T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK SU KOŞULLARINDA ZEYTİN KARASUYUNDAN HİDROJEN VE BİYOYAKIT ÜRETİMİ

EKİN KIPÇAK

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. MESUT AKGÜN

İSTANBUL, 2013

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK SU KOŞULLARINDA ZEYTİN KARASUYUNDAN HİDROJEN VE BİYOYAKIT ÜRETİMİ

Ekin KIPÇAK tarafından hazırlanan tez çalışması 21.08.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Esen BOLAT

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Serdar YAMAN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hanzade AÇMA

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 108M546 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle, her aşamasını severek gerçekleştirdiğim bu tez konusunda çalışma imkanı sunan; doktora öğrenimim boyunca demokratik bir çalışma ortamı sağlayan; bilgisini, emeğini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen; gerek akademik, gerekse bilim adamı kimliği ile bana çok şey öğreten tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mesut Akgün'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde bulunarak değerli katkıları ile bu tez çalışmasını destekleyen, kendisinden çok şey öğrendiğim ve meslek hayatım boyunca hep örnek alacağım Sayın Prof. Dr. Esen Bolat'a; değerli fikirleri ile tez çalışmam boyunca yol gösteren, olumlu ve cesaret verici eleştirileri ile motivasyonumu hep yüksek tutmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Serdar Yaman'a teşekkürlerimi sunarım. Başta bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Hanifi Saraç ile Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin, Sayın Prof. Dr. Belma Kın Özbek, Sayın Prof. Dr. Ülker Beker ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek Möröydor Derun olmak üzere, olumlu bir ortamda çalışmamı sağlayan, desteklerini her zaman hissettiğim tüm Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine ve üye yardımcılarına; Sayın Suna Şan'a; mesleğimi severek gerçekleştirmemde büyük pay sahibi olan, şimdiye dek birlikte çalışma fırsatı bulduğum tüm öğrencilerimize ve mezunlarımıza da teşekkür ederim.

Bu doktora tezi çalışmasını 108M546 numaralı proje ile destekleyen; ayrıca doktora öğrenimim boyunca BİDEB Yurt İçi Doktora Bursu sahibi olmama imkan vererek, yaptığım çalışmalara sorumluluk bilinci ve motivasyon sağlayan TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunarım.

1998 yılında Kimya Mühendisliği yoluna birlikte başladığımız, o zamandan beri desteğini ve anlayışını hiçbir zaman eksik etmeyen, hem iyi hem de kötü zamanlarda hep yanımda olan sevgili eşim Dr. Seyhun Kıpçak'a en içten duygularımla teşekkür ederim. Doğdukları günden beri benim için neşe kaynağı olan, dostluklarını hiçbir zaman eksik etmeyen, zor anlarımda desteklerini ve dayanışmalarını esirgemeyen sevgili kardeşlerim Yağmur Yıldırım ve Ege Deniz Yıldırım'a çok teşekkür ederim. Son olarak, eğitimim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni bugünlere getiren; pozitif bilimlerin önemini aşılayarak yetiştiren; aldığım bütün kararlarda arkamda duran; desteklerini, sevgilerini ve anlayışlarını hiçbir zaman eksik etmeyen; kızları olmaktan her zaman gurur duyduğum ve bu tez çalışmasını kendilerine adadığım sevgili annem Ümran Yıldırım ile babam Coşkun Yıldırım'a içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Temmuz, 2013

Ekin KIPÇAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xvi

ÖZET xvii

ABSTRACT xix

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Orijinal Katkı 4

BÖLÜM 2 5

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER 5

2.1 Kesikli Üretim Prosesleri 5
2.2 Sürekli Üretim Prosesleri 6
2.3 Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması 8

BÖLÜM 3 9

ZEYTİN KARASUYU 9

3.1 Zeytin Karasuyu ile İlgili Genel Bilgiler 9
3.2 Zeytin Karasuyunun Çevresel Etkileri 10
3.3 Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Yöntemler 12
3.3.1 Biyolojik Arıtım Yöntemleri 13
3.3.2 Fizikokimyasal Arıtım Yöntemleri 13

BÖLÜM 4 17

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE SÜPERKRİTİK SU 17

4.1 Süperkritik Akışkan Kavramı 17
4.1.1 Süperkritik Akışkanlar ile İlgili Genel Bilgiler 18
4.1.2 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri 20
4.1.3 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları 21
4.2 Süperkritik Su ve Genel Özellikleri 23
4.2.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu 24
4.2.2 Süperkritik Suyun Dielektrik Sabiti 24
4.2.3 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı 25
4.2.4 Süperkritik Suyun Viskozitesi ve Difüzivitesi 27
4.2.5 Süperkritik Suyun Kimyasal Reaksiyonlardaki Rolü 28
4.2.6 Süperkritik Su Koşullarındaki Oksidasyon Reaksiyonları 30
4.2.7 Süperkritik Su Koşullarındaki Gazlaştırma Reaksiyonları 31
4.2.8 Biyokütlelerin Hidrotermal Gazlaştırılmasına Yönelik Yapılan .....
Çalışmalar 35
4.2.8.1 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi 36
4.2.8.2 Reaksiyon Basıncının Etkisi 40
4.2.8.3 Reaksiyon Süresinin Etkisi 41
4.2.8.4 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi 44
4.2.8.5 Oksidan Konsantrasyonunun Etkisi 45
4.2.8.6 Katalizör Kullanımının Etkisi 47
Alkali Katalizörler 47
Karbon Temelli Katalizörler 50
Metal Katalizörler 50
Metal Oksit Katalizörler 54
4.2.8.7 Literatürde Elde Edilen Bulgular 55

BÖLÜM 5 63

DENEYSEL YÖNTEM 63

5.1 Zeytin Karasuyunun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi 64
5.1.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü 66
5.1.2 TOK, İK, TK ve TA Ölçümleri 67
5.1.3 Toplam Katı Madde Ölçümü 67
5.1.4 Kül Miktarının Ölçümü 68
5.1.5 Toplam Fenol Miktarının Ölçümü 68
5.1.6 Element İçeriklerinin Ölçümü 69
5.1.7 Organik Maddelerin Analizi 69
5.2 Kimyasallar ve Katalizörler 71
5.2.1 Hidrojen Peroksit 71
5.2.2 Katalizörler 72
5.3 Deney Düzenekleri ve Deneylerin Gerçekleştirilmesi 74
5.3.1 Deney Düzenekleri 74
5.3.2 Deneylerin İşleyişi 77

5.3.2.1 Deney Düzeneklerinin Devreye Sokulması 77
5.3.2.2 Deneylerin Yapılışı 78
5.3.2.3 Gaz Ürünlerin Analizi 78
5.3.2.4 Deneylerin Sonlandırılması ve Sistemlerin Bakımı 79
5.4 Deneylerle İlgili Hesaplamalar 79
5.4.1 Deney Koşullarındaki Yoğunluk Değerlerinin Hesaplanması 79
5.4.2 Hacimsel Debilerin ve Reaktörde Kalma Sürelerinin Hesaplanması . 80

BÖLÜM 6 82

BULGULAR VE TARTIŞMA 82

6.1 Zeytin Karasuyunun Hidrotermal Gazlaştırılması 82
6.1.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkileri 82
6.1.1.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler 82
6.1.1.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler 85
Metan 85
Hidrojen 87
Etan 89
Propan ve Propilen 90
Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit 92
Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri 94
6.1.1.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler 96
6.1.2 Reaksiyon Basıncının Etkileri 100
6.1.3 Sabit Besleme Debisinin Etkileri 103
6.1.4 Zeytin Karasuyunun Hidrotermal Gazlaştırma Kinetiği 106
6.2 Zeytin Karasuyunun Kısmi Oksidasyonu 109
6.2.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Oksijen Konsantrasyonunun Etkileri 109
6.2.1.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler 109
6.2.1.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler 112
Metan 112
Hidrojen 113
Etan 115
Propan ve Propilen 116
Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit 118
Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri 121
6.2.1.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler 123
6.2.2 Reaksiyon Süresinin Etkileri 126
6.2.3 Besleme Konsantrasyonunun Etkileri 128
6.3 Zeytin Karasuyunun Ni/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırılması 134
6.3.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler 134
6.3.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler 137
6.3.2.1 Metan 137
6.3.2.2 Hidrojen 138
6.3.2.3 Etan 140
6.3.2.4 Propan ve Propilen 141
6.3.2.5 Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit 143
6.3.2.6 Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri 146

6.3.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler 148
6.3.4 Zeytin Karasuyunun Ni/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırma Kinetiği ... 150
6.4 Zeytin Karasuyunun Ru/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırılması 151
6.4.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler 151
6.4.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler 155
6.4.2.1 Metan 155
6.4.2.2 Hidrojen 157
6.4.2.3 Etan 159
6.4.2.4 Propan ve Propilen 160
6.4.2.5 Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit 162
6.4.2.6 Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri 164
6.4.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler 166
6.4.4 Zeytin Karasuyunun Ru/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırma Kinetiği ... 169

BÖLÜM 7 171

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 171

KAYNAKLAR 177

ÖZGEÇMİŞ 187

SİMGE LİSTESİ

a	Hal denkliklerinde kullanılan maddeye özgü sabit
b	Hal denkliklerinde kullanılan maddeye özgü sabit
C	Zeytin karasuyundaki organik maddelerin TOK cinsinden konsantrasyonu
E_a	Aktivasyon enerjisi
F	Hacimsel akış debisi
H	Entalpi
H_3O^+	Hidronyum iyonu
I	İntegral sabiti
$k_{ısıl}$	Isıl bozunma reaksiyonunun hız sabiti
k_0	Frekans faktörü
K_w	İyon çarpımı
OH^-	Hidroksil iyonu
P	Basınç
P_c	Kritik basınç
R	İdeal gaz sabiti
t	Reaksiyon süresi
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
V	Reaktör hacmi
X	Dönüşüm oranı
ε	Dielektrik sabiti
ρ	Yoğunluk
τ	Reaksiyon süresi
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda katı madde
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BPR	Geri basınç regülatörü (Back Pressure Regulator)
cP	Viskozite birimi (centiPoise)
EDS	Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (Energy Disperse X-ray Spectroscopy)
FID	Alevli iyonlaşma detektörü (Flame Ionisation Detector)
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
İK	İnorganik karbon
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
NDIR	Dağılımlı olmayan kızılötesi detektör (Non-Dispersive Infrared Detector)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TA	Toplam azot
TCD	Termal iletkenlik detektörü (Thermal Conductivity Detector)
TK	Toplam karbon
TKM	Toplam katı madde
TOK	Toplam organik karbon
UV	Morötesi ışınım
XRF	X-Işını floresans spektrometresi (X-Ray Fluorescence Spectrometer)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Zeytinyağı üretim proseslerinin genelleştirilmiş akım şeması 7
Şekil 4. 1 Saf bir maddeye ait sıcaklık-basınç diyagramı 19
Şekil 4. 2 Bir akışkanın kritik noktayı geçerkenki görünümü 19
Şekil 4. 3 Suyun sıcaklık-basınç diyagramı 23
Şekil 4. 4 Suyun farklı basınçlardaki yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi 24
Şekil 4. 5 Suyun farklı basınçlardaki dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi 26
Şekil 4. 6 25 MPa basınç altında değişen sıcaklığın, dielektrik sabiti ve çözünürlük..... üzerindeki etkileri 26
Şekil 4. 7 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi 27
Şekil 4. 8 25 MPa basınç altında suyun viskozitesinin sıcaklık ile değişimi 28
Şekil 5. 1 Zeytin karasuyunun görüntüsü 64
Şekil 5. 2 KOİ ölçümü için kullanılan gereçler 66
Şekil 5. 3 TOK, İK, TK ve TA ölçümleri için kullanılan analiz cihazı 67
Şekil 5. 4 Deneylerde kullanılan Ni/Al_2O_3 katalizörü 73
Şekil 5. 5 Deneylerde kullanılan Ru/Al_2O_3 katalizörü 73
Şekil 5. 6 Hidrotermal gazlaştırma ve kısmi oksidasyon çalışmalarında kullanılan..... deney düzeneği 74
Şekil 5. 7 Katalitik gazlaştırma çalışmalarında kullanılan deney düzeneği 76
Şekil 5. 8 Deneylerde kullanılan gaz kromatografisi cihazı 78
Şekil 6. 1 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında gaz ürün ..... debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ..... değişimi (P = 25 MPa) 83
Şekil 6. 2 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında gaz ürün ..... veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ..... değişimi (P = 25 MPa) 84
Şekil 6. 3 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon ..... sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 86
Şekil 6. 4 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 88
Şekil 6. 5 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 90
Şekil 6. 6 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 91

Şekil 6. 7 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)..... 91
Şekil 6. 8 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)..... 93
Şekil 6. 9 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)..... 94
Şekil 6. 10 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt ..... veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi ..... (P = 25 MPa)..... 95
Şekil 6. 11 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürünün enerji..... değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi ..... (P = 25 MPa)..... 95
Şekil 6. 12 Zeytin karasuyunun 550°C, 25 MPa ve 30 s koşullarındaki hidrotermal..... gazlaştırması sırasında oluşan biyoyakıtın alev görüntüsü..... 96
Şekil 6. 13 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)..... 97
Şekil 6. 14 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıvı üründeki TOK dönüşümünün ..... reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)..... 97
Şekil 6. 15 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması sırasında 30 ve 150 s ..... reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler ..... (T = 600°C, P = 25 MPa) 99
Şekil 6. 16 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde farklı basınçların gaz ürün ..... oluşumu ve sıvı ürünün TOK içeriği üzerindeki etkileri ..... (T = 550°C, t = 60 s)..... 100
Şekil 6. 17 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması sırasında 10 ve ..... 15 MPa basınçlarda elde edilen sıvı numuneler (T = 550°C, t = 60 s)..... 102
Şekil 6. 18 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde farklı basınçların gaz ..... kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, t = 60 s)..... 102
Şekil 6. 19 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıcaklığın gaz ..... ürün oluşumu üzerindeki etkileri (P = 25 MPa, F = 5 ml/dk) 104
Şekil 6. 20 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıcaklığın ..... gaz kompozisyonu üzerindeki etkileri (P = 25 MPa, F = 5 ml/dk) 105
Şekil 6. 21 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında deneysel ..... ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması..... 108
Şekil 6. 22 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonunda gaz ürün debisinin ..... reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ..... (P = 25 MPa, t = 30 s) 110
Şekil 6. 23 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonunda gaz ürün veriminin ..... reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak ..... değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)..... 111
Şekil 6. 24 Kısmi oksidasyon deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon ..... sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ..... (P = 25 MPa, t = 30 s) 113
Şekil 6. 25 Kısmi oksidasyon deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon ..... sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ..... (P = 25 MPa, t = 30 s) 114

Şekil 6. 26 Kısmi oksidasyon deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 116
Şekil 6. 27 Kısmi oksidasyon deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 117
Şekil 6. 28 Kısmi oksidasyon deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 118
Şekil 6. 29 Kısmi oksidasyon deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 120
Şekil 6. 30 Kısmi oksidasyon deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 120
Şekil 6. 31 Kısmi oksidasyon deneylerindeki toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 122
Şekil 6. 32 Kısmi oksidasyon deneylerinde elde edilen enerji değerinin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 122
Şekil 6. 33 Kısmi oksidasyon deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 124
Şekil 6. 34 Kısmi oksidasyon deneylerinde sıvı üründeki TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s) 124
Şekil 6. 35 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında 550 ve 700°C'de elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa, t = 30 s, $[O_2]$ = 0,182 mol/L) 125
Şekil 6. 36 Kısmi oksidasyon deneylerinde reaksiyon süresinin gaz ürün debisi ve gaz ürün verimi üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, $[O_2]$ = 0,018 mol/L) 126
Şekil 6. 37 Kısmi oksidasyon deneylerinde reaksiyon süresinin TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, $[O_2]$ = 0,018 mol/L) 127
Şekil 6. 38 Kısmi oksidasyon deneylerinde farklı reaksiyon sürelerinin gaz kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, $[O_2]$ = 0,018 mol/L) 128
Şekil 6. 39 Besleme konsantrasyonunun TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s) 129
Şekil 6. 40 Besleme konsantrasyonunun gaz ürün debisi ve gaz ürün verimi üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s) 130
Şekil 6. 41 Besleme konsantrasyonunun gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s) 131

Şekil 6. 42 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 135
Şekil 6. 43 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 136
Şekil 6. 44 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 137
Şekil 6. 45 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 139
Şekil 6. 46 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 141
Şekil 6. 47 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 142
Şekil 6. 48 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 142
Şekil 6. 49 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 144
Şekil 6. 50 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 145
Şekil 6. 51 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 147
Şekil 6. 52 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 147
Şekil 6. 53 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 149
Şekil 6. 54 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 149
Şekil 6. 55 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında deneysel ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması 151
Şekil 6. 56 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 152
Şekil 6. 57 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 154

Şekil 6. 58 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 156
Şekil 6. 59 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 158
Şekil 6. 60 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 159
Şekil 6. 61 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 161
Şekil 6. 62 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 161
Şekil 6. 63 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 162
Şekil 6. 64 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 163
Şekil 6. 65 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 165
Şekil 6. 66 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 165
Şekil 6. 67 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 167
Şekil 6. 68 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa) 167
Şekil 6. 69 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırması sırasında 550°C'de ve 30-150 s reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa) 168
Şekil 6. 70 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırması sırasında 600°C'de ve 30-150 s reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa) 169
Şekil 6. 71 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında deneysel ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması 170

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Zeytinyağı üretim proseslerinin karşılaştırılması 8
Çizelge 3. 1 Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi 10
Çizelge 3. 2 Zeytinyağı üretim proseslerinin zeytin karasuyu kompozisyonu açısından kıyaslanması 11
Çizelge 4. 1 Farklı fazlara ait bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılması 20
Çizelge 4. 2 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları 21
Çizelge 4. 3 Süperkritik su koşullarında biyokütlelerin gazlaştırılması konusunda çalışma yapan kurumlar 34
Çizelge 4. 4 Literatürde yapılan hidrotermal gazlaştırma çalışmaları 55
Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları 58
Çizelge 5. 1 Çalışmalarda kullanılan zeytin karasularının özellikleri 65
Çizelge 5. 2 Kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan zeytin karasuyunda GC-MS analizine göre belirlenen maddeler 70
Çizelge 5. 3 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde kullanılan zeytin karasuyunda GC-MS analizine göre belirlenen maddeler 71

ÖZET

SÜPERKRİTİK SU KOŞULLARINDA ZEYTİN KARASUYUNDAN HİDROJEN VE BİYOYAKIT ÜRETİMİ

Ekin KIPÇAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı yakıt konusunda dışa bağımlılığa, yüksek ithalat giderlerine ve çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bunun yanında gittikçe artan enerji tüketimi ve mevcut kullanım düzeyleri göz önünde bulundurulduğunda, fosil yakıt rezervlerinin kısa sürede tükeneceği öngörülmektedir. Bu durum bilim adamlarını, biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları konusunda daha fazla araştırma yapmaya teşvik etmektedir. Tükenmeyen, her yerde yetiştirilebilen ve çevre dostu bir enerji kaynağı olan biyokütle, bitkisel veya hayvansal kökenli ürünler ile tarımsal, endüstriyel ve kentsel atıkların biyolojik olarak ayrışabilen kısımlarını temsil etmektedir. Bu kaynaklar çeşitli biyokimyasal ya da termokimyasal yöntemler ile sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülerek değerlendirilmektedir. Günümüzde bu konuda yapılan araştırmalar geleneksel olmayan, yakıt kalitesi yüksek alternatif kaynaklara ve bu kaynakların verimli bir şekilde enerjiye dönüştürülebileceği süreçlere yönelmeye başlamıştır.

Zeytin karasuyu zeytin meyvesinin içerdiği sudan, yumuşak zeytin posası dokularından, zeytinlerin yıkanıp işlenmesi için kullanılan sudan ve stabil bir yağ emülsiyonundan oluşmakta; zeytinyağının en fazla üretildiği Akdeniz ülkelerinde, yıllık 7-30 milyon m^3 gibi yüksek miktarlarda açığa çıkmaktadır. Bileşimi başta zeytinyağı üretim prosesi olmak üzere birçok faktöre bağlı olarak değişen zeytin karasuyu, yüksek kirlilik içeriği ile karakterize edilmektedir. Her ne kadar ülkemizde zeytin karasuyunun deşarjı için belli standartlar olsa da, bu standartlara ulaşılabilecek kadar verimli arıtım süreçleri

bulunmamaktadır. Zeytin karasuyunun tam olarak arıtılmadan çevreye bırakılması ise gerek toprak, gerekse su üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmekte ve doğal yaşamı tehdit etmektedir. Bu doktora tezi çalışmasında da, zeytinyağı üretimindeki en önemli sorun olan bu atıksuyun bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiş; süperkritik su koşullarında zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretimi incelenmiştir.

Kritik sıcaklığı 374°C ve kritik basıncı 22,1 MPa olan suyun, süperkritik koşullarda oldukça önemli özellikleri bulunmaktadır. Normal koşullardaki suya göre daha düşük yoğunluğa ve dielektrik sabitine sahip olması sayesinde, organik maddelerin süperkritik su içinde tamamen çözünebilmesi mümkün olmaktadır. Düşük viskozite ve yüksek difüzivite değerleri, süperkritik suyu hızlı ve verimi yüksek reaksiyonların gerçekleştiği bir ortam haline getirmektedir. Reaksiyon koşulları ile birlikte süperkritik suyun özelliklerinin değiştirilebilmesi de bir başka önemli avantajdır.

Deneysel çalışmalar üç kısımda gerçekleştirilmiştir. İlk kısım zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılmasına yönelik olup; çeşitli aşamalarda 400-600°C arasındaki sıcaklıkların, 30-150 s arasındaki reaksiyon sürelerinin, 10-30 MPa arasındaki basınçların ve sabit besleme debisinin gaz ürün verimi, gaz ürün kompozisyonu ve sıvı ürünün organik karbon içeriğindeki etkileri incelenmiştir. Çeşitli reaksiyon koşullarında 7,71 L/kg zeytin karasuyu mertebesine varan gaz ürün verimi ile gaz üründe molce % 49,78 oranında metan ve hidrojen ağırlıklı bir biyoyakıt oluşumu elde edilmiştir. Aynı zamanda biyoyakıt üretimi ile eşzamanlı olarak, zeytin karasuyunun % 93'e varan oranlarda arıtılabildiği de görülmüştür.

Deneylerin ikinci kısmı, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidatif gazlaştırma deneylerinde 400-700°C arasındaki sıcaklıkların, 0,009-0,182 mol/L arasındaki oksijen konsantrasyonlarının, 10-30 s arasındaki reaksiyon sürelerinin ve 2.500-20.000 mg/L arasındaki besleme konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Bu kısımda, çeşitli reaksiyon koşullarında elde edilen en yüksek gaz ürün verimi 18,40 L/kg zeytin karasuyu, en yüksek biyoyakıt oranı % 42,68 ve en yüksek arıtım oranı % 99,3 olarak bulunmuştur.

Deneylerin son kısmında ise zeytin karasuyunun katalitik olarak gazlaştırılması gerçekleştirilmiş; Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 olmak üzere iki ayrı katalizörün kullanımı ile 400-600°C'deki sıcaklıklarda ve 30-150 s arasındaki reaksiyon sürelerinde meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen deneylerde, çeşitli reaksiyon koşullarında elde edilen en yüksek gaz ürün verimi 9,43 L/kg zeytin karasuyu; en yüksek biyoyakıt oranı % 39,92 ve en yüksek arıtım oranı % 97,2 olarak bulunmuştur. Öte yandan Ru/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen deneylerde ise, çeşitli reaksiyon koşullarında elde edilen en yüksek gaz ürün verimi 9,29 L/kg zeytin karasuyu, en yüksek biyoyakıt oranı % 54,20 ve en yüksek arıtım oranı % 97,7'dir.

Anahtar Kelimeler: Biyoyakıt, hidrojen, hidrotermal gazlaştırma, kısmi oksidasyon, Ni/Al_2O_3, Ru/Al_2O_3, süperkritik su, zeytin karasuyu

ABSTRACT

HYDROGEN AND BIOFUEL PRODUCTION FROM OLIVE MILL WASTEWATER IN SUPERCRITICAL WATER CONDITIONS

Ekin KIPÇAK

Department of Chemical Engineering

Ph.D. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Energy production based on fossil fuels causes high import expenditures, a constant outsourcing and vital environmental problems. Regarding the gradual increase of the energy use and the present consumption amounts, it is foreseen that the fossil fuel reserves will be diminished by near future. This condition encourages scientists to investigate renewable, sustainable and environmental-friendly alternative energy sources, one of which is biomass energy. Being a renewable, abundant and environmental-friendly energy source, biomass represents products with plant or animal origin, or the biodegradable parts of agricultural, industrial and domestic wastes. These biomass sources are evaluated by their conversion to liquid and gaseous products through various biochemical or thermochemical routes. The present studies regarding this topic concentrate on the investigation of nonconventional alternative biomass sources and processes that efficiently convert these sources to energy.

Olive mill wastewater is made up of the water content of the olive fruit, soft tissues from the olive pulp, water used to wash and process the olives and a very stable oil emulsion. The annual production of olive mill wastewater in the Meditarrenian countries varies from 7 to 30 million m^3. Having a variable composition that depends on many factors, foremost the production method, olive mill wastewater is characterized by its high polluting load. Though there are regulations in Turkey that set forth standards for its discharge to the environment, there are no industrially employed treatment methods that can fully meet these standards. At the same time,

the direct or poorly-treated discharge of this wastewater to the environment is a major threat to the soil or aquatic life. Hence, in this Ph.D. thesis, the evaluation of this problematic wastewater is established by investigating hydrogen and biofuel production from olive mill wastewater in supercritical water conditions.

Above its critical temperature of 374°C and critical pressure of 22.1 MPa, water has very unique properties. Having a lower density and dielectric constant than ambient water, supercritical water enables the complete solubility of organic materials. What is more, the low viscosity and high diffusivity values make supercritical water an excellent medium for fast and highly efficient reactions. Its adjustable properties with respect to reaction conditions is supercritical water's another advantage.

In this thesis the experimental section is composed of three main parts. In the first part, which is about the hydrothermal gasification of olive mill wastewater, the effects of reaction temperatures between 400-600°C, reaction times between 30-150 s, reaction pressures between 10-30 MPa and a constant feed flow rate on the gasification efficiency, gaseous product composition and organic carbon content of the liquid effluent are investigated. In these experiments, a gas product efficiency up to 7.71 L/kg olive mill wastewater, a biofuel content up to 49.78 % and a wastewater treatment up to 93 % are obtained at various reaction conditions.

The second part involves the use of hydrogen peroxide as an oxygen source. In these partial oxidation experiments, the effects of reaction temperatures between 400-700°C, oxygen concentrations between 0.009-0.182 mol/L, reaction times between 10-30 s, and feed concentrations between 2,500-20,000 mg/L on the gasification efficiency, gaseous product composition and organic carbon content of the liquid effluent are investigated. At various reaction conditions, a gas product efficiency up to 18.40 L/kg olive mill wastewater, a biofuel content up to 42.68 % and a wastewater treatment up to 99.3 % are obtained.

In the last part of the experiments, the catalytic gasification of olive mill watewater is performed by using Ni/Al_2O_3 and Ru/Al_2O_3 catalysts. For both catalysts, the effects of reaction temperatures between 400-600°C and reaction times between 30-150 s are investigated. For Ni/Al_2O_3, a gas product efficiency up to 9.43 L/kg olive mill wastewater, a biofuel content up to 39.92 % and a wastewater treatment up to 97.2 % are attained. On the other hand for Ru/Al_2O_3, a gas product efficiency up to 9.29 L/kg olive mill wastewater, a biofuel content up to 54.20 % and a wastewater treatment up to 97.7 % are obtained.

Keywords: Biofuel, hydrogen, hydrothermal gasification, partial oxidation, Ni/Al_2O_3, Ru/Al_2O_3, supercritical water, olive mill wastewater

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerji, özellikle geçtiğimiz yüzyılın başlarından itibaren ülkelerin rekabet üstünlüğünü sağlamada yararlandıkları en önemli unsurlardan biri olmuştur. Günümüzde ise gittikçe artmakta olan nüfus, şehirleşme ve sanayileşme hem dünyadaki enerji kullanımının miktar ve hızını arttırmış, hem de enerjiyi önemle üzerinde durulması gereken konulardan birisi haline getirmiştir. Zira dünya enerji ihtiyacının % 80'inden fazlasını karşılamakta olan fosil yakıt (kömür, petrol ve doğalgaz) rezervlerinin kullanım hızı sürekli artmaktadır. Bir asırdan beri yaklaşık olarak on yedi kat artmış olan enerji tüketimi ve mevcut kullanım düzeyleri göz önünde bulundurulduğunda, dünya petrol rezervlerinin 2050 yılına ulaşılmadan tükeneceği öngörülmektedir [1]. Bunun yanında fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı hem yakıt konusunda dışa bağımlılığa ve yüksek ithalat giderlerine, hem de ozon tabakasının incelmesi ve sera gazı emisyonlarının tehdit edici boyuta ulaşması gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Fosil yakıtların giderek artan kullanımı ile beraber, yerkürenin sıcaklığı son 500.000 yılın en yüksek değerlerine ulaşmıştır [2]. Bu vahim durumun etkilerini buzullardaki erimelerden, son yıllarda gittikçe artmakta olan sel ve fırtına gibi doğal afetlerden görebilmek mümkündür. Tüm bu nedenler bilim adamlarını yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları konusunda daha fazla araştırma yapmaya teşvik etmektedir. Bu kaynaklardan biri de biyokütle enerjisidir.

Biyokütle bitkisel ya da hayvansal kökenli ürünler ile tarımsal, endüstriyel ve kentsel atıkların biyolojik olarak ayrışabilen kısımlarını temsil etmektedir [3]. Tükenmez bir

kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, dönüşümü sonucu ortaya çıkan karbon dioksitin biyokütle oluşumu sırasında fotosentez yoluyla atmosferden geri alınması ve bu yüzden çevre dostu bir kaynak olması en önemli avantajları arasındadır. Kömür, petrol ve doğalgazdan sonra en büyük dördüncü enerji kaynağı olan biyokütle, dünya enerji ihtiyacının % 14'ünü karşılamaktadır [1], [4]. Ancak bu oranın büyük bir kısmını, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, uygarlık tarihinin en eski yakıtlarından biri olan odun gibi geleneksel biyokütlelerin kullanımı oluşturmaktadır. Bunun yanında, biyokütle kaynaklarının muhafazası, kullanımı ve nakliyesi zor olabilmektedir. Dolayısıyla çoğu gelişmiş ülkede biyokütlelerin biyokimyasal veya termokimyasal yollar ile sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülerek değerlendirilmesi tercih edilmektedir [5].

Biyokimyasal dönüşümlerde biyokütle molekülleri, bakteriler veya enzimler yoluyla daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Dönüşüm fermentasyon, anaerobik çürüme ya da aerobik çürüme yollarıyla gerçekleşmektedir. Fazla enerjiye gereksinim duymayan bu süreçler, termokimyasal dönüşüme göre çok daha yavaştır. Ayrıca lignin gibi kimi biyokütle bileşenlerinin biyolojik yollarla tamamen parçalanamaması, bu süreçlerin başka bir dezavantajıdır [4-6].

Termokimyasal dönüşümler ise doğrudan yakma, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma şeklinde gerçekleşmektedir. Doğrudan yakma bilinen en eski ve en yaygın dönüşüm süreci olup, dünyadaki biyokütle enerjisinin yaklaşık % 97'si bu yolla sağlanmaktadır. Bu sürecin, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, geleneksel biyokütle kaynaklarının pişirme ve ısıtma amacıyla doğrudan yakılmasıyla günlük yaşamda kullanımı oldukça yaygındır [5], [6]. Ancak nem içeriği fazla olan biyokütlelere uygulanması, elde edilen ısıl verimi azaltması nedeniyle uygun değildir. Piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda termal olarak parçalanması esasına dayanmaktadır ve elde edilen ürün, pirolizin yavaş veya hızlı gerçekleştirilmesine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin 500°C gibi aşırı olmayan sıcaklıklarda ve düşük sürelerde gerçekleştirilen piroliz sonucu genellikle biyo-yağ adı verilen sıvı ürünler elde edilirken, daha yüksek sıcaklık ve sürelerde gaz ürünler elde edilmektedir. Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda, su veya uygun bir çözücü ortamında daha küçük moleküllere ayrılmasıdır. Bu süreçte katalizör kullanımı da oldukça yaygındır [6]. Gazlaştırma ise biyokütlenin karbon içeriğinin, tam yanma için gerekenden daha az oksijenin sağlandığı

bir ortamda, doğrudan kullanım ya da kimyasal maddelerin sentezi amacıyla gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Doğrudan yakma sürecinden farkı endotermik olması ve ısı yerine değerli, çevre dostu ve kullanılabilir ürünler meydana getirmeyi amaçlamasıdır. Çalışma koşullarına ve besleme kompozisyonuna bağlı olarak, gazlaştırma işlemi sonucu oluşan ürün % 25-40 hidrojen, % 15-30 metan, % 1-10 karbon monoksit ve % 25-40 karbon dioksit içermektedir [6], [7].

Bu dönüşüm teknolojileri ile çevre dostu bir enerji kaynağı haline gelen biyokütle, günümüzde ulusal enerji politikalarının da odaklanmaya başladığı konulardan biri olmaktadır. Örneğin T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı'nda yenilenebilir enerji kaynaklarından azami bir şekilde yararlanılması, biyokütle potansiyelinin belirlenmesi, bu kaynakların etkin bir şekilde kullanılması ve yaygınlaştırılması amacıyla geliştirme, proje ve uygulama çalışmalarının gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanun'un dokuzuncu maddesinde, "Yenilenebilir enerji kaynakları başta olmak üzere temiz enerji kullanımını desteklemek, yakıtların hava kirliliğine yol açmayacak şekilde kullanılabilmesi için gerekli önlemleri almak veya aldırmak, çevreye uygun teknolojileri belirlemek ve bu maksatla, kurulacak tesislerin vasıflarını saptamak", Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü'nün görevleri arasında yer almaktadır [8]. Bu bağlamda, öncelikle kurumlar, enstitüler ve diğer ortaklar arasında verimli bir eşgüdüm ve işbirliğinin sağlanması için sorumlu bir yapının oluşturulması önemlidir. Ayrıca geleneksel biyokütle dışında değerlendirilebilecek, yakıt kalitesi yüksek alternatif kaynaklara ve bu kaynakların verimli bir şekilde enerjiye dönüştürülebileceği süreçlere yönelik bilimsel çalışmalar yapılması da gerekmektedir. Bu doktora tezi çalışmasında da, endüstriyel bir biyokütle kaynağı ve zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan bir atıksu olan zeytin karasuyundan, son yıllarda gittikçe önem kazanan bir konu haline gelmeye başlamış süperkritik su koşullarında, hidrojen ve biyoyakıt üretimi incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu doktora tezi çalışmasında, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretiminin üç aşamada gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. İlk aşama, zeytin karasuyunun hidrotermal olarak gazlaştırılmasına yöneliktir. Bu aşamadaki amaç farklı sıcaklıkların, basınçların ve reaksiyon sürelerinin; arıtım verimi, gaz ürün oluşumu, gaz ürün verimi ile kompozisyonu üzerindeki etkilerinin belirlenmesidir. İkinci aşama zeytin karasuyunun, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit varlığında gazlaştırılmasını kapsamaktadır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen kısmi oksidasyon deneylerinin amacı farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarının, sıcaklıkların ve reaksiyon sürelerinin yarattığı değişimleri incelemektir. Son aşama ise, süperkritik su koşullarındaki gazlaştırma reaksiyonlarının iki ayrı katalizör ile gerçekleştirilmesine yöneliktir. Sırası ile Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri varlığında meydana gelen reaksiyonlarda çeşitli sıcaklıkların ve sürelerin; arıtım verimi, gaz ürün oluşumu, gaz ürün verimi ile kompozisyonu üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi hedeflenmektedir. Biyoyakıt üretimi için en elverişli koşulların belirlenmesi ve gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametre büyüklüklerinin hesaplanması da, bu tezin diğer amaçları arasındadır.

1.3 Orijinal Katkı

Süperkritik su koşullarında biyokütlelerin gazlaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda genellikle model çözeltiler kullanılmaktadır; gerçek atıkların veya atıksuların incelendiği bilimsel yayın sayısı ise oldukça azdır. Literatürde bu konuda zeytin karasuyu ile yapılmış hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu tez çalışması, gerçek bir endüstriyel atıksuyun hidrotermal koşullardaki davranışının incelenmesi ile, henüz tam anlamıyla aydınlanamamış bir konuya ışık tutabilecek niteliktedir. Bunun yanında literatürde hidrotermal, kısmi oksidatif ve katalitik gazlaştırma süreçlerinin bir arada yürütüldüğü bir çalışma da yapılmamıştır. Tezin amaçları dahilinde bu üç sürecin birlikte gerçekleştirilmesi, oksidan ya da katalizör kullanımı gibi farklı etkilerin kıyaslanabilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca zeytin karasuyunun organik içeriğinin parçalandığı bu reaksiyonlar sayesinde, biyoyakıt üretimi ile eşzamanlı olarak, atıksuyun yüksek oranlarda arıtımı da gerçekleşmektedir.

BÖLÜM 2

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ VE OLUŞAN YAN ÜRÜNLER

Geçmişten beri besin, ilaç ve yakıt olarak kullanılmış olan zeytinyağının üretimi Akdeniz ülkeleri için en önemli geçim kaynaklarından biridir. Zira yaklaşık olarak yıllık 2,5 milyon ton olan dünya zeytinyağı üretiminin % 97'si Akdeniz ülkelerinde gerçekleşmektedir. Yıllık 890.000 ton ile en fazla zeytinyağı üretimini yapan İspanya'yı, 615.000 ton ile İtalya, 403.000 ton ile Yunanistan ve 169.000 ton ile Türkiye takip etmektedir. Bu ülkeleri Tunus, Portekiz, Fas ve Cezayir izlemekte; Orta Doğu, Amerika Birleşik Devletleri, Arjantin ve Avustralya'da da daha az olmakla birlikte zeytinyağı üretimi yapılmaktadır [9], [10].

Birçok botanikçi tarafından zeytinin anavatanı olarak kabul edilen ülkemizde zeytinyağı üretimi, 0,8 milyon hektarlık zeytin arazisinde bulunan yaklaşık 95 milyon zeytin ağacı ile oldukça önemli bir tarım, sanayi, ticaret ve istihdam alanıdır. Zeytinyağı üretimi daha çok Ege ve Marmara bölgelerinde gerçekleşmektedir. Aydın, İzmir, Balıkesir, Muğla, Çanakkale ve Manisa üretimin gerçekleştiği başlıca illerimizdir. Bu sektörde faaliyet gösteren birçok kuruluşun yanı sıra, genelde geleneksel sistemlerde üretim yapan küçük ölçekli 800'den fazla da yağhane bulunmaktadır [11].

Zeytinyağı üretimi zeytin meyvesinin olgunlaştığı Ekim-Kasım aylarında başlamakta ve ürün miktarına bağlı olarak Şubat, Mart ve bazen Nisan ayına dek devam etmektedir [10]. Üretim, kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı proses ile gerçekleştirilmektedir.

2.1 Kesikli Üretim Prosesleri

Geleneksel presleme prosesi olarak da adlandırılan kesikli üretim proseslerinde ilk olarak zeytinler yıkanmakta, ezilerek öğütülmekte ve sıcak su ile yoğrulmaktadır. Daha

sonra elde edilen hamur preslenerek yağ fazı ayrılmaktadır. Son olarak düşey sentrifüj ya da dekantörler ile ayırma işlemi yapılmakta ve zeytinyağı elde edilmektedir. Presleme sonucu oluşan ve zeytin karasuyu olarak da adlandırılan sıvı atık, zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen suyu içermektedir. Her ne kadar sistemde kullanılan su az olsa da, oluşan bu sıvı atığın kirlilik içeriği oldukça yüksektir. Oluşan katı atık ise pirina olarak adlandırılmaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilebilen pirina, yağı alındıktan sonra yakıt olarak kullanılabilmektedir [12].

Kesikli üretim proselerinin avantajları yatırım maliyetinin ve enerji ihtiyacının düşük olması, daha az miktarda su kullanılması, sistemlerin basit ve dayanıklı olmasıdır. Ancak bu prosesler, artan üretim kapasitelerine cevap veremedikleri için yerlerini sürekli üretim proseslerine devretmeye başlamışlardır [13].

2.2 Sürekli Üretim Prosesleri

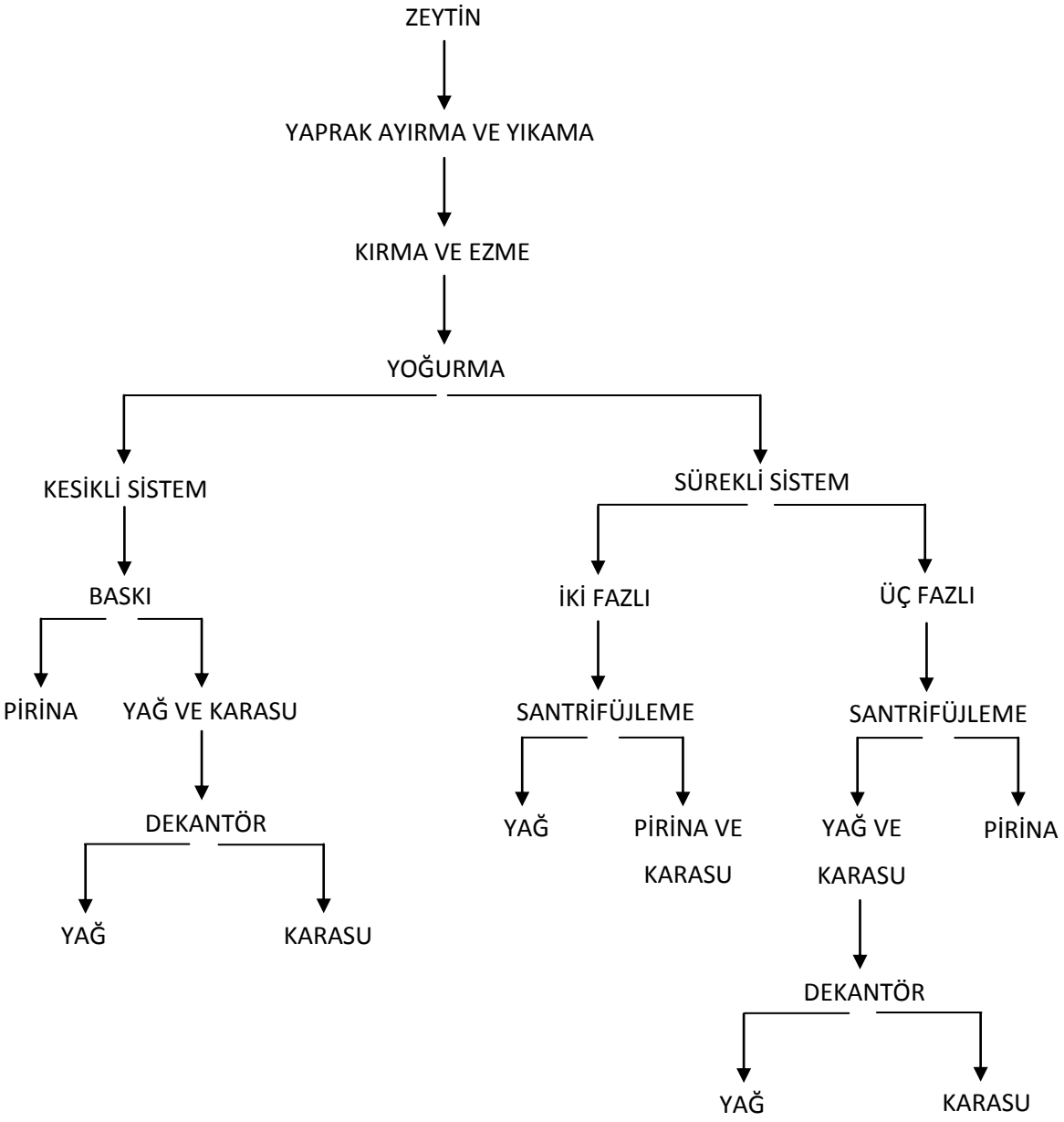
Sürekli üretim proseslerinde, geleneksel olarak kullanılan presin yerini santrifüj sistemler almaktadır. Yüksek olan ilk yatırım maliyetine karşılık, daha fazla zeytinyağı üretimi sağlayan sürekli proseslerin diğer avantajları arasında daha az işçi gereksinimi olması, daha iyi kalite kontrolü sağlanabilmesi, üretim için daha az yere ihtiyaç duyulması ve geliştirilmiş proses kontrolü ile otomasyona elverişli olması sayılabilir. Sürekli üretimde 2 fazlı ve 3 fazlı olmak üzere iki ayrı proses bulunmaktadır.

3 fazlı üretim proseslerinde elde edilen ürünler zeytinyağı, atıksu ve katı atık olan pirinadır. İşlenen her 100 kg zeytin başına 70-80 L su tüketilmekte ve geleneksel yöntemlere göre beş kattan fazla olan bu su tüketimi yüzünden daha çok atıksu oluşmaktadır. Bu durum, 3 fazlı proseslerin en büyük dezavantajıdır [10], [12].

2 fazlı üretim proseslerinde ise elde edilen ürünler zeytinyağı ile “alperujo” olarak da bilinen, pirina ve karasu karışımı katı atıktır. Üretim esnasında proses suyu kullanılmamakta ve bu sayede herhangi bir sıvı atık oluşmamaktadır. Bu durumun sağladığı su ve enerji tasarrufu, 2 fazlı üretim prosesleri için büyük bir avantajdır. Bu proseslerin diğer bir avantajı da, dikey santrifüj ve su tankı gereksiniminin azalması sayesinde yatırım maliyetinin daha düşük olmasıdır [10]. Ancak 2 fazlı sistem, İspanya dışındaki ülkelerde fazla kullanılmamaktadır. Bunun en büyük nedeni, yüksek nem

içeriğine sahip olan katı atığın beraberinde getirdiği muhafaza, taşıma ve işleme zorluklarıdır [14].

