyoshi N, Sato O. ve Arai K.,(2007). "Shirai M. Reaction Pathway for Catalytic Gasification of Lignin in Presence of Sulfur in Supercritical water.", *Energy & Fuels* 21:1854–8.
- [44] Osada M, Sato O, Watanabe M., Arai K. ve Shirai M., (2006). "Water Density Effect on Lignin Gasification over Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water.", *Energy & Fuels* 20(3):930–5.
- [45] Gadhe Jb ve Gupta RB. (2007). "Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Catalysis by in-situ-generated Copper Nanoparticles.", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 :2374–81.
- [46] Sato T, Furusawa T, Ishiyama Y, Sugito H, Miura Y ve Sato M, (2006). "Effect of Water Density on the Gasification of Lignin with Magnesium oxide Supported Nickel Catalysts in Supercritical Water.", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45:615–22.
- [47] Dileo GJ ve Savage PE., (2006). "Catalysis During Methanol Gasification in Supercritical Water.", *The Journal of Supercritical Fluids* 39:228–32.

- [48] Kersten SRA, Potic B, Prins W ve Van Swaaij WPM., (2006).“Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water.”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45:4169–77.
- [49] Gadhe Jb ve Gupta RB. (2005).“Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: suppression of methane formation.”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 :4577–85.
- [50] Hao X, Guo L, Zhang X ve Guan Y.,(2005).“Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Cellulose in Supercritical Water.”, *Chemical Engineering Journal* 110:57–65.
- [51] Hışıl, Y., “Enstrümental Gıda Analizleri-2 (Gaz, İnce Tabaka, Kolon, Kağıt Kromatografisi ve Elektroferez) “, E. Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 4. Baskı, İzmir, 2004.
- [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] Dileo G. J. ve Savage P. E.,(2006). “Catalysis During Methanol Gasification in Supercritical Water”, *Journal of Supercritical Fluids* 39:228-232.
- [54] Taylor JD, Herdman C.M, Wu B.C ve Wally K, (2003). “Hydrogen Production in a Compact Supercritical Water Reformer”, *International Journal of Hydrogen Energy* 28:1171-1178.
- [55] Osada, M., Sato, O., Watanabe, M., Arai, K ve Shirai, M. (2006).“Water Density Effect on Lignin Gasification over Supported Noble metal Catalysts in supercritical water”, *Energy & Fuels*, 20:930-935.
- [56] 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.
- [57] Azadi P., Khan S., Strobel F., Azadi F. ve Farnood R., (2012). “Hydrogen Production from Cellulose, Lignin, Bark and Model Carbohydrates in Supercritical Water Using Nickel and Ru Catalysts.”, *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118: 330-338.

EKLER

EK-A Ni/Al₂O₃Varlığında SCWG Deney Sonuçları

EK-B Ru/Al₂O₃Varlığında SCWG Deney Sonuçları

Ni/Al₂O₃ VARLIĞINDA SCWG DENEY SONUÇLARI

Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında gerçekleştirilen süperkritik su ortamında 2-propanolün gazlaştırması deneylerinden alınan sonuçlar Çizelge A.1'de gösterilmektedir.

Çizelge A.1 Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında alınan deneysel datalar

Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (s)	Reaktan Debisi (mL/dk)	TOK _{SCC} Çıkış (mmolC/L)	Gaz Ürün (mL/mL besleme)	Metan %mol	Etan %mol	Propan %mol	Propilen %mol	CO ₂ %mol	H ₂ %mol
250	450	10	6,64	62,85	0,02	13,02	0,20	0,34	24,04	0,00	62,39
250	450	15	4,43	61,59	0,08	31,40	0,18	0,45	17,22	0,19	50,40
250	450	20	3,32	60,84	0,12	20,56	0,22	0,80	28,98	0,88	46,01
250	450	25	2,66	59,65	0,16	30,19	0,21	0,65	33,66	2,62	32,65
250	450	30	2,21	59,40	0,21	14,08	0,08	0,46	34,29	3,56	48,87
250	500	10	5,49	52,40	0,08	23,84	0,14	0,79	38,08	5,65	31,46
250	500	15	3,66	53,00	0,13	23,43	0,18	0,93	42,75	2,26	31,09
250	500	20	2,74	49,06	0,44	13,52	0,14	0,91	57,77	5,28	28,38
250	500	25	2,20	46,11	0,75	17,31	0,24	1,12	50,50	2,73	28,01
250	500	30	3,53	39,83	0,92	31,65	5,30	1,97	12,44	7,94	42,64
250	550	10	4,79	34,90	0,14	13,15	0,22	1,27	52,14	2,55	30,59
250	550	15	3,19	35,89	2,18	15,86	1,77	5,85	41,15	5,31	28,62
250	550	20	4,62	30,14	3,76	27,40	3,64	3,96	51,81	2,33	21,85
250	550	25	3,70	22,47	5,47	11,49	2,03	3,17	57,08	5,77	18,06
250	550	30	3,08	22,34	5,48	16,46	3,43	2,22	48,94	9,30	16,13
250	600	10	8,30	27,94	0,49	34,92	1,23	3,05	28,17	4,35	21,58
250	600	15	8,83	27,46	2,42	38,74	2,35	1,20	14,93	18,93	23,01
250	600	20	6,62	17,50	5,38	38,35	2,35	3,63	19,04	19,01	26,35
250	600	25	5,30	8,01	6,15	38,40	3,06	4,32	14,43	27,59	17,34
250	600	30	2,77	1,04	9,55	48,91	7,19	2,92	2,62	32,29	6,97

Ru/Al₂O₃ VARLIĞINDA SCWG DENEY SONUĐLARI

Ru/Al₂O₃ katalizörü varlığında gerçekleştirilen süperkritik su ortamında 2-propanolün gazlaştırması deneylerinden alınan sonuçlar izelge B.1’de gösterilmektedir.

Çizelge B.1 Ru/Al₂O₃ katalizörü varlığında alınan deneysel datalar

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (s)	Reaktan Debisi (mL/dk)	TOK ₀ (mg/L)	TOK _{SCC} Çıkış (mmol C/L)	Gaz Ürün (mL/mL besleme)	Metan %mol	Etan %mol	Propan %mol	Propilen %mol	CO ₂ %mol	H ₂ %mol
250	400	10	10,98	18000,00	69,07	8,20	65,21	1,84	0,15	0,22	37,47	1,50
250	400	15	7,32	18000,00	24,19	10,38	67,54	0,92	0,12	0,01	28,00	2,21
250	400	20	5,49	18000,00	13,09	10,93	64,97	0,48	0,07	0,01	28,78	3,19
250	400	25	4,39	18000,00	5,71	11,16	64,51	0,36	0,07	0,01	28,61	4,38
250	400	30	3,66	18000,00	1,20	12,30	59,77	0,30	0,06	0,00	33,40	6,39
250	450	10	7,51	18000,00	13,06	11,98	54,56	0,48	0,07	0,01	34,98	5,03
250	450	15	5,01	18000,00	5,37	13,97	57,43	0,44	0,08	0,01	32,37	8,55
250	450	20	3,75	18000,00	2,57	16,80	63,56	0,34	0,06	0,01	28,43	7,72
250	450	25	3,00	18000,00	0,84	18,33	59,24	0,17	0,01	0,00	33,40	10,03
250	450	30	2,50	18000,00	0,10	21,20	57,77	0,00	0,01	0,00	32,82	7,78
250	500	10	6,20	18000,00	3,17	11,29	56,19	0,57	0,09	0,01	37,51	5,93
250	500	15	4,14	18000,00	1,14	13,53	56,20	0,16	0,02	0,01	33,58	8,46
250	500	20	3,10	18000,00	0,14	14,68	51,72	0,00	0,00	0,00	41,68	6,44
250	500	25	2,48	18000,00	0,14	15,12	52,59	0,00	0,00	0,00	41,44	5,77
250	500	30	2,07	18000,00	0,13	17,97	52,38	0,00	0,02	0,00	39,39	7,95
250	550	10	5,41	18000,00	4,29	15,71	49,60	0,19	0,20	0,04	40,59	4,14
250	550	15	3,61	18000,00	2,92	19,39	45,13	0,30	0,58	0,09	46,30	8,47
250	550	20	2,71	18000,00	0,54	23,99	39,78	0,31	0,41	0,01	51,49	8,92
250	550	25	2,17	18000,00	0,29	25,81	41,33	0,51	0,62	0,01	50,81	7,71
250	550	30	1,80	18000,00	0,18	27,22	40,14	0,76	0,78	0,01	49,34	11,39