Ana hatlarıyla tanımlanmış olan kesikli ve sürekli zeytinyağı üretim proseslerinin genelleştirilmiş akım şeması, Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 1 Zeytinyağı üretim proseslerinin genelleştirilmiş akım şeması

2.3 Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması

Zeytinyağı üretimi için kullanılan kesikli ve sürekli proseslerin karşılaştırılması, Çizelge 2.1'de yapılmıştır. Çizelgedeki veriler, işlenen her bir ton zeytin başına proses girdilerinin ve çıktılarının yaklaşık miktarlarını vermektedir. Tüm proseslerde işlenen her bir ton zeytin, miktarı 100 ile 120 L arasında değişen yıkama suyu ile yıkanmakta ve üretim süreci sonunda yaklaşık 200 kg kadar zeytinyağı elde edilmektedir. Çizelgedeki verilere göre, kesikli üretim prosesinin daha az enerjiye ihtiyaç duyduğu, daha az katı atığın ortaya çıktığı ve 3 fazlı üretim prosesine göre daha az atıksuyun oluştuğu söylenebilir. Ancak katı atık ile yağ kaybı daha fazla olmaktadır. Öte yandan 3 fazlı üretim sisteminde çok fazla su kullanımı gerçekleşmekte, hem sıvı hem de katı halde daha fazla atık oluşmaktadır. 3 fazlı prosesin enerji ihtiyacı da, diğer üretim proseslerine nazaran daha çoktur. 2 fazlı sistemde ise gerek miktar, gerekse su içeriği bakımından diğer proseslere göre daha yüksek değerlere sahip bir katı atık oluşumu söz konusudur. Öte yandan bu katı atık içerisinde, diğer prosesler ile kıyaslandığında daha az miktarda yağ bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 2. 1 Zeytinyağı üretim proseslerinin karşılaştırılması [15]

Üretim Prosesi	**Prosese Girenler ve Girdi Miktarları**	**Prosesten Çıkanlar ve Çıktı Miktarları**
Kesikli Üretim Prosesi	Zeytin (1 ton) Yıkama Suyu (100-120 L) Enerji (40-63 kW/saat)	Yağ (200 kg) Katı Atık (400 kg; % 25 su + % 6 yağ) Atıksu (600 L; % 88 su)
2 Fazlı Üretim Prosesi	Zeytin (1 ton) Yıkama Suyu (100-120 L) Enerji (< 90 kW/saat)	Yağ (200 kg) Katı Atık (800-950 kg; % 60 su + % 3 yağ)
3 Fazlı Üretim Prosesi	Zeytin (1 ton) Yıkama Suyu (100-120 L) Dekantör Suyu (500-1000 L) Yağ Safsızlıklarını Yıkama Suyu (10 L) Enerji (90-117 kW/saat)	Yağ (200 kg) Katı Atık (500-600 kg; % 50 su + % 4 yağ) Atıksu (1000-1200 L; % 94 su + % 1 yağ)

BÖLÜM 3

ZEYTİN KARASUYU

3.1 Zeytin Karasuyu ile İlgili Genel Bilgiler

Zeytinyağı üretiminde karşılaşılan en önemli sorun, üretim esnasında açığa çıkan bir yan ürün olan ve zeytin karasuyu olarak adlandırılan atıksudur. Zeytin karasuyu zeytin meyvesinin içerdiği sudan, zeytin posasının yumuşak dokularından, zeytinlerin yıkanıp işlenmesi için kullanılan sudan ve oldukça stabil bir yağ emülsiyonundan oluşmaktadır. Zeytinyağı üretimi için işlenen her bir ton zeytin başına, kesikli üretim proseslerinde yaklaşık olarak 400-600 L, 3 fazlı sürekli üretim proseslerinde 1000-1200 L, 2 fazlı sürekli üretim proseslerinde ise 85-110 L zeytin karasuyu açığa çıkmaktadır [16]. Zeytinyağının en fazla üretildiği Akdeniz ülkelerinde, her yıl miktarı 7 ile 30 milyon m^3 arasında değişen bir zeytin karasuyu oluşumu söz konusudur. Bu nitel miktarın oldukça geniş bir aralıkta olması, atıksu miktarının işlenen zeytinlerin türü ve olgunluk derecesi, hasat zamanı, pestisit ve gübre kullanımı, zeytin ağaçlarının yetiştirildiği toprağın özellikleri, iklim şartları, tercih edilen zeytinyağı üretim prosesi ve bu proseste kullanılan su miktarı gibi birçok faktöre bağlı olmasından kaynaklanmaktadır [17], [18].

Bu faktörler, aynı zamanda atıksu kompozisyonunda nicel değişimlere de neden olmaktadır. Zeytin karasuyu genel olarak % 83-96 oranında sudan, % 3,4-15 oranında organik bileşiklerden ve % 0,5-2 oranında mineral tuzlardan oluşmaktadır [19]. Organik kısım şekerler, taninler, pektinler, yağlar, organik asitler, azotlu bileşikler, polialkoller ve polifenoller içermektedir. İnorganik kısımda ise klor, potasyum, kalsiyum, demir, magnezyum, sodyum ve bakır gibi elementler bulunmaktadır [12], [20]. Bu maddelerin

zeytin karasuyunda bulunan miktar aralıkları ve genelde sahip oldukları ortalama miktarları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3. 1 Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi [10]

Bileşen	En Yüksek Miktar (%)	En Düşük Miktar (%)	Ortalama Miktar (%)
Su	94,15	82,40	83,40
Organik Madde	16,55	3,96	14,80
Yağ	2,30	0,03	0,03-1,00
Organik Azot	2,40	0,06	1,20-2,40
Toplam Şeker	8,00	0,10	2,00-8,00
Organik Asit	1,50	0,20	0,50-1,00
Tanin ve Pektin	1,50	0,20	0,50-1,30
Polifenol	2,40	0,13	0,50-1,00
Mineral Madde	7,20	0,40	1,80

Zeytin karasuyu kahverengiden siyaha çalan koyu rengi, keskin kokusu, 3-6 arasında değişen asidik pH değerleri, sırasıyla 80 g/L ve 20 g/L'ye kadar ulaşabilen fenolik madde ve toplam katı madde içerikleri ile karakterize edilmektedir [11], [12]. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) 40-200 g/L, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ise 12-100 g/L arasında değişmektedir. Bu değerler, kanalizasyon çamurlarının sahip olduğu tipik KOİ ve BOİ değerlerinden yaklaşık olarak 200-400 kat daha fazladır [15], [21].

3.2 Zeytin Karasuyunun Çevresel Etkileri

Çizelge 3.2 kesikli ve sürekli zeytinyağı üretim proseslerini, oluşturdukları zeytin karasuyunun genelleştirilmiş bileşimi açısından kıyaslama imkanı vermektedir. Buradan da görelebileceği üzere, kullanılan üretim prosesi zeytin karasuyunun kompozisyonunu etkilemekte, ancak yine de sahip olduğu kirlilik yükünün boyutunu değiştirmemektedir. Örneğin kesikli üretim prosesi sonucu oluşan zeytin karasuyunun KOİ ve BOİ değerleri sırasıyla 120-130 g/L ile 90-100 g/L arasında değişmektedir. Sürekli üretim prosesi

sonucu açığa çıkan zeytin karasuyu ise, yaklaşık olarak 40 g/L KOİ ve 33 g/L BOİ içeriğine sahiptir. Bu değerler kesikli üretim prosesininkilere nazaran daha düşük olsalar da, yine de çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. McNamara vd., bir yıl içinde 3 fazlı zeytinyağı üretim prosesi sonucu oluşan 10 milyon m^3 zeytin karasuyunun sahip olduğu kirlilik yükünün, yaklaşık 20 milyon insanın oluşturduğu atıksuyun kirlilik yüküne eşdeğer olduğunu belirtmişlerdir [14].

Çizelge 3. 2 Zeytinyağı üretim proseslerinin zeytin karasuyu kompozisyonu açısından kıyaslanması [11]

Parametre	**Kesikli Proses ile Oluşan Zeytin Karasuyundaki Değeri**	**Sürekli Proses ile Oluşan Zeytin Karasuyundaki Değeri**
pH	4,5-5,0	4,7-5,2
Toplam Katı Madde	% 12	% 3
Toplam Mineral Madde	% 1,5	% 0,4
Askıda Katı Madde	% 0,1	% 0,9
KOİ	120-130 g/L	40 g/L
BOİ	90-100 g/L	33 g/L
Şeker	% 2-8	% 1
Toplam Azot	> % 2	% 1
Polialkoller	% 1,0-1,5	% 1,0
Polifenoller	% 1,0-2,4	% 0,5
Tanin ve Pektin	% 1,0	% 0,4
Yağ ve Gres	% 0,03-10	% 0,5-2,3

Zeytin karasuyu arıtılmayıp doğrudan alıcı ortama bırakıldığında kötü kokular oluşmakta, oldukça olumsuz çevresel etkiler meydana gelmektedir. Örneğin zeytin karasuyunun nehirlere doğrudan deşarjı sonucu, nehir yataklarına biriken askıda katı maddeler oksijenin mikroorganizmalara ulaşmasını engellemektedir. Bu durum aerobik aktiviteyi sınırlamakta, organik maddelerin anaerobik mikroorganizmalar tarafından

sindirilmesi sonucu kötü kokulu gazlar ortaya çıkmaktadır. Zeytin karasuyunda bulunan taninler, deşarjın gerçekleştirildiği ortamı koyu bir renge boyamakta ve dolayısıyla suyun ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Atıksuyun yağ içeriği, suyun yüzeyinde atmosfer ile teması engelleyen geçirimsiz bir film tabakası oluşturmakta, suya oksijen taşınımını engellemekte ve sudaki bitkilerin büyümesini olumsuz yönde etkilemektedir. Öte yandan yüksek oranda içerilen şekerler yüzünden deşarj edilen ortamdaki mikroorganizma sayısında büyük bir artış gerçekleşmekte, suda bulunan çözünmüş oksijen hızla tükenmektedir. Suda yaşayan diğer canlılara düşen oksijen payında yaşanan böyle bir azalma, ekosistemde dengesizliklere neden olmaktadır. Ortamda artan patojenler, su ile etkileşim içinde bulunan canlılar ve insanlar için de sağlık açısından tehlike oluşturmaktadır [12].

Zeytin karasuyunun içinde bulunan asitler, organik maddeler ve mineraller toprak için de olumsuz etkilere neden olmakta, toprağın gözenekli yapısı ve pH'ını değiştirmekte, toprak verimini azaltmaktadır. Bu durum, tohumların filizlenmesini ve bitkilerin büyümesini engellemektedir. Ayrıca doğrudan toprağa deşarjı sonucu, topraktaki kimi ağır metallerin yeraltı sularına karışma tehlikesi de söz konusudur [12], [14].

Zeytin karasuyunun, çevrede yarattığı tüm bu olumsuz etkiler nedeniyle, arıtılmadan doğrudan deşarjına izin verilmemektedir. 25687 sayılı ve 31.12.2004 tarihli Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, gıda sanayii atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarını da belirtmiştir. Bu yönetmelikte bulunan çizelgeler, zeytinyağı ve sabun üretimi ile katı yağ rafinasyonu atıksularının deşarjı için üst KOİ değerinin 2 saatlik kompozit numunelerde 250 mg/L, 24 saatlik kompozit numunelerde ise 230 mg/L olması gerektiğini göstermektedir. Zeytin karasuyunun KOİ değerinin 40-200 g/L aralığında olduğu göz önüne alındığında, etkili ve verimli arıtım yöntemlerine duyulan ihtiyaç daha belirgin olmaktadır.

3.3 Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Zeytin karasuyunun kirletici etkilerinin yok edilmesi için ülkemizde ve dünyada birçok arıtım çalışması yapılmakta ve farklı teknolojiler geliştirilmektedir. Bu fizikokimyasal ve biyolojik arıtım teknolojileri tek başlarına kullanılabildiği gibi, birlikte de

kullanılmaktadır. Ancak şimdiye dek genel olarak kabul görüp uygulanan belli bir yöntem bulunmamaktadır.

3.3.1 Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Zeytin karasuyunun biyolojik yöntemler ile arıtımı, genellikle aerobik veya anaerobik olarak gerçekleştirilmektedir. Sıklıkla tercih edilen bu yöntemler sayesinde zeytin karasuyunun içeriğindeki organik maddelerin parçalanması mümkündür, ancak kullanılan mikroorganizmaların seçimine dikkat edilmesi gerekmektedir [9].

Aerobik yöntemlerin avantajları arasında yöntemlerin ucuzluğu ve tesis kurulumunun kolay olması yer almaktadır. Öte yandan yüksek bekleme zamanı ve işlem öncesi atıksuyun seyreltilmesi, pH ayarının yapılması, mikroorganizmalar için uygun ortamın yaratılması amacıyla hava beslemesi olması gibi şartlandırma gereksinimleri, aerobik arıtımın en büyük dezavantajlarıdır [15]. Aerobik arıtım yönteminin verimli bir şekilde uygulanabilmesi için, atıksuyun KOİ değerinin 1 g/L civarında olması gerekmektedir. Zeytin karasuyunun yüksek KOİ içeriği göz önüne alındığında, aerobik arıtım öncesi su ile seyrelmesi koşulu doğmaktadır. Bu yöntem kullanılarak yapılan kimi araştırmalarda, farklı kültürler ve 4 ile 20 gün arası değişen arıtım sürelerinde, % 32-93 oranında değişen fenol ve % 25-75 oranında değişen KOİ giderimleri elde edilmiştir [22].

Zeytin karasuyunun anaerobik yöntemler ile arıtılabilmesi için öncelikle seyreltilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, atıksu içinde bulunan aromatik bileşenler ve yağların metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmasıdır. Aerobik yöntemler ile kıyaslandığında, anaerobik yöntemlerin en bütük avantajları arasında havalandırma gereksiniminin olmaması, düşük besi ihtiyacı, daha az çamur oluşumu ve işlem sonucu yakıt olarak değerlendirilebilecek metan gazı oluşumu yer almaktadır. Literatürde bu yöntem kullanılarak yapılan zeytin karasuyu arıtım çalışmalarında elde edilen KOİ giderimleri % 45-85 arasında değişmektedir [15].

3.3.2 Fizikokimyasal Arıtım Yöntemleri

Zeytin karasuyunun arıtımı için kullanılan fizikokimyasal yöntemler flotasyon ve kimyasal çöktürme, elektrokoagülasyon, seçimli membranlar, ultrafiltrasyon ile Fenton

oksidasyonu, O_3, H_2O_2, H_2O_2/UV oksidasyonları, ıslak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu gibi ileri oksidasyon prosesleridir.

Kimyasal çöktürme işleminde $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $Al(Cl)_3$, HCl ve $Ca(OH)_2$ gibi kimyasal bileşiklerin kullanımı ile, su içinde kendiliğinden çökemeyecek durumdaki küçük partikül ve kolloidlerin birleştirilip çöktürülerek atıksudan ayrılması hedeflenmektedir [13]. Bu yöntem kullanılarak zeytin karasuyunun arıtılmasına yönelik yapılan kimi araştırmalarda, farklı kimyasalların kullanımı ile % 20-68 oranında değişen KOİ ve % 29-53 oranında değişen Askıda Katı Madde (AKM) giderimleri elde edilmiştir [15].

Elektrokoagülasyon, klasik koagülasyonun daha gelişmiş bir biçimi olup, elektroliz sonucu anodun çözünmesi ile atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasını içeren bir yöntemdir. Sistemde var olan elektriksel alan sayesinde, açığa çıkan metal iyonları küçük kolloidal partikülleri dahi atıksudan uzaklaştırılabilmektedir [9], [13]. Yöntemin diğer avantajları arasında az miktarda kimyasal gereksinimi, sürekli pH kontrolüne ihtiyaç duyulmaması, düşük yatırım maliyeti ve düşük reaksiyon süreleri bulunmaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik yapılan kimi çalışmalarda, % 40-95 arasında değişen KOİ giderimleri elde edilmiştir [15], [16].

Ters osmoz ve ultrafiltrasyon, zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan membran prosesleridir. Bu yöntemlerin uygulandığı atıksu, işlem sonucunda arıtılmış su olan permeat ve çamur fazlarına ayrılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin uygulanması, zeytin karasuyunun yoğun konsantrasyonu yüzünden kısıtlıdır. İşlem sonucu ortaya çıkan permeat fazının KOİ değerleri, zeytin karasuyunun doğrudan deşarjı için gereken değerlerin çok üzerinde olduğundan, membran proseslerinin genellikle ikinci bir arıtım yöntemi ile birlikte kullanılması gerekmektedir [16].

Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımında, özellikle bir ön işlem olarak sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri ozonlamadır. Ozonun kolay bulunabilir olması, suda çözünmesi ve fenolik bileşikler ile reaksiyona girebilmesi avantajları arasında yer almaktadır. Öte yandan bu yöntem tek başına kullanıldığında, arıtım veriminin % 20-30'u geçmediği görülmüştür. Bu yüzden literatürde, genellikle bir ön

arıtım işlemi olarak kullanılmasına rastlanmaktadır [22]. Benzer şekilde, UV radyasyonu ile birlikte veya tek olarak yapılan H_2O_2 oksidasyonu çalışmalarında elde edilen arıtım verimleri de % 20-52 arasındadır [15].

Fenton oksidasyonu, asidik koşullarda Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu sayesinde hem kimyasal oksidasyonu, hem de koagülasyonu bünyesinde barındıran bir arıtım yöntemidir [9]. Reaksiyon sırasında ortaya çıkan serbest hidroksil radikaller, atıksu içinde bulunan refraktör organik maddelerin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya parçalanmasını mümkün kılmaktadır. Kullanılan demirin sudan kolaylıkla ayrıştırılabilmesi, yöntemin bir başka avantajıdır [13]. Klasik Fenton oksidasyonu yöntemine UV ışınları da dahil edilebilmektedir. Atıksu arıtımı için sıklıkla kullanılan bu yöntem Foto-Fenton olarak adlandırılmaktadır.

Islak hava oksidasyonunda atıksular, hava veya oksijen varlığında, genellikle 150-300°C arasında değişen sıcaklık ve 1-20 MPa arasında değişen basınç koşullarında arıtılmaktadır. İşlem sonucu atıksuyun içindeki organik maddeler, kısmi olarak okside olmuş düşük molekül ağırlıklı organik asitlere, karbon dioksite ve suya dönüşmektedir. Islak hava oksidasyonu, yüksek enerji gereksinimi ve işletim maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yöntemlerde bazen çeşitli destekler ile birlikte Pt, Pd, Ru ve Fe gibi katalizörler de kullanılabilmektedir [15], [16]. Örneğin oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit, katalizör olarak da Pt/Al_2O_3 kullanılan, 180°C ve 7 MPa koşullarında gerçekleştirilen bir ıslak hava oksidasyonu çalışmasında zeytin karasuyunun katalizörsüz KOİ giderimi % 30, katalizörlü KOİ giderimi ise % 50 olarak bulunmuştur [22].

Süperkritik su oksidasyonu ise hidrojen peroksit gibi bir oksijen kaynağı kullanılarak, suyun kritik sıcaklığı olan 374°C'nin ve kritik basıncı olan 22,1 MPa'ın üzerindeki koşullarda çok kısa sürelerde gerçekleştirilebilen, oldukça etkili bir arıtım yöntemidir. Reaksiyon sonucunda karbon dioksit ve su oluşmakta, bu sayede atıksuyun herhangi bir başka arıtım işlemine tabi tutulmadan deşarjı mümkün olmaktadır [15]. Bu özelliklerinden dolayı, süperkritik su oksidasyonu zeytin karasuyu gibi kirlilik yükü fazla olan atıksuların arıtımında etkili bir şekilde kullanılabilecek bir yöntemdir. Erkonak vd., 400-650°C arasında değişen sıcaklıklarda ve 25 MPa basınç altında, oksijen kaynağı

olarak hidrojen peroksit kullanarak gerçekleştirdikleri zeytin karasuyu arıtımı çalışmasında, % 99,96'ya varan Toplam Organik Karbon (TOK) giderimleri elde etmişlerdir [23]. Bu arıtım verimleri 5-30 s gibi oldukça kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşmiştir. Literatürdeki diğer arıtım yöntemleri ile kıyaslandığında, süperkritik su oksidasyonunun gerek verim, gerekse işlem süresi açısından büyük bir üstünlüğünün olduğu görülmektedir. Ancak günümüzde süperkritik akışkanların yeni yeni önem kazanmaya başlamasından dolayı, hala üzerinde çalışılmakta ve geliştirilmekte olan bir yöntemdir.

BÖLÜM 4

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE SÜPERKRİTİK SU

4.1 Süperkritik Akışkan Kavramı

Süperkritik akışkanların tarihçesi on yedinci yüzyıla dek uzanmaktadır. 1680 yılında İngiliz bir bilim adamı olan Denys Papin, bir yüksek basınç kabı tasarlamış ve bu kabı kullanarak yaptığı deneylerde, basınç etkisi ile suyun kaynamasının geciktirilebileceğini görmüştür. Bu deneyler dönemi İngiltere'sinde oldukça ilgi çekmiş ve Papin, suyun basınç altında yükselen kaynama noktasını Kral İkinci Charles'ın huzurunda yüksek basınç kabı ile yemek pişirerek kanıtlama imkanı bulmuştur. On dokuzuncu yüzyılın başlarında ise Fransız bir bilim adamı olan Baron Charles Cagniard de la Tour, suyun kaynama noktasının geciktirilmesinin bir sınırı olması gerektiğini düşünmüş ve yaptığı çalışmalar sonucunda, 1822 yılında kritik noktanın varlığını keşfetmiştir [24].

Baron Charles Cagniard de la Tour, bu keşfini izleyen yıllarda farklı maddelerin kritik sıcaklıkları ve basınçlarını belirlemek üzere çalışmalar yapmıştır. Dietil eter ve karbon disülfit için bulduğu kritik sıcaklık ve basınç değerleri, günümüzde kabul edilen değerlerden sadece 15°C ve 0,4 MPa sapmaktadır. Seçtiği çalışma konusu zamanla birçok araştırmacının ilgisini çekmiş; Michael Faraday, Dimitrii Mendeleev ve Thomas Andrews gibi bilim adamları da süperkritik halin doğası ve kritik noktanın özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Michael Faraday, yaptığı çalışmalarda maddenin süperkritik haline "Charles Cagniard de la Tour hali" adını vermiştir. İzleyen yıllarda Thomas Andrews, süperkritik karbon dioksit ile yaptığı çalışmalar sırasında literatüre "kritik nokta" terimini kazandırmıştır [24].

1920'li yıllardan itibaren, sıkıştırılmış gazların ekstraksiyon ve saflaştırma amacıyla güncel uygulamaları başlamıştır. Süperkritik akışkanlar, özellikle petrokimya endüstrisinin gelişmeye başladığı 1950'li yıllarda, önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Örneğin Shell, bu dönemde kritik nokta civarındaki hidrokarbonların ve karbon dioksit gibi gazların kullanımından yararlanılan birçok prosesin patentini almıştır.

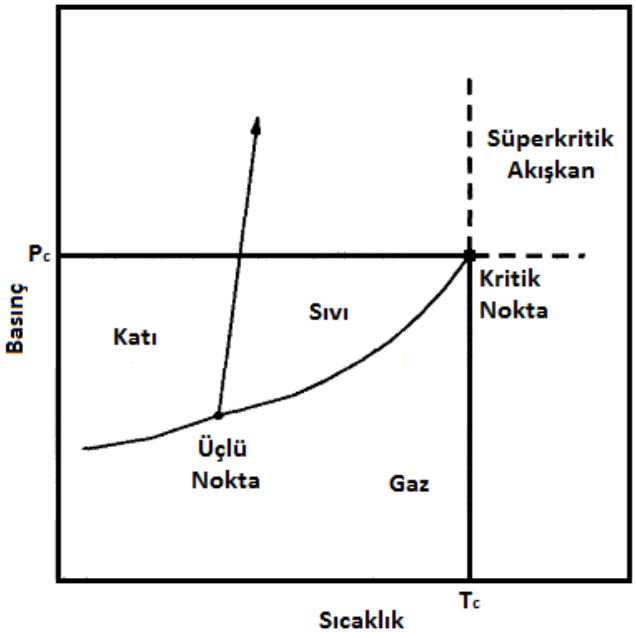
Max Planck Enstitüsü'nün Kömür Araştırmaları bölümünde çalışan bir araştırmacı olan Kurt Zosel'in, 1960'lı yılların başında geliştirdiği ve süperkritik karbon dioksit kullanılarak doğal ürünlerin ekstraksiyonu ile ilgili olan çalışmaları, bu alanda bilim dünyasında yapılan en önemli buluşlardan biri olarak kabul edilmektedir. Yeşil kahve çekirdeklerinden kafein ekstraksiyonu konusunda yaptığı araştırmalar, 1975 yılından itibaren endüstriyel ölçeğe geçirilmeye başlanmıştır. Günümüzde ise Kurt Zosel'in geliştirdiği bu yöntem kullanılarak, her yıl 100.000 ton'dan fazla kafeinsiz kahve üretimi gerçekleştirilmektedir [24].

4.1.1 Süperkritik Akışkanlar ile İlgili Genel Bilgiler

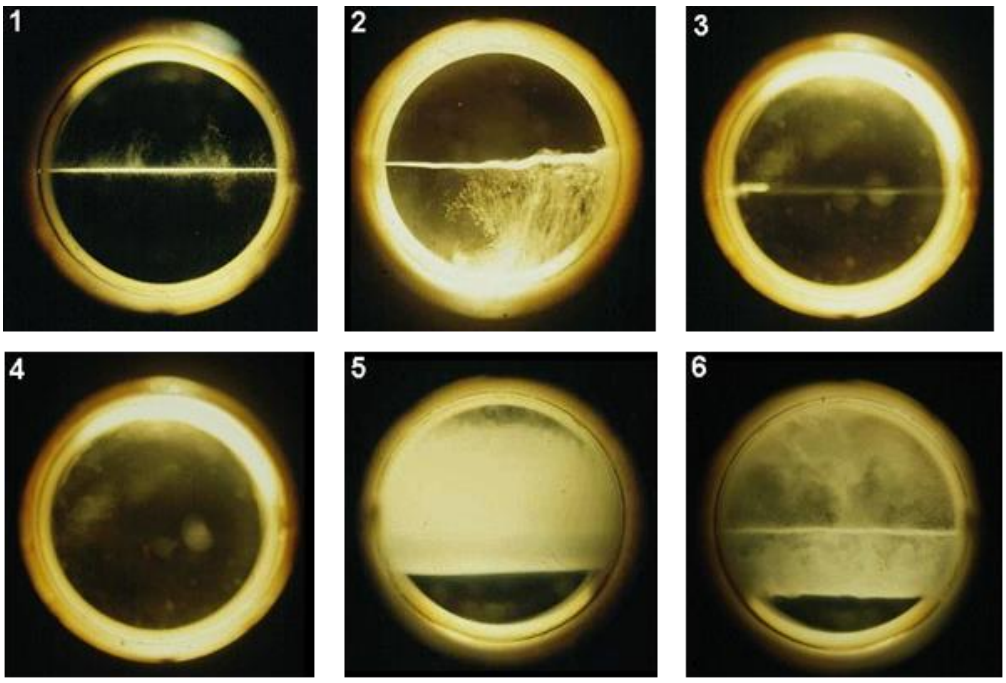
Şekil 4.1'de saf bir maddeye ait sıcaklık-basınç diyagramı gösterilmektedir. Bu diyagramda katı ve gaz fazları arasındaki eğri katı-gaz denge eğrisi (süblimleşme eğrisi), katı ve sıvı fazları arasındaki eğri katı-sıvı denge eğrisi (erime/donma eğrisi), sıvı ve gaz fazları arasındaki eğri ise sıvı-buhar denge eğrisi (kaynama/yoğuşma eğrisi) olarak adlandırılmaktadır [25]. Bir eğriye temas eden fazlar, bir arada denge halinde bulunmaktadır. Maddenin üç fazının birlikte denge halinde bulundukları üçlü noktada, bu üç denge eğrisi kesişmektedir.

Sıvı-gaz denge eğrisi üzerinde, artan sıcaklık ve basınç değerlerine doğru ilerlendiğinde "kritik nokta"ya ulaşılmakta ve denge eğrisi bu noktada son bulmaktadır. Maddenin kritik sıcaklığının (T_c) ve kritik basıncının (P_c) birleştiği yer olan kritik nokta itibariyle, doygun sıvı ve doygun gaz fazlarının tüm fiziksel özellikleri karşılıklı olarak aynı değerde bulunmakta, fazlar arası fark ortadan kalkmaktadır. Kritik noktanın ötesinde bulunan bu faza "süperkritik akışkan fazı" adı verilmektedir [24], [25]. Bir akışkanın süperkritik faza geçerken gösterdiği değişim, Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Şeklin birinci kısmı, iki ayrı fazın varlığının oldukça belirgin olduğu kritik noktanın altındaki koşulları

göstermektedir. İkinci kısımda, artan sıcaklık ile birlikte sıvı faz genleşmeye başlamaktadır. Üçüncü kısım itibariyle faz ayrımı belirginsizleşmeye başlamakta ve dördüncü kısımda süperkritik faz oluşmaktadır. Beşinci kısım, sistemin soğutulmaya başlaması ile tersinir sürecin işlemeye başladığını göstermektedir. Son olarak, altıncı kısımda sıvı ve gaz fazlarının ayrımı gerçekleşmektedir.



Şekil 4. 1 Saf bir maddeye ait sıcaklık-basınç diyagramı [24]



Şekil 4. 2 Bir akışkanın kritik noktayı geçerkenki görünümü [26]

4.1.2 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri

Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri, sıvı ve gaz faza ait değerlerin arasında bulunmaktadır. Örneğin yoğunlukları sıvı yoğunluğuna, difüzivite ve viskoziteleri ise gazların sahip olduğu difüzivite ve viskozite değerlerine yakındır. Ancak bu değerler sabit olmamakla birlikte, sıcaklık ve basınç değişimleri ile birlikte değişebilmektedir [24]. Çizelge 4.1 sıvı, gaz ve süperkritik akışkan fazlarına ait bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılmasına olanak vermektedir.

Çizelge 4. 1 Farklı fazlara ait bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılması [15]

Faz	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Difüzivite (cm^2/s)**	**Viskozite ($g/cm \times s$)**
Gaz (P = 0,1 MPa, T = 15-30°C)	$(0,6\text{-}2)\times10^{-3}$	0,1-0,4	$(1\text{-}3)\times10^{-4}$
Sıvı (P = 0,1 MPa, T = 15-30°C)	0,6-1,6	$(0,2\text{-}2)\times10^{-5}$	$(0,2\text{-}3)\times10^{-4}$
Süperkritik Akışkan ($P = P_c$, $T = T_c$)	0,2-0,5	$0,7\times10^{-3}$	$(1\text{-}3)\times10^{-3}$
Süperkritik Akışkan ($P = 4P_c$, $T = T_c$)	0,4-0,9	$0,2\times10^{-3}$	$(3\text{-}9)\times10^{-3}$

Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar, gazlara nazaran daha yüksek olan yoğunlukları nedeniyle daha iyi bir çözme gücüne sahiptir. Öte yandan difüzivite ve viskozitelerinin sıvıların sahip olduğu değerlerden yüksek olması, süperkritik akışkanlarda kütle aktarımının çok daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır [15]. Bu durum, ekstraksiyon gibi süreçlerde süperkritik akışkanların kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca süperkritik akışkanların yüzey gerilimlerinin düşük olması, mikro-gözenekli yapılar içine kolaylıkla yayınabilmelerini sağlamaktadır [27]. Basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirilen küçük değişimler dahi süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinde büyük değişiklikler yaratabilmektedir. Bu sayede, ortam koşullarının kontrolü ile incelenen akışkanın arzu edilen özelliklere sahip olmasının sağlanabilmesi, süperkritik akışkanların bir başka önemli avantajıdır.

4.1.3 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Son yıllarda Almanya, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya başta olmak üzere birçok ülkede süperkritik akışkanlar ile ilgili çalışmalar yürütülmektedir. Ortam koşullarının değiştirilmesi ile ayarlanabilen özelliklerinden dolayı, ayırma ve saflaştırma, kromatografi, polimerizasyon ve fraksiyonlama, tanecik tasarımı, biyoteknoloji, yağların modifikasyonu, atıksu arıtımı gibi birçok uygulamada kullanımları söz konusudur [26]. Bu uygulamalar ve yer aldıkları sektörler, Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Birçok endüstriyel uygulamada, daha çok süperkritik karbon dioksit ve süperkritik su öne çıkmaktadır. Bir sera gazı olan karbon dioksitin endüstriyel bir çözücü olarak kullanılması, hem çok daha zararlı organik çözücülerin yerine kullanılabilmesi, hem de bu sayede atık karbon dioksitin geri dönüşümünün gerçekleştirilmesinden dolayı çevre açısından yararlı sonuçlar doğurmaktadır [24]. Bölüm 4.2'de daha detaylı değerlendirilecek olan süperkritik su ise, çevre dostu birçok uygulamada herhangi bir güvenlik endişesi olmadan rahatlıkla kullanılabilen, insan sağlığını etkilemeyen ve maliyetsiz bir akışkandır.

Çizelge 4. 2 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları [26]

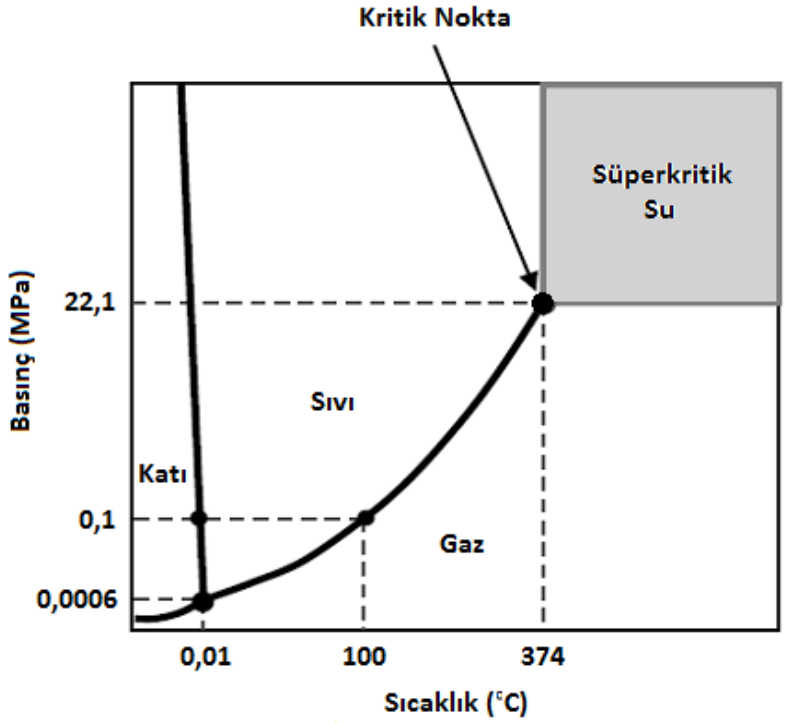
Sektör	Uygulama Alanı
Gıda	Çay ve kahveden kafein giderimi Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu Aroma ekstraktlarının hazırlanması Kolesterolün uzaklaştırılması Narenciye sularının acılığının giderilmesi Yağ ve aromaların fraksiyonlanması Şerbetçi otu ekstraktı eldesi Tütün hücrelerinin genleştirilmesi Reçel sterilizasyonu
Eczacılık	Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu Biyokimyasal karışımların ayrılması Tanecik tasarımı Toz halinde aktif madde üretimi Kristalizasyon Yüksek basınç altında sterilizasyon

Çizelge 4. 2 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları – devamı [26]

Sektör	Uygulama Alanı
Kimyasal İşlemler	Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması Seramik işleme Aktif karbon rejenerasyonu Polar ve polar olmayan bileşiklerin ayrılması
Çevre	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması Proses akımlarından toksik maddelerin giderimi Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması Atıksuların arıtılması
Hidrokarbon İşlemleri	Kömürün sıvılaştırılması Kömürden gazlaşabilir maddelerin ekstraksiyonu Kömürden yağların ekstraksiyonu Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması Kalıntı maddelerin ekstraksiyonu Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı
Yüzey İşlemleri	Tekstil boyama işlemleri Tekstil temizleme işlemleri Kuru temizleme
Kimyasal Reaksiyonlar	Fischer-Tropsch sentezi Hidrojenasyon reaksiyonları Alkilleme reaksiyonları Oksidasyon reaksiyonları Transesterifikasyon reaksiyonları ve biyodizel üretimi Biyoreaksiyonlar Hidroformülasyon reaksiyonları
Analitik İşlemler	Süperkritik akışkan kromatografisi
Malzeme	İmplant malzemelerin tasarımı Mikro ve nano boyutta taneciklerin tasarımı Aerojel eldesi Otofretaj (yüksek basınçlı dizel enjeksiyonu borularının işlenmesi)
Polimer	Polimerizasyon ve polimer işleme Polimerlerin fraksiyonlanması Kaplama

4.2 Süperkritik Su ve Genel Özellikleri

Kritik sıcaklığı 374,14°C ve kritik basıncı olan 22,06 MPa olan suyun sıcaklık-basınç diyagramı Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Doğadaki suyun, şekilde gösterilen kritik noktasına kendiliğinden ulaşabildiği şartlara nadiren rastlanmaktadır. Atlantik okyanusunun 3 km derinliğinde bulunan bir magma sızıntısının neden olduğu sıcaklık ile derinlikten dolayı yüksek olan basınç, deniz suyunu süperkritik hale getirirken görüntülenmiştir. İzlanda'da ise, jeotermal enerji araştırmaları esnasında yapılan bir yüzey delme işleminde, yaklaşık olarak 2.500 m derinlikte magmadan dolayı ısınarak süperkritik hale gelmiş suya rastlanmıştır [25].

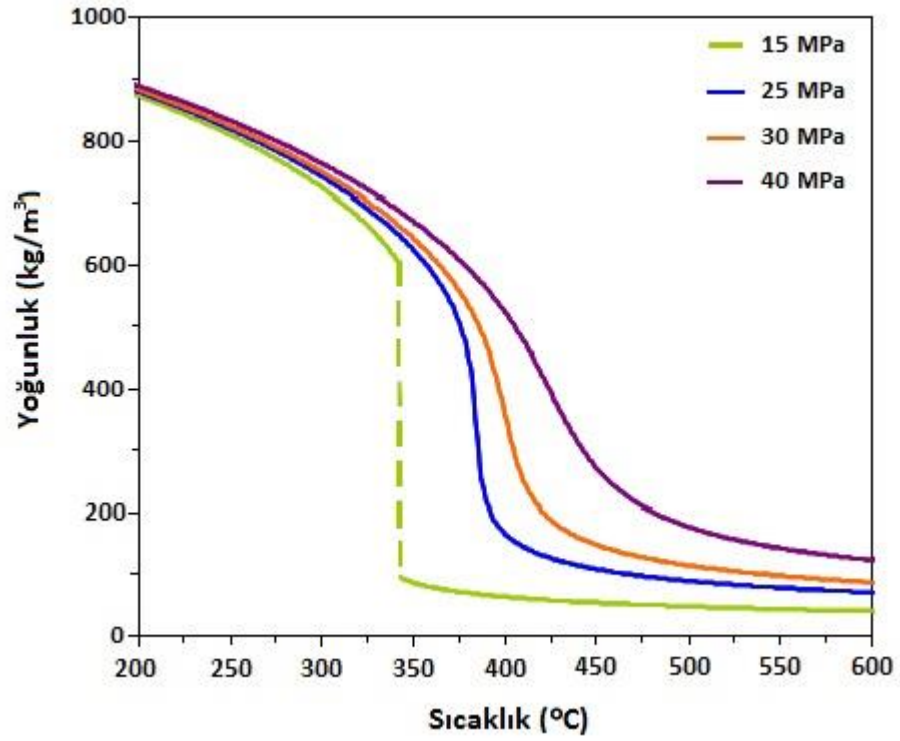


Şekil 4. 3 Suyun sıcaklık-basınç diyagramı [28]

Suyun, doğal koşullarda nadir olarak ulaşabildiği süperkritik fazda sahip olduğu özellikleri, gaz ve sıvı faz özelliklerine nazaran oldukça farklıdır. Sıcaklık ve basıncın değiştirilmesi ile değişebilen ve arzu edilen değerlere ulaşabilen bu özelliklerden bazıları, ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak ele elınmaktadır.

4.2.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu

Saf suyun sıcaklığa bağlı olarak değişen yoğunluğu, dört farklı basınç değeri için Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, sabit basınçta artan sıcaklığa bağlı olarak, suyun yoğunluğu da azalmaktadır. Örneğin 25 MPa basınç altında 100°C sıcaklıktaki suyun yoğunluğu 970 kg/m^3, 300°C sıcaklıktaki suyun yoğunluğu ise 740 kg/m^{3,}tür. Ortam basıncının artması ise, su yoğunluğunun da artmasına neden olmaktadır. 300°C'deki suyun basıncı 50 MPa'a çıkartıldığında, yoğunluğu da 770 kg/m^{3,}e yükselmektedir [29]. Süperkritik koşullarda çok daha az olan yoğunluk sayesinde, su molekülleri arasında daha fazla boşluk oluşmaktadır. Bu durum, oluşan hidrojen bağlarının etkisinin zayıflaması ve dolayısıyla, suyun dielektrik sabitinin azalması ile sonuçlanmaktadır [6], [30], [31].



Şekil 4. 4 Suyun farklı basınçlardaki yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi [3]

4.2.2 Süperkritik Suyun Dielektrik Sabiti

Normal koşullardaki suyun molekülleri birbirine yakındır ve moleküller arasında kurulan hidrojen bağlarından dolayı, suyun dielektrik sabiti (ε) yüksek değerlere sahiptir. Bir maddenin dielektrik sabitinin yüksek olması, ortamda bulunan zıt yüklerin

birbirini çekme kuvvetini azaltmaktadır. Çekme kuvvetinin azalması ise, çözünürlüğü arttıran bir etkiye sahiptir. Bu durum, polar ya da iyonik yapıdaki organik maddelerin suda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarını sağlamaktadır. Öte yandan, hidrokarbonların ve gazların çözünürlüğü oldukça düşük olmaktadır. Ortam sıcaklığı yükseldikçe, azalan su yoğunluğu ile birlikte moleküller birbirinden uzaklaşmaya ve aralarındaki hidrojen bağlarının sayısı azalmaya başlamaktadır. Kritik noktaya ulaşıldığında, su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının sayısı ılıman koşullardakinin üçte birine inmekte, suyun dielektrik sabiti ise 78,5'ten yaklaşık 6 civarına düşmektedir [4], [25]. Bu değer, normal koşullardaki aseton (ε = 20,9), tetrahidrofuran (THF; ε = 7,6), dietil eter (ε = 3,9) ve hekzan (ε = 1,6) gibi organik çözücülerin dielektrik sabitlerine oldukça yakındır. Böylelikle suyun çözücü karakteri organik maddeler lehine değişmekte; süperkritik koşullarda organik maddeler suyun içinde çözünebilirken, inorganik maddeler çözünememeye başlamaktadır [3], [31]. Organik maddelerin süperkritik su içinde tek faz halinde bulunması, gerçekleşen reaksiyonların kütle aktarım kısıtlamalarına maruz kalmadan, yüksek hız sabitleri ile gerçekleşmesi anlamına da gelmektedir. Şekil 4.5, suyun farklı basınçlardaki dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini sunmaktadır. Kıyaslama imkanı açısından, çeşitli organik çözücülerin dielektrik sabitleri de şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.6 ise, 25 MPa basınç altında gerçekleşen sıcaklık değişimlerinin, suyun dielektrik sabiti ile hidrokarbonlar ve organik maddelerin su içindeki çözünürlüğünde ne gibi değişimlere yol açtığını göstermektedir.

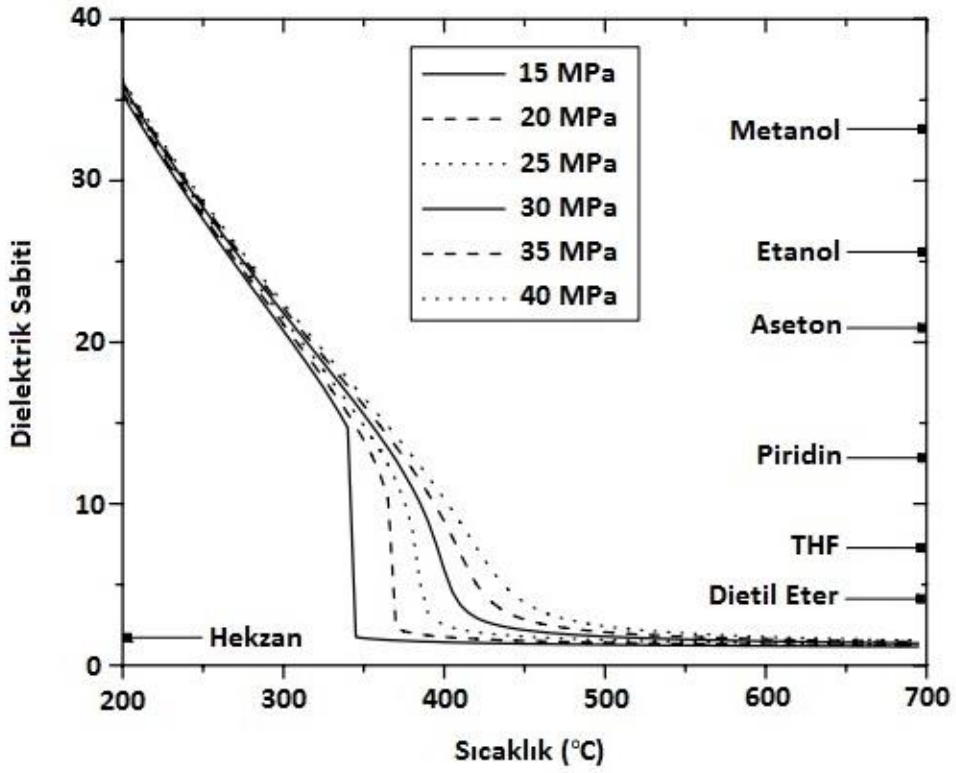
4.2.3 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı

Suyun kendi kendine iyonlarına ayrışması, Eşitlik 4.1'de gösterilen tersinir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Suyun iyon çarpımı (K_w) ise, Eşitlik 4.2'deki gibi ifade edilmektedir.

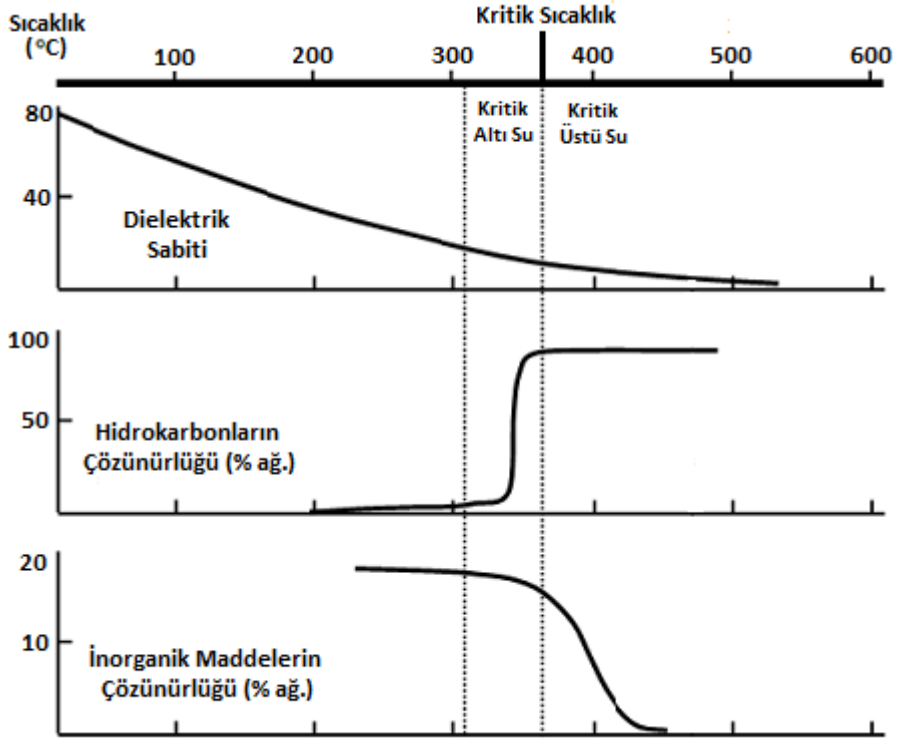
$$2\ H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \quad (4.1)$$

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

Denklem 4.2'de $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$, sırası ile hidronyum ve hidroksil iyonlarının konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Suyun oda koşullardaki iyon çarpımı 10^{-14} mol^2/L^2 olup, bu değer suyun kritik sıcaklığına dek ortam sıcaklığı arttıkça artmaktadır [3], [25]. Bu durum, suyun daha fazla iyonlaştığı anlamına gelmektedir.

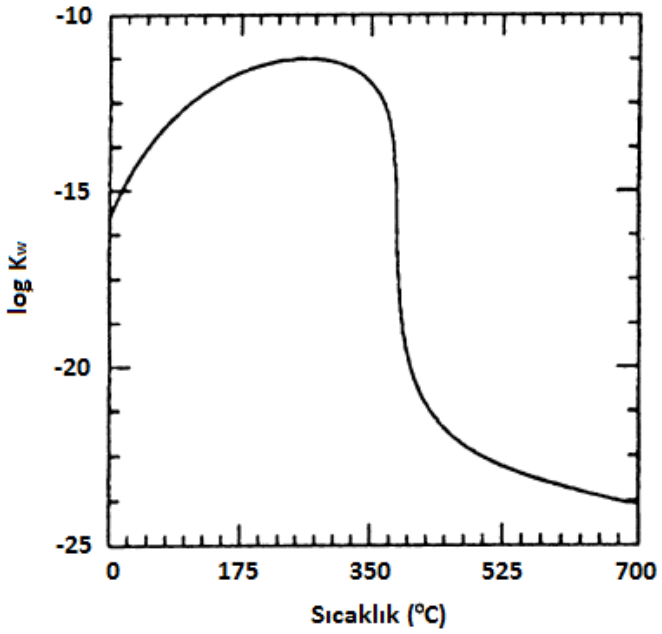


Şekil 4. 5 Suyun farklı basınçlardaki dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi [4]



Şekil 4. 6 25 MPa basınç altında değişen sıcaklığın, dielektrik sabiti ve çözünürlük üzerindeki etkileri [6]

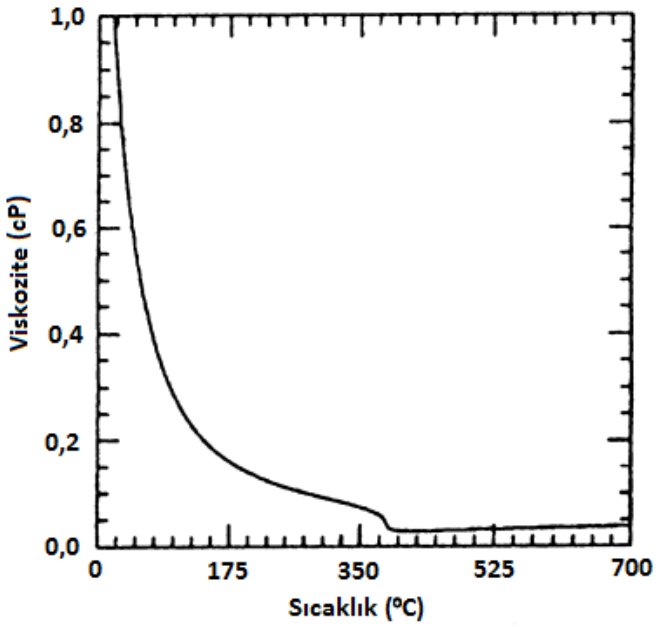
Kritik nokta civarında yaklaşık olarak 10^{-11} mol^2/L^2'ye yükselen iyon çarpımı, bu noktadan itibaren azalmaya başlamaktadır. Basınç, özellikle düşük sıcaklıklarda, suyun iyon çarpımını etkilememektedir. Ancak yaklaşık olarak 300°C'den itibaren, artan basınç koşullarında suyun iyon çarpımı da artmaktadır [29], [32]. Bu bağlamda, kritik altı veya yüksek basınçlardaki kritik üstü koşullarda iyonik reaksiyonların daha baskın olduğu; düşük yoğunluktaki süperkritik koşullarda ise serbest radikal reaksiyonların seçiciliğinin arttığı söylenebilir [3], [31]. Bu durum, suyun sıcaklık ve basınç değerlerinin değiştirilmesi ile, suda gerçekleşebilecek iyonik ya da serbest radikal reaksiyonların hangisinin baskın olacağına karar verilebilmesi anlamına gelmektedir. Şekil 4.7, 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4. 7 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi [31]

4.2.4 Süperkritik Suyun Viskozitesi ve Difüzivitesi

Süperkritik su, yüksek sıcaklıklarda taneciklerin hızlı hareket etmelerinden dolayı, düşük viskozite değerlerine sahiptir. Standart koşullardaki suyun viskozitesi 1,002 cP iken, bu değer 400°C ve 25 MPa koşullarındaki suda 0,03 cP değerine inmektedir [25]. 25 MPa basınç altındaki suyun viskozitesinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 8 25 MPa basınç altında suyun viskozitesinin sıcaklık ile değişimi [31]

Suyun süperkritik koşullarda azalan viskozitesi, aynı zamanda difüzivitesinin de artması anlamına gelmektedir. Kritik noktadaki suyun difüzivitesi, standart koşullardakinin yaklaşık olarak yirmi dört katıdır. Azalan viskozite ve artan difüzivite sayesinde, taneciklerin yer değiştirmeleri ve birbirleri ile çarpışarak reaksiyona girmeleri çok daha kolay olmaktadır. Dolayısıyla süperkritik su homojen, hızlı ve verimi yüksek reaksiyonların gerçekleşebildiği bir ortam haline gelmektedir. Aynı zamanda kütle aktarım kısıtlamalarının olmaması, katalitik reaksiyonların daha verimli gerçekleşmesi için uygun koşulları sağlamaktadır [25], [28], [32].

4.2.5 Süperkritik Suyun Kimyasal Reaksiyonlardaki Rolü

Süperkritik suyun önceki bölümlerde değinilmiş olan özellikleri, yer aldığı kimyasal reaksiyonlarda oldukça önemli bir role sahip olmasını sağlamaktadır. Özetlemek gerekirse, süperkritik suyun düşük yoğunluğu sayesinde moleküller arasında daha fazla boşluk oluşmaktadır. Bu sayede hem taneciklerin yer değiştirip birbirleri ile reaksiyona girmeleri daha kolay olmakta, hem de aralarındaki hidrojen bağları zayıflamaktadır. Düşük dielektrik sabiti sayesinde, organik maddelerin süperkritik su içinde tamamen çözünebilmesi mümkün olmaktadır. Böylelikle, organik maddelerin yer aldığı reaksiyonlar, homojen bir tek faz içinde ve herhangi bir kütle aktarımı sınırlamasına

maruz kalmaksızın gerçekleşebilmektedir. Düşük viskozite ve yüksek difüzivite değerleri, süperkritik suyu hızlı ve yüksek verimli reaksiyonların gerçekleşebildiği bir ortam haline getirmektedir. Sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değişebilen iyon çarpımı sayesinde, süperkritik su içinde gerçekleşen iyonik ya da serbest radikal reaksiyonların seçiciliği de ayarlanabilmektedir. Bu duruma bir örnek olarak, Kruse ve Dinjus'un [33] süperkritik su koşullarında gliserol ile yaptıkları çalışma verilebilir. 395°C sıcaklıkta ve 25-45 MPa basınçlarda yapılan deneylerde, yüksek basınçlarda reaksiyon ürünleri olarak asetaldehit ile formaldehit, düşük basınçlarda ise metanol ile alil alkol elde edilmiştir. Yazarların yorumuna göre bunun nedeni, yüksek basınçlarda suyun artan iyon çarpımı nedeni ile iyonik reaksiyonların, düşük basınçlarda ise azalan iyon çarpımı nedeni ile serbest radikal reaksiyonların gerçekleşmesidir. Başka bir deyişle farklı koşullarda farklı reaksiyon ürünlerinin oluşmasının nedeni, suyun değişen iyon çarpımıdır. Tüm bu nedenlerden dolayı, süperkritik su koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar birçok önemli avantaja sahip olmaktadır.

Süperkritik koşullarda gerçekleşen reaksiyonlarda su, reaksiyon ortamı olabildiği gibi, reaktan ya da katalizör olarak da yer alabilmektedir [31-33]. Örneğin su varlığında kimyasal bağların ayrıldığı hidroliz reaksiyonlarında, reaksiyona giren maddelerin polimerik yapıları parçalanabilmekte, selüloz gibi biyokütleler daha basit şekerlere dönüşebilmektedir. Polimerik maddelerin parçalandığı hidroliz reaksiyonlarının süperkritik su koşullarında gerçekleştirilmesinin bir başka avantajı, oluşan ara ürünlerin çözünürlüğünün ve dolayısıyla reaksiyon veriminin de yüksek olmasıdır. Bu durum, kurum ve katran gibi istenmeyen oluşumların gerçekleşmesini de engellemektedir [33-35]. Suyun reaktan olduğu bir başka örnek ise, karbon monoksitin su ile reaksiyona girip karbon dioksit ve hidrojen oluşturduğu su gazı reaksiyonudur. Bu reaksiyon sayesinde, özellikle seyreltik biyokütle çözeltilerinden hidrojen eldesi de mümkün olmaktadır [35], [36].

Süperkritik su, iyonlarına ayrışması sonucu oluşan yüksek konsantrasyonlardaki H_3O^+ ve OH^- iyonları sayesinde, asidik ya da bazik katalizör rolüne de sahip olabilmektedir [33], [37]. Bu sayede normal koşullarda katalizör kullanımı ile gerçekleştirilen siklohekzenin dehidrasyonu, aromatik bileşiklerin alkoller, alkenler gibi bileşikler ile girdiği reaksiyonlar olan Friedel-Crafts reaksiyonları, aldehitlerin bazik ortamda alkoller ve

karboksilli asitlere dönüştüğü bir Cannizzaro reaksiyonu olan formaldehitten etanol ve formik asit eldesi gibi birçok kimyasal reaksiyon, süperkritik su koşullarında katalizör kullanılmadan gerçekleştirilebilmektedir [28].

4.2.6 Süperkritik Su Koşullarındaki Oksidasyon Reaksiyonları

Sulu akımların organik madde içeriklerinin oksijen ile karıştırılarak yakılmasına hidrotermal oksidasyon adı verilmektedir. Hidrotermal oksidasyon reaksiyonları 350-650°C arasında değişen sıcaklıklarda ve 14-70 MPa arasında değişen basınçlarda gerçekleşmektedir. Reaksiyon koşulları 374°C ve 22,1 MPa'ın üzerinde ise, su kritik üstü özellikler taşıdığı için, gerçekleştirilen proses süperkritik su oksidasyonu adını almaktadır [25].

Süperkritik su oksidasyonu, kontrollü yakma ve ıslak hava oksidasyonu ile birlikte, derişik atıksu ve çamurlardaki zararlı organik maddelerin tamamen giderilmesi için en sık kullanılan yöntemdir. Ancak süperkritik su oksidasyonuna göre daha düşük sıcaklıklarda (150-300°C) ve basınçlarda (1-20 MPa) gerçekleştirilen ıslak hava oksidasyonu, çok daha yüksek reaksiyon sürelerine ihtiyaç duymaktadır [38]. Bu uzun reaktörde kalma sürelerini karşılayabilmek için, büyük reaktör hacimleri gerekmektedir. Reaksiyonların ihtiyaç duyduğu basınç değerlerinin, bu yüksek reaktör hacimlerine uygulanması ekonomik açıdan büyük bir yük doğurmaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklara dayanıklı kirleticilerin ya da ara ürünlerin parçalanabileceği kadar sert reaktör koşulları, ıslak hava oksidasyonunda söz konusu olmamaktadır. 800-1.100°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen kontrollü yakma proseslerinin ise, tam yanmanın sağlanamaması ve yüksek sıcaklıklarda azot oksitlerin oluşumu nedeniyle hava kirliliği yaratması gibi sakıncaları bulunmaktadır. Ayrıca, yakılacak atıkların içerdiği suyun giderilmesi için maliyetli ön işlemlere gerek duyulmaktadır [25]. Tüm bu nedenlerden dolayı, süperkritik su oksidasyonu her iki yönteme nazaran birçok üstünlüğe sahiptir.

Süperkritik su oksidasyonu atık yağlar, çözücüler, temizleme karışımları, boya, çamur, kağıt hamuru çamuru, kanalizasyon ve rafineri atığı karışımları gibi organik maddelerin yüksek oranda bulunduğu atıkların arıtılmasında kullanılmak için oldukça elverişli bir

yöntemdir. Dakikalar mertebesinde gerçekleşen arıtım reaksiyonu sonucunda, genellikle karbon dioksit ve su oluşmaktadır. Bu yöntem ile tek bir reaktör sistemi kullanılarak, birçok kirletici maddenin hızla ve yüksek verimle giderilmesi mümkündür. Atığın su içeriği, kontrollü yakmada olduğu gibi bir problem teşkil etmemekte ve dolayısıyla, kurutma işlemlerine gerek duyulmamaktadır [25], [38].

1980'li yıllardan beridir kullanılmakta olan bu yöntemin uygulamasında karşılaşılan en önemli zorluklar ise, çalışma koşullarının reaktörde korozyon oluşumuna neden olabilmesi ve süperkritik su içinde inorganik maddelerin azalan çözünürlüğü nedeniyle reaktör içinde tıkanmaların gerçekleşebilmesidir [33], [39]. Ancak literatürde, korozyona dayanıklı reaksiyon sistemlerinin tasarımına ve inorganik maddelerin çökmesi yüzünden reaktörlerin tıkanmasının önlenmesine yönelik yapılan çalışmalar mevcuttur [38], [39].

Çeşitli atıksuların süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Avustralya, Japonya, Kore, Almanya, Fransa ve İsviçre'de bulunan bazı askeri ve sivil yatırımların başarısına rağmen, henüz dünya genelinde yeterince duyulmamış ve yaygınlaşamamıştır [25]. Bu konuda yeterince deneysel çalışma ve ekonomik değerlendirmenin yapılmamış olması, süperkritik su oksidasyonunun endüstriyel ölçeğe taşınması konusunda yaşanan ayrı bir zorluktur [38]. Dolayısıyla, tüm avantajlarına rağmen bu yöntemin yerleşmesinin zaman alacağını söylemek mümkündür.

4.2.7 Süperkritik Su Koşullarındaki Gazlaştırma Reaksiyonları

1970'li yılların ortalarında Massachusetts Institute of Technology'de bir doktora öğrencisi olan Sanjay Amin, organik maddelerin su ortamında parçalanmasını incelerken, kritik altı koşullarda reaksiyon sonucu oluşan karbon dioksit ile hidrojenin yanında, önemli miktarda kömürleşme ve katran oluşumu gözlemlemiştir. Deneylerini kritik üstü koşullarda gerçekleştirdiğinde ise, kömürleşme ve katranın neredeyse tamamen yok olduğunu görmüştür. Bu önemli gözlem, aynı üniversiteden Michael Modell'ın yaptığı çalışmalar sayesinde geliştirilmiş ve süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaştırma reaksiyonlarının temeli oluşturulmuştur [5].

Süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaştırma reaksiyonlarına, hidrotermal gazlaştırma reaksiyonları da denmektedir. Hidrotermal gazlaştırma, suyun kritik sıcaklığı ile basıncının üzerinde gerçekleştirilen ve çeşitli biyokütlelerin yanabilir gaz içeriği açısından zengin ürünlere dönüştürüldüğü, oldukça etkili bir süreçtir. Zira süperkritik suyun düşük dielektrik sabiti nedeniyle organik maddeler tamamen suyun içinde çözünebilmekte ve reaksiyonlar, herhangi bir kütle aktarımı sınırlaması olmadan, homojen bir tek faz içinde gerçekleştirilebilmektedir.

Hidrotermal gazlaştırma süreçlerinde reaksiyon sonucu olaşan gaz ürün, hidrojen ve karbon dioksitin yanında, metan, C_2-C_4 hidrokarbonları ve az miktarda karbon monoksit içermektedir. Literatürde bu süreçler, gerçekleştirildiği sıcaklığa bağlı olarak iki gruba ayrılmaktadır. 500-800°C arasında gerçekleştirilen yüksek sıcaklıktaki hidrotermal gazlaştırmada, genellikle hidrojence zengin bir gaz ürün oluşmaktadır. 374-500°C arasında gerçekleştirilen düşük sıcaklıktaki hidrotermal gazlaştırmada ise, metan oluşumu daha fazla gerçekleşmekte ve reaksiyon veriminin yükseltilmesi için katalizörler de kullanılabilmektedir [5], [40-42]. Bu sıcaklık değerleri, 750-1.000°C gibi sıcaklıklarda gerçekleştirilen buhar reforming ve 800°C'ye kadar ulaşabilen sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz proseslerine nazaran daha düşüktür [28], [42].

Özellikle düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırma reaksiyonlarında, aktivasyon enerjisi düşürülerek istenen gazlaşma verimine ulaşılması, gaz ürün miktarının arttırılması, ürün seçiciliğinin ayarlanması, kömürleşme ile katran oluşumlarının azaltılması gibi maksatlarla katalizör kullanımı yaygındır. Bu amaçlar doğrultusunda KOH, NaOH, LiOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi homojen katalizörlerin yanı sıra, farklı destekler ile birlikte nikel, rutenyum, platin, aktif karbon gibi heterojen katalizörler de kullanılabilmektedir [40].

Hidrotermal gazlaştırma süreçlerinin sunduğu avantajlar ise aşağıdaki gibidir:

- Hidrotermal gazlaştırmaya tabi tutulan maddelerin su içerikleri, piroliz ya da doğrudan yakma gibi süreçlerdekinin aksine, herhangi bir sorun teşkil etmemektedir. Bu sayede, oldukça maliyetli olabilen kurutma ön işlemine de gerek duyulmamaktadır. Hidrotermal gazlaştırma süreçlerinde % 80'e varan su içeriğine sahip biyokütlelerin kullanılması dahi mümkündür [28], [42-44].

- Kömürleşme ve katran gibi istenmeyen oluşumların gerçekleşmesi, bu oluşumların süperkritik su içindeki yüksek çözünürlüklerinden dolayı önlenmekte ya da azaltılmaktadır [33], [35], [43].
- Reaksiyon sonucu oluşan kükürt ve azot gibi heteroatomlar sıvı fazda kalmakta ve bu sayede, oluşan gaz ürünün pahalı saflaştırma işlemlerine tabi tutulmasına gerek kalmamaktadır [33], [44].
- Reaksiyonlar sonucu oluşan gaz ürün, hidrojence zengindir [33], [35].
- Gaz ürün, başka bir inert gaz ile seyrelmemiş haldedir [44].
- Reaksiyon koşulları değiştirilerek, arzu edilen gaz bakımından zengin ürün eldesi sağlanabilmektedir [36], [44].
- Oluşan gaz ürünün yüksek basınçta olması muhafaza, nakliye, kullanım ve basınç altında gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri için kolaylık sağlamaktadır [28], [44].
- Su içindeki yüksek çözünürlüğünden dolayı, oluşan karbon dioksit gazının yüksek basınç altında kolayca diğer yanabilir gazlardan ayrıştırılması mümkündür [33], [44].

Hidrotermal gazlaştırma proseslerinin kullanımı, bu önemli avantajlarının yanında, bazı dezavantajlara da sahiptir. Örneğin sürekli sistemlerde, biyokütle çözeltilerinin ya da çamurların yüksek basınçlara pompalanabilmesi zordur. Reaksiyonların gerçekleştirildiği yüksek sıcaklık ve basınç değerleri, beraberinde korozyon sorununu da getirebilmektedir. Bu durum, hidrotermal gazlaştırmanın gerçekleştirildiği prosesin ve ekipmanların da maliyetini arttırmaktadır. Biyokütle çözeltilerinin henüz süperkritik faza ulaşmadan parçalanıp reaktörde tıkanmalara neden olmamaları için, ısıtma işleminin itina ile gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Her ne kadar miktarı az olsa da, meydana gelen kömürleşme ve katranın da reaktörü tıkama ihtimali vardır. Katalizör kullanımı söz konusu ise, katalizörlerin sert koşullarda kullanımından ya da üzerinlerine kömürleşme ve katran birikiminden dolayı deaktive olmaları ihtimal dahilindedir [36], [44]. Ancak bilim adamları, tüm bu sorunları çözebilmek ve hidrotermal gazlaştırma süreçlerinden mümkün olduğunca verimli bir şekilde yararlanabilmek için çalışmalar yürütmektedir.

Günümüzde hidrotermal gazlaştırma süreçleri, biyokütleler ile biyolojik olarak parçalanabilen organik atıklar ve atıksulardan hem enerji eldesi, hem de bu atıkların arıtılması amacıyla kullanılmaktadır. Henüz endüstriyel ölçeğe taşınamamış bu çalışmalar, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün yanı sıra uluslararası birçok kurumda da sürdürülmektedir [36], [45]. Araştırmaları yürüten başlıca çalışma grupları, çalışmaların yapıldığı kurumlar ve bu kurumların yerleri, Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4. 3 Süperkritik su koşullarında biyokütlelerin gazlaştırılması konusunda çalışma yapan kurumlar

Çalışma Grubu	**Çalışmanın Yapıldığı Kurum**
Michael J. Antal Jr. ve çalışma grubu	Hawaii Natural Energy Institute (HNEI; ABD)
Douglas C. Elliott ve çalışma grubu	Pacific Northwest Laboratory (PNL; ABD)
Tomoaki Minowa ve çalışma grubu	National Institute for Resources and Environment (NIRE; Japonya)
Kunio Arai ve çalışma grubu	Supercritical Fluid Research Center (SFRC; Japonya)
Andrea Kruse ve çalışma grubu	Forschungszentrum Karlsruhe Institute fur Technische Chemie (FKITC; Almanya)
Liejin Guo ve çalışma grubu	State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF; Çin)
Jefferson W. Tester ve çalışma grubu	Massachusetts Institute of Technology ve Cornell University (ABD)
Tadafumi Adschiri ve çalışma grubu	Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Japonya)
Mesut Akgün ve çalışma grubu	Supercritical Fluid Technologies Research Group, YTÜ (SCFT; Türkiye)

4.2.8 Biyokütlelerin Hidrotermal Gazlaştırılmasına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Literatürde, son otuz yıldan beri çeşitli biyokütle kaynaklarının süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik çalışmalar yayımlanmaktadır. Bu çalışmalarda incelenen biyokütleler çoğunlukla model çözeltiler olup, glikoz, selüloz ve lignin gibi bitki hücrelerinde bulunan yapıtaşların; metanol, etanol, etilen glikol ve gliserol gibi basit yapılı alkollerin ya da aseton gibi ketonların sulu çözeltileri şeklindedir. Bunların yanında sayıları daha az olmakla beraber, tütün, mısır, pamuk, ayçiçeği gibi bitki saplarının; pirinç kabuğu, mısır koçanı ve fındık kabuğu gibi bitki artıklarının; talaş, deri atığı, kağıt hamuru çamuru gibi endüstriyel atıkların; kanalizasyon çamuru gibi kentsel atıkların; siyah likör (kağıt endüstrisi atıksuyu), şaraphane atıksuyu, peynir altı suyu ve tekstil atıksuyu gibi endüstriyel atıksuların süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur.

Laboratuvar ölçekli yütütülmekte olan bu çalışmalar genellikle, biyokütle çözeltilerinin farklı reaksiyon koşullarında gazlaştırılmasına ve çeşitli parametrelerin reaksiyon mekanizması, biyokütle dönüşümü, gaz ürün verimi ile gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkilerinin belirlenmesine yöneliktir. Yapılan incelemeler sonucunda, süperkritik su koşullarındaki gazlaşma süreçlerine etki eden başlıca parametrelerin sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, besleme konsantrasyonu, oksidan konsantrasyonu ve katalizör kullanımı olduğu görülmektedir. Ancak süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaştırma süreçlerinin henüz tam anlamıyla aydınlanamamış karmaşık doğası, bu konuda yaşanan en önemli sıkıntıdır. Gerçekleşen reaksiyonların ve bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ürünlerin, çeşitli parametrelerin etkisi ile ne ölçüde değiştiğinin kesin çizgilerle sınırlandırılıp genelleştirilebilmesi mümkün değildir. Bununla birlikte, gazlaştırma süreçlerine etki eden başlıca reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [46], [47]:

- Reforming reaksiyonu:

$$C_nH_m + \frac{n}{2}H_3O^+ + \frac{n}{2}OH^- \leftrightarrows nCO + \left(\frac{m}{2}+n\right)H_2 \qquad (4.3)$$

- Su gazı reaksiyonu:

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2 \quad (\Delta H_{298K} = -41\ kJ/mol) \qquad (4.4)$$

- Karbon monoksitin metanlaşma reaksiyonu:

$$CO + 3\ H_2 \leftrightarrows CH_4 + H_2O \quad (\Delta H_{298K} = -206\ kJ/mol) \tag{4.5}$$

- Karbon dioksitin metanlaşma reaksiyonu:

$$CO_2 + 4\ H_2 \leftrightarrows CH_4 + 2\ H_2O \quad (\Delta H_{298K} = -165\ kJ/mol) \tag{4.6}$$

- Karbonun metanlaşma reaksiyonu:

$$C + 2\ H_2 \leftrightarrows CH_4 \quad (\Delta H_{298K} = -75\ kJ/mol) \tag{4.7}$$

- Metan reforming reaksiyonu:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows 3\ H_2 + CO \quad (\Delta H_{298K} = 206\ kJ/mol) \tag{4.8}$$

- Boudouard reaksiyonu:

$$2\ CO \leftrightarrows C + CO_2 \quad (\Delta H_{298K} = -172\ kJ/mol) \tag{4.9}$$

4.2.8.1 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaşma reaksiyonlarına etki eden en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Reaksiyon hız sabitinin Eşitlik 4.10 ile gösterilen Arrhenius denklemine bağlı olarak değişmesi, yüksek sıcaklıklarda bu sabitin ve dolayısıyla da reaksiyon hızının artması anlamına gelmektedir [28].

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \tag{4.10}$$

Denklem 4.10'da k reaksiyon hız sabitini, k_0 reaksiyonun frekans faktörünü, E_a reaksiyonun aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini, T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Bu denklemden yola çıkılarak yüksek sıcaklıkların, ısıl bozunma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için daha elverişli olduğu söylenebilir [30]. Örneğin Boukis vd. [48], metanolün süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada 400°C'de % 22 mertebesinde gerçekleşen metanol dönüşümünün, 600°C'de % 99,5'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Metanol ile yapılan bir başka çalışmada da, reaksiyon sıcaklığının 500°C'den 700°C'ye çıkartılması ile metanol dönüşümünün arttığı görülmüştür [49]. Goodwin ve Rorrer [50] ksiloz ile yaptıkları deneyler sonucunda,

450°C'de % 30 civarı olan ksiloz dönüşümünün, 650°C'de % 99'un üzerine yükseldiğini belirtmektedir. Biyokütle çözeltilerinin organik içeriklerinin sıcaklık ile daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüştüğünün göstergelerinden biri de, sıvı ürünün TOK içeriğindeki azalmadır. Glikozun 600-767°C arasında gazlaştırıldığı bir çalışmada, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait sıvı ürünlerin daha az TOK içerdiği görülmüştür [40]. Benzer sonuçlar süperkritik su koşullarında tekstil atıksuyu, izooktan ve mısır yeminin gazlaştırıldığı farklı çalışmalarda da elde edilmiştir [46], [51], [52].

Sıcaklığın gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkisi incelendiği takdirde, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda, genellikle katalizör kullanımına gerek duyulmadığı ve hidrojence zengin bir gaz ürün elde edildiği görülmektedir [4], [5], [28]. Zira Eşitlik 4.3 ve 4.8 ile ifade edilen reforming reaksiyonlarının endotermik olması, yüksek sıcaklıkların hidrojen oluşumu açısından daha uygun olduğunu göstermektedir. Taylor vd. [49], süperkritik su koşullarında metanolün gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sonucunda, reaksiyon sıcaklığının 500°C'den 700°C'ye çıkartılması ile hidrojen oluşumunun arttığını belirtmişlerdir. Glikoz ile 600-767°C, 500-650°C ve 750-800°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen üç ayrı çalışmada da, hidrojen oluşumunun sıcaklığa bağlı olarak arttığı bildirilmiştir [40], [53], [54]. Therdthianwong vd. süperkritik su koşullarında etanolün gazlaştırıldığı çalışmalarında, 500°C'de elde edilen gaz ürünün molce % 37,2'sinin, 600°C'de elde edilen gaz ürünün ise molce % 49,1'inin hidrojen olduğunu belirtmiştir [55]. Ksiloz, izooktan, kağıt hamuru çamuru, siyah likör ve mısır koçanı ile yapılan deneylerde de sıcaklık ile benzer hidrojen değişimi eğilimleri gözlemlenmiştir [50], [51], [56-59]. Öte yandan Williams ve Onwudili [60] glikoz, selüloz ve manyok bitkisi atığı ("cassava waste") ile 330-380°C arasında gerçekleştirdikleri deneylerde, hidrojen oluşumunun sıcaklık değişimlerinden etkilenmediğini belirtmektedir. Yazarlar aynı koşullarda nişastanın gazlaştırılmasında ise, hidrojen oluşumunun sıcaklık ile azaldığını bildirmektedir.

Eşitlik 4.5 ile 4.7 arasında gösterilmiş olan metanlaşma reaksiyonlarının ekzotermik olması, düşük sıcaklıkların metan oluşumu için daha elverişli olduğunu göstermektedir [28]. Örneğin ksilozun hidrotermal gazlaştırılmasına yönelik yapılan bir çalışmada, metan oluşumunun sıcaklık ile azaldığı gözlemlenmiştir [50]. Jin vd. [53], 500-650°C

arasında değişen sıcaklıklarda glikozun hidrotermal gazlaşmasını incelemiş ve metan oluşumunun, reaksiyon sıcaklığı arttıkça azaldığını belirtmiştir. Benzer bir eğilim, glikoz ve pirokatekol ile yapılan başka çalışmalarda da gözlemlenmiştir [40], [61]. Ancak literatürde yapılan çalışmaların hepsi, bu yönde sonuç vermemektedir. Örneğin Boukis vd. [48] tarafından metanolün gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde, artan reaksiyon sıcaklıkları ile birlikte metan oluşumunda da artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık ile artan metan oluşumu metanol, izooktan, glikoz ve mısır yemi ile yapılan başka çalışmalarda da bildirilmektedir [49], [51], [52], [54]. Guo vd. [56], indolün gazlaştırılması ile ilgili olan çalışmalarında, reaksiyon sıcaklığının artması ile metan oluşumunun önemli ölçüde arttığını ve 700°C'de elde edilen gaz üründe en fazla bulunan gazın metan olduğunu belirtmektedir. Therdthianwong vd. [55] ise, etanol ile yaptıkları çalışmada metan oluşumunun sıcaklık ile birlikte önce artıp, ardından azalmaya başladığını gözlemlemiştir. Benzer bir metan değişimi, siyah likörün 400-600°C arasında gerçekleştirilen gazlaştırılması sırasında da gözlemlenmiştir [58]. Bu çalışmaya göre metan oluşumu 500°C'ye kadar sıcaklık ile birlikte artmış, ancak daha yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlamıştır. Nişastanın 300-380°C, metanolün ise 500-700°C arasında değişen sıcaklıklarda gazlaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda ise, metan oluşumunun sıcaklıktan bağımsız olduğu bildirilmektedir [60], [62].

Biyokütlelerin organik içeriklerinin yüksek sıcaklıklarda daha fazla dönüşüme uğraması, karbon dioksit oluşumunda da artışa neden olabilmektedir. Taylor vd. [49] süperkritik su koşullarında metanolün gazlaşmasını inceledikleri deneyler sonucunda, reaksiyon sıcaklığı arttıkça oluşan karbon dioksit miktarının da arttığını belirtmişlerdir. Benzer bir eğilim izooktan, glikoz, indol ve kağıt hamuru çamuru ile yapılan çalışmalarda da gözlemlenmiştir [51], [53], [56], [57]. Susanti vd. [40], glikozun 600-767°C arasında gazlaştırılması sırasında, artan sıcaklık ile birlikte gaz üründeki karbon dioksit miktarının molce % 24,8'den % 29,4'e çıktığını belirtmektedir. Öte yandan D'Jesus vd.'nin [52] mısır yeminin gazlaştırılması ile ilgili olan çalışmalarında, reaksiyon sıcaklığının 300°C'den 700°C'ye artması ile birlikte gaz üründeki karbon dioksit miktarının molce % 90 civarından % 50'ye düştüğü görülmüştür. Kruse vd. [61] ise 600-700°C arasındaki sıcaklıkların, pirokatekolün gazlaştırılması sonucunda açığa çıkan karbon dioksit miktarını etkilemediğini belirtmektedir.

Literatürdeki çalışmaların çoğunda, karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığı ile birlikte azaldığı görülmektedir. Örneğin metanolün süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde, sıcaklığın 500°C'den 700°C'ye çıkartılması ile karbon monoksit oluşumunda önemli ölçüde azalma gerçekleştiği görülmüştür [49]. Ksiloz ile yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [50]. Susanti vd. [51], izooktanın hidrotermal gazlaştırılmasında açığa çıkan karbon monoksit miktarının çok az olmasının, karbon monoksitin su gazı reaksiyonuna girerek harcanmasından kaynaklandığını belirtmiştir. Benzer bir yaklaşım, mısır yeminin gazlaştırılması sırasında çok az oluşan karbon monoksit miktarını yorumlamak için D'Jesus vd. tarafından da getirilmiştir [52]. Öte yandan kağıt hamuru çamurunun 400-550°C arasında gazlaştırılmasına yönelik yapılan bir çalışmada [57], karbon monoksit oluşumunun sıcaklıktan bağımsız olduğu bildirilmiştir. Siyah likör ile yapılan başka bir çalışmada da [58], karbon monoksit oluşumunun sıcaklık değişimlerinden etkilenmediği belirtilmektedir.

Süperkritik su koşullarında yapılan gazlaştırma çalışmalarının çoğunda, yanabilir gaz ürün olarak hidrojen ve metan elde edilmektedir. Ancak bazı kaynaklarda, miktarca çok daha az olmakla birlikte, etan, propan ve bütan gibi C_2-C_4 hidrokarbonlarının da oluştuğu görülmektedir. Susanti vd. [51], izooktanın gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünün etan, etilen, propan, propilen, bütan ve bütilen de içerdiğini; bu gazların miktarlarının artan sıcaklık ile birlikte azaldığını bildirmiştir. Yazarların glikoz ile yaptıkları başka bir çalışmada da [40] benzer sonuçlar elde edilmiş; 600°C'de gerçekleştirilen gazlaştırma sonucu elde edilen üründe molce % 0,3 mertebesinde bulunan etanın, 767°C'de elde edilen gaz üründe % 0,1'e düştüğü belirtilmiştir. Guo vd. [56], süperkritik su koşullarında indolün gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada, etan oluşumunun düşük sıcaklıklarda daha fazla gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Öte yandan mısır yeminin 300-700°C arasında gazlaştırıldığı başka bir çalışmada, etan oluşumunun yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha fazla gerçekleştiği bildirilmektedir [52]. Cao vd. [58] ile Sricharoenchaikul [63] da, siyah likör ile yaptıkları deneylerde benzer etan eğilimleri tespit etmişlerdir. Guan vd., 450-550°C koşullarında *nannochloropsis sp*. mikroalginin gazlaştırılması ile elde edilen etan miktarının sıcaklıkla arttığını, etilen oluşumunun ise sıcaklıktan bağımsız olduğunu bildirmiştir [64]. Osada

vd. [65] de, lignin ve selüloz ile yaptıkları deneylerde C_2-C_4 hidrokarbonlarının artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte daha fazla oluştuğunu belirtmektedir.

4.2.8.2 Reaksiyon Basıncının Etkisi

Tipik bir kimyasal reaksiyonu meydana getiren adımlar, reaktan moleküllerinin birbirlerine doğru difüzyonu, kimyasal dönüşüme uğramaları ve oluşan ürünlerin birbirlerinden difüzyon ile uzaklaşmalarıdır. Bir molekülün difüzyon hızını etkileyen difüzivitesi, viskoziteye bağlı olarak değişen bir parametredir. Viskozite ise yüksek basınç değerlerinde artmaktadır. Dolayısıyla, gerçekleşen kimyasal reaksiyon hızlarının basınç değişimlerinden etkilendiği sonucuna varılabilir. Zira yüksek basınç altında gerçekleşen difüzyon, çözgen madde moleküllerinin çözünen madde molekülleri etrafında bir kafes oluşturması ile sınırlanmaktadır. Bu durum "kafes etkisi" (cage effect) olarak bilinmektedir. Kafes etkisi ile, reaksiyon sonucu oluşan ürünler çözgen moleküller tarafından bir kafes içinde tutulmakta ve bu durum, dekompozisyon gibi fizyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini engellemektedir. Kafesi terk edemeyen ürünler, genellikle birbirleri ile birleşme ya da reaktanlara dönüşme eğilimi göstermektedir. Çözücü tarafından oluşturulan bu kafes, aynı zamanda reaktan moleküllerini de izole etmektedir. Bu durum, çözünen moleküller arasında gerçekleşen reaksiyonlar yerine, hidroliz ve su gazı reaksiyonları gibi, çözücü ve çözünen moleküller arasında gerçekleşen reaksiyonları desteklemektedir. Dolayısıyla yüksek basınçların, su gazı reaksiyonu gibi reaksiyonların gerçekleşmesi için elverişli olduğu, ancak dekompozisyon reaksiyonlarının hızlarını düşürdüğü söylenebilir [4], [28], [63].

Kafes etkisi, farklı yazarlar tarafından basınç değişimlerinin gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkilerini yorumlamak için de kullanılmıştır. Örneğin Sricharoenchaikul [63], yaklaşık olarak 22-40 MPa arasında değişen basınçların siyah likörün gazlaşması üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bulgular, artan basınç değerlerinin karbon dönüşümünü etkilemediğini, ancak gaz üründeki karbon dioksit ve metan miktarlarını arttırdığını göstermektedir. Yazarın yorumuna göre, karbon dönüşümünün etkilenmemesini nedeni kafes etkisinin dekompozisyon reaksiyon hızını düşürmesi; karbon dioksit oluşumunun artmasının nedeni ise kafes etkisi ile su gazı reaksiyon hızının artmasıdır. Basınç ile birlikte artan karbon dioksit gazı oluşumu, Byrd vd. [66]

tarafından etanolün gazlaştırılması sırasında da gözlemlenmiştir. Metanolün 700°C'de gazlaştırılmasına yönelik yapılan başka bir çalışmada da, basıncın 6,9 MPa'dan 27,6 MPa'a çıkartılması ile hidrojen ve karbon dioksit oluşumunun arttığı belirtilmektedir [62].

Kruse vd. [61] pirokatekol çözeltilerinin, 20-40 MPa arasında değişen basınçlar altında gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürün kompozisyonunu incelemişlerdir. Buna göre, artan basınç ile birlikte metan oluşumunun arttığı, hidrojen oluşumunun ise azaldığı görülmüştür. Yazarlar, karbon dioksit ile karbon monoksit oluşumunun basınç değişimlerinden etkilenmediğini bildirmektedir.

Öte yandan yapılan bazı çalışmalarda da, basınç değişiminin ürün kompozisyonu üzerinde bir etkiye sahip olmadığı bildirilmektedir. Örneğin Boukis vd. [48], metanolün süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada, 25-45 MPa arasında değişen reaksiyon basıncının gaz ürün kompozisyonunu etkilemediğini belirtmiştir. Mısır yeminin 700°C'de gazlaştırıldığı başka bir çalışmada, 25-40 MPa arası değişen basıncın oluşan gaz ürün debisinde herhangi bir değişime neden olmadığı görülmüştür [52]. Jin vd., glikozun 23, 25 ve 27 MPa basınçlar altında gazlaştırılmasının gaz ürün kompozisyonunda bir değişikliğe yol açmadığını bildirmektedir [53]. Benzer bulgular mısır nişastası, yonca ve mısır yeminin süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik gerçekleştirilen başka bir çalışmada da elde edilmiştir [67]. 500°C'de *nannocloropsis sp*. mikroalginin gazlaştırılması esnasında da, basıncın 7 MPa'dan 33 MPa'a çıkartılmasının da gaz ürün kompozisyonunda belirgin bir değişime yol açmadığı görülmüştür [64].

4.2.8.3 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Literatürde reaksiyon süresinin süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaştırma reaksiyonları üzerinde, sıcaklık kadar olmasa da, etkili olduğu görülmektedir. Artan reaksiyon süreleri ile birlikte, biyokütle çözeltilerinin organik madde içerikleri daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşmektedir. Örneğin Susanti vd. [51] izooktanın 632°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılmasında, reaksiyon süresinin 6 s'den 33 s'ye arttırılması ile sıvı ürünün TOK dönüşümünün arttığını ve gaz ürün veriminin 1,1 L/g

izooktan'dan 2,9 L/g izooktan'a yükseldiğini bildirmiştir. Ksilozun süperkritik su koşullarında gazlaştırıldığı bir çalışmada, yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla karbon dönüşümünün gerçekleştiği görülmüştür [50]. Tekstil atıksuyu [46], siyah likör [58] ve izooktan [68] ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Reaksiyon süresinin yanabilir gaz ürünler üzerindeki etkisi incelendiği takdirde, tıpkı sıcaklığın etkisinde olduğu gibi, bir genelleştirme yapılabilmesinin mümkün olmadığı görülmektedir. Örneğin reaksiyon süresinin hidrojen oluşumu üzerindeki etkilerine bakıldığında, Goodwin ve Rorrer'in ksiloz ile yaptıkları bir çalışmada hidrojen oluşumunun reaksiyon süresi ile arttığı belirtilmiştir [50]. Arita vd. [69], 500°C'de etanolün gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneylerde, reaksiyon süresinin 10 dk'dan 60 dk'ya yükseltilmesinin hidrojen oluşumunu arttırdığını bildirmiştir. Reaksiyon süresi ile artan hidrojen oluşumu izooktan [51], glikoz [54], mısır koçanı [59], siyah likör [63] ve etanol [66] ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da belirtilen bir durumdur. Ancak Boukis vd., metanolün 600°C'de gazlaştırılması sırasında reaksiyon süresinin 3 s'den 100 s'ye çıkartılması ile hidrojen oluşumunun önce artıp ardından da azaldığını belirtmiştir [70]. Benzer bir eğilim, Susanti vd. tarafından izooktanın gazlaştırılmasında da gözlemlenmiştir [68]. Yazarların yorumuna göre azalmaya başlayan hidrojen miktarı, hidrojenin metanlaşma reaksiyonlarına girmesinden kaynaklanmaktadır. İndol çözeltilerinin 3-80 dk arasında gazlaştırılması sırasında da, hidrojen oluşumunun önce artıp, ardından azalmaya başladığı görülmüştür [56]. Öte yandan Boukis vd. [48] metanol ile yaptıklarları başka bir çalışmada, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda hidrojen oluşumunun zamandan bağımsız olduğunu, yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen oluşumunun reaksiyon süresi ile biraz arttığını gözlemlemişlerdir. D'Jesus vd. ise [52], mısır yeminin 700°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında, reaksiyon süresinin 0,6 dk'dan 3,6 dk'ya çıkartılması ile hidrojen oluşumunun azaldığını bildirmiştir. Hidrojen oluşumunda zamanla gerçekleşen azalma, lignin ve gliserolün süperkritik su koşullarında gazlaştırıldığı başka çalışmalarda da gözlemlenmiştir [71-73].

Reaksiyon süresinin bir diğer önemli gaz ürün olan metan oluşumu üzerindeki etkileri incelendiği takdirde, tıpkı hidrojen gibi, değişim eğiliminin genelleştirilemeyeceği

sonucuna varılmaktadır. Boukis vd. [70] 600°C'de metanolün gazlaştırıldığı çalışmalarında, reaksiyon süresinin 100 s'ye çıkartılması ile metan oluşumunda artış gözlemiştir. Etanolün gazlaştırılmasına yönelik yapılan başka bir çalışmada da, reaksiyon süresinin 10 dk'dan 60 dk'ya çıkartılması ile gaz üründe bulunan metan miktarının % 1,5'ten % 10'a yükseldiği belirtilmektedir [69]. Reaksiyon süresi ile birlikte artan metan oluşumu glikoz [40], gliserol [43], ksiloz [50], izooktan [51], [54] ve mısır yemi [52] ile gerçekleştirilen başka yayınlarda da bildirilmektedir. Öte yandan literatürdeki bazı çalışmalarda, metan oluşumunun artan reaksiyon süreleri ile azaldığı gözlemlenmiştir [68], [74], [75].

Reaksiyon süresi arttıkça kararsız olan gazların ya da oluşan ara ürünlerin, karbon dioksit gibi son reaksiyon ürünlerine dönüşme ihtimali daha fazladır. Bu bağlamda yüksek reaksiyon sürelerinin karbon dioksit, düşük reaksiyon sürelerinin ise karbon monoksit oluşumu için daha elverişli olduğu sonucuna varılabilir. Literatürde elde edilen bulgular da bu durumu desteklemektedir. Goodwin ve Rorrer [50], ksilozun gazlaştırılması sırasında uygulanan yüksek reaksiyon sürelerinde karbon monoksit oluşumunun gerçekleşmediğini bildirmişlerdir. Metanolün süperkritik su koşullarında gazlaştırıldığı bir yayında da karbon dioksit oluşumunun reaksiyon süresi ile arttığı, karbon monoksit oluşumunun ise azaldığı bildirilmiştir [70]. Glikoz [40], izooktan [51], [68], indol [56], kağıt hamuru çamuru [57], lignin [71] ve fenol [76] ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Öte yandan literatürde reaksiyon süresinin gaz ürün oluşumunu etkilemediği çalışmalar da mevcuttur. Örneğin Taylor vd. [49], metanol, etanol ve etilen glikolün süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada, reaksiyon süresinin oluşan gazların miktarında herhangi bir değişime yol açmadığını belirtmişlerdir. Williams ve Onwudili de [42], glikozun gazlaştırılması esnasında reaksiyon süresinin 120 dk'ya çıkartılmasının gaz ürün kompozisyonunda önemli bir değişime neden olmadığını bildirmiş ve bu durumu, süperkritik su koşullarında glikoz dönüşümünün çok hızlı gerçekleşmesi ile açıklamıştır. Aynı yazarların selüloz, glikoz ve manyok bitkisi atığı ile gerçekleştirdiği başka bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [60]. Therdthianwong vd. [55], etanolün gazlaştırılması sırasında reaksiyon süresinin 50 dk'dan 290 dk'ya çıkartılmasının, gaz ürün oluşumunda belirgin bir değişime neden

olmadığını belirtmiştir. Kruse vd. de, pirokatekol çözeltilerinin gazlaştırılmasında reaksiyon süresinin etkili olmadığını bildirmektedir [61].