Çizelge B.1 Ru/Al₂O₃ katalizörü varlığında alınan deneysel datalar (devamı)

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (s)	Reaktan Debisi (mL/dk)	TOK ₀ (mg/L)	TOK _{SCC} Çıkış (mmol C/L)	Gaz Ürün (mL/mL besleme)	Metan %mol	Etan %mol	Propan %mol	Propilen %mol	CO ₂ %mol	H ₂ %mol
250	600	10	4,86	18000,00	4,08	16,46	37,43	1,75	2,55	1,75	54,50	7,72
250	600	15	3,24	18000,00	1,99	18,21	28,29	1,74	1,45	0,09	60,55	6,86
250	600	20	2,43	18000,00	1,63	23,46	35,53	2,42	0,83	0,01	50,29	7,27
250	600	25	1,94	18000,00	0,93	24,74	38,21	2,48	0,76	0,01	49,23	11,83
250	600	30	1,62	18000,00	0,43	24,88	38,90	1,71	0,29	0,00	53,66	7,87
250	250	30	15,17	18000,00	55,50	0,0297	35,05	3,67	6,25	0,43	3,46	51,14
250	300	30	13,39	18000,00	72,67	0,6706	38,90	6,55	3,15	0,12	0,26	51,01
250	350	30	10,69	18000,00	59,25	1,1974	65,68	8,10	6,08	0,10	0,32	19,69
250	400	30	3,66	18000,00	99,50	12,2951	59,94	0,34	0,10	0,00	33,23	6,30
250	450	30	2,50	18000,00	99,94	21,2000	60,49	0,00	0,00	0,00	31,12	8,38
250	500	30	2,07	18000,00	99,90	15,4589	50,52	0,00	0,02	0,00	41,62	7,84
250	550	30	1,80	18000,00	99,85	27,2222	40,59	0,72	0,74	0,01	51,91	6,03
250	600	30	1,62	18000,00	99,59	24,8765	38,98	1,84	0,31	0,00	50,75	8,12
250	400	10	10,98	15000,00	0,68	5,14	72,55	6,61	4,14	0,12	4,38	12,21
250	400	10	10,98	12000,00	0,55	3,75	73,91	6,93	4,74	0,12	3,50	10,79
250	400	10	10,98	9000,00	0,65	2,88	69,23	5,67	3,92	0,10	2,06	19,02
250	400	10	10,98	6000,00	0,40	2,32	65,85	4,81	3,21	0,08	2,96	23,09
200	400	10	10,98	18000,00	62,71	2,35	59,04	6,70	5,52	0,05	5,19	15,59
150	400	10	10,98	18000,00	39,79	2,25	64,16	10,05	16,60	0,97	1,37	0,00
100	400	10	10,98	18000,00	23,43	2,23	67,56	11,00	19,05	1,38	1,01	0,00

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Yağmur KARAKUŞ
Doğum Tarihi ve Yeri :12.04.1987 / İstanbul
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :yagmurkarakus18@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Gültepe Lisesi (Y.D.A.)	2004

YAYINLARI

Makale

1. Karakuş Y., Aynacı F., Kıpçak E., Akgün M., (2013). “Hydrogen Production From 2-Propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ Catalysts in Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, <http://dx.doi.org/10.1016/ijhydene.2013.04.033>,(baskıda).

Uluslararası Bildiri

1. Karakuş, Y., Aynacı, F., Kıpçak, E., Akgün, M., Hydrogen Rich Fuel Gas Production from 2-Propanol Using Pt/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts in Supercritical Water , ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, Paris, France, November 28-29, (2012)