4.2.8.4 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Süperkritik su koşullarında gerçekleşen gazlaştırma reaksiyonlarına etki eden parametrelerden biri de besleme konsantrasyonudur. Özellikle model biyokütle çözeltileri ile yapılan deneyler, düşük besleme konsantrasyonlarınında daha fazla gaz ürün verimi ve organik madde dönüşümü sağlandığını göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin gazlaştırıldığı deneylerde ise, genellikle kömürleşme ve katran oluşumu gözlemlenmiş ve deneylerin gerçekleştirildiği reaktörlerde tıkanmalar meydana gelmiştir. Örneğin metanol ile yapılan bir çalışmada [48], besleme konsantrasyonunun ağırlıkça % 5'ten % 64'e yükseltilmesi, metanol dönüşümünü önemli ölçüde azaltmıştır. Metanol ile yapılan başka bir çalışmada da, metanol konsantrasyonunun ağırlıkça % 15'ten % 45'e çıkartılmasının, TOK cinsinden dönüşümü azalttığı bildirilmiştir [49]. Glikoz [40], etanol [55] ve izooktan [51], [68] ile yapılan deneyler sonucunda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Metan oluşumu, gerçekleştirilen birçok çalışmada besleme konsantrasyonu arttıkça artmaktadır [42], [48], [49], [51], [55], [56], [70]. Ancak bunun tam tersi yönde bulguların elde edildiği çalışmalar da mevcuttur [54], [58], [63], [64]. Kimi deneyler sonucunda ise, metan oluşumunun besleme konsantrasyonu değişimlerinden fazla etkilenmediği görülmüştür [53], [57], [77].

Literatürdeki çalışmaların çoğunda, besleme konsantrasyonu arttıkça hidrojen oluşumunun azaldığı görülmektedir. Örnek olarak Boukis vd. [48], metanolün süperkritik su koşullarında gazlaştırıldığı çalışmalarında, yüksek konsantrasyonlu metanol çözeltilerinin hidrojen veriminin çok az olduğunu belirtmişlerdir. Yazarların yorumuna göre bunun nedeni, düşük konsantrasyonlu çözeltilerde daha çok su bulunmasından dolayı su gazı reaksiyonlarının daha fazla gerçekleşmesi ve dolayısıyla daha fazla hidrojen oluşmasıdır. Yu vd. [77], deneylerde kullandıkları glikoz çözeltilerinin konsantrasyonunu 0,1 M'dan 0,8 M'a çıkarttıklarında da benzer bir sonuç elde etmişlerdir. Susanti vd. [51], izooktan çözeltilerinin konsantrasyonunun ağırlıkça % 5,7'den % 32,7'ye çıkartılması ile, gaz üründeki hidrojen miktarının % 56,5'ten % 40,1'e

düştüğünü bildirmiştir. Başka çalışmalarda da artan besleme konsantrasyonlarının hidrojen oluşumunu azaltmasına yönelik bulgular mevcuttur [49], [57], [58], [70], [75]. Öte yandan glikoz ile yapılan bir çalışmada, artan besleme konsantrasyonlarının hidrojen oluşumunda önce artışa, ardından da azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [42].

Eşitlik 4.4 ile ifade edilen su gazı reaksiyonu, hidrojenin yanında karbon dioksit de oluşturmaktadır. Dolayısıyla düşük konsantrasyonlu çözeltiler ile yapılan çoğu çalışmada, hidrojenin yanında karbon dioksitin de daha fazla oluştuğu görülmektedir [42], [49], [51], [64], [77]. Buna karşın Jin vd. [53], glikoz çözeltilerinin gazlaştırılmasına yönelik gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda, karbon dioksit oluşumunun besleme konsantrasyonu ile birlikte arttığını belirtmiştir. Glikoz, siyah likör, mısır koçanı ve kanalizasyon çamuru ile yapılan başka çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [40], [58], [59], [75]. Guo vd. [56] ise, deneyleri gerçekleştirdikleri indol çözeltilerinin konsantrasyonunun 0,102 mol/L'den 0,408 mol/L'ye çıkartılmasının karbon dioksit oluşumunda önemli bir etkiye neden olmadığını belirtmişlerdir. Öte yandan metanol [48], [49], [70], izooktan [68] ve glikoz [42], [77] ile gerçekleştirilen çalışmalarda, karbon monoksit oluşumunun besleme konsantrasyonu ile birlikte arttığı tespit edilmiştir.

4.2.8.5 Oksidan Konsantrasyonunun Etkisi

Literatürde süperkritik su koşullarındaki reaksiyonların, bir biyokütle çözeltisinin organik madde içeriğinin tamamının parçalanması için gereken oksijen ihtiyacından daha az oksijenin sağlanması ile gerçekleştirildiği kimi çalışmalar da bulunmaktadır. Bu tip kısmi oksidasyon reaksiyonlarında genellikle oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Örneğin Williams ve Onwudili [42], glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sırasında, sisteme farklı konsantrasyonlarda hidrojen peroksit de eklemişlerdir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıça, daha fazla karbon dioksit ve daha az metan oluşumu gözlemlenmiştir. Hidrojen oluşumu ise önce artıp, belli bir hidrojen peroksit konsantrasyonundan sonra azalmaya başlamıştır. Jin vd., glikoz ve ligninin 600°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında, çözeltinin KOİ değerinin % 0-40'ını

karşılayacak kadar hidrojen peroksit ilavesi yapmışlardır [53]. Elde ettikleri bulgulara göre hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça karbon dioksit ve hidrojen oluşumları önce biraz artıp sonra azalmakta; metan oluşumu ise glikoz çözeltilerinde biraz artarken, lignin çözeltilerinde fazla değişmemektedir. Yazarlar oksijen kaynağı varlığında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarının, proses içindeki ısıl dirençlerin kırılması ve ısı iletiminin sistemde daha iyi sağlanması sayesinde, daha verimli gerçekleştiğini belirtmektedir. Ekzotermik olan oksidasyon reaksiyonlarının yaydığı ısı, kömürleşme ve katran gibi oluşumların da parçalanmasını sağlamaktadır. Bunun yanında kısmi oksidasyon, fenolik bileşikler gibi kompleks yapılı maddelerin parçalanmasını da hızlandırmaktadır.

Susanti vd. [51], izooktanın gazlaştırılması sırasında 0-2.701,1 mmol/L arasında değişen hidrojen peroksit konsantrasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Oksidan konsantrasyonu arttıkça metan ve karbon dioksit oluşumu artmış; hidrojen ve karbon monoksit oluşumu ise belli bir konsantrasyona kadar artıp, ardından azalmaya başlamıştır. Çalışmada çok fazla olmayan hidrojen peroksit konsantrasyonlarının yanabilir gaz ürün oluşumunu olumlu etkilediği belirtilmektedir. Öte yandan yazarların izooktanın kısmi oksidasyonunu gerçekleştirdikleri başka bir çalışmada, artan hidrojen peroksit konsantrasyonları ile birlikte hidrojen oluşumu azalmış, metan oluşumu önce azalıp sonra artmaya başlamış, karbon dioksit oluşumu ise artmıştır [68].

Xu vd. [78], 400-450°C ve 25 MPa koşullarında kanalizasyon çamurunun gazlaştırılması sırasında hidrojen peroksit ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Artan hidrojen peroksit konsantrasyonlarında kanalizasyon çamurunun KOİ dönüşümünün önemli ölçüde arttığı belirtilmektedir. Karbon dioksit oluşumu hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça artmakta; hidrojen, metan ve karbon monoksit oluşumu ise hidrojen peroksit konsatrasyonu ile önce artıp sonra azalmaktadır. Yazarlar kanalizasyon çamurunun gazlaştırılması sırasında sisteme belli bir konsantrasyona kadar oksijen sağlanmasının, su gazı reaksiyonlarını hızlandıracağını ve yanabilir gaz ürünlerin oluşumunu arttıracağını bildirmektedir. Watanabe vd. de [79], su gazı reaksiyon hızlarının oksijen varlığında arttığını belirtmiştir.

4.2.8.6 Katalizör Kullanımının Etkisi

Süperkritik su koşullarında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarında hem reaksiyonların aktivasyon enerjilerini düşürmek, hem de elde edilen gaz ürünün arzu edilen bileşikleri daha fazla içermesi yönünde seçiciliği ayarlamak amacıyla katalizör kullanımı oldukça yaygındır. Hidrotermal ortamda gerçekleşen reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin düşmesi, düşük sıcaklıklarda bile yanabilir gazlarca zengin bir ürün elde edilmesini sağlamaktadır [30]. Organik maddelerin ve ara ürünlerin parçalanmasının hızlanarak gaz ürün veriminin artması, bu bağlamda kömürleşme ve katran oluşumlarının da en az seviyeye indirgenmesi, katalitik gazlaştırma süreçlerinin sahip olduğu diğer avantajlar arasındadır [28], [80]. Dolayısıyla literatürde, bu süreçlerin en verimli şekilde gerçekleşmesini sağlayacak ucuz, etkili ve sağlam katalizörlerin belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu maksatla kullanılan katalizörleri homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür. Homojen katalizörler alkali bileşikleri, heterojen katalizörler ise çoğunlukla destek malzemeleri ile birlikte kullanılan aktif karbon, metal ve metal oksit gibi maddeleri içermektedir.

Alkali Katalizörler

NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3 ve $KHCO_3$ gibi bileşikler, biyokütlelerin hidrotermal gazlaştırılması esnasında kullanılan başlıca alkali katalizörlerdir [36], [81]. Bu katalizörler genellikle karbon bağlarını ayırmakta, kömürleşme ve katran oluşumlarını önleyerek gazlaşma verimini arttırmaktadır. Alkali tuzlarının kullanımı ile, 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda dahi glikoz, fruktoz gibi monomerik ve dimerik karbonhidratların parçalanabilmesi mümkündür [28]. Aynı zamanda bu katalizörlerin, su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesini desteklediği literatürdeki birçok kaynakta belirtilmektedir [36], [44], [80], [82]. Bu sayede karbon monoksit oluşumu azalmakta, gaz üründeki hidrojen miktarı da önemli ölçüde artmaktadır. Alkali çözeltilerin su içinde çözünebilir olmaları, biyokütle gazlaştırma süreçlerinin verimini arttıran bir diğer avantajdır [28], [30]. Ancak geri kazanımlarının ve tekrar kullanımlarının mümkün olmaması, bu katalizörlerin kullanımı sırasında yaşanan en önemli sıkıntıdır [28], [80],

[82]. Ayrıca süperkritik suyun düşük olan dielektrik sabiti nedeniyle bu katalizörlerin reaktör içinde çöküp sistemi tıkaması ihtimali de bulunmaktadır [30], [36], [44].

- **NaOH:**

Watanabe vd. [83], 400°C'de glikoz ve selülozun gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada NaOH katalizörünün etkilerini incelemişlerdir. Bulgulara göre NaOH, karbon dioksit ve hidrojen oluşumunu arttırmaktadır. Karbon monoksit oluşumu ise görülmemiştir. Yapılan yoruma göre bunun nedeni, oluşan karbon monoksitin su gazı reaksiyonuna girerek tükenmesidir. Yazarların n-hekzadekan ve ligninle yaptıkları bir başka çalışmada da, NaOH kullanımının hidrojen oluşumunu arttırdığı bildirilmektedir [84].

Osada vd. [65], 400°C'de ve reaksiyon süresi 15 dk iken NaOH kullanılarak lignin, selüloz ve formaldehitin gazlaştırılmasını incelemişlerdir. Her üç maddede de NaOH ilavesi hidrojen verimini arttırmaktadır. Lignin ve selüloz ile yapılan deneylerde katalizör kullanımı karbon dioksit oluşumunu arttırmış, formaldehit ile yapılan deneylerde ise katalizör kullanımının karbon dioksit oluşumunu etkilemediği görülmüştür.

Glikozun NaOH varlığında gazlaştırıldığı bir çalışmada [85], katalizör kullanımı ile hidrojen, metan ve karbon dioksit oluşumunun arttığı; karbon monoksit ve C_2-C_3 hidrokarbonlarının oluşumunun azaldığı bildirilmektedir. Onwudili ve Williams da [86], glikozun 450°C ve 34 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında katalizör olarak NaOH kullanımının hidrojen ve metan oluşumunu arttırdığını belirtmektedir.

- **KOH:**

Kruse vd. [61], pirokatekol çözeltilerinin 500°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında sisteme KOH ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Bulgulara göre katalizör kullanımı hidrojen ve karbon dioksit oluşumunu arttırmış; karbon monoksit, metan ve C_2-C_4 hidrokarbonlarının oluşumu ise azalmıştır. Yazarlar hidrojen ve karbon dioksit oluşumunda meydana gelen bu artışın, su gazı reaksiyon hızının KOH tarafından arttırılması ile açıklamışlardır. Benzer sonuçlar, glikozun KOH varlığında gazlaştırılması sırasında da elde edilmiştir [87]. Guo vd. de [88], gliserolün KOH ile katalitik

gazlaştırılması sırasında hidrojen ve karbon dioksit oluşumunun arttığını, karbon monoksit oluşumunun ise azaldığını bildirmektedir.

- **Na_2CO_3:**

Hao vd. [87], glikozun gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sonucunda, Na_2CO_3 kullanımının hidrojen, karbon dioksit ve metan oluşumunu arttırdığını, karbon monoksit oluşumunu ise azalttığını belirtmektedir. Gliserol, asetonitril, akrilonitril ve benzonitril ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [88], [89].

Xu vd. [80], glisinin Na_2CO_3 kullanımı ile gazlaştırılması sonucu hidrojen veriminin önemli ölçüde arttığını, metan oluşumunun ise etkilenmediğini gözlemlemiştir. Ancak yazarlar, gliserolün gazlaştırılması esnasında katalizör kullanımının hidrojen oluşumunu olumsuz etkilediğini ve bu yüzden Na_2CO_3 katalizörünün belli bileşikler üzerinde etkili olabileceğini bildirmektedir.

- **K_2CO_3:**

Sınağ vd. [90], glikozun 500°C ve 30 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında K_2CO_3 kullanımının hidrojen, metan, etan ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığını belirtmektedir. Glikoz ile K_2CO_3 varlığında yapılan bir başka çalışmada da benzer sonuçlara varılmıştır [91]. Guo vd. [88], gliserolün gazlaştırılması sırasında katalizör olarak K_2CO_3 kullanılması ile hidrojen ve karbon dioksit oluşumunun arttığını, karbon monoksit oluşumunun ise azaldığını bildirmiştir. Bu bulgular glikoz, fındık kabuğu, meşe palamudu, karnabahar ve domates kalıntıları ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da da elde edilmiştir [92], [93].

- **$KHCO_3$:**

Kruse ve Faquir [91] $KHCO_3$ kullanılarak glikozun gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneylerde, katalizör kullanımı ile hidrojen ve karbon dioksit oluşumunun arttığını, karbon monoksit oluşumunun ise azaldığını görmüşlerdir. Katalizörsüz yapılan deneyler ile kıyaslandığında, kömürleşme ve katran oluşumlarında da önemli ölçüde azalma tespit edilmiştir.

Karbon Temelli Katalizörler

Ağaçlardan, bitkilerden, çeşitli kabuklardan, kömürden ya da odundan elde edilen karbon, yüksek sıcaklık altında inert bir gaz, karbon dioksit ve/veya buhar ile işlem görerek, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılabilmektedir. Karbonun özellikleri işlem koşullarına ve karbon kaynağına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin inert bir atmosferde ve yüksek sıcaklıklar altında işlem gören karbon, düşük yüzey alanına sahip grafit oluşumuna yol açmaktadır. Öte yandan orta düzeyde sıcaklıklarda ve aktif bir atmosferde işlem gören karbon, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonu oluşturmaktadır. 800-1.500 m^2/g arasında değişen yüksek yüzey alanı ve sağlamlığı, aktif karbonun gerek destek malzemesi, gerekse katalizör olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [94], [95].

Çoğu uygulamada yaygın olarak kullanılan aktif karbonun, biyokütlelerin hidrotermal gazlaştırılması esnasında özellikle yüksek sıcaklıklarda su gazı ve metanlaşma reaksiyonlarının hızlarını arttırdığı bilinmektedir [28], [36], [95]. Kullanıldığı reaksiyonlarda daha az karbon monoksit oluşumu da görülmüştür [94]. Ayrıca bu katalizörler, reaksiyon ortamında kömürleşme ve katran oluşumunu da engellemektedir [82].

Guo vd. [96], kanalizasyon çamurunun gazlaştırılması sırasında katalizör olarak aktif karbon kullanımının hidrojen oluşumunu arttırdığını, karbon monoksit oluşumunu ise azalttığını bildirmiştir. Domuz gübresi ile 500°C ve 28 MPa koşullarında yapılan bir başka çalışmada da, aktif karbonun hidrojen verimini arttırdığı görülmüştür [97].

Metal Katalizörler

Süperkritik su koşullarında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarında farklı destekler ile birlikte nikel, rutenyum, paladyum, platin, rodyum ve kobalt gibi metal katalizörlerin kullanımı oldukça yaygındır. Bu katalizörler, düşük reaksiyon sıcaklıklarında bile yüksek oranlarda karbon dönüşümü sağlayabilmektedir [28]. Örneğin platin katalizörler yüksek aktiviteye sahip ve hidrojen için seçicilik gösteren katalizörlerdir. Kobalt katalizörler de, 400°C gibi düşük sıcaklıklarda dahi karbon bağlarını parçalayabilme özelliğine sahiptir [36]. Ancak metal katalizörlerin, hidrotermal ortamdan dolayı oksidasyona uğramaları

ihtimali bulunmaktadır [28]. Diğer katalizörler ile kıyaslandığında biraz daha pahalı olmaları, bir diğer dezavantajlarıdır [30].

Katalizörler ile birlikte kullanılan desteklerin seçiminde yüksek yüzey alanına sahip olmaları, fiziksel ve kimyasal açıdan sağlamlıkları, düşük maliyetli olmaları gibi özellikler aranmaktadır. Buna göre sıklıkla tercih edilen destek malzemeleri arasında Al_2O_3, MgO, ZrO_2, TiO_2 ve karbon bulunmaktadır [3], [30], [71], [98].

- **Nikel:**

Biyokütlelerin gazlaştırılmasına yönelik çalışmalarda nikel temelli katalizörler düşük maliyetleri, yüksek sıcaklıklarda kullanım için uygun olmaları, biyokütlelerin karbon dönüşümlerini hızlandırmaları, kömürleşme ve katran oluşumlarının önüne geçmeleri nedeniyle tercih edilmektedir [30], [36], [81]. Bu katalizörler genellikle su gazı ve metanlaşma reaksiyonlarının hızlarını da arttırmaktadır [98], [99]. Yapılan çalışmalar nikel katalizörlerin aktivitelerinin genellikle çalışma sıcaklığına ve destek malzemesine bağlı olduğunu göstermektedir [41]. Ancak reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin nikel katalizör üzerine adsorplanması, genellikle deaktivasyona neden olmaktadır [30], [36], [41]. Bu yüzden nikel katalizörlerin, aktivitelerini ve sağlamlıklarını arttırmak amacıyla, destek malzemesinin yanında aktifliği arttırıcı ya da "promoter" adı verilen CeO_2, La_2O_3, SiO_2 ve ZrO_2 gibi bileşikler ile birlikte kullanımı da yaygındır [82], [100].

Kruse vd. [61], pirokatekol çözeltilerinin gazlaştırılması sırasında katalizör olarak Raney nikelinin etkilerini incelemişlerdir. Raney nikelinin hidrojen ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığı, karbon monoksit oluşumunu azalttığı, metan oluşumunu ise etkilemediği bildirilmektedir. Raney nikeli ile glikozun gazlaştırıldığı bir başka çalışmada da, katalizör kullanımı sonucu daha fazla hidrojen, metan, etan ve karbon dioksit oluştuğu görülmüştür [90].

Osada vd. [65] lignin, glikoz ve formaldehit çözeltilerinin gazlaştırılmasında katalizör olarak Ni/Al_2O_3 kullanmışlardır. Bulgulara göre Ni/Al_2O_3 her üç biyokütlede de hidrojen oluşumunu arttırmaktadır; ancak metan oluşumunda önemli bir değişim görülmemiştir. Yazarların aynı katalizörü kullanarak lignin ile gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada da hidrojen oluşumunun arttığı görülmüştür [101]. Katalizör kullanımı ile birlikte karbon dioksit ve C_2-C_4 hidrokarbonlarının oluşumu artmış, metan ve karbon

monoksit oluşumu ise azalmıştır. Lu vd. [41], 400°C ve 24,5 MPa koşullarında Ni/Al_2O_3 kullanılarak glikozun gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sonucunda, katalizör kullanımının hidrojen, metan ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığını belirtmektedir. Therdthianwong vd. de etanol ile yaptıkları çalışmadan benzer sonuçlar elde etmişlerdir [102].

Daha önce de değinildiği gibi, literatürdeki kimi çalışmalarda nikel katalizörler, sağlamlıklarını korumak ve deaktivasyonlarını önlemek amacıyla "promoter" olarak bilinen bazı bileşikler ile de birlikte kullanılmaktadır. Örneğin Lee [103], glikozun gazlaştırılması sırasında aktif karbon desteği üzerinde Ni-Y, Ni-Fe ve Ni-Co katalizörlerini kullanmıştır. Her üç katalizörde de glikoz dönüşümünün arttığı; daha fazla hidrojen, karbon dioksit ve metan oluştuğu; karbon monoksit oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. Li vd. ise, glikozun gazlaştırılması sırasında $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$, $Ni\text{-}Co/Al_2O_3$ ve $Ni\text{-}Sn/Al_2O_3$ katalizörlerinin etkisini incelemiştir [82]. Deneyler sonucunda, tüm katalizörlerin hidrojen ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığı bildirilmektedir. Lu vd. [100], glikozun gazlaştırılmasında $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün etkilerini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada, katalizör kullanımı ile hidrojen, karbon dioksit ve metan oluşumunun arttığı sonucuna varmıştır. Etanolün 500°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$ katalizörünün kullanıldığı bir başka çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [102].

- **Rutenyum:**

Rutenyum katalizörler, özellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma süreçlerinde tercih edilmektedir. Aktivitelerini ve sağlamlıklarını uzun süreler boyunca koruyabilmeleri, bu katalizörlerin en önemli avantajları arasındadır [30], [36], [82]. Ancak rutenyum katalizörlerin, ortamda kükürt bulunması durumunda katalizör zehirlenmesine maruz kalma ihtimali bulunmaktadır [30], [95]. Maliyetlerinin yüksek olması da bir başka dezavantajdır [82].

Lignin, selüloz ve formaldehitin 400°C'de ve Ru/TiO_2 varlığında gazlaştırıldığı bir çalışmada, katalizör kullanımı ile metan oluşumunda belirgin bir artış gözlemlenmiştir [65]. Ancak bu katalizörün, üç biyokütlede de hidrojen oluşumunu etkilemediği belirtilmektedir. Ru/TiO_2 varlığında glikoz ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada da,

katalizör kullanımının karbon dönüşümünü önemli ölçüde arttırdığı bildirilmektedir [85]. Deneyler sırasında hidrojen, metan ve karbon dioksit oluşumu artmış, karbon monoksit oluşumu ise azalmıştır. Öte yandan Osada vd. [104], ligninin 400°C'de gazlaştırılması sırasında katalizör olarak Ru/TiO_2 kullanımının metan ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığını, hidrojen ve C_2-C_4 hidrokarbonlarının oluşumunu ise azalttığını belirtmektedir. Selüloz ve talaşın Ru/C ile gazlaştırıldığı bir çalışmada ise, katalizör kullanımının hem gazlaşma verimini, hem de hidrojen ve metan verimini arttırdığı görülmüştür [105].

Al_2O_3, rutenyum ile yapılan çalışmalarda en sık tercih edilen desteklerden biridir. Byrd vd. [106], glikozun 700°C ve 24,8 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında Ru/Al_2O_3 katalizörünün hidrojen oluşumunu arttırdığını; metan, karbon dioksit ve karbon monoksit oluşumunu azalttığını belirtmiştir. Etanol ile yapılan başka bir çalışmada da, katalizör kullanımının benzer gaz ürün değişimlerine yol açtığı görülmüştür [66]. Yazarların yorumuna göre metandaki azalmanın nedeni, reforming reaksiyonuna girerek hidrojen oluşturmasıdır. Onwudili ve Williams [107] ise, glikozun 550°C ve 36 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında Ru/Al_2O_3 katalizörünün hem hidrojen, hem de metan oluşumunu arttırdığını bildirmiştir. Çalışmada karbon dioksit ve C_2-C_4 hidrokarbonlarının oluşumu, katalizör varlığında azalmaktadır.

Osada vd. [101], ligninin 400°C ve 37,1 MPa koşullarında Ru/TiO_2, Ru/Al_2O_3 ve Ru/C ile gazlaştırılmasını incelemiştir. Katalizörsüz yapılan deneyler ile kıyaslandığında, her üç katalizörün de gazlaşma verimini önemli ölçüde arttırdıkları; daha fazla hidrojen, karbon dioksit ve C_2-C_4 hidrokarbonları oluşumunu sağladıkları görülmüştür. Ancak metan oluşumu, üç katalizörde de azalmıştır.

- **Diğer Metal Katalizörler:**

Osada vd. [71], 400°C ve 37,1 MPa koşullarında gerçekleştirdikleri gazlaştırma reaksiyonlarında Rh/C, Pt/C, Pt/Al_2O_3, Pd/C ve Pd/Al_2O_3 katalizörlerinin etkilerini incelemiştir. Yazarlar en fazla metan seçiciliğinin rodyumda, en az metan seçiciliğinin ise paladyumda olduğunu belirtmektedir. Hidrojen seçiciliği açısından ise tam tersi bir durumun söz konusu olduğu ve paladyumun hidrojen seçiciliğinin diğer katalizörlere nazaran daha fazla olduğu bildirilmektedir. Ligninin Rh/C, Pt/C ve Pd/C ile gazlaştırıldığı

başka bir çalışmada da, hidrojen ve metan seçiciliği açısından aynı sonuçlar elde edilmiştir [72]. Byrd vd. [108] ise, dallı darının 650°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında Co/TiO_2 ve Co/ZrO_2 katalizörlerinin etkisini incelemişlerdir. Deneyler sonucunda Co/ZrO_2 katalizörünün kullanımında hidrojen, metan, etan ve karbon dioksit gazlarının daha fazla; karbon monoksit gazının ise daha az oluştuğu görülmüştür. Ancak yazarlar, Co/ZrO_2 kullanımı sırasında reaktörde tıkanmalar meydana geldiğini belirtmektedir.

Metal Oksit Katalizörler

CaO, ZrO_2, CeO_2 ve RuO_2 gibi metal oksitler de süperkritik su koşullarında biyokütlelerin gazlaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda kullanılmaktadır. CaO reaksiyon sırasında oluşan karbon dioksiti tutarak karbonat oluşturmakta, ve bu sayede gaz üründeki hidrojen konsantrasyonunu arttırmaktadır. ZrO_2 katalizörünün kullanımının hidrojen verimini arttırdığı belirtilmektedir. Tek başına CeO_2 kullanımının ise, karbon dönüşümü üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür [94], [95].

Watanabe vd. [83], glikoz ve selülozun ZrO_2 ile katalitik gazlaştırılmasını incelemişlerdir. 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde, katalizör kullanımının hidrojen ve karbon dioksit oluşumunu arttırdığı, karbon monoksit oluşumunu ise azalttığı görülmüştür. Aynı katalizör kullanılarak n-hekzadekan ve lignin ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada da, hidrojen oluşumunda artış gözlemlenmiştir [84]. Ancak bulgulara göre katalizör kullanımı, karbon dioksit oluşumunu azaltmakta, karbon monoksit oluşumunu ise arttırmaktadır.

Selüloz ve talaşın 500°C ve 27 MPa koşullarında gazlaştırıldığı bir çalışmada ise, katalizör olarak CeO_2 kullanılmıştır [105]. 20 dk süren deneyler sonucunda hidrojen ve karbon dioksit oluşumunun arttığı, karbon monoksit oluşumunun ise azaldığı görülmüştür. Katalizör kullanımının metan oluşumunu fazla etkilemediği belirtilmektedir.

4.2.8.7 Literatürde Elde Edilen Bulgular

Literatürde çeşitli biyokütle kaynaklarının süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik katalizör kullanılmadan yapılmış olan çalışmalar Çizelge 4.4'te, katalizör kullanımı ile yapılmış olan çalışmalar ise Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Çizelgelerde sırası ile deneylerde kullanılan biyokütle kaynağı, varsa kullanılan katalizörün cinsi, reaksiyonların gerçekleştirildiği sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresi aralıkları, elde edilen bulgular ile çalışmanın yapıldığı kaynak yer almaktadır. Bu tez çalışmasının amacı zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretimi olduğu için, bulgular kısmında karbon dioksit dışında elde edilmiş olan yanabilir gazların çeşitli reaksiyon koşullarındaki en az ve en çok miktarları sunulmuştur.

Çizelge 4. 4 Literatürde yapılan hidrotermal gazlaştırma çalışmaları

Biyokütle	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Glikoz	600-767^{o}C	25 MPa	15-60 s	(mol/mol glikoz) H_2: 5,7-11,5; CH_4: 0,20-1,15; CO: 0-0,25; C_2H_6: 0,02-0,25	[40]
Glikoz	330-380^{o}C	9,3-22,5 MPa	0-120 dk	(% ağırlık) H_2: % 0,20-1,27; CH_4: % 0,11-1,40; CO: % 3,60-8,89	[42]
Gliserol	300-430^{o}C	30 MPa	5-120 dk	(mol/mol gliserol) H_2: 0-0,077; C_2-C_4: 0,006-0,036 CH_4: 0,010-0,041; CO: 0,060-0,110	[43]
Tekstil atıksuyu	450-650^{o}C	25 MPa	30-150 s	(% mol) H_2: % 5,88-15,46; CO: % 0-53,84; CH_4: % 17,11-40,14; C_3H_8: % 0-0,50 C_2H_6: % 1,61-6,23	[46]
Metanol	400-600^{o}C	25-45 MPa	3-100 s	(% hacim) H_2: % 56-75; CH_4: % 1-30; CO: % 2-24	[48]
Ksiloz	450-650^{o}C	25 MPa	0-40 s	(% mol) H_2: % 36-62; CH_4: % 2,6-7,1; CO: % 1,6-26,0	[50]

Çizelge 4. 4 Literatürde yapılan hidrotermal gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Metanol Etanol Etilen glikol	550-700^{o}C	27,6 MPa	3 ve 6 s	Metanol (% mol): H_2: % 72; CH_4: % 4; CO: % 6 Etanol (% mol): H_2: % 48; CH_4: % 26; CO: % 3 Etilen glikol (% mol): H_2: % 61; CH_4: % 6; CO: % 11	[49]
İzooktan	601-676^{o}C	25 MPa	6-33 s	(% mol) H_2: % 35-60; CH_4: % 14-26; CO: % 0,5-2,1; C_2-C_4: % 3-26	[51]
Mısır yemi	300-700^{o}C	25-40 MPa	0,6-10 dk	(% hacim) H_2: % 0-33; CH_4: % 0-27; CO: % 0,5-16; C_2H_6: % 0-5	[52]
Glikoz Lignin Mısır koçanı	500-650^{o}C	23-27 MPa	~ 25 g/dk besleme debisi	Glikoz (% mol): H_2: % 10-36; CH_4: % 1-4; CO: % 17-38 Lignin (% mol): H_2: % 28-57; CH_4: % 1,4-3; CO: % 0-2 Mısır koçanı (% mol): H_2: % 24-39; CH_4: % 3,8-8,8; CO: % 3,8-7,5	[53]
Glikoz	750-800^{o}C	22-33 MPa	4-6,5 s	(% mol) H_2: % 23-40; CH_4: % 12-26; CO: % 1-48; C_2H_6: % 2-8	[54]
Etanol	500-600^{o}C	25 MPa	50-290 dk	(% mol) H_2: % 18,6-60,1; CH_4: % 8,2-19,4; CO: % 12,6-23,2	[55]
Kağıt hamuru çamuru	400-550^{o}C	23,8-45,5 MPa	20-120 dk	(mol/kg çamur) H_2: 1,5-14,5; CH_4: 0,3-3,0; CO: 0,2-0,3	[57]
Siyah likör	400-600^{o}C	25 MPa	4,9-13,7 s	(mol/kg) H_2: 6,82-27,55; CH_4: 1,87-6,25; CO: 0-0,22; C_2: 0-0,83	[58]

Çizelge 4. 4 Literatürde yapılan hidrotermal gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Mısır koçanı	550-650^{o}C	22,5-27,5 MPa	20-40 s	(mol/kg) H_2: 5,12-19,60; CH_4: 1,03-5,68; CO: 0,05-0,99; C_2H_4: 0,08-0,41; C_2H_6: 0,06-0,78	[59]
Siyah likör	375-650^{o}C	22-40 MPa	5-120 s	(% ağırlık) H_2: % 5,0-23,8; CH_4: % 1,6-19,3; CO: % 1,2-12,6; C_2: % 2,5-30,1; C_4: % 5,2-26,8	[63]
Mikroalg	450-550^{o}C	24 MPa	0-77 dk	(mmol/g) H_2: 0,4-10,2; CH_4: 0,2-7,7; CO: 0,1-0,9; C_2H_6: 0-2,3; C_2H_4: 0-0,5	[64]
İzooktan	763^{o}C	25 MPa	60-120 s	(% mol) H_2: % 55-68; CH_4: % 8,6-17,7; CO: % 1,3-2,5; C_2H_6: % 0,5-1,5	[68]
Etanol	450-500^{o}C	-	10-60 dk	(% mol) H_2: % 1,2-14; CH_4: % 0,06-10; CO: % 0-2	[69]
Metanol	400-600^{o}C	25-45 MPa	3-100 s	(mol/mol metanol) H_2: 0,64-2,40; CH_4: 0-0,52; CO: 0,08-0,60	[70]
Kanalizasyon çamuru	800^{o}C	38 MPa	7-14 dk	(% mol) H_2: % 19,6-33,6; CH_4: % 0,7-1,6; CO: % 36,4-46,1	[75]
Glikoz	650^{o}C	34,5 MPa	30 s	(mol/mol glikoz) H_2: 1-8,5; CH_4: 0,90-0,96; CO: 0-3	[77]
Şaraphane atıksuyu	500^{o}C	25 MPa	5 dk	(% mol) H_2: % 33,94; CH_4: % 8,64; CO: % 0,14	[109]

Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları

Biyokütle	Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Glikoz	Ni/Al_2O_3 Ni/CeO_2-Al_2O_3	400°C	24,5 MPa	20 dk	Ni/Al_2O_3 (mol/kg): H_2: 10,5; CH_4: 3,0 Ni/CeO_2-Al_2O_3 (mol/kg): H_2: 12,7; CH_4: 2,8	[41]
Pirokatekol	KOH	600-700°C	20-40 MPa	0,25-4 dk	(mol/mol pirokatekol) H_2: 2,7-7,8; CH_4: 0,32-1,44; CO: 0,07-0,17	[61]
Metanol	Nano-Cu	500-700°C	6,9-27,6 MPa	15 s	(mol/mol metanol) H_2: 0,09-1,23; CH_4:0,01-0,02; CO: 0,02-0,13	[62]
Lignin Selüloz Formaldehit	Ru/TiO_2 Ni/Al_2O_3 NaOH	250-400°C	-	15-80 dk	(% mol) Ru/TiO_2: H_2: % 9-30; CH_4: % 24-44; CO: % 0-9; C_2-C_4: % 0-1 Ni/Al_2O_3: H_2: % 17-47; CH_4: % 1-19; CO: % 4-7; C_2-C_4: % 0-1 NaOH: H_2: % 22-43; CH_4: % 0-15; C_2-C_4: % 0-1	[65]
Etanol	Ru/Al_2O_3	600-800°C	22,1-27,6 MPa	5-20 s	(% mol) H_2: % 53,2-73,0; CH_4: % 2,8-18,0; CO: % 0,2-5,6	[66]
Mısır nişastası Yonca Mısır yemi	$KHCO_3$	550-700°C	25 MPa	3-25 dk	Mısır yemi (% hacim): H_2: % 29,6-34,4; C_2H_6: % 2,6-4,8; CH_4: % 15,0-20,5; CO: % 0,6-2,8	[67]
Lignin	Ru/TiO_2 Ru/C Ru/Al_2O_3	400°C	37,1 MPa	0-180 dk	(% mol) Ru/TiO_2: H_2: % 3-13; CH_4: % 41-47; CO: % 0-1,5 Ru/C: H_2: % 3-10; CH_4: % 41-51; CO: % 0-2,5 Ru/Al_2O_3: H_2: % 3-12; CH_4: % 42-51; CO: % 0-1	[71]

Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Lignin	Ru/C Rh/C Pt/C Pd/C Ni/C	400-450°C	30 MPa	1 saat	(% mol) Ru/C: H_2: % 3,1-7,2; CH_4: % 47,4-48,1; CO: % 0-0,7; C_2-C_4: 0-0,6 Rh/C: H_2: % 6,6-7,4; CH_4: % 38,7-47,3; C_2-C_4: 0,3-2,1 Pt/C: H_2: % 7,6-9,7; CH_4: % 25,5-28,7; CO: % 0-0,2; C_2-C_4: 2,5-3,6 Pd/C: H_2: % 11,1-15,4; CH_4: % 16,6-27,8; CO: % 0-7,0; C_2-C_4: 1,7-3,3 Ni/C: H_2: % 6,0-9,5; CH_4: % 23,1-25,4; CO: % 1,2-2,2; C_2-C_4: 2,0-3,2	[72]
Gliserol	Ru/Al_2O_3	700-800°C	24,1 MPa	1-4 s	(% mol) H_2: % 42,2-70,0; CH_4: % 3,6-19,6; CO: % 0-4,3	[73]
Fenol	Na_2CO_3	450°C	24 MPa	10-180 s	(mol/mol fenol) H_2: 1,9-2,5; CO: 1,4-3,4	[76]
Glisin Gliserol	Na_2CO_3	380-550°C	25 MPa	-	Glisin (ml/g glisin): H_2: 250-1.050; CH_4: 0-25; C_{2+}: 75-100 Gliserol (ml/g gliserol): H_2: 225-1.300; CH_4: 63-175; CO: 0-38; C_{2+}: 0-38	[80]
Glikoz	Ni/Al_2O_3 Ni-Cu/Al_2O_3 Ni-Co/Al_2O_3 Ni-Sn/Al_2O_3	400°C	-	20 dk	(mol/kg) Ni/Al_2O_3: H_2: 10,5; CH_4: 2,9 Ni-Cu/Al_2O_3: H_2: 10,9; CH_4: 1,7 Ni-Co/Al_2O_3: H_2: 8,7; CH_4: 0,9 Ni-Sn/Al_2O_3: H_2: 3,7; CH_4: 0,9	[82]
Glikoz Selüloz	ZrO_2 NaOH	400-440°C	30-35 MPa	10-15 dk	(% mol) Glikoz: H_2: % 2,0-24,3; CO: % 0-5,6 Selüloz: H_2: % 2,2-23,1; CO: % 0-10,0	[83]

Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Glikoz	Ru/TiO_2 NaOH	400-600^oC	30 MPa	60 s	Ru/TiO_2 (mol/mol glikoz): H_2: 0,2-4,1; CH_4: 0,5-2,8; CO: 0-0,1 NaOH (mol/mol glikoz): H_2: 9,9-21; CH_4: 12,9-21; CO: 7,0-62,2	[85]
Glikoz Selüloz Nişasta Patates	NaOH	450^oC	34 MPa	-	Glikoz (g): H_2: 0,043; CH_4: 0,050; C_2-C_4: 0,047 Selüloz (g): H_2: 0,043; CH_4: 0,033; C_2-C_4: 0,049 Nişasta (g): H_2: 0,043; CH_4: 0,037; C_2-C_4: 0,044 Patates (g): H_2: 0,041; CH_4: 0,051; C_2-C_4: 0,037	[86]
Glikoz	KOH Na_2CO_3	500-650^oC	15-30 MPa	0,4-7,1 dk	(% mol) H_2: % 10,2-41,8; CH_4: % 1,4-20,0; CO: % 0,5-39,1; C_2H_4: % 0,1-1,1; C_2H_4: % 0,2-5,2	[87]
Glikoz	K_2CO_3 Raney Nikeli	500^oC	30 MPa	1 saat	K_2CO_3 (mol/mol glikoz): H_2: 1,43-1,61; CH_4: 0,51-0,74; C_2H_6: 0,06-0,09 Raney Nikeli (mol/mol glikoz): H_2: 1,63-1,94; CH_4: 0,49-0,54; C_2H_6: 0,09-0,11	[90]
Glikoz	K_2CO_3	400-600^oC	20-42,5 MPa	1 saat	(mol/mol glikoz) H_2: 0,4-3,9; CH_4: 0,1-1,5; CO: 0-0,1; C_2-C_4: 0-2,6	[92]
Lağım çamuru	Aktif Karbon	360-425^oC	22,5-26 MPa	30-120 dk	(% mol) H_2: % 7,6-33,1; CH_4: % 6,7-40,6; CO: % 17,6-40,6	[96]
Selüloz Lignin Talaş Pirinç samanı	Ni 5132P	400^oC	25 MPa	20 dk	Selüloz (mmol/g): H_2: 10; CH_4: 8,3; C_2H_6: 1,3 Lignin (mmol/g): H_2: 1,3; CH_4: 0,7 Talaş (mmol/g): H_2: 5,6; CH_4: 6,2; C_2H_6: 0,7 Pirinç samanı (mmol/g): H_2: 6,8; CH_4: 4,6	[99]
Glikoz	$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	400^oC	24,5 MPa	20 dk	(mol/kg) H_2: 6,5-12,8; CH_4: 0,9-2,6	[100]
Etanol	Ni/Al_2O_3 $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$	500^oC	25 MPa	50 s	(mol/mol etanol) Ni/Al_2O_3: H_2: 1,5; CH_4: 0,6; CO: 0,4 $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$: H_2: 1,1; CH_4: 1,2; CO: 0,05	[102]

Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Glikoz	Ni/AC Ni-Y/AC Ni-Co/AC Ni-Fe/AC	550-700°C	28 MPa	0-6,5 saat	Ni/AC (mol/mol): H_2: 3,5-4,1; CH_4: 0,7-0,9; CO: 0,1-0,2 Ni-Y/AC (mol/mol): H_2: 1,1-6,9; CH_4: 0,2-1,3; CO: 0,1-0,4 Ni-Co/AC (mol/mol): H_2: 2,5-3,6; CH_4: 0,7-0,9; CO: 0,1-0,2 Ni-Fe/AC (mol/mol): H_2: 2,4-3,0; CH_4: 0,6-0,7; CO: 1,0-1,5	[103]
Selüloz Talaş	Ru/C Pd/C CeO_2 nano-CeO_2 nano-$(CeZr)_xO_2$	500°C	27 MPa	20 dk	Selüloz (mmol/g): Ru/C: H_2: 16,7; CH_4: 11,4; CO: 2,6 Pd/C: H_2: 8,0; CH_4: 3,0; CO: 4,0 CeO_2: H_2: 5,3; CH_4: 2,8; CO: 0,8 nano-CeO_2: H_2: 6,5; CH_4: 3,0; CO: 1,6 nano-$(CeZr)_xO_2$: H_2: 6,4; CH_4: 2,6; CO: 0,3 Talaş (mmol/g): Ru/C: H_2: 12,6; CH_4: 11,2; CO: 1,3	[105]
Glikoz	Ru/Al_2O_3	700-800°C	24,8 MPa	1-6 s	(% mol) H_2: % 68,9; CH_4: % 1,3; CO: % 0,1	[106]
Glikoz	Ru/Al_2O_3	550°C	36 MPa	10 dk	(% mol) H_2: % 12,0-94,0; CH_4: % 3,38-43,1; CO: % 0-15,4; C_2-C_4: % 0,84-4,57	[107]
Lignin	Ru/MgO	400°C	-	2 saat	(mol) H_2: 0,0001-0,0005; CH_4: $2,9\times10^{-5}$-0,0005; C_2H_6: 0-$1,7\times10^{-4}$	[110]
Polietilen glikol	Ni/ZrO_3	390°C	24 MPa	60-300 s	(mmol/g) H_2: 12,5-56,9; CH_4: 1,0-3,4; CO: 0,7-3,6	[111]
Gliserol	Ru/ZrO_2	510-550°C	35 MPa	2-10 s	(mol/mol gliserol) H_2: 0,2-0,6; CH_4: 0,1-0,3; CO: 0,3-0,5	[112]
Glikoz	Ni/Al_2O_3	400-500°C	28 MPa	30 dk	(mol/mol glikoz) H_2: 0,6-2,1, CH_4: 0,1-1,2, CO: 0,8-4,1	[113]
Fenol	Na_2CO_3	500-650°C	24 MPa	10-180 s	(mol/mol) H_2: 1,1-3,6; CO: 0,6-3,4	[114]

Çizelge 4. 5 Literatürde yapılan katalitik gazlaştırma çalışmaları – devamı

Biyokütle	Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Süre	Bulgular	Kaynak
Glikoz	RuNi/ Al_2O_3	600-750^oC	24 MPa	3-24 saat	(% hacim) H_2: % 30,9-63,3; CH_4: % 1,8-17,8; CO: % 0,5-28,1	[115]
Asetik asit-Fenol	NaOH	550^oC	25 MPa	40-53 dk	(ml/g) H_2: 40-167; CH_4: 13-60; CO: 0-33, C_{2+}: 13-120	[116]
Etilen glikol	Ni/Al_2O_3 Ir/Al_2O_3 Pt/Al_2O_3	450^oC	25 MPa	1,3 s	(mol/mol etilen glikol) Ni/Al_2O_3: H_2: 0,08; CO: 0,06 Ir/Al_2O_3: H_2: 0,61; CH_4: 0,18; CO: 0,29 Pt/Al_2O_3: H_2: 4,24; CH_4: 0,07; CO: 0,01	[117]
Talaş	Raney Nikeli	300-410^oC	12-34 MPa	10-100 dk	(% hacim) H_2: % 3-24; CH_4: % 14-49; CO: % 0,1-9	[118]
Peynir altı suyu	NaOH	300-390^oC	9,5-24,5 MPa	0-120 dk	(mg) H_2: 5,2-147; CH_4: 0,2-14,2; C_2-C_4: 0,2-16,5	[119]
Soya peyniri atığı	Ru/C Rh/C Pt/C Pd/C	400^oC	-	30 dk	Ru/C (% mol): H_2: % 5,6; CH_4: % 19,5; CO: % 0,1; C_2H_6: % 1,0 Rh/C (% mol): H_2: % 5,1; CH_4: % 5,7; CO: % 0,1; C_2H_6: % 2,0 Pt/C (% mol): H_2: % 4,8; CH_4: % 2,2; CO: % 0,1; C_2H_6: % 1,1 Pd/C (% mol): H_2: % 3,1; CH_4: % 1,5; CO: % 0,1; C_2H_6: % 0,8	[120]
Tütün sapı Pamuk sapı	Trona Dolomit Boraks	300-600^oC	8-42 MPa	1 saat	Tütün Sapı (mol/kg C): Trona: H_2: 1-30; CH_4: 1-19; C_2-C_4: 0-9 Dolomit: H_2: 1-24; CH_4: 1-17; C_2-C_4: 0-8 Boraks: H_2: 1-28; CH_4: 1-19; C_2-C_4: 0-8 Pamuk Sapı (mol/kg C): Trona: H_2: 1-27; CH_4: 1-18; C_2-C_4: 0-7 Dolomit: H_2: 1-24; CH_4: 1-19; C_2-C_4: 0-7 Boraks: H_2: 1-27; CH_4: 1-19; C_2-C_4: 0-7	[121]

BÖLÜM 5

DENEYSEL YÖNTEM

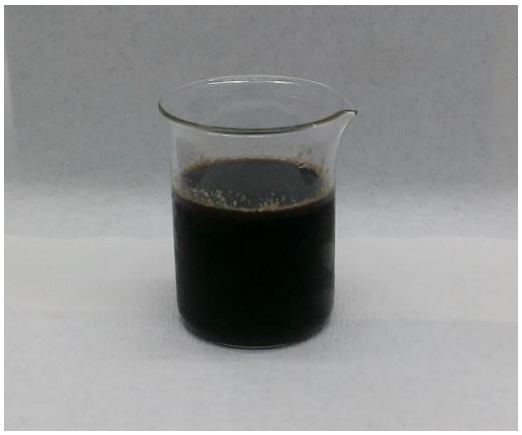
Bölüm 1.2'de belirtildiği gibi, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretimine yönelik yapılan deneyler, üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, zeytin karasuyunun katalizör kullanılmadan hidrotermal gazlaştırılmasını kapsamaktadır. Bu amaç doğrultusunda, 25 MPa sabit basınç altında beş farklı reaksiyon sıcaklığı (400, 450, 500, 550 ve 600°C) ile beş farklı reaksiyon süresinin (30, 60, 90, 120 ve 150 s) sıvı üründeki TOK giderimi, gaz ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu deneyler sonucu en fazla yanabilir gazın elde edildiği koşullar belirlenmiş ve bu koşullarda, 10-30 MPa arasındaki basınçların yarattığı değişimler araştırılmıştır. Son olarak, deneylerin ilk kısmının gerçekleştirildiği basınçta ve sıcaklık aralığında, reaktöre aynı debide zeytin karasuyu gönderilmiş ve bu durumun oluşturduğu etkiler incelenmiştir.

Deneylerin ikinci aşaması, zeytin karasuyunun hidrojen peroksit varlığında kısmi oksidasyonunun gerçekleştirilmesine yöneliktir. İlk olarak, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde en fazla yanabilir gazın oluştuğu reaksiyon süresinde ve 25 MPa basınç altında, farklı sıcaklıkların ve oksijen konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. Bu deneylerde seçilen sıcaklıklar 400-700°C arasındadır. Hidrojen peroksit konsantrasyonları ise, zeytin karasuyunun KOİ değerinin % 1, 2, 5, 10 ve 20'sini karşılayacak değerlere tekabül etmektedir. Daha sonra en fazla yanabilir gazın elde edildiği sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlenmiş; bu koşullarda farklı reaksiyon süreleri ile zeytin karasuyu besleme konsantrasyonlarının yarattığı değişimler incelenmiştir.

Deneylerin son aşaması ise, zeytin karasuyunun sırası ile Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri varlığında gazlaştırıldığı çalışmaları içermektedir. Her iki katalizörle de 25 MPa sabit basınç altında gerçekleştirilen deneylerde 400, 450, 500, 550 ve 600°C olmak üzere beş farklı reaksiyon sıcaklığı ile 30, 60, 90, 120 ve 150 s olmak üzere beş farklı reaksiyon süresinin sıvı üründeki TOK giderimi, gaz ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

5.1 Zeytin Karasuyunun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Deneylerin her aşamasında, kullanılan zeytin karasuları tükendiği için yenileri temin edilmiş ve bu sebepten dolayı farklı zeytin karasuları kullanılmıştır. Ancak deneylerde elde edilen sonuçların kıyaslanabilir olması için zeytin karasuları, her aşamada TOK değerleri birbirlerine eşit olacak şekilde saf su ile gerektiği kadar seyreltilerek kullanılmıştır. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde kullanılan zeytin karasuyu, Aydın ilinin Karpuzlu ilçesinde bulunan Karpuzlu Köy-Koop firmasından temin edilmiştir. Kısmi oksidasyon ve katalitik gazlaştırma deneylerinde kullanılan zeytin karasuları ise, İzmir ilinin Torbalı ilçesinde faaliyet gösteren Verde zeytinyağı fabrikasından farklı zamanlarda temin edilmiştir. Katalitik gazlaştırma deneylerinde kullanılmış olan zeytin karasuyu Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5. 1 Zeytin karasuyunun görüntüsü

Fabrikalardan taze olarak elde edilmiş halde gelen zeytin karasuları, teminlerinden sonra kaba partiküllerinden arındırılmak amacıyla süzülüp, bazı ön analizlere tabi tutulmuştur. Bu analizler tüm zeytin karasuları için pH, KOİ, TOK, İnorganik Karbon (İK), Toplam Karbon (TK) ve Toplam Azot (TA) ölçümlerini kapsamaktadır. Hidrotermal

gazlaştırma ve kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan zeytin karasularında, bunlara ek olarak Toplam Katı Madde (TKM), kül, toplam fenol ve bazı element içeriklerinin belirlenmesine yönelik analizler de gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucu elde edilen değerler, Çizelge 5.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 5. 1 Çalışmalarda kullanılan zeytin karasularının özellikleri

Zeytin Karasuyu Özelliği	**Hidrotermal Gazlaştırma**	**Kısmi Oksidasyon**	**Katalitik Gazlaştırma**
Gözlenen Renk	Koyu Kahverengi	Koyu Kahverengi	Koyu Kahverengi
pH (25°C)	4,36	5,37	4,92
KOİ (g/L)	24	29,16	186,30
TOK (mg/L)	6.138	8.620	59.650
İK (mg/L)	30,1	7,8	1,7
TK (mg/L)	6.168	8.623	59.652
TA (mg/L)	99	86,4	94,1
TKM (g/L)	10,347	37,754	-
Kül (g/L)	2,877	6,912	-
Toplam Fenol (mg/L)	3,695	4,162	-
Ca (mg/L)	86,8	84,9	-
Fe (mg/L)	0,77	5,92	-
K (mg/L)	452	1.490	-
Mg (mg/L)	14,21	31,64	-
Na (mg/L)	22,27	25,37	-
N (%)	1,14	< 1	-
C (%)	38,82	35,72	-
H (%)	5,91	5,51	-

5.1.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü

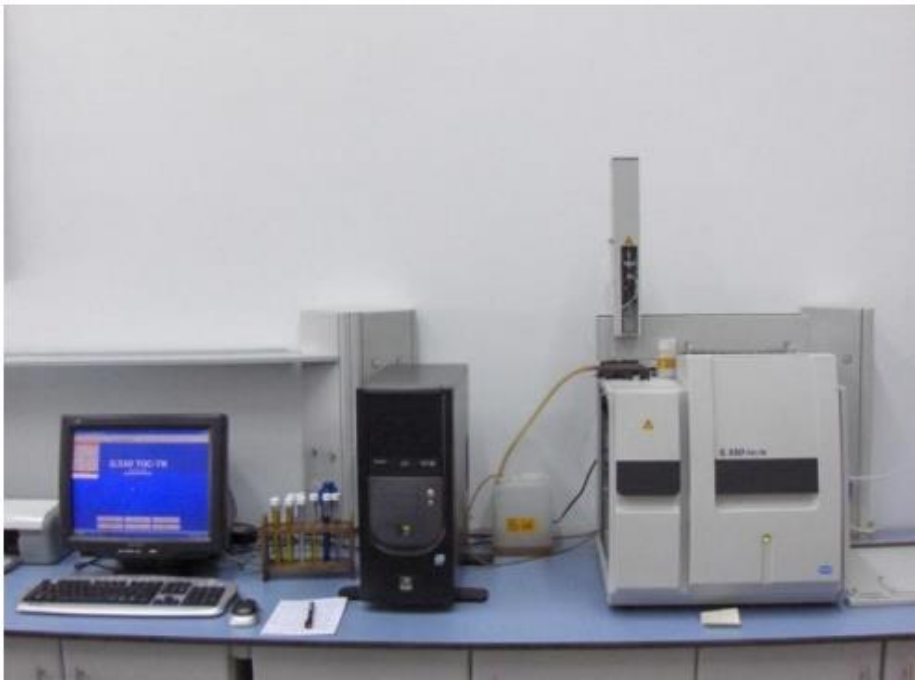
Zeytin karasularının KOİ ölçümlerinde, Şekil 5.2'de gösterilen Nanocolor® marka 400D model fotometre, ısıtıcı reaktör ve test tüpleri kullanılmıştır. Ölçümler, "Standard Method 5220 D"ye göre yapılmıştır [122]. Test tüpleri dört çeşit olup; her biri en fazla 40, 160, 1.500 ve 15.000 mg/L KOİ değerlerini ölçecek şekilde ayarlıdır. Tüplerin içinde ise, yüksek konsantrasyonda asit çözeltileri bulunmaktadır. Ölçüm için 40, 160 ve 1.500 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere 2 ml, 15.000 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere ise 0,2 ml sıvı numune konmakta ve tüpler çalkalanmaktadır. Isıtıcı reaktör, çalışma süresi iki saat ve sıcaklığı 148°C olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık 148°C'ye ulaştığında cihazın verdiği sinyal ile birlikte, numune tüpleri reaktör içindeki yuvalara yerleştirilmektedir. İki saatin sonunda tüpler reaktörden alınıp soğumaya bırakılmaktadır. Bunu izleyen aşamada, fotometrenin kontrol panelinden test tüpünün sahip olduğu KOİ aralığına yönelik ölçme programı seçilmekte ve "blank" olarak adlandırılan bir numune tüpü ile fotometrenin ölçüm için kalibrasyonu yapılmaktadır. Soğuyan numune tüpü temiz bir bez ile silinip cihazın yuvasına yerleştirildikten sonra, kontrol panelinde ölçüm için ilgili düğmeye basılmaktadır. Bu işlemler sayesinde ölçüm sonucu cihazın ekranında görüntülenmekte ve numunenin KOİ değeri belirlenmiş olmaktadır. Çizelge 5.1'de verilen KOİ değerleri, her zeytin karasuyu numunesi için yapılan üç ayrı ölçümün ortalamasıdır.



Şekil 5. 2 KOİ ölçümü için kullanılan gereçler

5.1.2 TOK, İK, TK ve TA Ölçümleri

Zeytin karasularının ve süperkritik su koşullarında gazlaştırmaya yönelik yapılan deneylerde elde edilen sıvı numunelerin TOK, İK, TK ve TA ölçümlerinde HACH-LANGE® marka ve IL550 model cihaz kullanılmıştır (Şekil 5.3). Bilgisayar bağlantılı olan cihaz, katalitik yakma yöntemlerine dayalı çalışmaktadır. Ölçümler ise yüksek hassasiyette çok kanallı bir "non-dispersive infrared" (NDIR) dedektörü ile yapılmaktadır. Cihazın kalibrasyonunda standart çözelti olarak analitik saflıkta potasyum hidrojen ftalat, potasyum nitrat ve amonyum sülfat çözeltileri kullanılmıştır. Ölçüm başlatılmadan numune vialleri, analiz cihazının numuneyi çektiği enjektörün açıkta kalmayacağı seviyeye kadar numune ile doldurulmakta ve tepside uygun yerlere yerleştirilmektedir. Cihazı yöneten bilgisayar yazılımına tepsideki numune viallerinin bilgileri yazılıp, analiz başlatılmaktadır. Cihaz, sahip olduğu autosampler sayesinde numuneleri kendi kendine almakta ve her bir numune için üç ayrı ölçüm yaparak, ortalama değerleri sonuç olarak vermektedir.



Şekil 5. 3 TOK, İK, TK ve TA ölçümleri için kullanılan analiz cihazı

5.1.3 Toplam Katı Madde Ölçümü

TKM ölçümleri için ilk olarak porselen buharlaştırma kapları sabit tartıma getirilmiş ve ağırlıkları belirlenmiştir. Zeytin karasuyu örneklerinden 100'er ml alınarak kaplar içine

konmuştur. 100°C'lik su banyosunda buharlaştırılan örnekler, daha sonra sabit tartım elde edilinceye kadar yaklaşık olarak 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Zeytin karasularının TKM içerikleri, Eşitlik 5.1'e göre hesaplanmaktadır.

$$TKM = \frac{A - B}{0,1} \tag{5.1}$$

Eşitlik 5.1'de TKM g/L cinsinden hesaplanmakta olup; A, porselen kap ve zeytin karasuyunun etüvde kurutma işleminden sonra ölçülen toplam ağırlığını ve B, porselen kabın ağırlığını temsil etmektedir. Eşitliğin paydası ise ölçümde kullanılan zeytin karasuyu miktarını L cinsinden vermektedir.

5.1.4 Kül Miktarının Ölçümü

Kül miktarının ölçümü için TKM tayininde kurutulan zeytin karasuyu numunelerine ait katı maddelerden yaklaşık olarak 2 g alınmıştır. Ağırlığı ölçülen krozeler içine konan katı maddeler, 600±15°C'deki fırında yarım saat tutulmuştur. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulduktan sonra yeniden tartılmış ve zeytin karasularının sahip olduğu kül miktarları belirlenmiştir.

5.1.5 Toplam Fenol Miktarının Ölçümü

Zeytin karasularının toplam fenol içerikleri, Folin-Ciocalteau Yöntemi'ne göre saptanmıştır. Bu metot için 2 N Folin-Ciocalteau ayıracı ile gallik asit ve sodyum karbonat çözeltileri kullanılmaktadır. Gallik asit stok çözeltisi 0,5 g gallik asidin 10 ml etanol ile çözdürülmesi ve 100 ml'ye saf su ile seyreltilmesi yoluyla hazırlanmıştır. Sodyum karbonat çözeltisinin hazırlanması için ise, ilk olarak nem içeriği etüvde uzaklaştırılan 100 g sodyum karbonat 400 ml saf su içinde çözdürülmüştür. Bu çözelti önce kaynayana dek ısıtılmış, ardından da soğutulmuştur. Birkaç sodyum karbonat kristali eklenerek yaklaşık olarak bir gün boyunca dinlendirilen çözelti, son olarak süzülmüş ve saf su eklenerek 500 ml'ye tamamlanmıştır.

Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için gallik asit stok çözeltisinden sırası ile 0, 1, 2, 3, 5 ve 10 ml alınarak ayrı balonjojelere yerleştirilmiş ve her biri saf su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir. Bu kalibrasyon çözeltilerinin toplam fenol içerikleri sırası ile 0, 50, 100,

150, 250 ve 500 mg/L kabul edilmiştir. Daha sonra her kalibrasyon çözeltisinden 20 µl alınıp, üzerlerine 1,58 ml saf su ile 100 µl Folin-Ciocalteau ayıracı eklenmiştir. Çalkalanarak karıştırılan ve bir süre bekletilen çözeltilere, sodyum karbonat çözeltisinden 300 µl ilave edilmiş ve çözeltiler tekrar çalkalanmıştır. 20°C'de iki saat bekletilen kalibrasyon çözeltileri, daha sonra Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS marka spektrometre kullanılarak, 765 nm'de absorbans ölçümlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen absorbans değerleri, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için kullanılmıştır. Toplam fenol miktarının tayin edileceği zeytin karasuyu örneklerinden de 20 µl alınmış, kalibrasyon çözeltilerinin tabi tutulduğu işlemlerin aynısı bu örneklere de yapılmıştır. 765 nm'de ölçülen absorbans değerleri kalibrasyon eğrisi ile karşılaştırılarak, zeytin karasuyu örneklerinin sahip olduğu toplam fenol miktarı belirlenmiştir.

5.1.6 Element İçeriklerinin Ölçümü

Element içeriklerinin ölçümü amacıyla ilk olarak zeytin karasularında bulunan kalsiyum, demir, potasyum, magnezyum ve sodyum miktarlarının belirlenmesi için analizler yapılmıştır. Bunun için, içlerinde Bölüm 5.1.4'te ölçümü yapılan küllerin bulunduğu krozelere 5 M nitrik asit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir. Krozeler 400°C'ye getirilmiş olan fırında 15 dk yakılmıştır. Fırından alınır alınmaz her bir krozeye sırası ile dört damla saf su ve 2 ml hidroklorik asit eklenmiştir. Daha sonra krozelere 4 ml daha hidroklorik asit eklenmiş ve karıştırılmıştır. Bu karışımlar filtre kağıdından geçirilerek, saf su ile 25 ml'ye tamamlanmış ve ICP-OES analizine tabi tutulmuştur. Analizde kullanılan ICP-OES cihazı Perkin Elmer Optima 2100 DV modeli olup, ölçüm şartları güç 1,45 kW, plazma akışı 15 L/dk, auxiliary akış 0,8 L/dk, nebulizer akış 1 L/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.

Zeytin karasularının bir değer elementer analizi için 50 ml olan numuneler yaklaşık olarak 105°C'deki etüvde kurutulmuştur. Elde edilen katı kısımların karbon, hidrojen ve azot içerikleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gıda Enstitüsü'nde belirlenmiştir.

5.1.7 Organik Maddelerin Analizi

Deneylerde kullanılan zeytin karasuları, içinde bulunan muhtemel kimyasal maddelerin belirlenmesi amacıyla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gıda Enstitüsü'nde GC-MS analizlerine tabi tutulmuştur. GC-MS Head Space yöntemine göre yapılan kalitatif

analiz sonuçları kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan zeytin karasuyu için Çizelge 5.2'de, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde kullanılan zeytin karasuyu için ise Çizelge 5.3'te sunulmaktadır.

Çizelge 5. 2 Kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan zeytin karasuyunda GC-MS analizine göre belirlenen maddeler

Ölçüm Zamanı (dk)	**Bileşen Adı**	**Bileşen Miktarı (%)**
9,63	p-Krezol	15,07
12,20	p-Etilfenol	1,50
12,79	Hekzadekan, 1,1-bis(dodesiloksi)	0,26
15,27	Siklohekzasilokzan, dodekametil-	0,29
18,08	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-Hekzadekametil-oktasilokzan	0,47
22,61	Dietil ftalat	3,81
22,93	2-Trimetilsililamino-1-Trimetilsililoksi-1-(3',4'-Bis(Trimetilsililoksi)-Fenil)Etan	0,44
23,41	N,N-Bis(trimetilsilil)-2-(2-tienil)kinolon-4-amin	0,27
25,12	Ftalik asit, bütil undesil ester	0,22
26,60	22-(trimetilsililoksi)-23,24-bisnorchola-4,9(11)-dien-3-metoksim	0,25
30,45	Lucenin 2	0,76
31,57	1-Hekzadekanol,2-metil	1,17
36,17	Palmitik asit gliserol ester	0,59
36,86	Oleik asit	0,89
38,20	Isochiain B	1,33
42,24	Squalen	68,48

Çizelge 5. 3 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde kullanılan zeytin karasuyunda GC-MS analizine göre belirlenen maddeler

Ölçüm Zamanı (dk)	Bileşen Adı	Bileşen Miktarı (%)
9,82	m-Krezol	9,67
14,20	d-Nerolidol	0,74
15,26	Siklohekzasilokzan, dodekametil-	0,64
19,53	1,4-Di-tert-butil-2-(diflorofenilsilil)-3,3,5,5-tetrametil-1,2,4-triaza-3,5-isilasiklopentan	1,34
22,56	Dietil ftalat	75,97
23,41	2-Trimetilsililamino-1-Trimetilsililoksi-1-(3',4'-Bis(Trimetilsililoksi)-Fenil)Etan	1,63
28,54	Ftalik asit, bütil undesil ester	1,32
29,49	7,9-Di-tert-butil-1-okzaspiro(4,5)deka-6,9-dien-2,8-dion	2,29
30,47	Ftalik asit, bütil undesil ester	5,07
31,38	Oleik asit	1,33

5.2 Kimyasallar ve Katalizörler

5.2.1 Hidrojen Peroksit

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun kısmi oksidasyon ile gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde, oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, ağırlıkça % 30'luk orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin (J.T. Baker) saf su ile istenen konsantrasyonlara seyreltilmesi yoluyla elde edilmiştir. Bu orijinal çözeltinin şişe etiketinden okunmuş olan mol kütlesi 34,01 g, 25°C'deki yoğunluğu ise 1.110 g/L'dir.

Kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, zeytin karasuyunun KOİ değerine bağlı olarak hazırlanmıştır. Zira deneylerdeki hedef, bu

çözeltilerin sağladığı oksijenin zeytin karasuyunun KOİ değerinin % 1, 2, 5, 10 ve 20'sini karşılayacak kadar olmasıdır. Bunun için gerçekleştirilen hesaplamalarda, öncelikle orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 5.2 ve 5.3 ile ne kadar miktarda oksijene ayrıştığından yola çıkılmaktadır.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½\ O_2 \tag{5.2}$$

$$[H_2O_2] = 1.110 \frac{g\text{çözelti}}{L} \cdot 30 \frac{g H_2O_2}{100 g\text{çözelti}} \cdot \frac{1 mol}{34{,}01 g H_2O_2} = 9{,}79 \frac{mol}{L} \tag{5.3}$$

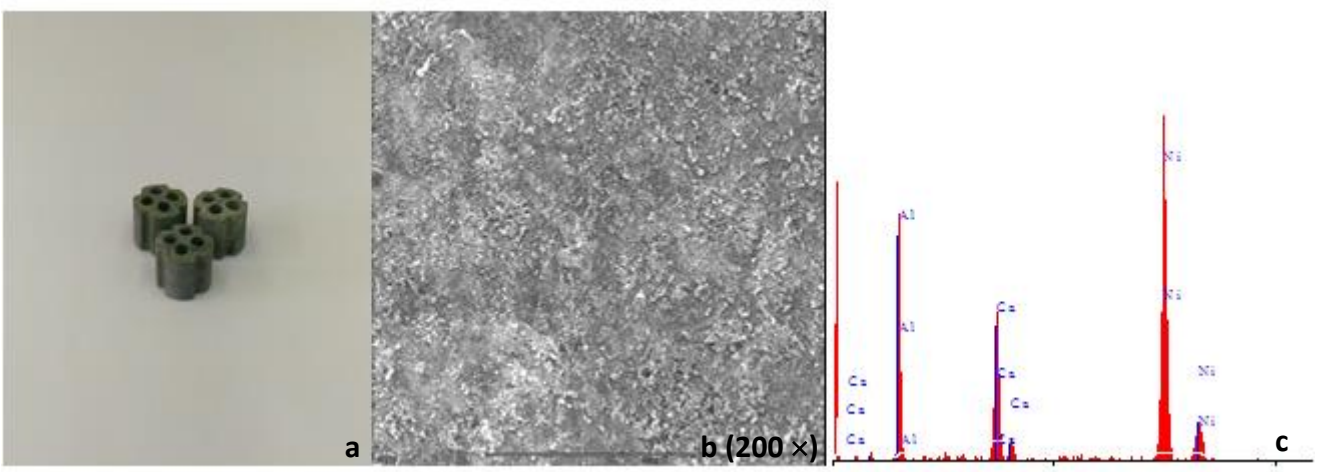
Eşitliklere göre orijinal çözeltinin sağladığı oksijen 9,79 mol/L'nin yarısı, yani 4,895 mol/L'dir. Kısmi oksidasyon deneylerinde kullanılan zeytin karasuyunun KOİ değeri ise 29,16 g O_2/L, ya da 0,911 mol O_2/L'dir. Bu değerin % 1, 2, 5, 10 ve 20'si sırası ile yaklaşık olarak 0,009, 0,018, 0,046, 0,091 ve 0,182 mol O_2/L'ye tekabül etmektedir. Örneğin zeytin karasuyunun KOİ değerinin % 1'ini karşılayan bir hidrojen peroksit çözeltisi hazırlamak için, 1 L orijinal çözeltinin 4,895 mol oksijen sağladığı biliniyorsa, 0,009 mol oksijenin kaç L hidrojen peroksit tarafından karşılanacağına yönelik bir orantı kurulmaktadır. Buna göre, yaklaşık olarak 1,84 ml orijinal hidrojen peroksit çözeltisinden alınıp saf su ile 1 L'ye seyreltildiği takdirde, zeytin karasuyunun KOİ değerinin % 1'inin karşılanabileceği bir çözelti hazırlanmış olmaktadır. Diğer hidrojen peroksit çözeltilerinde de hesaplamalar benzer şekilde yapılmaktadır.

5.2.2 Katalizörler

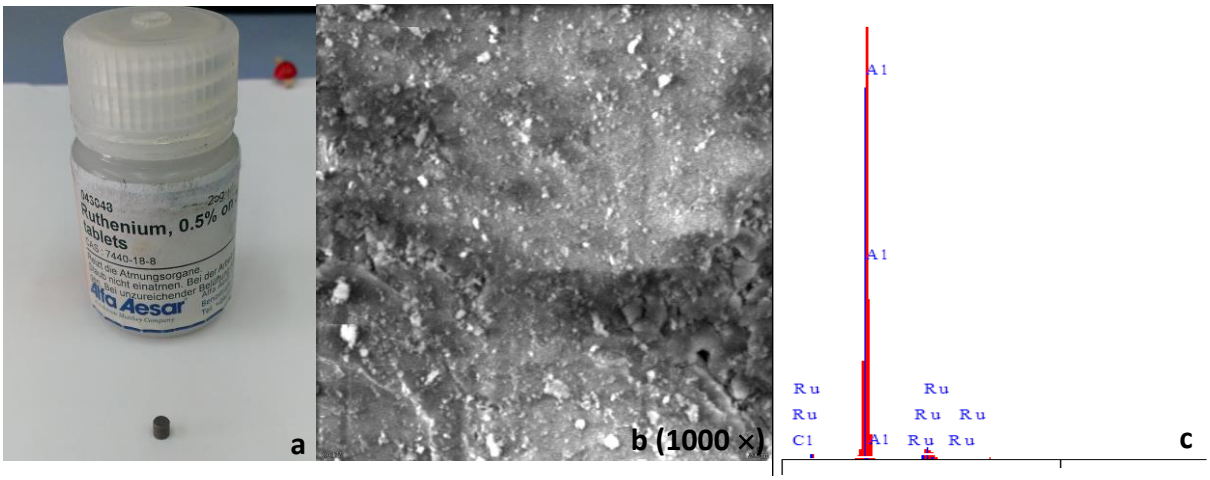
Zeytin karasuyunun süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 olmak üzere iki ayrı katalizörün de etkisi incelenmiştir. Bu katalizörler ticari olup (Alfa Aesar), deneyler sırasında başka herhangi bir işleme tabi tutulmamışlardır. Şekil 5.4 a'da kullanılan Ni/Al_2O_3 katalizörü, 5.4 b'de katalizörün JEOL-5410LV model SEM cihazında çekilmiş olan görüntüleri ve 5.4 c'de katalizöre ait EDS ile elde edilmiş XRF spektrumu gösterilmektedir. Şekil 5.5'te de sırasıyla aynı görüntüler Ru/Al_2O_3 katalizörü için sunulmaktadır. SEM analizlerine göre Ni/Al_2O_3 katalizörü ağırlıkça % 82,162 oranında nikel, % 9,300 oranında alüminyum ve % 8,539 oranında kalsiyum içermektedir. Ru/Al_2O_3 katalizörü ise ağırlıkça % 3,795 oranında

rutenyum, % 70,794 oranında alüminyum, % 7,905 oranında oksijen ve % 17,506 oranında klor içermektedir.

Ni/Al_2O_3 katalizörünün dış çapı 10,5 mm, yüksekliği 13 mm, delik çapı ise 2,5 mm olarak ölçülmüştür. Ru/Al_2O_3 katalizörünün ise hem çapı, hem de boyu 3,2 mm'dir. Katalizörlerin yoğunlukları, Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 için sırasıyla 2,17 g/cm^3 ve 1,82 g/cm^3'tür.



Şekil 5. 4 Deneylerde kullanılan Ni/Al_2O_3 katalizörü

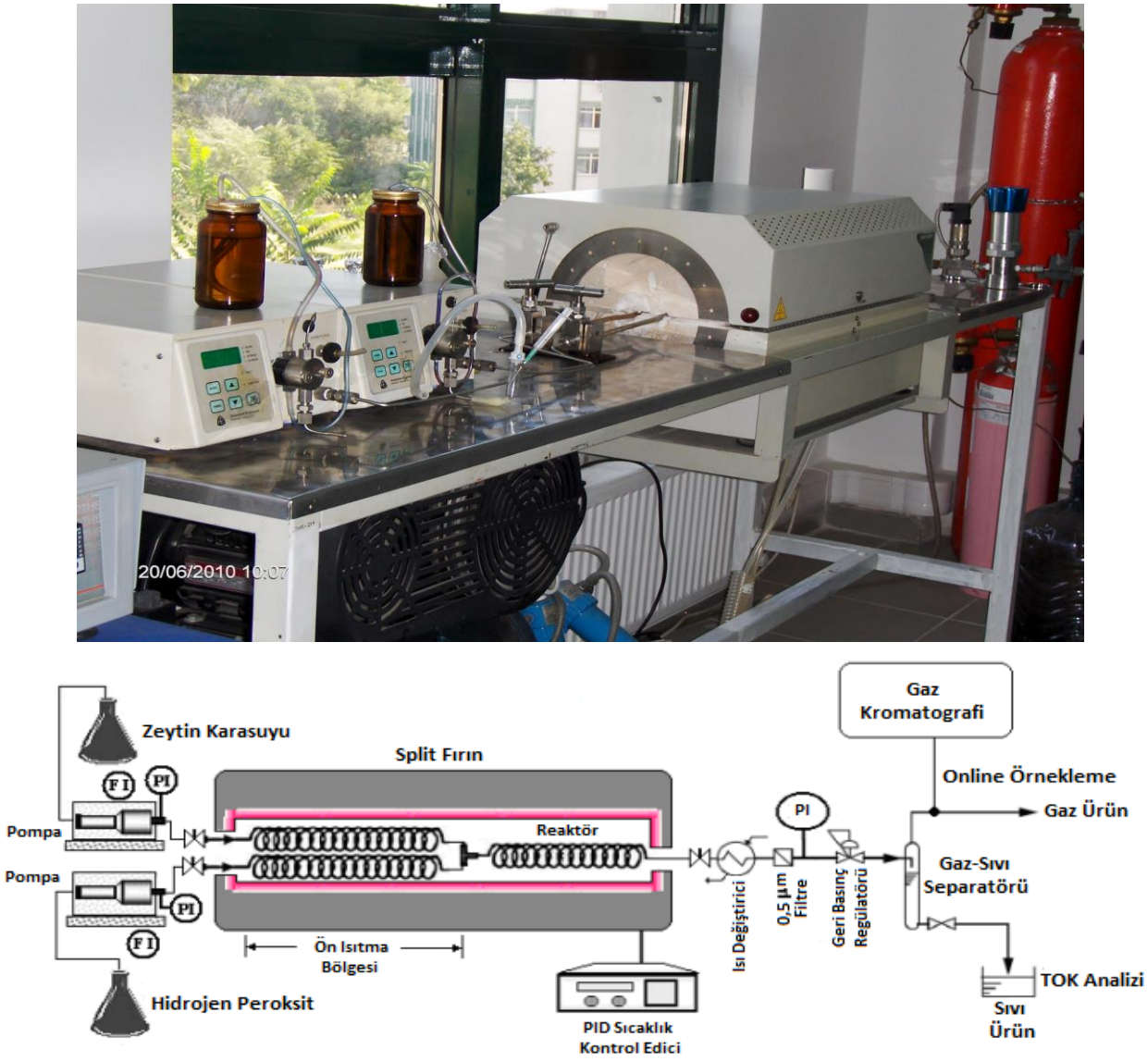


Şekil 5. 5 Deneylerde kullanılan Ru/Al_2O_3 katalizörü

5.3 Deney Düzenekleri ve Deneylerin Gerçekleştirilmesi

5.3.1 Deney Düzenekleri

Bu doktora tezi çalışmasında, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretimi için, Doç. Dr. Mesut Akgün tarafından tasarlanan ve TÜBİTAK 108M546 numaralı proje desteği ile RAS Erikman Kardeşler Makina ve Elektrik San. tarafından yapılan iki ayrı deney düzeneği kullanılmıştır. Hidrotermal gazlaştırma ve kısmi oksidasyon deneyleri Şekil 5.6'da gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir.

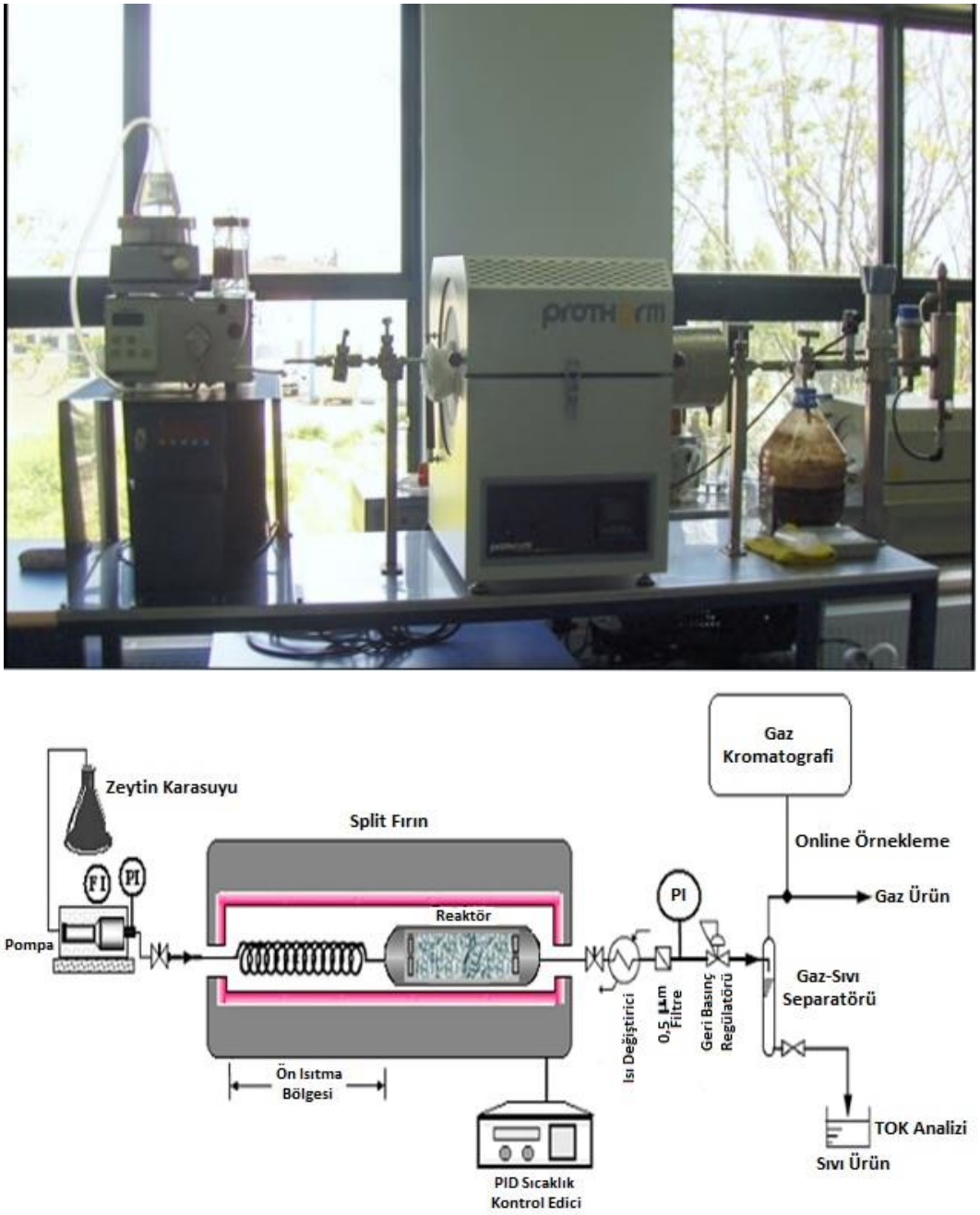


Şekil 5. 6 Hidrotermal gazlaştırma ve kısmi oksidasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Şekil 5.6'da gösterilen düzenek et kalınlığı 2 mm ve iç çapı 4,35 mm olan, 316 SS paslanmaz çelikten imal edilmiş boru tipi bir sistemdir. Zeytin karasuyu besleme hattında 50 cm, hidrojen peroksit besleme hattında ise 100 cm ön ısıtma bölgesi bulunmaktadır. Ön ısıtma bölgelerinin amacı, her iki akımın da birbirleri ile karışmadan önce reaksiyon sıcaklıklarına ulaşması ve hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 5.2 ile ifade edilen parçalanma reaksiyonuna girerek su ve oksijene ayrışmasının sağlanmasıdır. Hidrojen peroksitin 400°C ve 24,5 MPa koşullarında, 1 s gibi bir sürede % 98,5 oranında parçalandığı göz önünde bulundurulduğunda [123], reaktör girişindeki ön ısıtma bölgesinin hidrojen peroksitin tamamen parçalanması için yeterli olacağı sonucuna varılabilir. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde bu hidrojen peroksit hattı iptal edilmekte; zeytin karasuyunun besleme hattının ön ısıtma bölgesi ve reaktör kısmı, reaksiyonun gerçekleştiği bütün bir reaktör olarak ele alınmaktadır.

Deneylerde zeytin karasuyu ve kullanıldığı takdirde hidrojen peroksit çözeltisi, yüksek basınçlı dozaj pompaları (Autoclave Engineers) ile ön ısıtma bölgelerine beslenmektedir. Akımlar, PID kontrol edici ile sıcaklığı istenen değere sabitlenen bir split fırının (Protherm) içinden geçmekte ve birleşerek reaktör hattına ulaşmaktadır. Reaktörü terk eden akımlar, split fırının hemen çıkışında bulunan bir ısı değiştiriciden geçirilmekte ve hızla soğutulmaktadır. Daha sonra yaklaşık olarak 0,5 μm gözenek çapına sahip bir filtre yardımıyla, akımla birlikte sürüklenmiş olan muhtemel katı partiküllerin tutulması sağlanmaktadır. Sistem basıncı, arzu edilen değerin ±1 MPa aralığında tutulmasının sağlandığı bir geri basınç regülatörü (BPR; Go Regulator Inc.) ile ayarlanmaktadır. Filtreden çıkıp BPR'den geçen ürünler, burada atmosfer basıncına düşürüldükten sonra bir gaz-sıvı separatöründe birbirlerinden ayrılmaktadır. Separatörden çıkan gaz ürünün debisi, Agilent ADM2000 model bir debimetre ile ölçülmektedir. Debisi ölçülen gaz ürün, kantitatif olarak analiz edilmek üzere sisteme online olarak bağlı, iki adet Termal İletkenlik Detektörü (TCD) ve bir adet Alevli İyonlaşma Detektörü (FID) bulunan, Perkin Elmer marka ve Clarus 500 RGA-1115 model gaz kromatografi cihazına gönderilmektedir. Sıvı ürün ise, Bölüm 5.1.2'de detaylı olarak anlatılmış olan TOK analizine tabi tutulmaktadır.

Katalitik gazlaştırma deneyleri ise Şekil 5.7'de gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 7 Katalitik gazlaştırma çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Şekil 5.7'de gösterilen düzenek, hidrotermal gazlaştırma ve kısmi oksidasyon için kullanılan deney düzeneğine oldukça benzer şekilde çalışmaktadır. Zeytin karasuyu ilk olarak yüksek basınçlı bir dozaj pompası (Autoclave Engineers) ile split fırının (Protherm) içinde bulunan ön ısıtma bölgesine beslenmektedir. 316 SS paslanmaz çelikten yapılmış ön ısıtma bölgesinin uzunluğu 50 cm ve iç çapı 4,35 mm'dir. Ön ısıtma bölgesinden çıkan akım, 10 cm uzunluğunda ve 2 cm iç çapa sahip bir reaktöre girmektedir. Reaktöre Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen deneylerde 13,8 g, Ru/Al_2O_3 ile

gerçekleştirilen deneylerde ise 25 g katalizör eklenmiştir. Reaktörü terk eden ürünler, ısı değiştiriciden ve 0,5 μm gözenek çapına sahip bir filtreden geçirilmektedir. Daha sonra BPR'den (Go Regulator Inc.) geçirilerek, basınçları atmosfer basıncına düşürülmektedir. Separatörden ayrılan gaz ürün, debisi ölçüldükten sonra, gaz kromatografisi cihazında kantitatif analize tabi tutulmaktadır. Sıvı üründen alınan numunelerde ise TOK analizi gerçekleştirilmektedir.

5.3.2 Deneylerin İşleyişi

Deneylerin sağlıklı bir şekilde yürütülmesi, deney düzeneklerinin uygun olarak işletilmesi ve bakımlarının doğru yapılması ile mümkündür. Bu nedenle deney sistemlerinin işletime hazırlanıp devreye sokulması, deney prosedürlerinin uygulanması, numunelerin alınmasından sonra deneylerin sonlandırılması ve sistemlerin rutin bakımı aşamalarının bütünü önem taşımaktadır.

5.3.2.1 Deney Düzeneklerinin Devreye Sokulması

Tüm aşamalarda deneylere başlanmadan önce geri basınç regülatörü açılmakta, içinin temizliği kontrol edilmekte ve katı parçacıkları temizlenmektedir. Daha sonra BPR, boru hatlarında önceden kalmış olabilecek parçacıkların deney sırasında içine kaçıp basınç ayarlamasını imkansızlaştırması ihtimaline karşılık, 2-3 MPa basıncı karşılayabilecek kadar kısılmaktadır. Bu aşamadan sonra fırın istenen sıcaklığa ayarlanıp, ısıtılmaya başlanmaktadır. Deneyler yapılırken sistemin, sıvı akımların beslenmesinden önce arzu edilen sıcaklığa gelmesi tercih edilmiştir. Zira boru hatları doluyken faz değişimlerinin gerçekleşmesi, ara ürünlerin kontrol edilememesinden dolayı reaktör içinde kömürleşme ve katran gibi oluşumlara neden olabilmektedir. Bu durum, deneyler sırasında özellikle basınç yönetimini oldukça zorlaştırmaktadır.

Isıtma sırasında pompaların tahliye hatları kullanılarak, içlerinde birikmiş olabilecek hava kabarcığı gibi maddeler tahliye edilmektedir. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında ise, sisteme sıvı akımları pompalanmaya başlanmaktadır. Sıvı beslemesi ile birlikte BPR kademeli olarak sıkıştırılmakta, basınç artışları dijital basınç göstergesinden sürekli takip edilmektedir. Arzu edilen basınç değerine ulaşıldığında ise deney başlatılmaktadır.

5.3.2.2 Deneylerin Yapılışı

Deneyler sırasında sistemde istenen sıcaklık ve basınç koşullarının oluştuğu andan itibaren, reaktörün ve akışın kararlı hale gelmesi için, reaktör hacminin 10 katı kadar sıvı ürün toplanıncaya kadar beklenmiştir. Bu süre, ilk yapılan deneylerde sabit TOK değerlerine ulaşılana dek sıvı ürün hattından belirli aralıklarda numuneler alınarak ve bunun için gereken zaman değerlendirilerek belirlenmiştir.

Sistemin kararlı hale gelmesine yetecek kadar süre geçtikten sonra, ilk olarak separatörden ayrılan gaz ürünün önce debisi ölçülmekte, sonra da gaz kromatografisine gönderilmektedir. Her aşamada iki ya da üç ölçüm yapılmakta ve sonuç olarak bu ölçümlerin ortalaması alınmaktadır. Sıvı ürün numuneleri ise, iki ayrı deney tüpü ağzına kadar doldurularak alınmaktadır. Bunun nedeni, analize kadar belli bir süre bekleme ihtimaline karşı, tüpte kalabilecek olan havanın oksidasyon tepkimelerine yol açarak yanıltıcı sonuçlar verdirmesini önlemektedir.

5.3.2.3 Gaz Ürünlerin Analizi

Separatörden çıkıp debisi ölçülen gaz ürünler, sisteme online olarak bağlı bir gaz kromatografisinde kantitatif analize tabi tutulmaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5. 8 Deneylerde kullanılan gaz kromatografisi cihazı

Gaz kromatografisi cihazı iki adet TCD ile bir adet FID detektörü içermekte olup, Perkin Elmer marka ve Clarus 500 RGA-1115 modeldir. Cihazın konfigürasyonu ASTM D1945, ASTM D1946, ASTM D2597 ve DIN 51872-4 standartlarına göre gaz analizi yapabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kalibrasyonu ise, deneylerde elde edilen gazlar ile aynı kalitatif içeriğe sahip kalibrasyon gazları ile yapılmıştır. Analiz, cihazın üzerindeki kontrol panelinden kullanıcının yönlendirmesi ile gerçekleştirilmekte; elde edilen sonuçlar ise tablo halinde raporlanarak cihazın bağlı olduğu bilgisayara aktarılmaktadır.

5.3.2.4 Deneylerin Sonlandırılması ve Sistemlerin Bakımı

Numuneler alındıktan ve deney tamamlandıktan sonra, kullanılan pompalardan bir süre boyunca saf su geçirilmektedir. Bu sayede, sistem içindeki kömürleşme ve katran gibi muhtemel oluşumların sürüklenmesi hedeflenmektedir. Daha sonra fırının ısıtma düğmesi kapatılmakta ve BPR gevşetilerek sistem basıncı aniden düşürülmektedir. Ani basınç düşüşü ile akışkanların boru hatlarından yüksek hızlarda sürüklenmesi, mekanik temizlik sağlamaktadır. Saf su bir süre daha sistemden geçirildikten sonra deney düzeneği kapatılmakta ve deney sonlandırılmaktadır.

5.4 Deneylerle İlgili Hesaplamalar

5.4.1 Deney Koşullarındaki Yoğunluk Değerlerinin Hesaplanması

Yapılan tüm deneylerde reaksiyonların gerçekleştiği ortam büyük ölçüde sudan ibaret olduğu için, akışkan akımların yoğunlukları deneyin yapıldığı sıcaklık ve basınç koşullarındaki saf su yoğunluğuna eşit olarak kabul edilmiştir. Saf suyun yoğunluğunun hesaplanmasında ise, Eşitlik 5.4 ile ifade edilen Peng-Robinson hal denkliği kullanılmıştır.

$$P=\frac{R\cdot T}{V-b}-\frac{a(T)}{V\cdot(V+b)+b\cdot(V-b)} \tag{5.4}$$

Eşitlik 5.4'te P basıncı, V hacmi ve T sıcaklığı temsil etmektedir. R ideal gaz sabitidir. Eşitlik 5.5 ve 5.6 ile hesaplanan a ve b ise, ideal gaz davranışından sapmaya neden olan moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanan büyüklüklerdir.

$$a=\frac{0{,}45724\cdot\left(R\cdot T_C\right)^2}{P_c} \tag{5.5}$$

$$b=\frac{0{,}0778\cdot R\cdot T_C}{P_c} \tag{5.6}$$

Eşitlik 5.4'ün yoğunluğa göre yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 5.7 elde edilmektedir.

$$\left(b^3\cdot P+b^2\cdot R\cdot T-a\cdot b\right)\cdot\rho^3-\left(3\cdot b^2\cdot P+2\cdot b\cdot R\cdot T-a\right)\cdot\rho^2+\left(b\cdot P-R\cdot T\right)\cdot\rho+P=0 \tag{5.7}$$

Bu üçüncü dereceden denklemin çözümü ile bulunan kök değerleri arasından gerçel olanı, hesaplanan koşullardaki mol/cm^3 cinsinden yoğunluğu vermektedir. Sonucun suyun molekül ağırlığı ile çarpılması ile g/cm^3 cinsinden yoğunluk elde edilmektedir.

5.4.2 Hacimsel Debilerin ve Reaktörde Kalma Sürelerinin Hesaplanması

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, akımların fırın içindeki ön ısıtma bölgesinde reaktör sıcaklığına ulaştığı kabul edilmektedir. Ancak reaktör koşullarındaki sıcaklık ve basıncın, dolayısıyla da yoğunluğun laboratuvar koşullarındakinden farklı olması, hacimsel debiler ile reaktörde kalma sürelerinin reaktör koşullarına göre hesaplanmasını gerektirmektedir. Akımların hacimsel debileri, Eşitlik 5.8'e göre hesaplanmaktadır.

$$F=F_{laboratuvar}\cdot\frac{\rho_{laboratuvar}}{\rho_{reaktör}} \tag{5.8}$$

Eşitlik 5.8'e göre F, reaktör koşullarındaki yoğunluğa dayalı ve ml/s biriminde olan akış debisini; $F_{laboratuvar}$, laboratuvar koşullarında ml/s birimindeki akış debisini; $\rho_{laboratuvar}$, laboratuvar koşullarındaki saf suyun g/cm^3 cinsinden yoğunluğunu; $\rho_{reaktör}$, reaktör koşullarındaki saf suyun g/cm^3 cinsinden yoğunluğunu temsil etmektedir.

Reaktörde kalma süresi ya da reaksiyon süresi ise, Eşitlik 5.9'da verilen denkleme göre hesaplanmaktadır.

$$\tau=\frac{V_{reaktör}}{F_{laboratuvar}}\cdot\frac{\rho_{reaktör}}{\rho_{laboratuvar}} \tag{5.9}$$

Eşitlik 5.9'da τ, s biriminden reaksiyon süresini; $V_{reaktör}$, deneylerde kullanılan reaktörlerin ml cinsinden hacmini temsil etmektedir. $F_{laboratuvar}$ ise laboratuvar koşullarında ml/s birimindeki akış debisini temsil etmekte olup, iki ayrı akımın yer aldığı kısmi oksidasyon deneylerinde zeytin karasuyu ve hidrojen peroksit debilerinin toplamı olarak kullanılmaktadır.

BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Zeytin Karasuyunun Hidrotermal Gazlaştırılması

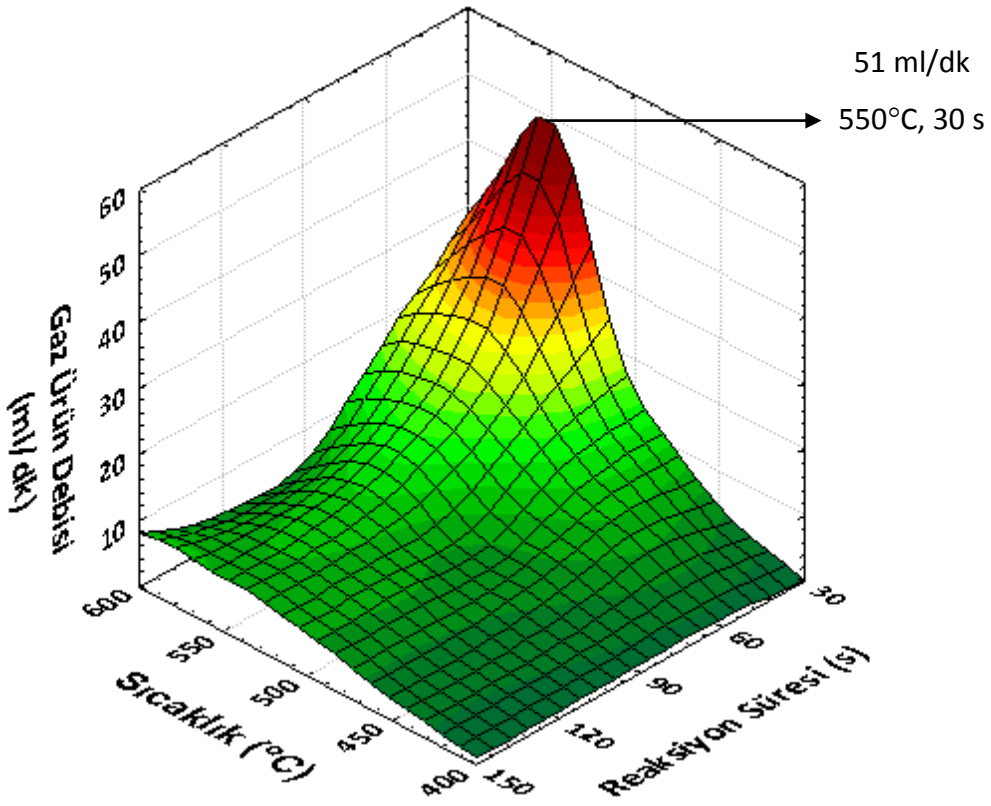
Deneysel çalışmanın ilk aşaması, zeytin karasuyunun katalizör ya da oksitleyici madde kullanılmadan hidrotermal gazlaştırılmasının incelenmesine yöneliktir. Buradaki amaç süperkritik koşullardaki suyun, zeytin karasuyunun organik içeriği ile ne ölçüde reaksiyona girdiğinin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak 400, 450, 500, 550 ve 600°C olmak üzere beş farklı reaksiyon sıcaklığı ile 30, 60, 90, 120 ve 150 s olmak üzere beş farklı reaksiyon süresinin sıvı üründeki TOK giderimi, gaz ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler sırasında basınç 25 MPa'da sabit tutulmuş ve biyoyakıt üretiminin en fazla gerçekleştiği koşullar belirlenmiştir (550°C ve 30 s). Daha sonra bu koşullarda 10, 15, 20, 25 ve 30 MPa olmak üzere beş farklı basıncın yarattığı değişimler araştırılmıştır. Son olarak basınç 25 MPa'da tutularak, deneylerin ilk kısmının gerçekleştiği 400-600°C sıcaklık aralığında reaktöre 5 ml/dk sabit debide zeytin karasuyu gönderilmiş ve bu durumun oluşturduğu etkiler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 2011 yılında The Journal of Supercritical Fluids adlı dergide yayımlanmıştır [124].

6.1.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkileri

6.1.1.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler

Şekil 6.1, zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında açığa çıkan gaz ürün debisinin farklı reaksiyon sıcaklıkları ve sürelerine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, özellikle düşük sıcaklıklarda oluşan

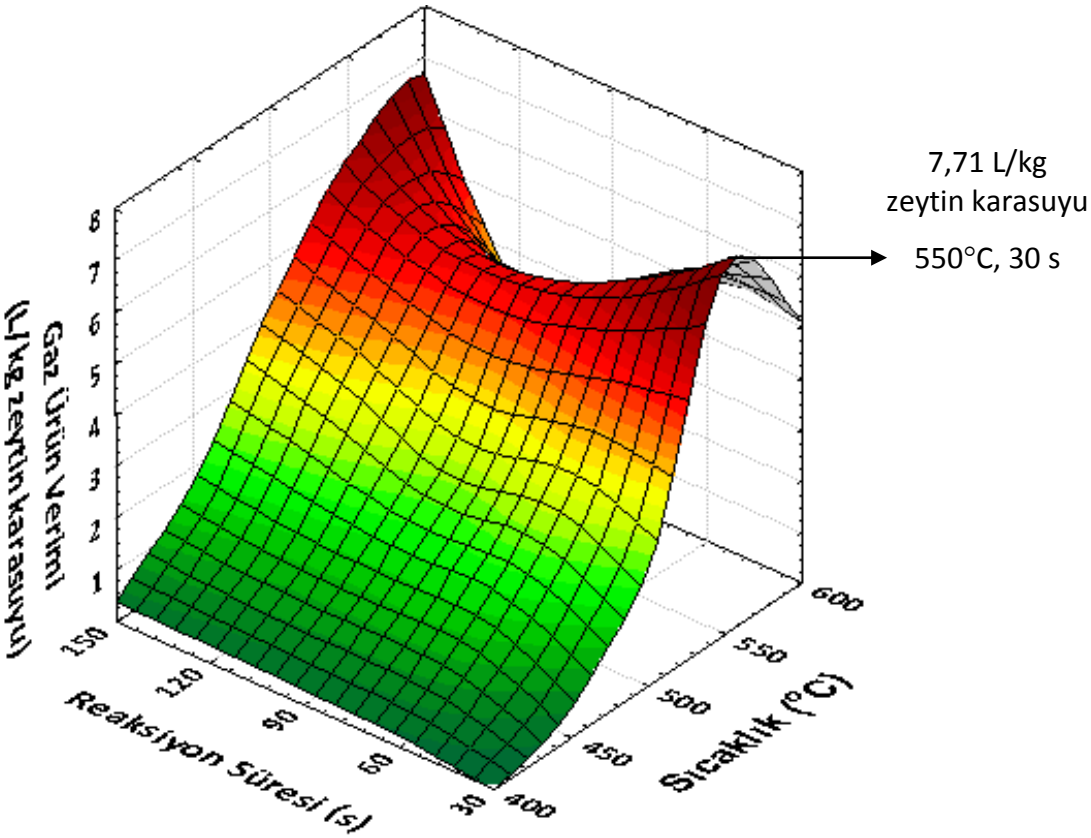
gaz ürünün debisi oldukça azdır. Örneğin 400°C'de incelenen tüm reaksiyon sürelerinde, 1,5 ml/dk'dan daha az gaz oluşumları gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklık yükseldikçe, gaz ürün debisinde önemli bir artış görülmektedir. Özellikle düşük reaksiyon sürelerinde belirgin olan bu artış, sıcaklık 550°C ve reaksiyon süresi 30 s iken en fazla değerine ulaşmakta; bu noktadan itibaren de biraz azalmaya başlamaktadır. Etkisi incelenen tüm sıcaklıklarda, reaksiyon süresi 30 s'den 150 s'ye arttıkça gaz debisinin azaldığı görülmektedir ve bu azalma, özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir.



Şekil 6. 1 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Ancak oluşan gaz ürün debisinin tek başına değerlendirilmesi yanıltıcı sonuçlar doğurabilmektedir. Zira süperkritik su koşullarında reaksiyon süresinin sabit tutulabilmesi için, suyun deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklık ve basınç değerlerindeki yoğunluğu dikkate alınarak besleme debileri hesaplanmıştır (Eşitlik 5.9). Başka bir deyişle, düşük sıcaklıklardaki deneylerde zeytin karasuyu besleme debileri daha fazla

olmaktadır. Dolayısıyla oluşan gaz ürün debilerinin, sisteme beslenen birim zeytin karasuyu miktarına göre değerlendirilmesi daha doğru olacaktır. Şekil 6.2, sisteme beslenen her bir kg zeytin karasuyu başına oluşan gaz ürün miktarının, yani gaz ürün veriminin, farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki değişimini göstermektedir. Bulgulara göre düşük sıcaklıklardaki gaz ürün veriminin oldukça az olduğu görülmektedir. Gaz ürün verimi, tıpkı gaz ürün debisinde olduğu gibi 550°C'ye kadar artmakta ve sonra biraz azalmaktadır. En fazla verim, bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin 30 s olduğu deneyde elde edilmiştir ve değeri 7,71 L/kg zeytin karasuyu'dur. Reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye çıkartılması, özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında gaz ürün verimini arttıran bir etkiye sahiptir. Bu durum yüksek sıcaklık ve sürelerde, zeytin karasuyu içindeki bileşiklerin daha fazla parçaladığını ve gaz ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Öte yandan 600°C'de gaz ürün veriminin biraz azalmış olmasının tahmin edilen nedeni, biyoyakıt niteliğindeki bazı ara reaksiyon ürünlerinin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüşmesidir.



Şekil 6. 2 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Literatürde de gaz ürün veriminin benzer bir eğilime sahip olduğu çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin tekstil atıksuyunun 450-650°C ve 30-150 s arasında hidrotermal gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde, gaz ürün veriminin 600°C'ye kadar arttığı ve daha sonra azalmaya başladığı; en fazla verimin ise 1,23 ml/ml tekstil atıksuyu olduğu bildirilmiştir [46]. Susanti vd. [51], izooktanın hidrotermal gazlaştırılması sırasında elde edilen gaz ürün veriminin hem sıcaklık, hem de reaksiyon süresi ile birlikte arttığını belirtmektedir. Yazarların izooktan ile yaptıkları bir başka çalışmada da reaksiyon süresinin 60 s'den 120 s'ye çıkartılması ile benzer sonuçlar elde edilmiştir [68]. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile birlikte artan gaz ürün verimleri glikoz [40], [54], mısır yemi [52], kağıt hamuru çamuru [57] ve siyah likör [58] ile yapılan bazı çalışmalarda da elde edilen bulgular arasındadır.

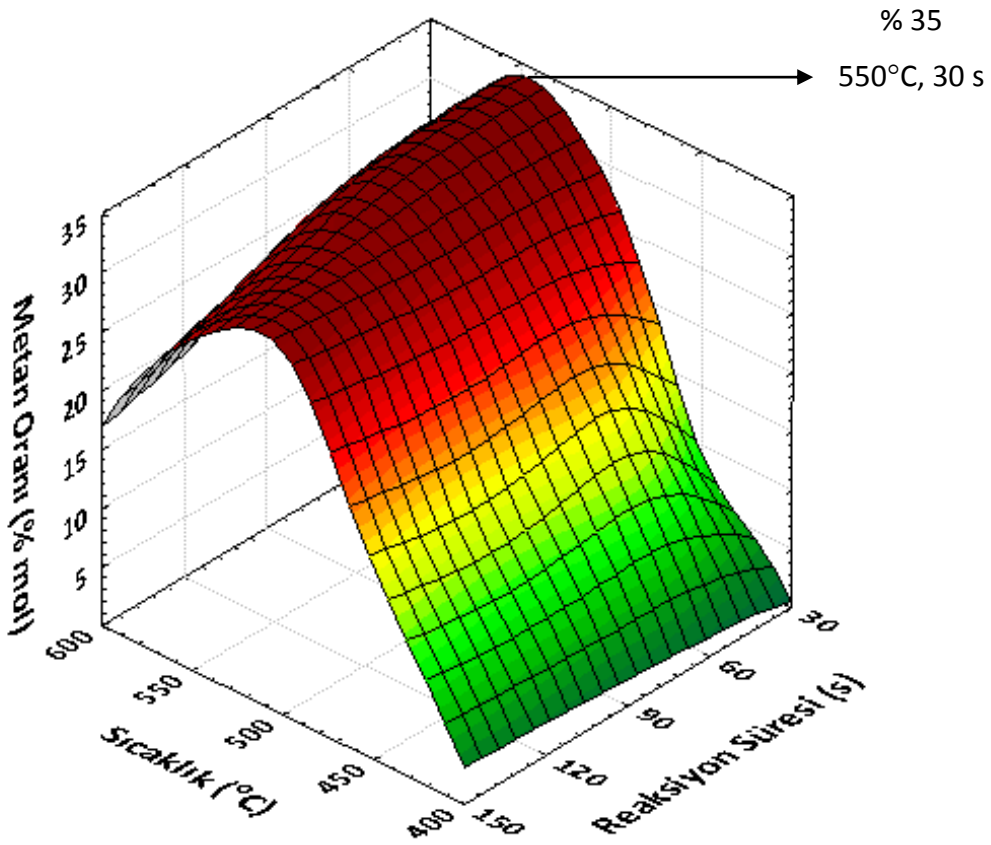
6.1.1.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler

Gaz ürün kompozisyonu incelendiği takdirde, oluşan ürünlerin ağırlıklı olarak karbon dioksit, metan, hidrojen, etan, propan ve propilenden oluştuğu tespit edilmiştir. Bunların yanında, miktarca çok daha az olmakla birlikte, karbon monoksit, oksijen, azot, n-bütan, i-bütan, 1-büten, izo-büten, T-2-büten ve C-2-büten oluşumları da gözlemlenmiştir. Gaz üründe azot oluşumlarının görülmesinin, Çizelge 5.1'de de sunulduğu gibi zeytin karasuyunun azot içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan oluşan gaz ürünün içinde çok az da olsa oksijen bulunmasının muhtemel iki nedeni bulunmaktadır. Birinci neden olarak, süperkritik koşullardaki suyun Eşitlik 4.1'de de ifade edildiği gibi H_3O^+ ile OH^- iyonlarına ayrışması ve bu iyonların organik maddelerle girdikleri bir dizi reaksiyon sonucunda, moleküler oksijenin serbest hale geçmiş olabilmesi düşünülmektedir. İkinci neden ise, gaz ürünün ölçüm için gaz kromatografisi cihazına gönderilmesi sırasında, içeriye az miktarda hava sızmış olabileceği ihtimalidir.

Metan

Şekil 6.3 gaz üründeki metan miktarının sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. Buna göre metan miktarı reaksiyon sıcaklığı ile birlikte artmakta, 550°C'de en fazla değerine ulaştıktan sonra biraz azalmaktadır. Metan oluşumunda

sıcaklığın, reaksiyon süresine nazaran çok daha belirgin bir etkiye sahip olduğu Şekil 6.3'te açıkça görülebilmektedir.



Şekil 6. 3 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Düşük sıcaklıklardaki metan oluşumu oldukça az olup, reaksiyon süresi ile birlikte artma eğilimi göstermektedir. Örneğin 400°C'de yürütülen deneylerde, reaksiyon süresi 30 s'den 150 s'ye çıkartıldığında gaz üründeki metan miktarının molce % 1,13'ten % 3,12'ye arttığı görülmüştür. Benzer şekilde sıcaklık 450 ve 500°C iken, reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye arttırılması ile elde edilen metan miktarlarının, sırasıyla % 6,39'dan % 15,32'ye ve %28,62'den % 32,16'ya yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak bu durum, daha yüksek sıcaklıklarda farklılık göstermekte ve metan oluşumu 550°C'den itibaren reaksiyon süresi ile birlikte azalmaya başlamaktadır. 550°C ve 30 s koşullarında, % 34,84 ile hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki en yüksek metan oluşumu elde edilmiş; bu değer reaksiyon süresinin 150 s'ye çıkartılmasıyla birlikte % 27,62 oranına düşmüştür. 600°C'de gerçekleştirilen deneylerde ise gaz üründeki metan

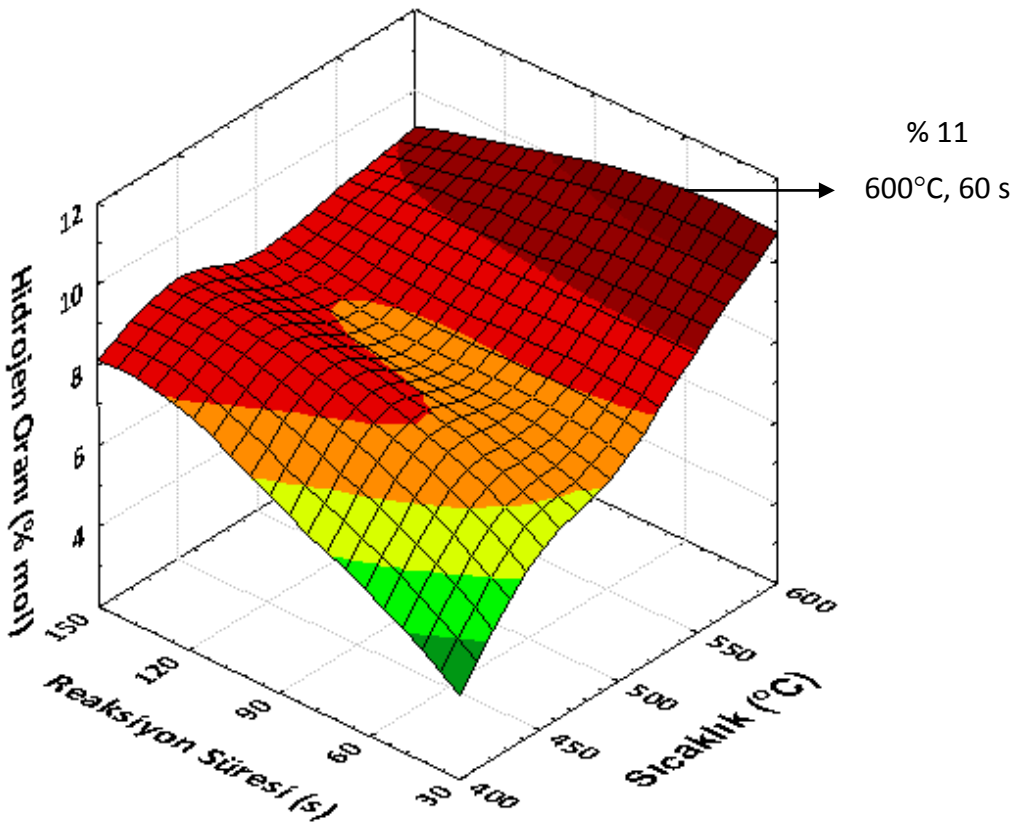
oranları % 17,14-23,11 arasındadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda ve bu sıcaklıklarda artan reaksiyon sürelerinde, oluşan metanın son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünün bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Literatürde de, özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen bulguları destekler nitelikte çalışmalar mevcuttur. Örneğin Goodwin ve Rorrer, ksilozun 450 ve 500°C'de gazlaştırılması sırasında reaksiyon süresinin 40 s'ye çıkartılmasının, metan oluşumunu arttırdığını bildirmiştir [50]. Arita vd. [69] tarafından etanolün 500°C'de gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde de, reaksiyon süresinin 10 dk'dan 60 dk'ya çıkartılması ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kağıt hamuru çamurunun 400-550°C arasında değişen sıcaklık ve 20-120 dk arasında değişen reaksiyon sürelerinde hidrotermal gazlaştırılması sırasında, metan oluşumunun hem sıcaklık, hem de reaksiyon süresi ile birlikte arttığı bildirilmektedir [57]. Öte yandan Cao vd. [58], siyah likörün 25 MPa ve 400-600°C koşullarında gazlaştırılmasında metan oluşumunun 500°C'ye kadar arttığını, daha yüksek sıcaklıklarda ise biraz azaldığını belirtmektedir. Benzer bir metan eğilimi, Therdthianwong vd. [55] tarafından etanolün 25 MPa basınç altında ve 500-600°C sıcaklık aralığında gazlaştırılması sırasında da gözlemlenmiştir. Bulgulara göre 500, 550 ve 600°C'de elde edilen metanın gaz üründeki oranı sırası ile % 15,9, % 19,4 ve % 16,9'dur. Tekstil atıksuyu ile 450-650°C ve 30-150 s koşullarında yapılan bir başka çalışmada da [46], metan oluşumunun düşük sıcaklıklarda artan reaksiyon süreleri ile birlikte arttığı, ancak 550°C'den itibaren bunun tam tersi bir durumun söz konusu olduğu bildirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda zamanla azalan metan oluşumu, kanalizasyon çamurunun 800°C'de gazlaştırılması sırasında reaksiyon süresinin 7 dk'dan 14 dk'ya çıkartılması ile de gözlemlenmiştir [75].

Hidrojen

Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında açığa çıkan hidrojenin de metana benzer bir eğilim gösterdiği görülmektedir (Şekil 6.4). Zira düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile birlikte artan, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azalan bir hidrojen oluşumu söz konusudur. Bu durum karşısında, deneylerin gerçekleştirildiği zaman aralığının yüksek sıcaklıklardaki (550 ve 600°C) hidrojen

oluşumu için nispeten daha uzun olduğu; başka bir deyişle bu koşullarda daha kısa sürede oluşan hidrojenin zamanla nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüştüğü yorumu getirilebilir. Ayrıca hidrojen oluşumunun Eşitlik 4.3 ve 4.8 yoluyla gerçekleştiği reforming reaksiyonlarının endotermik olması, yüksek sıcaklıkların hidrojen oluşumu açısından daha elverişli olduğunu göstermektedir. Örneğin 400°C'de yürütülen deneylerde, farklı reaksiyon sürelerine bağlı olarak molce % 4,07-8,30 arasında değişen hidrojen oluşumları gerçekleşirken; bu aralık 550°C'de % 8,79-9,23'e ve 600°C'de % 9,07-10,79'a yükselmektedir. En fazla hidrojen oluşumu, 600°C ve 60 s reaksiyon koşullarında elde edilmiş olup, gaz üründeki mol cinsinden oranı % 10,79'dur. Bu bağlamda birincil hedefin hidrojen üretimi olduğu çalışmalarda, yüksek sıcaklıkların ve düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.



Şekil 6. 4 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Literatürde yapılan birçok çalışmada da sıcaklık ve zamanla benzer hidrojen değişimleri görülmektedir. Örneğin Taylor vd. [49], metanolün 27,6 MPa ve 550-700°C

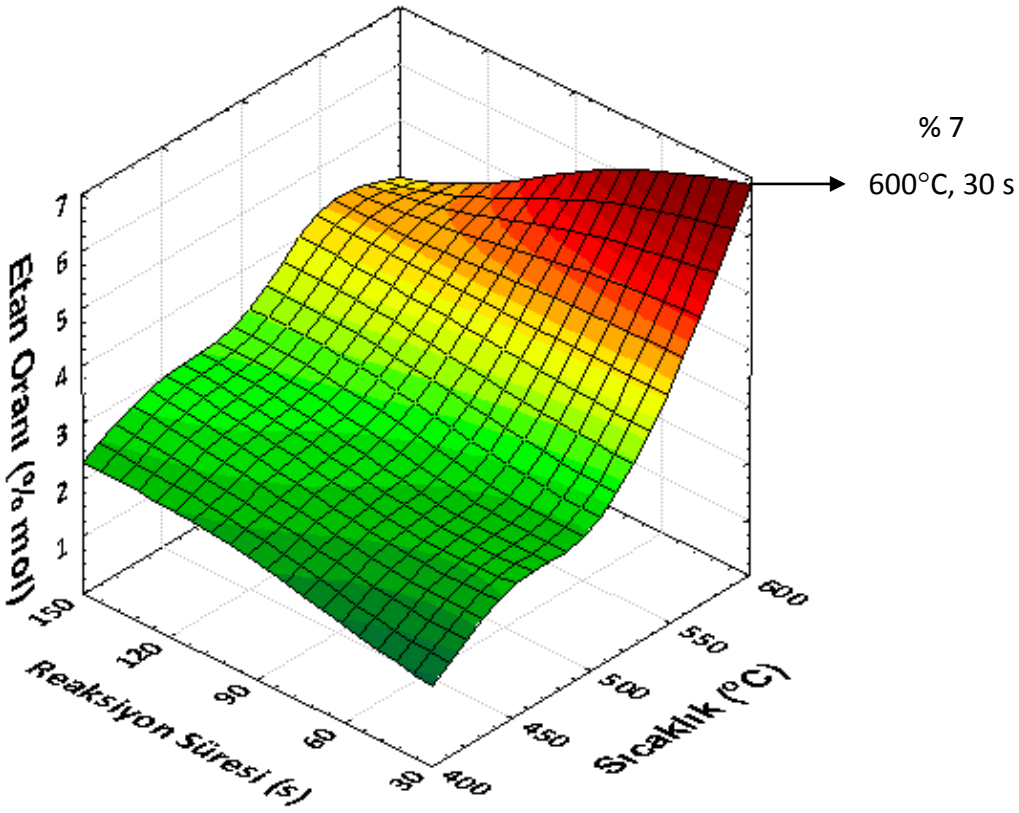
koşullarında gazlaştırılmasında sıcaklık ile birlikte hidrojen oluşumunun arttığını gözlemlemiştir. Yükselen sıcaklık değerleri ile birlikte gözlemlenen hidrojen artışı, farklı reaksiyon koşullarında ksiloz [50], izooktan [51], mısır yemi [52], glikoz [54], etanol [55], indol [56], siyah likör [58], [63] ve mısır koçanı [59] ile gerçekleştirilen çalışmalarda da bildirilmektedir. Reaksiyon süresinin etkileri incelendiğinde ise, Arita vd.'nin [69] etanolün 500°C'de hidrotermal gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada, reaksiyon süresinin 10 dk'dan 60 dk'ya çıkartılması ile gaz üründeki hidrojen miktarının molce % 2'den % 14'e arttığı görülmektedir. Aynı sıcaklıkta *nannochloropsis sp*. mikroalginin 0-77 dk arasındaki reaksiyon sürelerinde gazlaştırılması sırasında da benzer bir hidrojen eğilimi bildirilmiştir [64]. Öte yandan, yüksek sıcaklıklardaki zeytin karasuyu deneylerinde reaksiyon süresi ile birlikte azalan hidrojen oluşumuna yönelik elde edilen bulgular, metanol ile gerçekleştirilen iki ayrı çalışmada da gözlemlenmiştir [48], [70]. Her iki çalışmada da 600°C'de gerçekleştirilen reaksiyon süresi taramasında, artan sürelerin hidrojen oluşumunu azaltıcı yönde bir etki oluşturduğu belirtilmektedir.

Etan

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında açığa çıkan etanın, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.5'te gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, reaksiyon parametrelerinin etan oluşumundaki etkileri hidrojeninkine oldukça benzemektedir. Etan oluşumu sıcaklık ile birlikte artmakta; düşük sıcaklıklardaki etan oluşumu reaksiyon süresi ile artarken, yüksek sıcaklıklarda bunun tam tersi bir durum söz konusu olmaktadır. 400°C'deki deneylerde molce % 1,28-2,30 aralığında elde edilen etan miktarları, 600°C ve 30 s koşullarında en yüksek değerine ulaşmakta ve oluşan gaz ürünün % 6,95'ini oluşturmaktadır.

D'Jesus vd. [52], 300-700°C ve 25 MPa koşullarında mısır yeminin gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sonucu, etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığı ile birlikte arttığını belirtmiştir. Siyah likörün 400-600°C ve 375-650°C arasında gazlaştırıldığı iki ayrı çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [58], [63]. Bu çalışmaların ilkinde 500°C'de gerçekleştirilen zaman taraması, reaksiyon süresi ile birlikte etan oluşumunun da arttığını göstermektedir [58]. Guan vd. [64] de, 450-550°C ve 0-77 dk

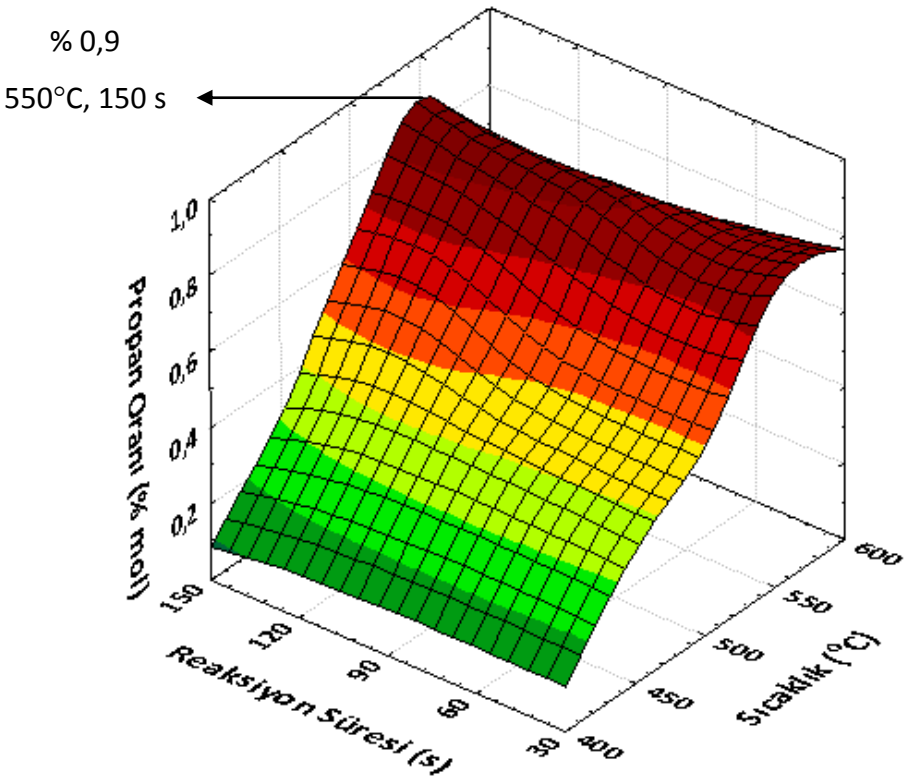
koşullarında gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda etan oluşumunun sıcaklık ve reaksiyon süresi ile birlikte arttığını belirtmektedir.



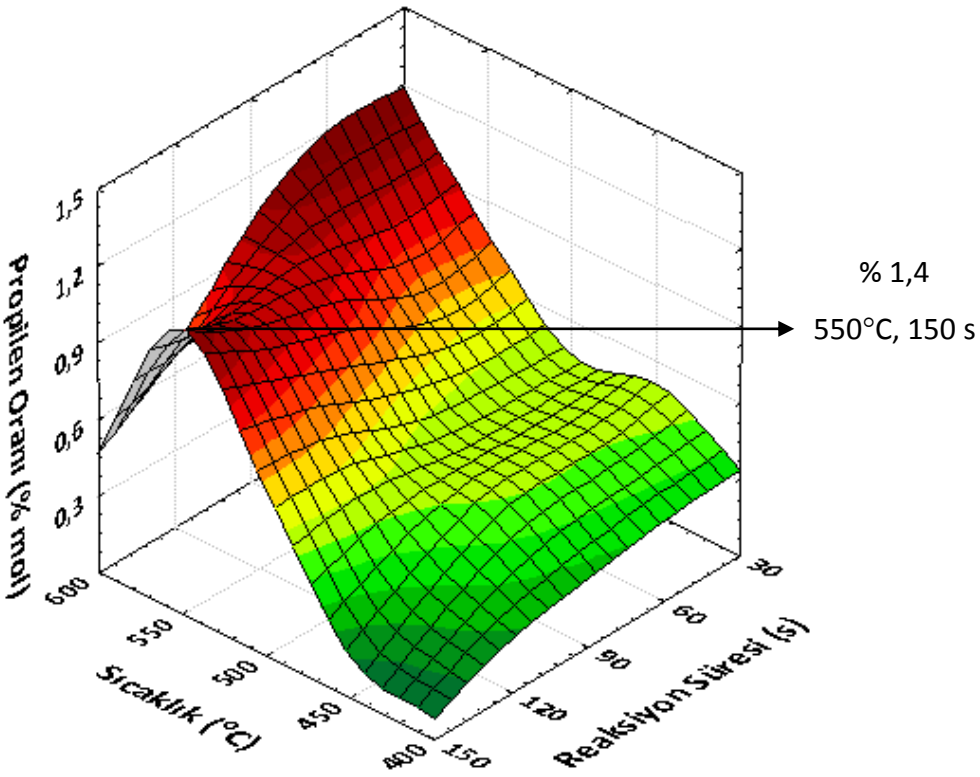
Şekil 6. 5 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Propan ve Propilen

Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki propan ve propilen oluşumlarının, reaksiyon sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak değişimleri sırasıyla Şekil 6.6 ve 6.7'de gösterilmektedir. Tüm deney koşullarında gaz ürünün molce % 1'inden daha azını oluşturan propan, metanın sıcaklık eğilimine benzer şekilde 550°C'ye kadar artmakta ve sonra biraz azalmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi, reaksiyon süresinin propan oluşumuna fazla bir etkisi bulunmamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 550°C ve reaksiyon süresi 150 s iken en fazla propan oluşumu elde edilmiş olup; bu koşullarda gaz ürünün molce % 0,98'ini oluşturmaktadır.



Şekil 6. 6 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



Şekil 6. 7 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

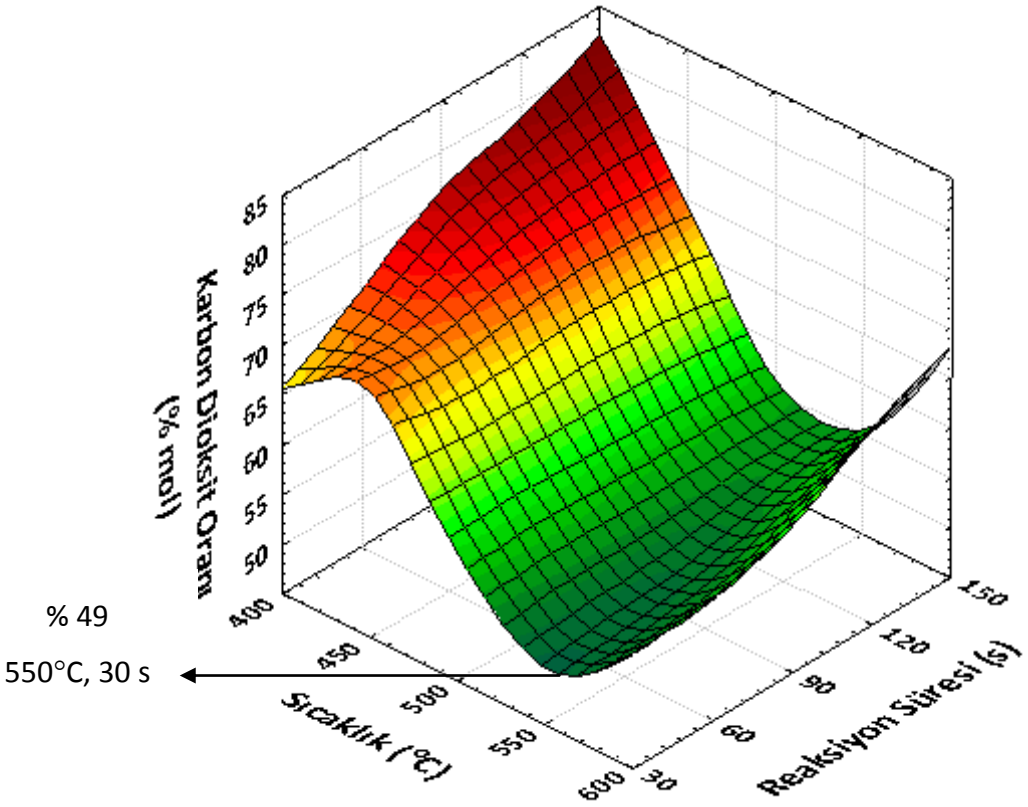
Propandan biraz daha fazla açığa çıkan propilen gazı ise, düşük reaksiyon sürelerinde sıcaklık ile birlikte artmakta; en yüksek reaksiyon süresinde ise sıcaklık ile önce artıp 550°C'den itibaren azalmaya başlamaktadır. Örneğin reaksiyon süresinin 120 s olduğu deneylerde 550 ve 600°C'de oluşan propilen miktarları gaz ürünün sırasıyla % 1,01 ve % 0,58'ini; reaksiyon süresinin 150 s olduğu deneylerde ise 550 ve 600°C'de oluşan propilen miktarları gaz ürünün sırasıyla % 1,37 ve % 0,42'sini oluşturmaktadır. Bu durum karşısında, yüksek reaksiyon sürelerindeki artan sıcaklık koşullarında, propilenin nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüşmesinin gerçekleştiği düşünülmektedir. En fazla propilen oluşumu 550°C ve 150 s'de yürütülen deneyde elde edilmiş olup, gaz üründeki molce oranı % 1,37'dir.

Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında açığa çıkan karbon dioksitin sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.8'de sunulmaktadır. Şekilden de görülebileceği üzere, karbon dioksit oluşumu özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında ve yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla olmaktadır. Uzun sürelerde reaksiyon ara ürünlerinin son ürünlere dönüştüğü düşünülürse, karbon dioksit oluşumunun reaksiyon süresi ile birlikte artması beklenen bir durumdur. Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyon süresi 30 s'den 150 s'ye yükseldiğinde gaz üründeki karbon dioksit oranı molce % 64,74'ten % 83,01'e artmaktadır. Bu artış 600°C'de ise % 56,70'ten % 68,22 mertebesine olmaktadır. En düşük karbon dioksit oluşumu, reaksiyon sıcaklığının 550°C ve reaksiyon süresinin 30 s olduğu deneyde elde edilmiştir ve oluşan gaz ürünün % 49,34'ünü oluşturmaktadır.

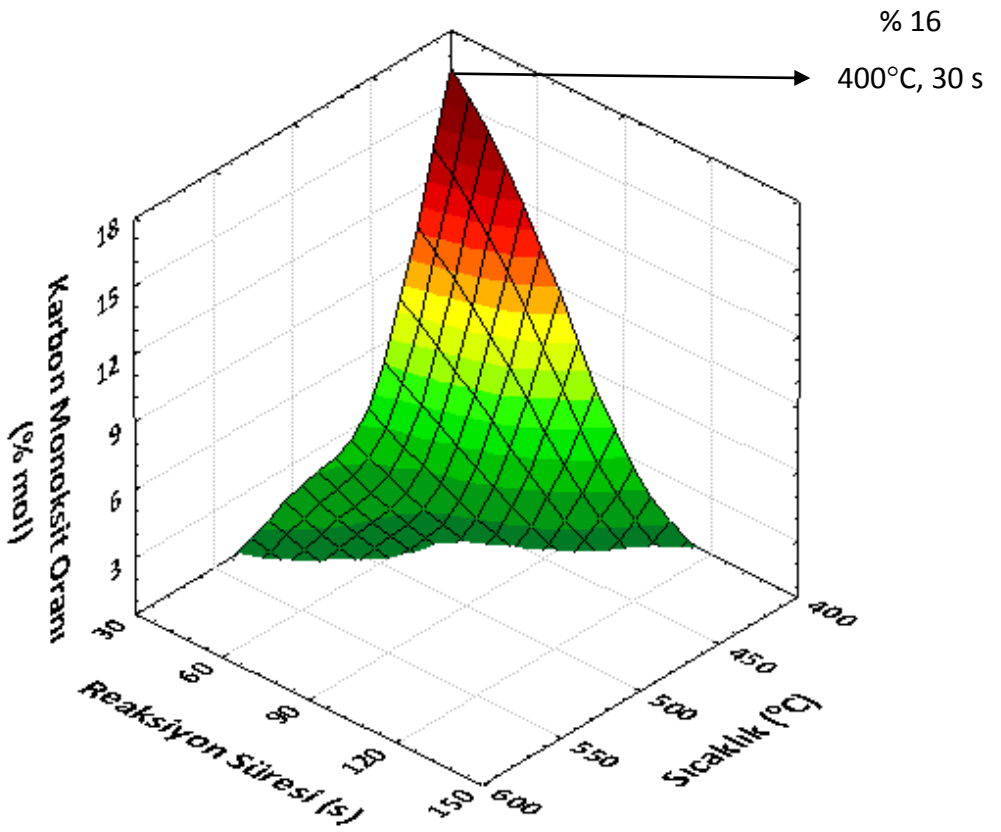
Literatürde yapılan çalışmalarda da genellikle karbon dioksit oluşumunun reaksiyon süresi ile birlikte arttığına yönelik sonuçlar bulunmaktadır. Boukis vd. [70], 600°C'de metanolün gazlaştırılmasını inceledikleri çalışmalar sırasında reaksiyon süresinin 3 s'den 100 s'ye artması ile karbon dioksit oluşumunun arttığını bildirmişlerdir. İndol, kağıt hamuru çamuru ve siyah likör ile gerçekleştirilen deneylerde de benzer bulgular elde edilmiştir [56-58]. Öte yandan D'Jesus vd.'nin mısır yeminin gazlaştırılması ile ilgili olan çalışmalarında [52], reaksiyon sıcaklığının 300°C'den 700°C'ye artması ile birlikte

gaz üründeki karbon dioksit miktarının molce % 90 civarından % 50'ye düştüğü görülmüştür.



Şekil 6. 8 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

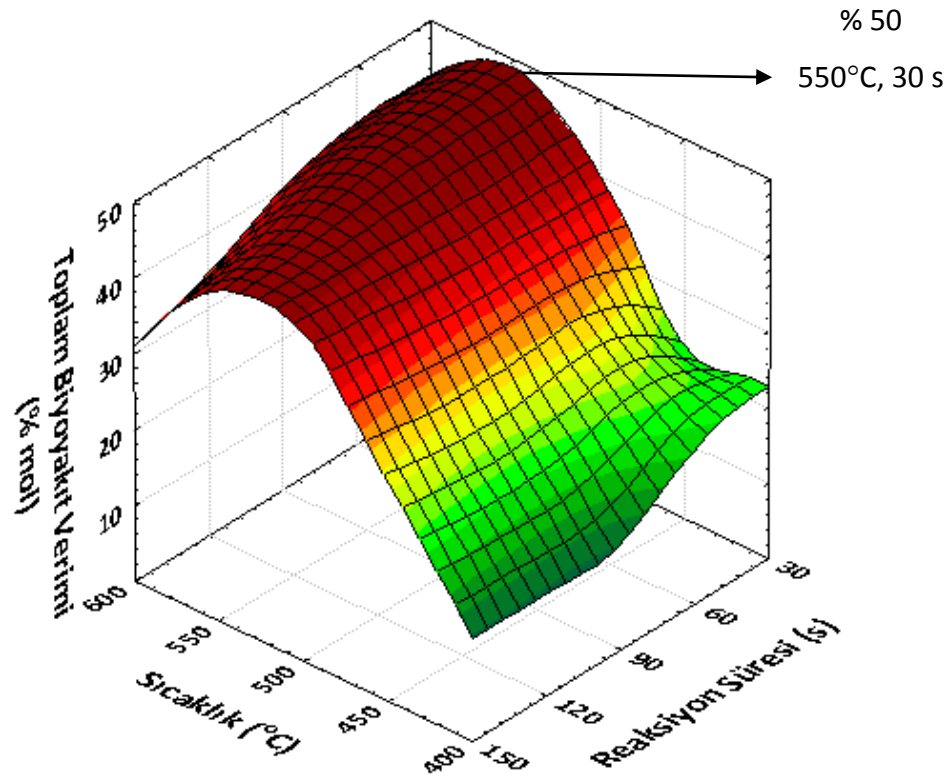
Şekil 6.9 ise hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi karbon monoksit oluşumu sadece düşük sıcaklıklarda ve düşük reaksiyon sürelerinde gerçekleşmektedir. 400°C'de yürütülen deneylerde, reaksiyon süresi 30 ve 60 s iken gözlemlenen karbon monoksit oluşumları sırası ile % 16,31 ve % 14,08'dir. Bu reaksiyon sürelerindeki değerler, sıcaklık 500°C'ye yükseldiğinde sırası ile % 2,31 ve % 0,02'ye düşmekte; daha yüksek sıcaklık ya da sürelerde herhangi bir karbon monoksit oluşumuna rastlanmamaktadır. Bu durumun nedeni olarak, oldukça reaktif bir ara ürün olan karbon monoksitin, reaksiyon sıcaklığı ve süresinde meydana gelen artışlarda hızlı bir şekilde karbon dioksite dönüşmesi şeklinde bir yaklaşım getirilmesi mümkündür.



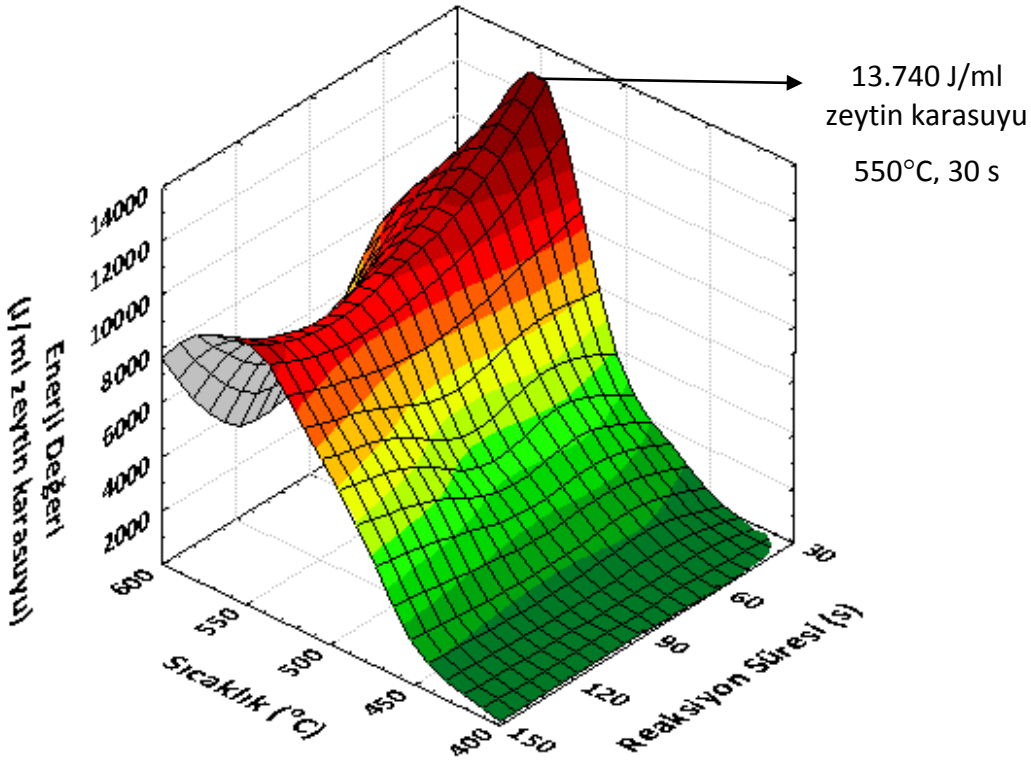
Şekil 6. 9 Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri

Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında oluşan toplam biyoyakıt veriminin (gaz ürün içinde bulunan yanabilir gazların toplam oranı), reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.10'da sunulmaktadır. Bulgular, toplam biyoyakıt veriminin değişiminde reaksiyon süresinden ziyade sıcaklığın etkili olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklık ile birlikte toplam biyoyakıt verimi artmakta, 550°C'den itibaren de biraz azalmaktadır. Artan reaksiyon sürelerinin, genellikle toplam biyoyakıt verimini azaltan bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. En az biyoyakıt oluşumu 400°C ve 90 s koşullarında gerçekleştirilen deneyde elde edilmiş olup; toplam gaz ürünün molce % 11,33'ünü oluşturmaktadır. Buna karşın 550°C ve 30 s koşullarında elde edilen toplam biyoyakıt miktarı % 49,78 oranı ile hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek değerdir. En fazla toplam biyoyakıt veriminin elde edildiği deneyde gaz ürünün % 34,84'ü metan, % 9,23'ü hidrojen, % 4,04'ü etan, % 0,84'ü propan ve % 0,83'ü propilendir.



Şekil 6. 10 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



Şekil 6. 11 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

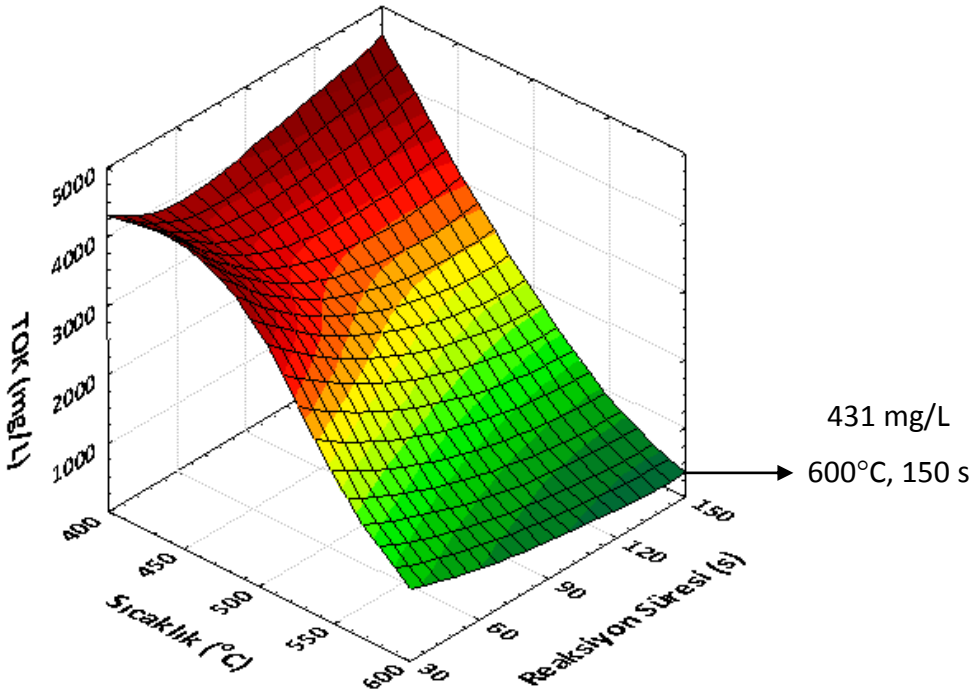
Deneyler sırasında açığa çıkan biyoyakıtın kalorifik değerlerinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi ise Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Şekilde, sisteme beslenen her bir ml zeytin karasuyu başına açığa çıkan enerjinin J cinsinden değerleri sunulmaktadır. Enerji değerinin farklı deney koşullarında gösterdiği değişim eğilimi, toplam biyoyakıtın eğilimine oldukça benzemektedir. Zira süreden ziyade sıcaklığın etkili olduğu, yüksek sıcaklıklarda artan, 550°C itibarıyla da biraz azalan bir eğilim söz konusudur. Deneysel sonuçlar doğrultusunda, yakıt değeri yüksek bir gaz ürün eldesi amaçlanıyorsa, yüksek reaksiyon sıcaklıklarının ve düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir. Bulgular, sisteme beslenen her ml zeytin karasuyu başına açığa çıkan en fazla enerjinin, 13.740 J/ml zeytin karasuyu ile 550°C ve 30 s koşullarında gerçekleştirilen deneyde elde edildiğini göstermektedir. Hidrotermal gazlaştırma deneyleri sırasında bu koşullarda açığa çıkan gaz bir borudan geçirilerek yakılmış ve uzun süreli, stabil bir alev oluşumu tespit edilmiştir. Bu alevin fotoğrafı Şekil 6.12'de sunulmaktadır.



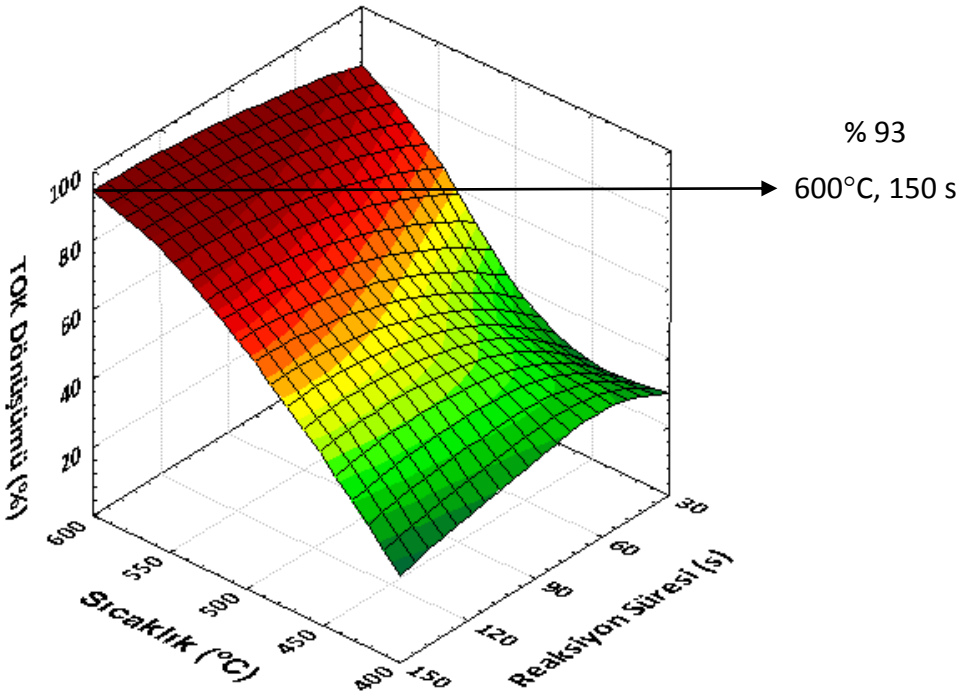
Şekil 6. 12 Zeytin karasuyunun 550°C, 25 MPa ve 30 s koşullarındaki hidrotermal gazlaştırması sırasında oluşan biyoyakıtın alev görüntüsü

6.1.1.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler

Hidrotermal gazlaştırma deneyleri sırasında yanabilir gaz ürün oluşumlarının yanında, zeytin karasuyunun TOK içeriğinde de belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişen TOK değerleri Şekil 6.13'te sunulmaktadır.



Şekil 6. 13 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



Şekil 6. 14 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıvı üründeki TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Şekil 6.13'te sunulan TOK değerleri, her deneyin sonunda elde edilen sıvı ürünlerin analizi sonucu belirlenmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, deneylerde kullanılan ham zeytin karasuyunun TOK içeriği (6.138 mg/L), düşük sıcaklıklarda fazla bir dönüşüme uğramamaktadır. Örneğin 400°C'de yürütülen deneylerde alınan sıvı numunelerin TOK içerikleri 4.000-4.500 mg/L mertebesindedir. Ancak reaksiyon sıcaklığı ve süresi yükseldikçe, zeytin karasuyunun içindeki organik maddeler daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşmektedir. Bu konuda sıcaklığın, reaksiyon süresine nazaran daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Şekil 6.2'de sunulmuş olan gaz ürün veriminin reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişimi de benzer bir eğilim göstermekte ve bu düşünceyi desteklemektedir. 600°C'de yürütülen deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin TOK içerikleri, reaksiyon süresi 30 s'den 90 s'ye yükseldikçe 1.015,0 mg/L'den 770,1 mg/L'ye; 90 s'den 150 s'ye yükseldikçe de 431,4 mg/L'ye düşmüştür.

Şekil 6.14 ise hidrotermal gazlaştırma deneyleri sırasında zeytin karasuyunun TOK dönüşümünün, başka bir deyişle arıtım oranının, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimini göstermektedir. TOK içeriği için yapılmış olan yorumlar, TOK dönüşümü için de geçerli olup; yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde zeytin karasuyu içindeki organik maddelerin daha fazla parçalanıp gaz ürünlere dönüştüğü, bu sayede de zeytin karasuyunun TOK dönüşümünün arttığı söylenebilmektedir. 400°C'de yürütülen deneylerde elde edilen en yüksek TOK dönüşümü, % 48,8 mertebesindedir. Bu değer 450°C'de % 56,6'ya, 500°C'de % 71,7'ye, 550°C'de ise % 88,3'e çıkmaktadır. Zeytin karasuyunun en fazla arıtımı 600°C ve 150 s koşullarında gerçekleştirilen deneyde elde edilmiş olup, % 93,0 oranında TOK dönüşümü gözlemlenmiştir.

Şekil 6.15, 600°C'de elde edilmiş olan iki ayrı sıvı numunenin orijinal zeytin karasuyu ile görsel açıdan kıyaslanmasına olanak vermektedir. Şekilde en solda bulunan tüpte, deneylerde kullanılan orijinal zeytin karasuyu bulunmaktadır. Ortadaki tüpte, 600°C ve 30 s koşullarında gerçekleştirilmiş deneyde elde edilen sıvı numune; en sağdaki tüpte ise 600°C ve 150 s koşullarında gerçekleştirilmiş deneyde elde edilen sıvı numune bulunmaktadır.



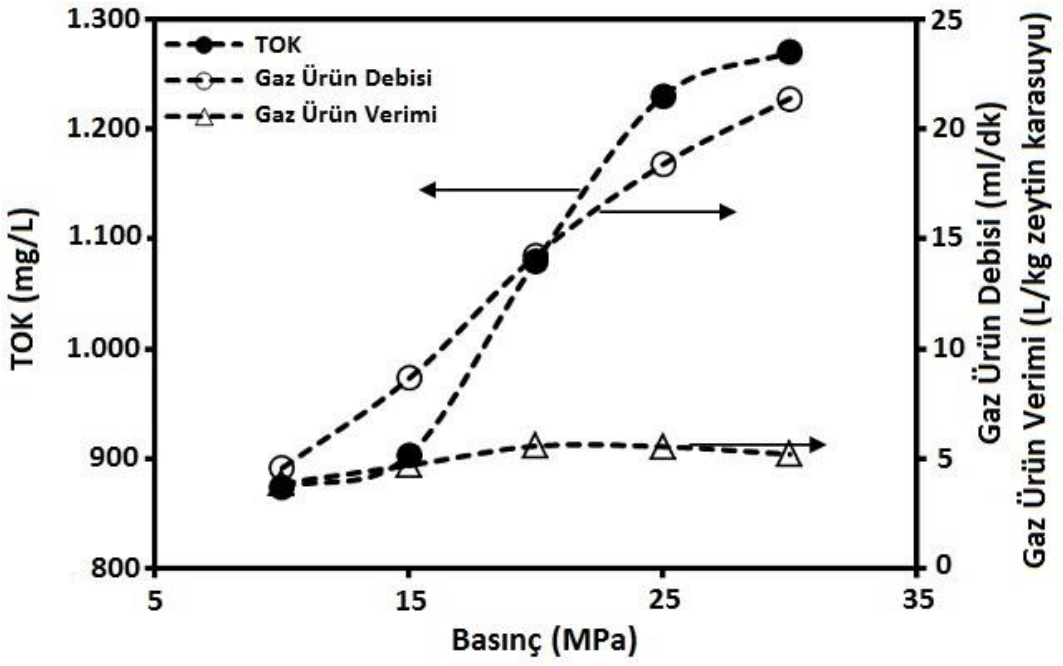
Şekil 6. 15 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması sırasında 30 ve 150 s reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler (T = 600°C, P = 25 MPa)

Literatürde gerek model, gerekse gerçek biyokütle kaynaklarının hidrotermal gazlaştırılması sırasında karbon dönüşümünün incelendiği tüm çalışmalarda benzer bulgular elde edilmiştir. Örneğin Boukis vd. [48] metanolün hidrotermal gazlaştırılması sırasında 400°C'de % 22 mertebesinde olan TOK dönüşümünün, 600°C'de % 99,5'e yükseldiğini bildirmiştir. Sıcaklık ile birlikte artan TOK dönüşümleri glikoz [40], metanol [49], izooktan [51], mısır yemi [52] ve etanol [55] ile gerçekleştirilmiş başka çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Susanti vd. [68], izooktanın 763°C'de yürütülen hidrotermal gazlaştırılması sırasında reaksiyon süresinin 60 s'den 120 s'ye çıkartılmasının sıvı ürünün TOK içeriğinin 55 ppm'den 19 ppm'e düşürdüğünü bildirmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresi ile azalan TOK içerikleri ya da artan TOK dönüşümleri ksiloz [50] ve metanolün [70] hidrotermal gazlaştırılmasının gerçekleştirildiği yayınlarda da değinilmektedir. Tekstil atıksuyu ile 25 MPa, 450-650°C ve 30-150 s koşullarında gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise, 450°C'de % 20 mertebesinde olan TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir [46]. Buna göre 650°C'de reaksiyon süresi 30 s iken elde edilen TOK dönüşümü % 64,9'dur ve bu değer reaksiyon süresi 150 s'ye çıkartıldığında % 79,9'a yükselmiştir.

6.1.2 Reaksiyon Basıncının Etkileri

Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen bulgulara göre, en fazla yanabilir gazın elde edildiği reaksiyon sıcaklığı 550°C ve reaksiyon süresi 30 s'dir. Ancak bu koşullarda gerçekleştirilen deneylerdeki zeytin karasuyu besleme debisi yüksek olduğu için (6,61 ml/dk), basıncın uzun deney süreleri boyunca stabil değerlerde tutulması zor olabilmektedir. Dolayısıyla bu konuda daha fazla hassasiyet gerektiren basınç taraması deneyleri, en yüksek ikinci biyoyakıt oluşumunun elde edildiği koşullarda gerçekleştirilmiştir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı 550°C ve reaksiyon süresi 60 s seçilerek 10, 15, 20, 25 ve 30 MPa olmak üzere beş ayrı basıncın etkileri incelenmiştir.

Şekil 6.16 farklı basınç değerlerinin gaz ürün debisi, gaz ürün verimi ve sıvı ürünün TOK içeriğinde yarattığı değişimleri göstermektedir. İlk olarak sıvı ürünün TOK içeriği incelendiği takdirde, düşük basınçlarda zeytin karasuyunun içindeki organik moleküllerin daha fazla parçalandığı görülmektedir. Örneğin 10 MPa'da gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sıvı ürünün TOK içeriği 874 mg/L olup, bu değer % 85,8'lik bir TOK dönüşümüne takabül etmektedir. TOK içerikleri 15 MPa'da 904, 20 MPa'da 1.080, 25 MPa'da 1.230 ve 30 MPa'da 1.270 mg/L'ye artmaktadır.



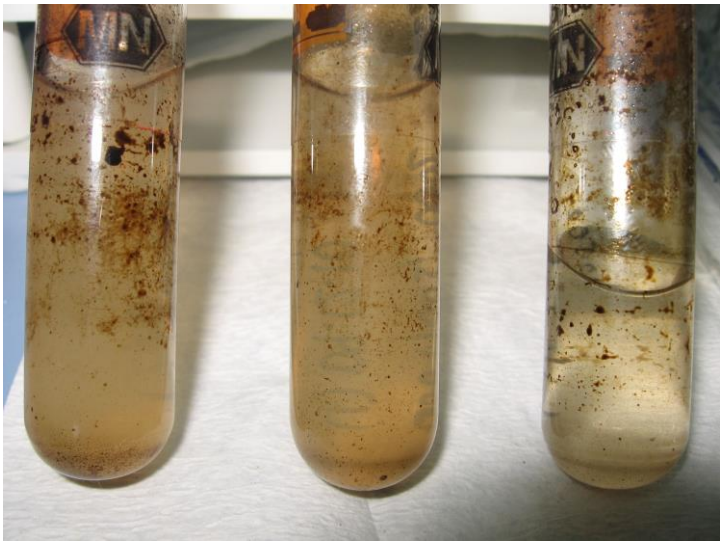
Şekil 6. 16 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde farklı basınçların gaz ürün oluşumu ve sıvı ürünün TOK içeriği üzerindeki etkileri (T = 550°C, t = 60 s)

Bu durumun olası bir nedeni, Bölüm 4.2.8.2'de belirtilen ve yüksek basınçlarda gözlemlenen kafes etkisi olabilir. Kafes etkisi ile, reaksiyon sonucu oluşan ürünler çözgen moleküller tarafından bir kafes içinde tutulmakta ve bu yüzden, dekompozisyon gibi reaksiyonlarının gerçekleşmesi engellenmektedir. Kafesi terk edemeyen ürünler, genellikle birbirleri ile birleşme ya da reaktanlara dönüşme eğilimi göstermektedir [4], [28], [63]. Zeytin karasuyu ile gerçekleştirilen deneylerde de artan basınç değerleri ile birlikte sıvı ürünlerin TOK içeriklerinin artması, kafes etkisinin muhtemel bir neden olabileceğini düşündürtmektedir.

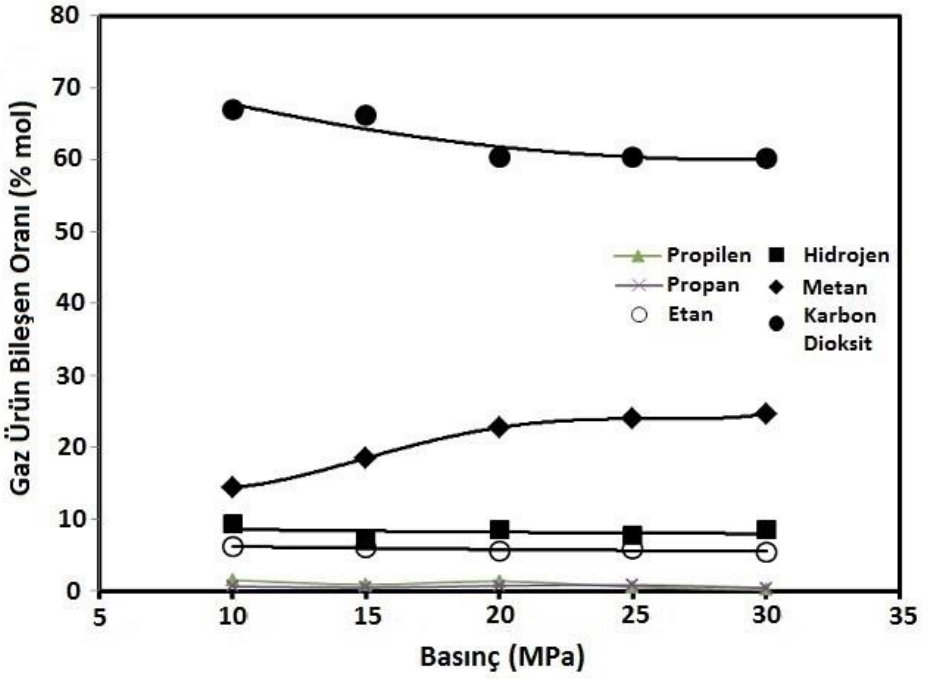
Öte yandan düşük basınçlarda artan TOK içerikleri, ilk etapta akla bu koşullarda daha fazla parçalanan organik içeriğin gaz ürünlere dönüşmesi düşüncesini getirse de, Şekil 6.16'da sunulan gaz ürün debisi bu durumun gerçekleşmediğini göstermektedir. Örneğin 10 MPa'da gerçekleştirilen deneyde elde edilen gaz ürün debisi 4,59 ml/dk iken, bu değer artan basınç ile birlikte sırasıyla 8,66, 14,25, 18,39 ve 21,39 ml/dk'ya yükselmektedir. Gaz ürün verimi ise 20 MPa'a kadar artmakta, daha yüksek basınç değerlerinde ise fazla değişmemektedir. Düşük basınçlarda daha fazla parçalanan organik içeriğin gaz ürünlere dönüşmemesinin nedeni, ortam yoğunluğunun çok fazla azalmasından dolayı kömürleşme ve katran gibi oluşumların meydana gelmesidir. Başka bir deyişle bu koşullarda, zeytin karasuyunun içindeki organik karbonun çoğu kömürleşme ve katran gibi oluşumlara dönüşmektedir. Bu oluşumlar, deneyler sırasında reaktör çeperlerine tutunarak zamanla tıkanıklığa da neden olmuştur. Şekil 6.17, 10 ve 15 MPa'da gerçekleştirilen deneylerde alınan sıvı numunelerin görüntüsünü sunmaktadır. Soldaki ve ortadaki numuneler 10 MPa'da, sağdaki numune ise 15 MPa'da elde edilmiştir ve hepsinde de, reaktörün tıkanmasına neden olan bu oluşumların varlığı açıkça görülebilmektedir.

Farklı reaksiyon basınçlarının gaz ürün kompozisyonundaki etkileri ise Şekil 6.18'de gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi düşük basınçlarda karbon dioksit oluşumu artmakta, metan oluşumu ise azalmaktadır. 30 MPa'da gerçekleştirilen deneyde elde edilen gaz ürünün molce % 60,21'i karbon dioksit ve % 24,61'i metandır. Ancak basınç 10 MPa'a düşürüldüğünde karbon dioksit miktarı % 66,99'a çıkmış, metan miktarı ise % 14,40'a inmiştir. Öte yandan basınç değişimleri hidrojen, etan ve propan gibi diğer yanabilir gazların miktarlarında önemli bir değişime neden olmamıştır.

Deneylerde elde edilen toplam biyoyakıtın gaz üründeki oranı, artan basınç değerleri için sırası ile % 32,60, % 33,40, % 39,18, % 39,06 ve % 39,09'dur. Dolayısıyla 20 MPa'dan daha fazla olan basınç değerlerinin, gaz ürün kompozisyonu üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığı sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 6. 17 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırması sırasında 10 ve 15 MPa basınçlarda elde edilen sıvı numuneler (T = 550°C, t = 60 s)



Şekil 6. 18 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde farklı basınçların gaz kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, t = 60 s)

Literatürde basıncın benzer yönde etkiye sahip olduğu hidrotermal gazlaştırma çalışmaları mevcuttur. Örneğin Jin vd. [53], glikozun 650°C'de 23, 25 ve 27 MPa basınç koşullarında gazlaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında gaz ürün debisinin basınç ile birlikte arttığını belirtmişlerdir. Yazarların yorumuna göre bunun nedeni, artan basınç değerleri ile birlikte suyun iyon çarpımının artmasıdır. Bu sayede hidroliz ve su gazı gibi reaksiyonların hızları artmakta ve daha fazla gaz ürün oluşmaktadır. Yazarlar, basınç değişimlerinin gaz üründe bulunan hidrojen, metan ve karbon dioksit oluşumlarını etkilemediğini de belirtmiştir. Siyah likör ve *nannochloropsis sp*. mikroalginin hidrotermal gazlaştırılması sırasında da, reaksiyon basıncında meydana gelen değişimlerin gaz ürün kompozisyonu üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı bildirilmiştir [63], [64]. 6-28 MPa arasında değişen basınç değerlerinin etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, basınç azaldıkça gaz ürün oluşumunun azaldığı tespit edilmiştir [109]. Ayrıca düşük basınçlarda gerçekleştirilen deneyler sırasında, reaktörde kömürleşme ve katran gibi oluşumlar yüzünden tıkanmaların meydana geldiği de belirtilmektedir.

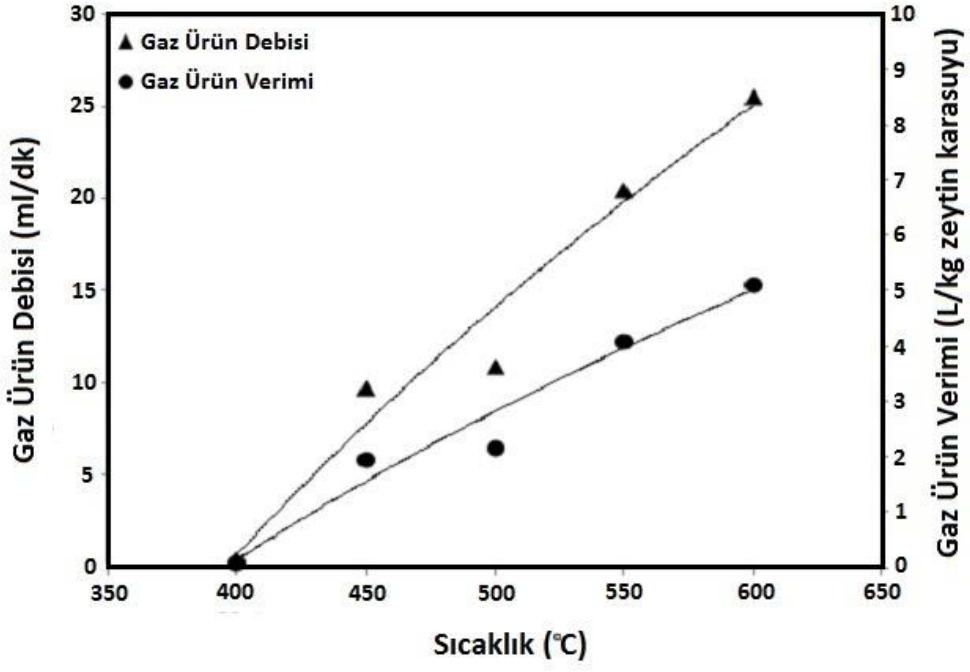
6.1.3 Sabit Besleme Debisinin Etkileri

Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerin son aşamasında, sabit besleme debisinin etkileri incelenmiştir. Önceki deneylerde reaksiyon süresinin sabit tutulabilmesi için, suyun deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklık ve basınç değerlerindeki yoğunluğu dikkate alınarak, Eşitlik 5.9 ile besleme debileri hesaplanmıştır. Başka bir deyişle reaksiyon süresinin sabit tutulabilmesi, yoğunluktaki değişimden dolayı besleme debisinin değişmesi ve düşük sıcaklıklardaki besleme debilerinin daha fazla olması anlamına gelmektedir. Örneğin reaksiyon süresi 30 s iken sıcaklık 400°C'den 600°C'ye arttırıldığında, reaktöre beslenen zeytin karasuyu debileri sırasıyla 14,36, 9,82, 7,58, 6,61 ve 5,94 ml/dk'dır. Dolayısıyla bu durum, farklı koşullarda reaktöre giren madde miktarının değişmesine neden olmaktadır.

Hidrotermal gazlaştırma deneylerinin bu aşamasında ise, 25 MPa'da ve 400-600°C arasında değişen sıcaklıklarda sisteme 5 ml/dk sabit debide zeytin karasuyu gönderilmiştir. Bu koşullara karşılık gelen reaksiyon süreleri 400°C için 80,5 s, 450°C için 55,0 s, 500°C için 45,4 s, 550°C için 39,7 s ve 600°C için 35,6 s'dir. Deneyler

sonucunda elde edilen TOK dönüşümleri düşük sıcaklıklardaki değerlerin, her ne kadar reaksiyon süresi daha fazla olsa da, oldukça az olduğunu göstermektedir. Örneğin 400°C'deki TOK dönüşümü % 29,7'dir. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe TOK dönüşümü artmakta; 550°C'de % 80,5, 600°C'de ise % 86,1 mertebesine ulaşmaktadır. Bu durum, zeytin karasuyunun içindeki organik maddelerin parçalanarak gaz fazına geçmesi sırasında en etkili parametrenin sıcaklık olduğunu göstermektedir.

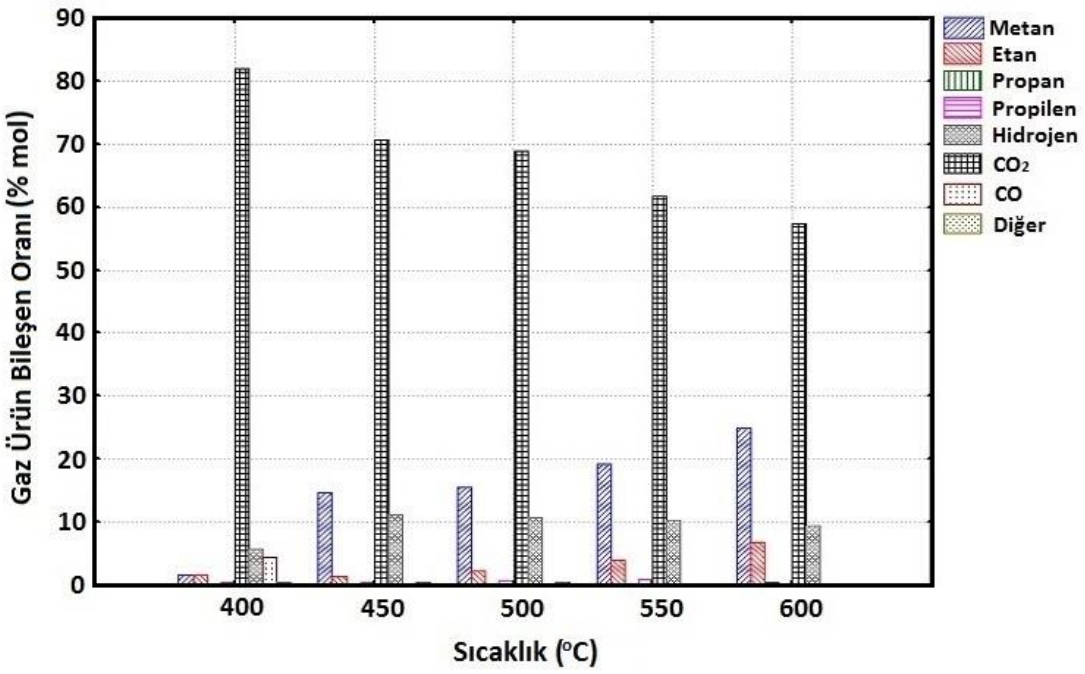
Benzer şekilde, daha düşük reaksiyon sürelerinde gerçekleşmesine rağmen, yüksek sıcaklıklardaki deneylerde elde edilen gaz ürün debisi ve gaz ürün verimlerinin daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 6.19). 400°C'deki gaz ürün oluşumu yok denecek kadar azdır. Öte yandan sıcaklık 600°C'ye yükseldiğinde gaz ürün debisi ve verimi, sırasıyla 25,6 ml/dk ve 5,12 L/kg zeytin karasuyu'na artmaktadır. Bu bulgular da, reaksiyon sıcaklığının süreden daha etkili bir parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. 19 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıcaklığın gaz ürün oluşumu üzerindeki etkileri (P = 25 MPa, F = 5 ml/dk)

Sabit besleme debisinin farklı sıcaklıklarda gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkisi ise Şekil 6.20'de sunulmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi 400°C'de karbon dioksit ağırlıklı bir gaz ürün oluşumu söz konusudur. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça gaz üründeki

karbon dioksit miktarı azalmaya başlamakta; molce % 81,87'den % 57,32'ye düşmektedir. Metan, etan ve propan oluşumunda sıcaklık ile birlikte artış görülürken, hidrojen oluşumunun 450°C'den itibaren fazla değişmediği yönünde sonuçlar alınmıştır. Karbon monoksit oluşumu ise sadece 400°C'de gerçekleştirilen deneyde gözlemlenmiştir ve gaz ürünün molce % 4,30'unu oluşturmaktadır. Gaz üründe yanabilir nitelikteki gazların toplam miktarı, reaksiyon sıcaklığı ile birlikte önemli ölçüde artmaktadır. Örneğin 400°C'de gerçekleşen deneyde elde edilen gaz ürün molce % 1,61 oranında metan, % 5,59 oranında hidrojen, % 1,64 oranında etan ve % 0,54 oranında propilen içermektedir. Toplam biyoyakıt miktarı, gaz ürünün molce %14,13'ünü oluşturmaktadır. Bu oran sıcaklık 450°C'ye çıkartıldığında % 28,14'e, 500°C'de % 29,69'a, 550°C'de ise % 34,73'e çıkmaktadır. 600°C'de yürütülen deneyde en fazla biyoyakıt oluşumu gerçekleşmiş olup, gaz üründeki toplam oranı % 41,74'tür. Bu koşullarda yanabilir gaz içeriği molce % 24,91 metan, % 9,44 hidrojen, % 6,68 etan, % 0,37 propan ve % 0,32 propilen olan bir gaz ürün oluşumu söz konusudur.



Şekil 6. 20 Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde sıcaklığın gaz kompozisyonu üzerindeki etkileri (P = 25 MPa, F = 5 ml/dk)

6.1.4 Zeytin Karasuyunun Hidrotermal Gazlaştırma Kinetiği

Süperkritik su koşullarında organik maddelerin oksijensiz bir ortamda parçalanması, genellikle Eşitlik 6.1 ile ifade edilen ve organik kirletici konsantrasyonu cinsinden birinci mertebeden olan hız ifadesi ile gösterilmektedir.

$$-\frac{dC}{dt}=k_{ısıl}\cdot C \tag{6.1}$$

Bu denklemde C, atıksuda bulunan organik maddelerin KOİ veya TOK cinsinden reaktör koşullarındaki konsantrasyonlarını; $k_{ısıl}$ ise ısıl bozunma reaksiyonunun hız sabitini temsil etmektedir. Reaksiyon hızının organik maddelerin dönüşüm oranları ile de ifade edilmesi mümkündür. Bu dönüşüm oranı, Eşitlik 6.2'de olduğu gibi hesaplanmaktadır.

$$X=1-\frac{C}{C_0} \tag{6.2}$$

Eşitlik 6.2'de X organik maddelerin dönüşüm oranını, C_0 ise organik maddelerin reaktör koşullarındaki başlangıç konsantrasyonunu simgelemektedir. Dolayısıyla Eşitlik 6.1, organik maddelerin dönüşüm oranı cinsinden düzenlendiği takdirde Eşitlik 6.3 elde edilmektedir.

$$-d\left[C_0\cdot(1-X)\right]=k_{ısıl}\cdot C_0\cdot(1-X)\cdot dt \tag{6.3}$$

C_0 tüm deney koşullarında sabit olduğu için, eşitliğin her iki tarafındaki değerler birbirlerini götürmektedir. Bu durumda da, ısıl bozunma hız ifadesi Eşitlik 6.4'teki gibi ifade edilebilmektedir.

$$-\frac{d(1-X)}{1-X}=k_{ısıl}\cdot dt \tag{6.4}$$

Eşitlik 6.4'ün sol tarafındaki terim açıldığı takdirde, aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$-\frac{d(1-X)}{1-X}=\frac{dX}{1-X}-\frac{d(1)}{1-X} \tag{6.5}$$

d(1)'in değeri sıfır olacağı için, açılımın son hali Eşitlik 6.6'daki gibi olmaktadır.

$$-\frac{d(1-X)}{1-X}=\frac{dX}{1-X} \tag{6.6}$$

Bu durum Eşitlik 6.4'e uyarlandığı takdirde, elde edilen yeni ısıl bozunma ifadesi ve bu ifadenin integrasyonu sırasıyla Eşitlik 6.7 ve 6.8'deki gibi olmaktadır.

$$\frac{dX}{1-X} = k_{ısıl} \cdot dt \tag{6.7}$$

$$-\ln(1-X) + I = k_{ısıl} \cdot t \tag{6.8}$$

Eşitlik 6.8'de I integral sabitidir ve eşitliğin başlangıç koşuluna göre (t = 0 iken X = 0) çözülmesi sonucunda değerinin sıfır olduğu görülmektedir.

Öte yandan Arrhenius denkleminin reaksiyon hız sabitine uyarlanması sonucu Eşitlik 6.9 elde edilmektedir.

$$k_{ısıl} = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \tag{6.9}$$

Eşitlik 6.8'in düzenlenmiş hız sabiti terimini içeren ifadesi ise aşağıdaki hale dönüşmektedir.

$$-\ln(1-X) = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \cdot t \tag{6.10}$$

Organik maddelerin dönüşüm oranının yukarıdaki eşitlikte yalnız bırakılması için, sırasıyla Eşitlik 6.11 ve 6.12'de ifade edilen adımlar uygulanmaktadır.

$$(1-X) = e^{-k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \cdot t} \tag{6.11}$$

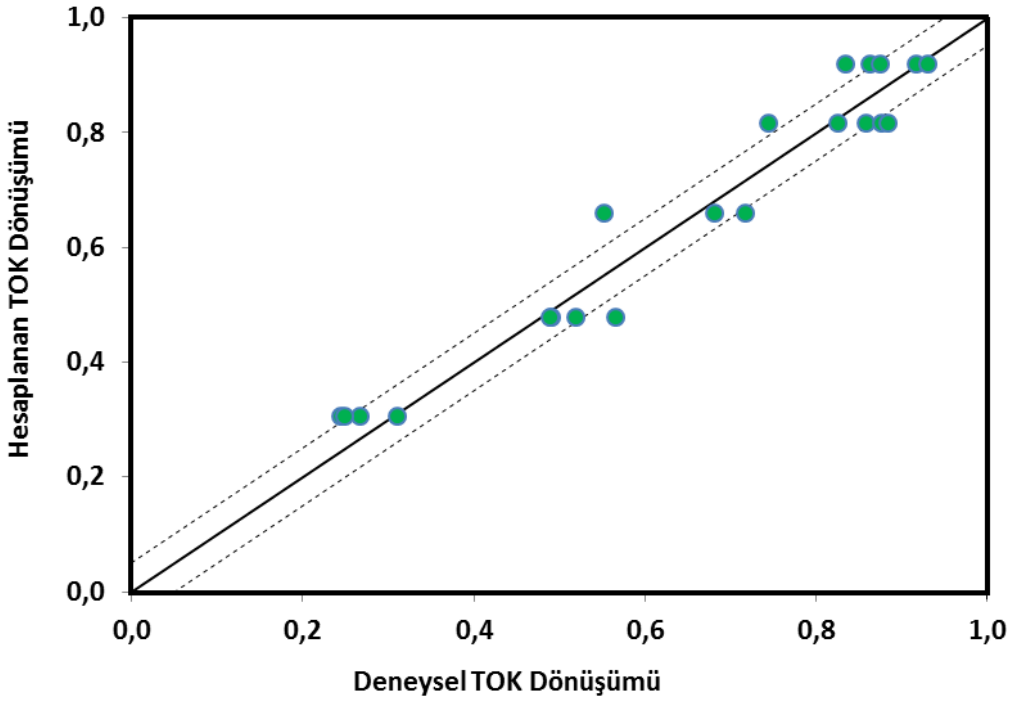
$$X = 1 - e^{-k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}} \cdot t} \tag{6.12}$$

Bir sonraki adımda Eşitlik 6.12'nin, hidrotermal gazlaştırma deneylerinin ilk aşamasında elde edilen sonuçlara uyarlanması gerçekleştirilmiştir. Buna göre sıcaklık ile reaksiyon süresi bağımsız değişkenler, Şekil 6.14'te gösterilmiş olan organik maddelerin farklı koşullardaki dönüşüm oranları ise bağımlı değişkenler olmak üzere, çok değişkenli ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmıştır. Statistica 8.0 paket programı kullanılarak yapılan regresyon analizi sonucunda, hidrotermal gazlaştırma reaksiyonunun frekans faktörü (k_0) ve aktivasyon enerjisi (E_a) için en uygun değerler

bulunmuştur. Buna göre, zeytin karasuyunun birinci mertebeden olan hidrotermal gazlaştırma reaksiyonunda k_0 değeri 0,81 s^{-1}, E_a değeri ise 40,91 kJ/mol'dür ve paket programda % 97,27'lik bir korelasyon katsayısı ile hesaplanmışlardır. Dolayısıyla hidrotermal gazlaştırma reaksiyonunun nihai kinetik modeli, Eşitlik 6.13 ile ifade edilen hale dönüşmüştür.

$$-\frac{dC}{dt}=0{,}81\cdot e^{\frac{-40{,}91}{R\cdot T}}\cdot C \qquad (6.13)$$

Eşitlik 6.13'teki kinetik modele göre deneylerin gerçekleştirildiği koşullar için hesaplanan TOK dönüşümlerinin, deneysel olarak elde edilen TOK dönüşümleri ile kıyaslanması Şekil 6.21'de gösterilmektedir. Şekilde ideal, yani bire bir örtüşen sonuçlar köşegenin üzerinde gösterilmektedir. Köşegenin her iki yanındaki paralel kesikli çizgiler, hesaplanan ve deneylerde bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlenmiş olan ±% 5'lik sapmayı belirtmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere kinetik modelden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6. 21 Zeytin karasuyunun hidrotermal gazlaştırılması sırasında deneysel ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması

6.2 Zeytin Karasuyunun Kısmi Oksidasyonu

Deneysel çalışmanın ikinci aşaması, zeytin karasuyunun oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit varlığında kısmi oksidasyonunun incelenmesine yöneliktir. İlk olarak, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde en fazla yanabilir gazın oluştuğu reaksiyon süresi olan 30 s'de ve 25 MPa basınç altında, farklı sıcaklıkların ve oksidan konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. Bu aşamada TOK içeriği 8.620 mg/L olan yeni bir zeytin karasuyu kullanılmış; deneysel sonuçların hidrotermal gazlaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar ile kıyaslanabilmesi için, zeytin karasuyunun reaktör içindeki başlangıç TOK değeri 6.138 mg/L olacak şekilde sisteme beslenen zeytin karasuyu ve hidrojen peroksit debileri ayarlanmıştır. Bu deneylerde etkisi incelenen sıcaklıklar 400, 450, 500, 550, 600, 650 ve 700°C'dir. Hidrojen peroksit konsantrasyonları ise, zeytin karasuyunun KOİ değerinin % 1, 2, 5, 10 ve 20'sini karşılamakta ve sırası ile yaklaşık olarak 0,009, 0,018, 0,046, 0,091 ve 0,182 mol O_2/L'ye tekabül etmektedir. Daha sonra en fazla yanabilir gazın elde edildiği sıcaklık ve oksijen konsantrasyonu belirlenmiş; bu koşullarda farklı reaksiyon süreleri ile zeytin karasuyu besleme konsantrasyonlarının yarattığı değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 2012 yılında The Journal of Supercritical Fluids adlı dergide yayımlanmıştır [123].

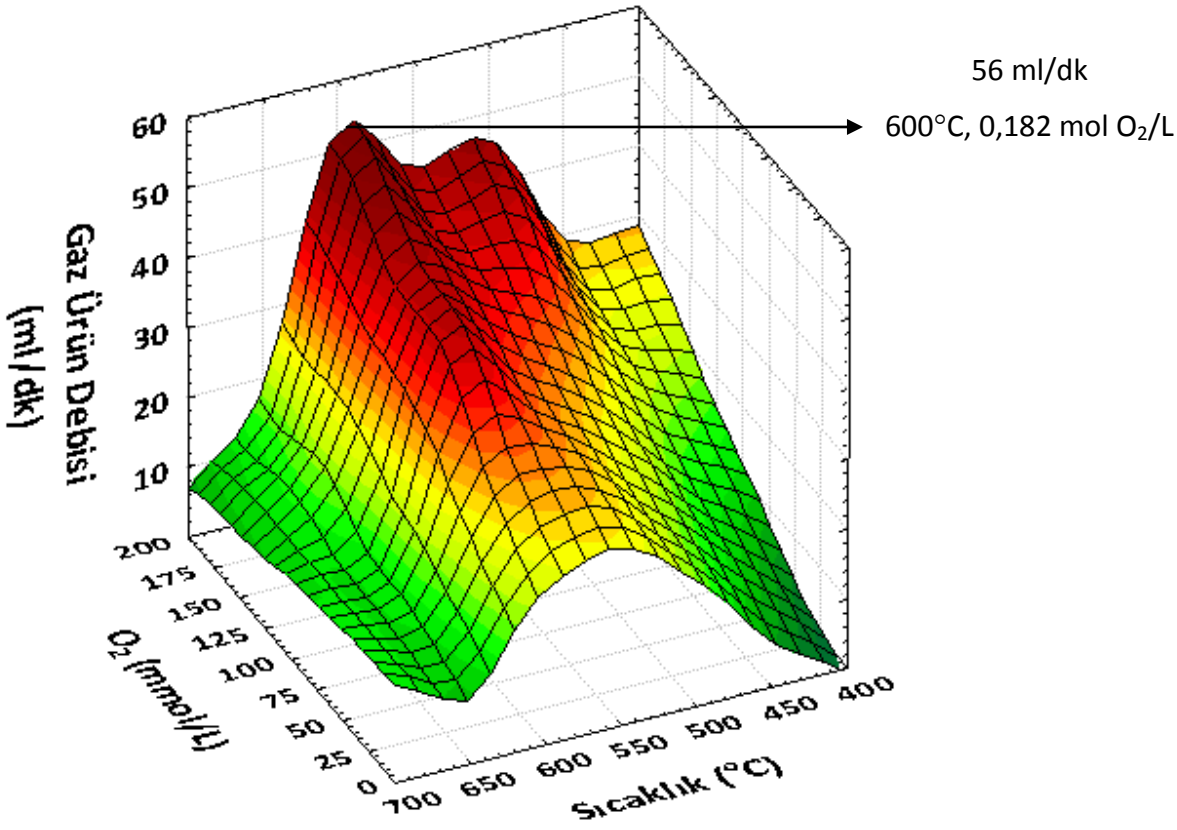
6.2.1 Reaksiyon Sıcaklığı ve Oksijen Konsantrasyonunun Etkileri

6.2.1.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler

Şekil 6.22, zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında açığa çıkan gaz ürün debisinin farklı reaksiyon sıcaklıkları ve oksijen konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, özellikle düşük sıcaklıklarda ve oksijen konsantrasyonlarında oluşan gaz ürünün debisi oldukça azdır. Örneğin 400°C'de 0,009 mol/L oksijen konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyde oluşan gaz ürün debisi 0,06 ml/dk'dır. Bu değer, oksijen konsantrasyonu 0,182 mol/L'ye arttırıldığında 25,26 ml/dk'ya yükselmektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği 700°C hariç tüm sıcaklıklarda, oksijen miktarı ile birlikte artan bir gaz ürün debisi söz konusudur. Bu durumun nedeninin, artan oksijen konsantrasyonları ile birlikte zeytin karasuyunun içinde bulunan organik maddelerin daha fazla parçalanarak gaz ürünlere

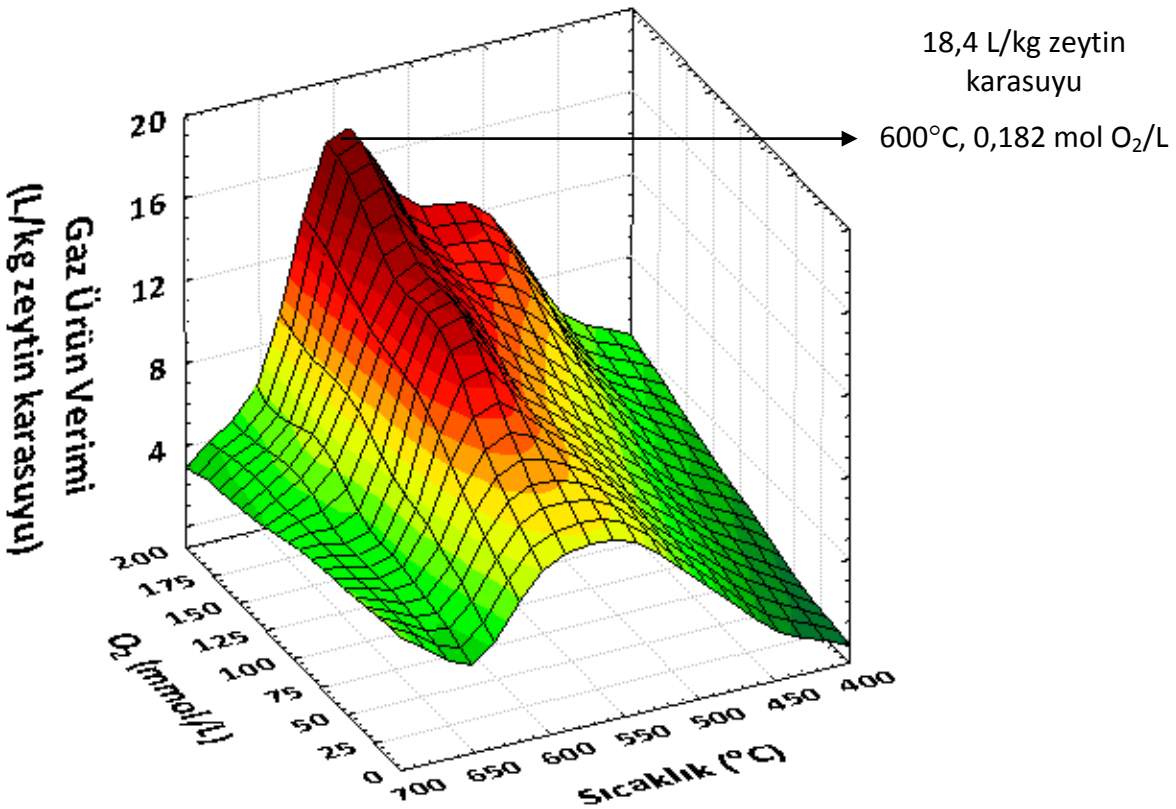
dönüşmesi olduğu düşünülmektedir. 700°C'de oksijen konsantrasyonu ile birlikte azalan gaz ürün debisinin olası nedeni ise, çok yüksek olan sıcaklığın da etkisiyle organik maddelerin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüşmesidir.

Sıcaklığın etkisi incelendiği takdirde, gaz ürün debisinin 600°C'ye kadar arttığı ve sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Örneğin 600°C'de elde edilen gaz ürün debileri 23,70-55,75 ml/dk arasındayken; bu değerler 700°C'de gerçekleştirilen deneylerde 9,03-14,32 ml/dk'ya düşmüştür. Bu durum karşısında da, çok yüksek olan sıcaklıklarda son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ile suyun elde edildiği ve bu yüzden gaz ürün debisinin azaldığı yorumunun getirilmesi mümkündür. Reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonunun etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen en yüksek gaz ürün debisi 55,75 ml/dk'dır. 600°C'de ve 0,182 mol/L oksijen konsantrasyonunda elde edilen bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün debisinden (50,99 ml/dk) biraz daha fazladır.



Şekil 6. 22 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonunda gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Şekil 6.23, sisteme beslenen her bir kg zeytin karasuyu başına oluşan gaz ürün miktarının, yani gaz ürün veriminin, farklı sıcaklık ve oksijen konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Bulgulara göre, hidrotermal gazlaştırma deneylerindekine benzer şekilde, düşük sıcaklıklardaki gaz ürün veriminin oldukça az olduğu görülmektedir. Gaz ürün verimi, tıpkı gaz ürün debisinde olduğu gibi 600°C'ye kadar artmakta ve sonra azalmaya başlamakta; oksijen konsantrasyonları ile birlikte ise artma eğilimi göstermektedir. En fazla verim, reaksiyon sıcaklığı 600°C ve oksijen konsantrasyonu 0,182 mol/L iken elde edilmiştir ve değeri 18,40 L/kg zeytin karasuyu'dur. Bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün veriminin (7,71 L/kg zeytin karasuyu) iki katından fazladır. Dolayısıyla sisteme oksijen ilavesinin, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda gaz ürün debisi ile verimini arttıran bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 6. 23 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonunda gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Literatürde de bu bulgulara benzer sonuçların elde edildiği kısmi oksidasyon çalışmaları bulunmaktadır. Williams ve Onwudili [42], glikozun ağırlıkça % 0-9 arasında değişen hidrojen peroksit çözeltileri ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin oksijen konsantrasyonu ile birlikte arttığını belirtmektedir. Jin vd. [53], glikoz ve lignin ile 600°C ve 25 MPa; mısır koçanı ile de 650°C ve 25 MPa koşullarında gerçekleştirdikleri kısmi oksidasyon çalışmalarında hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça gaz ürün veriminin de arttığını bildirmişlerdir. İzooktan ile yapılan bir diğer çalışmada da, hidrojen peroksit konsantrasyonunun 0'dan 2.701,1 mmol/L'ye arttırılması ile gaz ürün veriminin 2,08 L/g izooktan'dan 2,94 L/g izooktan'a yükseldiği belirtilmektedir [51].

6.2.1.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler

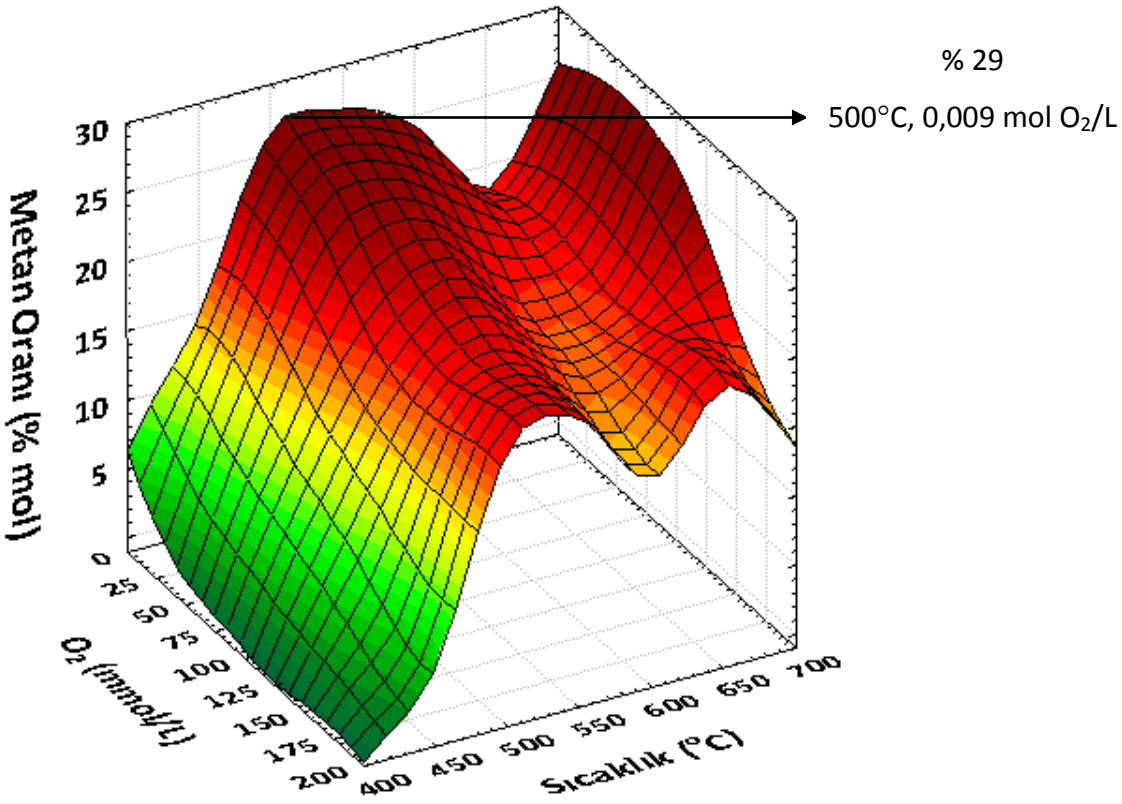
Gaz ürün kompozisyonu incelendiği takdirde, tıpkı hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi, oluşan ürünlerin ağırlıklı olarak karbon dioksit, metan, hidrojen, etan, propan ve propilenden oluştuğu görülmektedir. Bunların yanında, miktarca çok daha az olmakla birlikte, karbon monoksit, oksijen, azot, n-bütan, i-bütan, 1-büten, izo-büten, T-2-büten, C-2-büten, 1,3-bütadien, izo-pentan ve n-pentan oluşumları da bulunmaktadır.

Metan

Şekil 6.24 zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında oluşan metan miktarının sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, metan miktarı reaksiyon sıcaklığı ile birlikte artmakta, 500°C'den itibaren de biraz azalmaktadır. Oksijen konsantrasyonu arttıkça, metan oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. Örneğin 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye artan oksijen konsantrasyonu ile birlikte, 400°C'de elde edilen metan oluşumu % 7,26'dan % 0,22'ye, 500°C'deki metan oluşumu % 29,16'dan % 21,11'e, 600°C'deki metan oluşumu ise % 24,75'ten % 11,22'ye düşmektedir. Glikozun ağırlıkça % 0-9 arasında değişen hidrojen peroksit çözeltileri ile gazlaştırıldığı bir çalışmada da, metan oluşumunun hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça azaldığı bildirilmektedir [42].

Ancak hidrotermal gazlaştırma deneylerinde gerçekleşen metan oluşumları ile kıyaslandığında, bu değerlerin biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Zira hidrotermal

gazlaştırma deneylerinde elde edilen en fazla metan oranı, gaz ürünün molce % 34,84'ünü oluştururken; kısmi oksidasyon deneylerindeki en yüksek metan oranı % 29,16 olup, 500°C'de ve 0,009 mol/L oksijen konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda ve ortamda oksijen bulunması ile, oluşan metanın karbon dioksit ve suya dönüştüğünün bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Dolayısıyla, metan oluşumunun arttırılması hedefleniyorsa 500-550°C gibi sıcaklıkların ve düşük oksijen konsantrasyonlarının tercih edilmesi önerilmektedir.

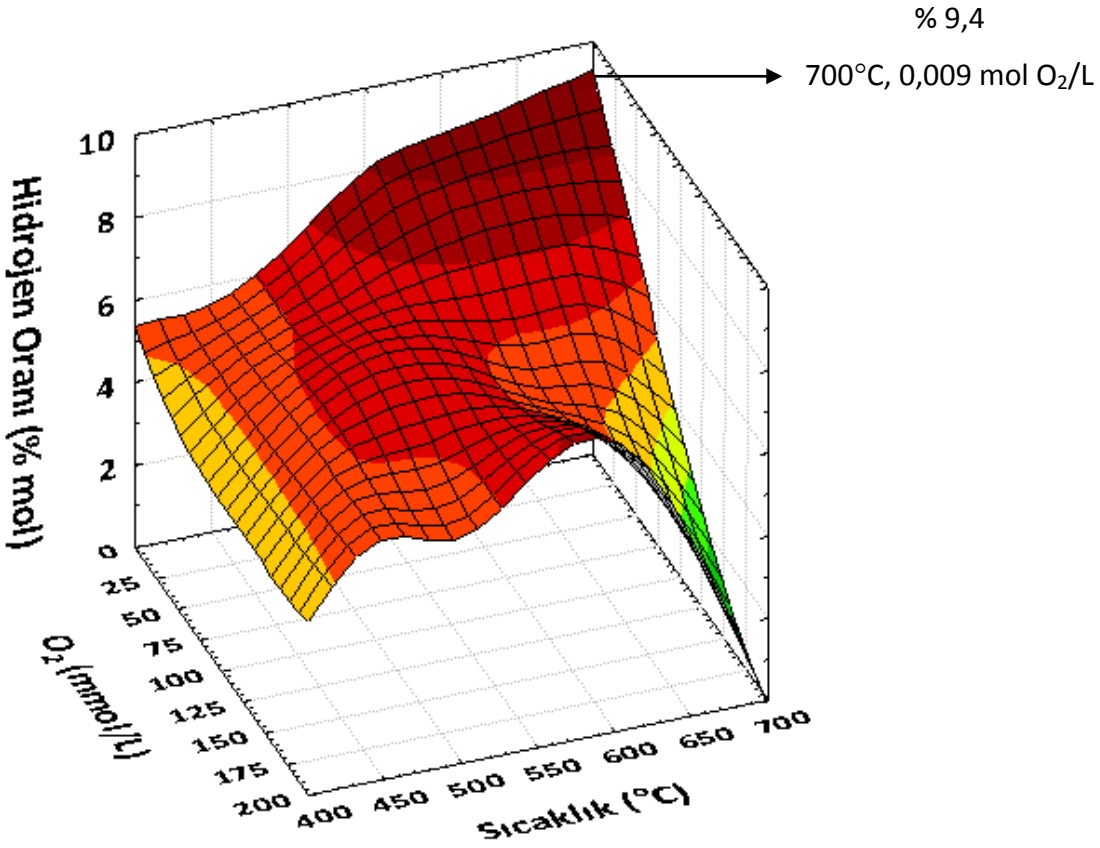


Şekil 6. 24 Kısmi oksidasyon deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Hidrojen

Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında oluşan hidrojen miktarının sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 6.25'te gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere hidrojen oluşumundaki etkin parametre reaksiyon sıcaklığıdır. Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki yorumlamasında da değinildiği gibi, ürün

olarak hidrojen elde edildiği reforming reaksiyonlarının endotermik olması, yüksek sıcaklıkların hidrojen oluşumu açısından daha elverişli olduğunu göstermektedir. Örneğin en düşük oksijen konsantrasyonu ile 450°C'de yürütülen deneyde oluşan hidrojen, gaz ürünün molce yaklaşık % 5'ini oluştururken, 550°C'de % 7,34'ünü, 650°C'de ise % 8,43'ünü oluşturmaktadır.



Şekil 6. 25 Kısmi oksidasyon deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Düşük oksijen konsatrasyonları ile gerçekleştirilen deneylerde, hidrojen oluşumu hidrotermal gazlaştırmadakine benzer bir eğilim göstermektedir. Öte yandan artan oksijen konsantrasyonlarının hidrojen oluşumunu azaltan bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu etki, özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça belirgindir. Oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye artması ile birlikte, 650°C'de elde edilen hidrojen oluşumu % 8,43'ten % 4,34'e, 700°C'deki hidrojen oluşumu ise % 9,42'den % 0,14'e düşmektedir. Bu durum, özellikle yüksek sıcaklıkların da etkisi ile, artan oksijen konsantrasyonlarının hidrojenin son reaksiyon ürünleri olan karbon

dioksit ve suya dönüşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Jin vd. [53] de, glikoz ve lignin ile 600°C'de gerçekleştirdikleri kısmi oksidasyon çalışmasında, yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarının her iki biyokütlede de hidrojen oluşumunu azalttığını bildirmiştir.

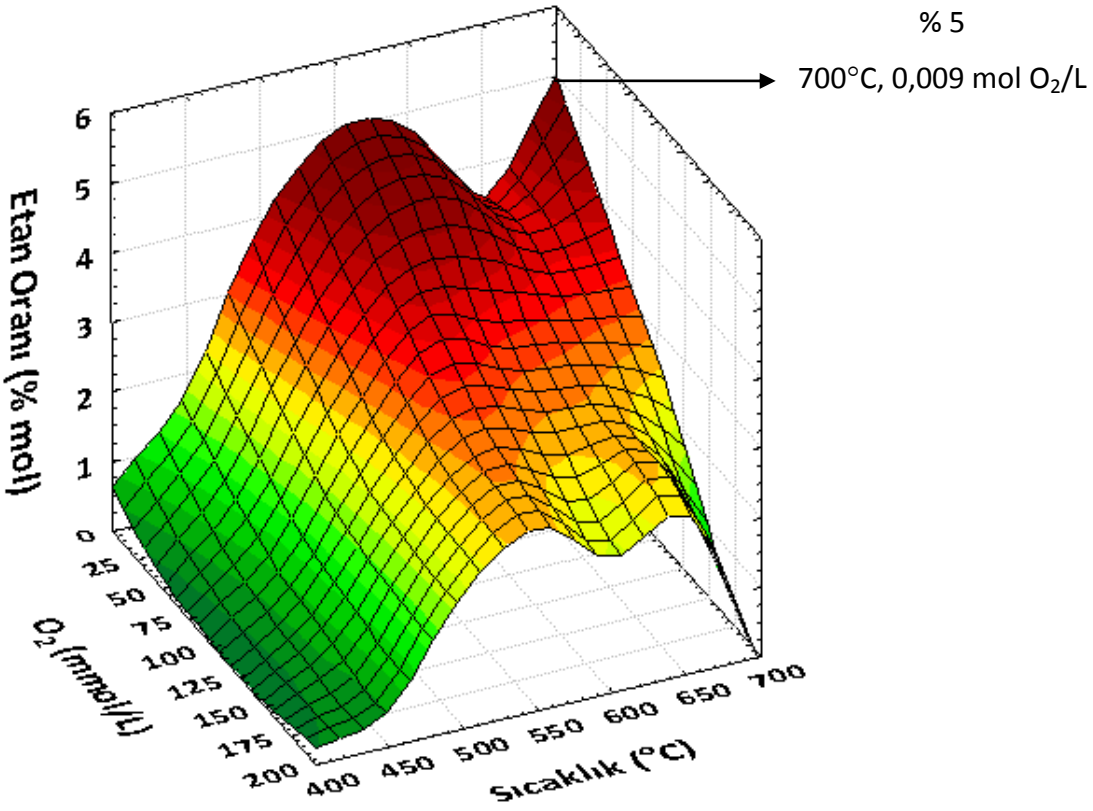
En fazla hidrojen oluşumu, reaksiyon sıcaklığı 700°C ve oksijen konsantrasyonu 0,009 mol/L olan deneyde elde edilmiş olup, gaz üründeki mol cinsinden oranı % 9,42'dir. Bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde 600°C'de elde edilmiş olan en yüksek hidrojen oluşumundan (% 10,79) biraz daha düşüktür. Elde edilen bulgular değerlendirildiği takdirde, öncelikli hedefin hidrojen üretimi olduğu kısmi oksidasyon çalışmalarında yüksek reaksiyon sıcaklıklarının ve düşük oksijen konsantrasyonlarının tercih edilmesi önerilmektedir.

Etan

Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında oluşan etanın, reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 6.26'da gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, reaksiyon parametrelerinin etan oluşumundaki etkileri hidrojeninkine oldukça benzemektedir. Zira düşük oksijen konsantrasyonlarında sıcaklık ile birlikte artan, yüksek oksijen konsantrasyonlarında ise sıcaklık ile önce artıp sonra da azalan bir etan oluşumu söz konusudur. Oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye artması ile birlikte, etan oluşumları 400°C'de % 0,61'den % 0,21'e, 500°C'de % 3,95'ten % 2,03'e, 600°C'de % 4,84'ten % 1,66'ya, 700°C'de ise % 5,00'dan % 0,14'e düşmektedir. En fazla etan, reaksiyon sıcaklığının 700°C ve oksjen konsantrasyonunun 0,009 mol/L olduğu deneyde elde edilmiş olup; gaz üründeki molce oranı % 5,00'dır. Bu değer, tıpkı diğer metan ve hidrojende olduğu gibi, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek etan miktarından (% 6,95) daha düşüktür.

Susanti vd. [51] 637°C, 18 s ve 25 MPa koşullarında izooktanın kısmi oksidasyonuna yönelik yaptıkları çalışmada, oksidan olan hidrojen peroksit konsantrasyonunun 0'dan 2.701,1 mmol/L'ye çıkartılması ile gaz üründeki etan miktarının önemli ölçüde azaldığını bildirmiştir. Benzer bir eğilim, yazarların izooktan ile gerçekleştirdikleri bir

başka çalışmada da gözlemlenmiştir [68]. 763°C, 106 s ve 25 MPa koşullarındaki kısmi oksidasyon deneyleri sonucunda, hidrojen peroksit konsantrasyonunun arttırılması ile gaz üründeki etan miktarının % 0,9'dan % 0,5'e düştüğü belirtilmektedir.

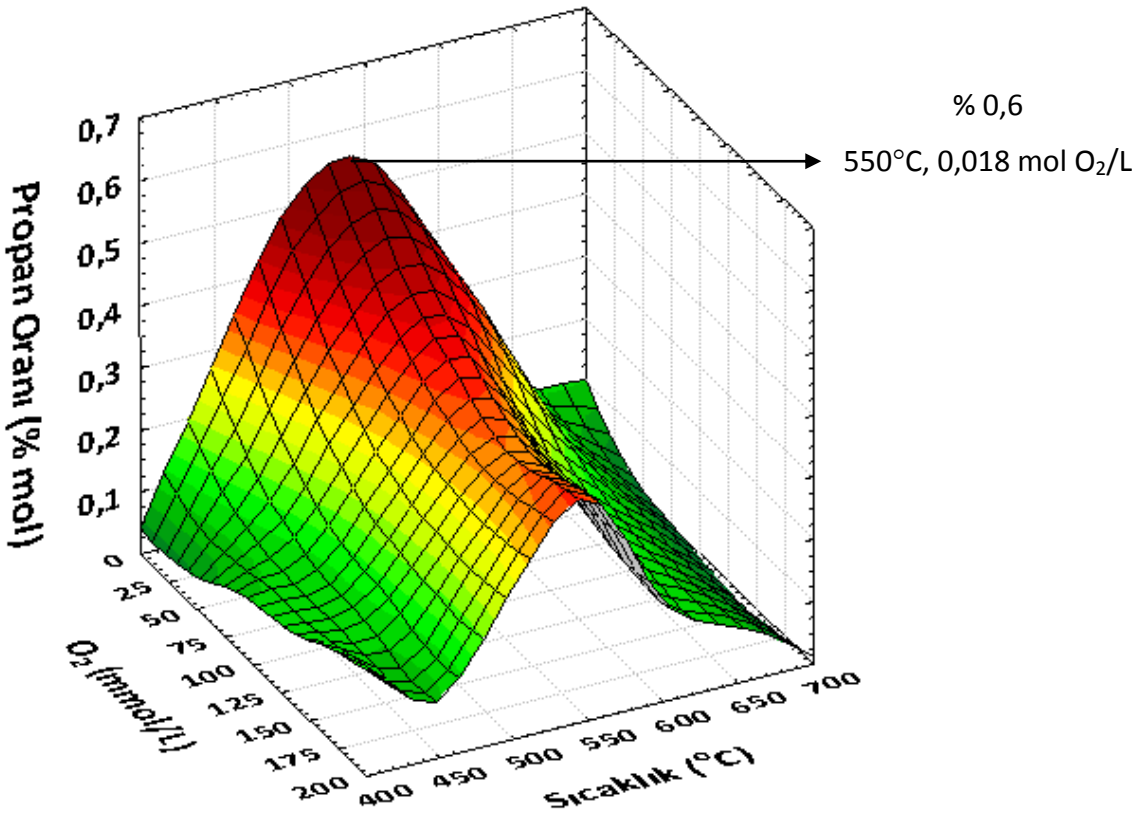


Şekil 6. 26 Kısmi oksidasyon deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Propan ve Propilen

Zeytin karasuyunun oksidatif gazlaştırılması sırasında gerçekleşen propan ve propilen oluşumlarının, reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri sırasıyla Şekil 6.27 ve 6.28'de gösterilmektedir. Propan oluşumu, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde göstermiş olduğu eğilime benzer şekilde, sıcaklık ile önce artıp 550°C'den itibaren de azalmaya başlamaktadır. Öte yandan sıcaklık kadar etkili olmamakla beraber, artan oksijen konsantrasyonlarının diğer yanabilir gazlarda olduğu gibi propan oluşumunu azalttığı görülmektedir. En düşük propan oluşumu 700°C ve 0,182 mol/L oksijen konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir (%

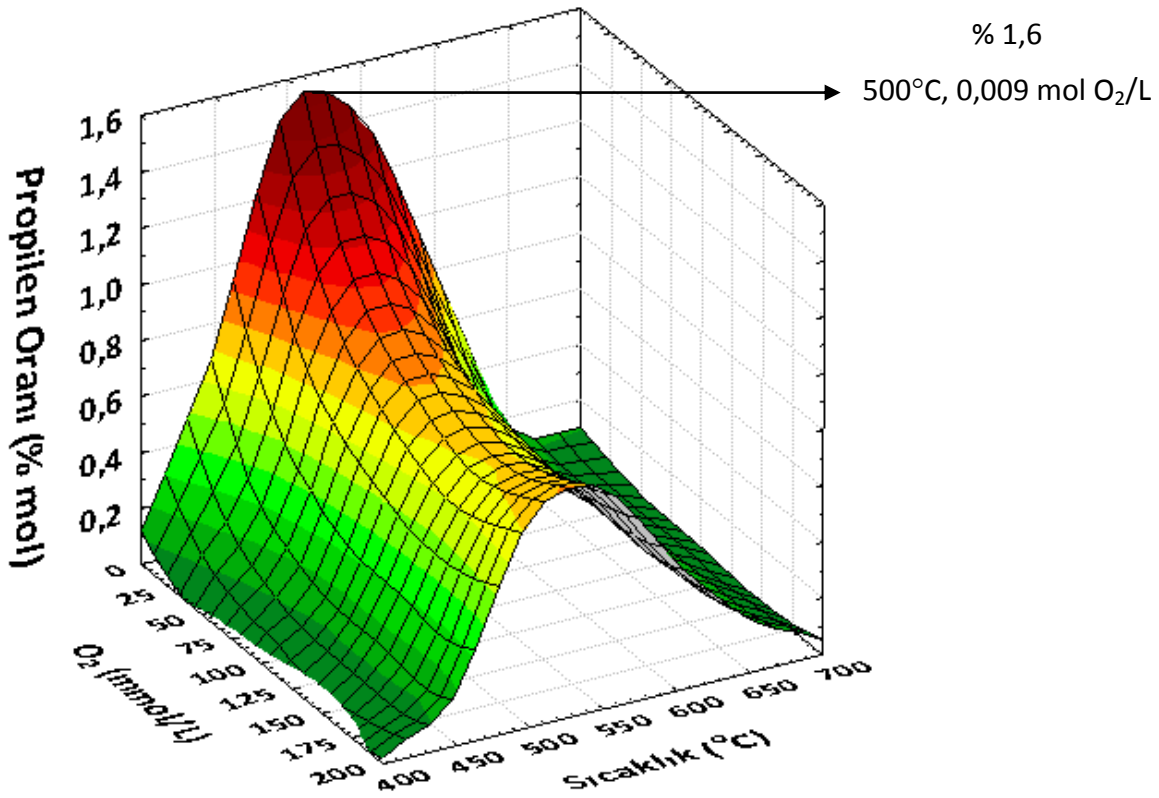
0,001). En yüksek propan oluşumu ise 550°C'de ve oksijen konsantrasyonunun 0,018 mol/L olduğu deneyde gözlemlenmiş olup, gaz ürünün molce % 0,62'sini oluşturmaktadır. Bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde yine aynı sıcaklıkta elde edilen en fazla propan oluşumundan (% 0,98) biraz daha düşüktür.



Şekil 6. 27 Kısmi oksidasyon deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Biraz daha fazla açığa çıkan propilen gazı ise, propana benzer bir eğilim göstermektedir. Zira 500°C'ye kadar artan ve bu sıcaklıktan itibaren azalmaya başlayan; diğer yanabilir gazlarda olduğu gibi, oksijen konsantrasyonu ile birlikte azalan bir propilen oluşumu söz konusudur. Örneğin, oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye arttırılması ile propilen oluşumları 400°C'de % 0,06'dan % 0,004'e, 500°C'de % 1,56'dan % 0,74'e, 600°C'de % 0,71'den % 0,36'ya, 700°C'de ise % 0,11'den % 0,03'e düşmektedir. Bu durum karşısında da, yüksek sıcaklıklar ve oksijen konsantrasyonlarında propilenin nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ile suya dönüşmesinin gerçekleştiği düşünülmektedir. En fazla propilen oluşumu, % 1,56 ile

500°C'de gerçekleştirilen ve oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L olduğu deneyde elde edilmiştir.



Şekil 6. 28 Kısmi oksidasyon deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

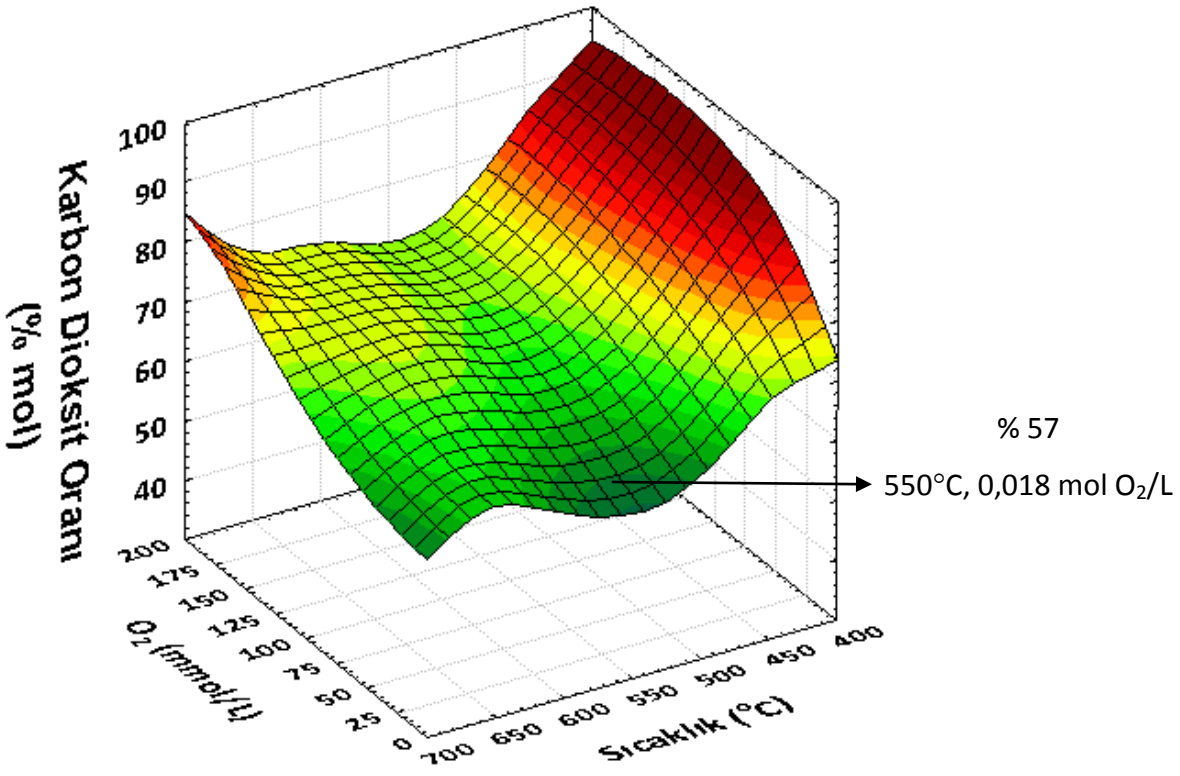
Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında oluşan karbon dioksitin sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 6.29'da sunulmaktadır. Buna göre karbon dioksit, yanabilir gazların çok daha az oluştuğu düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha fazla açığa çıkmaktadır. Örneğin hidrojen peroksitin en az miktarda kullanıldığı deneylerde 450°C'de açığa çıkan karbon dioksit miktarı % 81,95 iken; 550°C'de % 59,56 ve 650°C'de % 61,40'tır. Başka bir deyişle artan sıcaklıklar ile birlikte önce azalan, 550°C'den itibaren de biraz artan bir karbon dioksit oluşumu söz konusudur. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda zeytin karasuyunun içindeki organik bileşiklerin ve

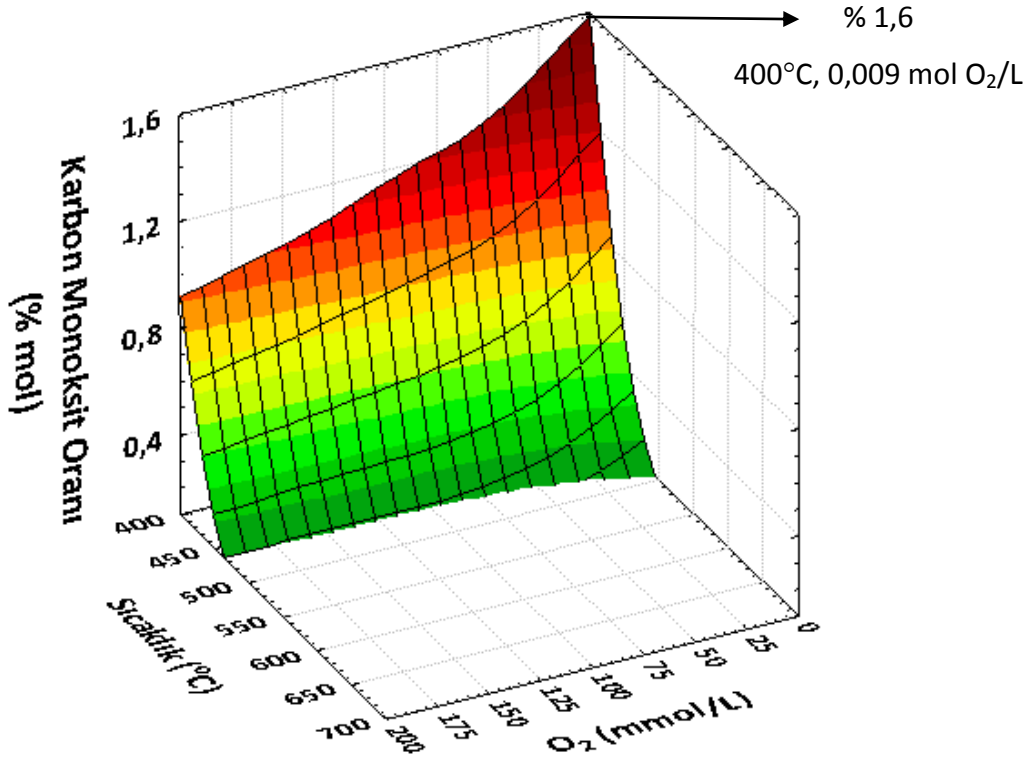
reaksiyon ara ürünlerinin daha fazla parçalanarak karbon dioksite dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır.

Benzer bir yorumun hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi için de yapılması mümkündür. Şekilde de sunulduğu gibi, tüm sıcaklıklarda oksijen konsantrasyonu ile birlikte artan bir karbon dioksit oluşumu görülmektedir. Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde oksijen konsantrasyonu 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye arttırıldığında, gaz üründeki karbon dioksit oranı molce % 69,95'ten % 94,07'ye yükselmektedir. Bu artış 500°C'de % 58,96'dan % 71,50'ye; 600°C'de ise % 61,40'tan % 78,66 mertebesine olmaktadır. En düşük karbon dioksit oluşumu, reaksiyon sıcaklığının 550°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,018 mol/L olduğu deneyde elde edilmiştir ve oluşan gaz ürünün molce % 56,83'ünü oluşturmaktadır. Hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, açığa çıkan karbon dioksit miktarlarının daha fazla olduğu görülmektedir.

Literatürde yapılan kısmi oksidasyon çalışmalarında da benzer karbon dioksit eğilimlerinin elde edildiği bulgular bulunmaktadır. Glikozun kısmi oksidasyonu sırasında sisteme ilave edilen hidrojen peroksit konsantrasyonunun ağırlıkça % 0'dan % 9'a çıkartılması ile karbon dioksit oluşumunun arttığı bildirilmektedir [42]. Glikoz ile 500°C ve 25 MPa koşullarında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada da, karbon dioksit oluşumunun oksijen konsantrasyonu ile birlikte arttığı gözlenmiştir [53]. Aynı çalışmada kısmi oksidasyon deneyleri mısır koçanı ile de 650°C ve 25 MPa koşullarında tekrarlanmış ve oksijen konsantrasyonu ile benzer karbon dioksit eğilimleri saptanmıştır. İzooktanın 637°C, 25 MPa ve 18 s ile 763°C, 25 MPa ve 106 s koşullarında hidrojen peroksit ile kısmi oksidasyonunun gerçekleştirildiği iki ayrı çalışmada da [51], [68], hidrojen peroksit konsantrasyonu arttırıldığında karbon dioksitin daha fazla açığa çıktığı belirtilmektedir. Xu vd. [78], kanalizasyon çamurunun hidrojen peroksit ile kısmi oksidasyonu sırasında da benzer bulgular elde etmiştir. Yazarların yorumuna göre, belli bir oksijen konsantrasyonundan itibaren yanabilir gazlar son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüşmektedir.



Şekil 6. 29 Kısmi oksidasyon deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

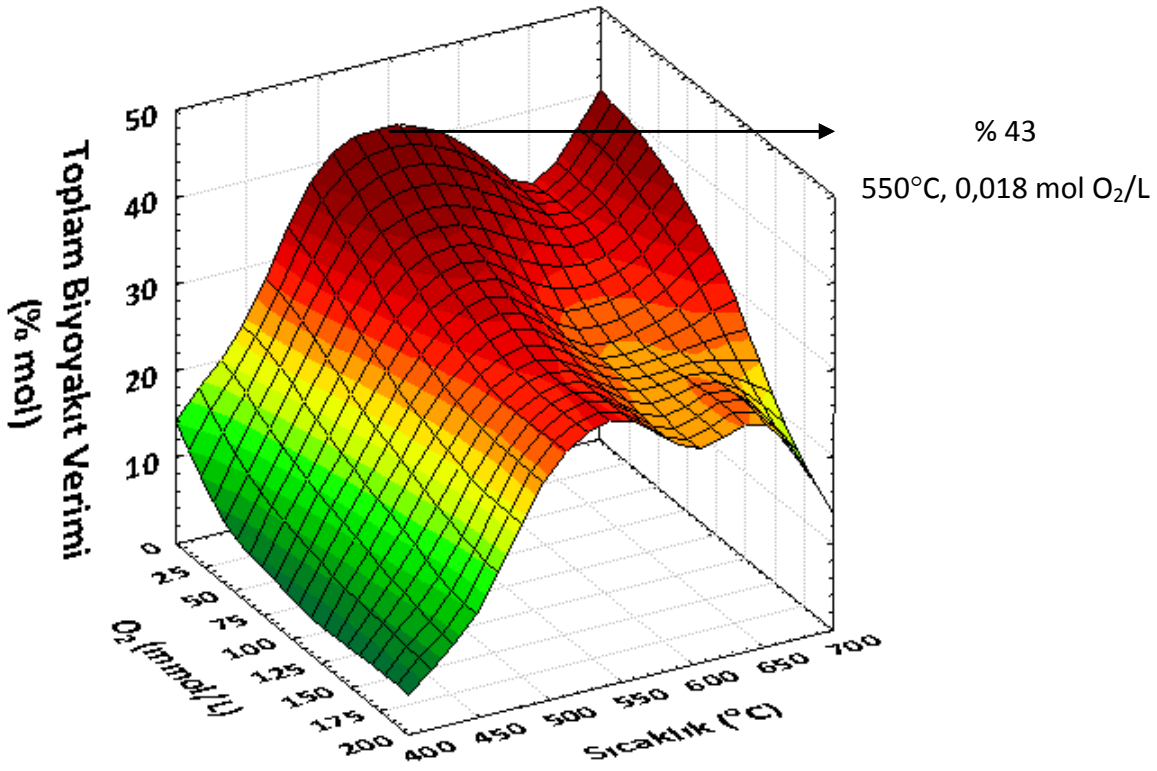


Şekil 6. 30 Kısmi oksidasyon deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

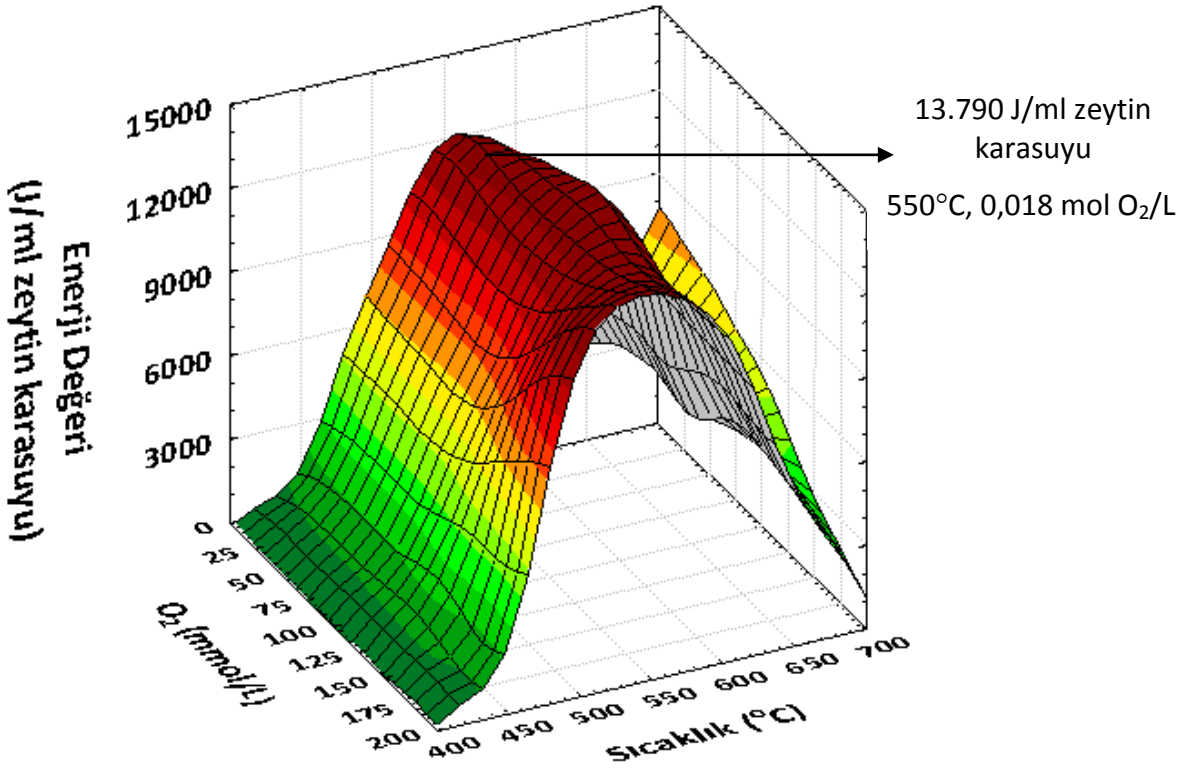
Şekil 6.30 ise kısmi oksidasyon deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini göstermektedir. Tıpkı hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi, karbon monoksit oluşumu sadece düşük sıcaklıklarda ve düşük reaksiyon sürelerinde gerçekleşmektedir. Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde gözlemlenen karbon monoksit oluşumları % 1,0-1,6 arasındadır. Reaksiyon sıcaklığı 450°C'ye yükseldiğinde bu oran % 0,02-0,46 mertebesine düşmektedir. Daha yüksek sıcaklık ya da oksijen konsantrasyonlarında herhangi bir karbon monoksit oluşumuna rastlanmamıştır. Elde edilen değerler, en fazla karbon monoksit oluşumunun % 16,3 olduğu hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki sonuçlara nazaran oldukça düşüktür. Dolayısıyla karbon monoksitin oksijen varlığında daha fazla karbon dioksite dönüşümünün gerçekleştiği şeklinde bir yaklaşım getirilmesi mümkündür.

Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri

Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında oluşan toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 6.31'de sunulmaktadır. Elde edilen bulgulara göre, toplam biyoyakıt verimi sıcaklık ile önce artmakta ve hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi 550°C'den itibaren azalmaya başlamaktadır. Artan oksijen konsantrasyonları ise, diğer yanabilir gazlarda da görüldüğü gibi, toplam biyoyakıt verimini azaltan bir etkiye sahiptir. Oksijen konsantrasyonu 0,009 mol/L'den 0,182 mol/L'ye arttırıldığında, 400°C de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen toplam biyoyakıt verimi molce % 16,05'ten % 5,31'e; 700°C'de ise % 41,80'den % 15,05'e düşmektedir. Önceki bölümlerde de değinildiği gibi, yüksek sıcaklıklar ve oksijen konsantrasyonları yanabilir gazların karbon dioksit ve suya dönüşmesine neden olmakta, bu sayede de toplam biyoyakıt verimi azalmaya başlamaktadır. En az biyoyakıt oluşumu reaksiyon sıcaklığının 400°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,182 mol/L olduğu koşullarda elde edilmiştir (% 5,31). Öte yandan % 42,68 ile en fazla biyoyakıt oluşumu, tıpkı hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi 550°C'de görülmektedir. Oksijen konsantrasyonu 0,018 mol/L iken elde edilen bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde gözlemlenen en fazla biyoyakıt oluşumuna göre (% 49,78) biraz daha azdır.



Şekil 6. 31 Kısmi oksidasyon deneylerindeki toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

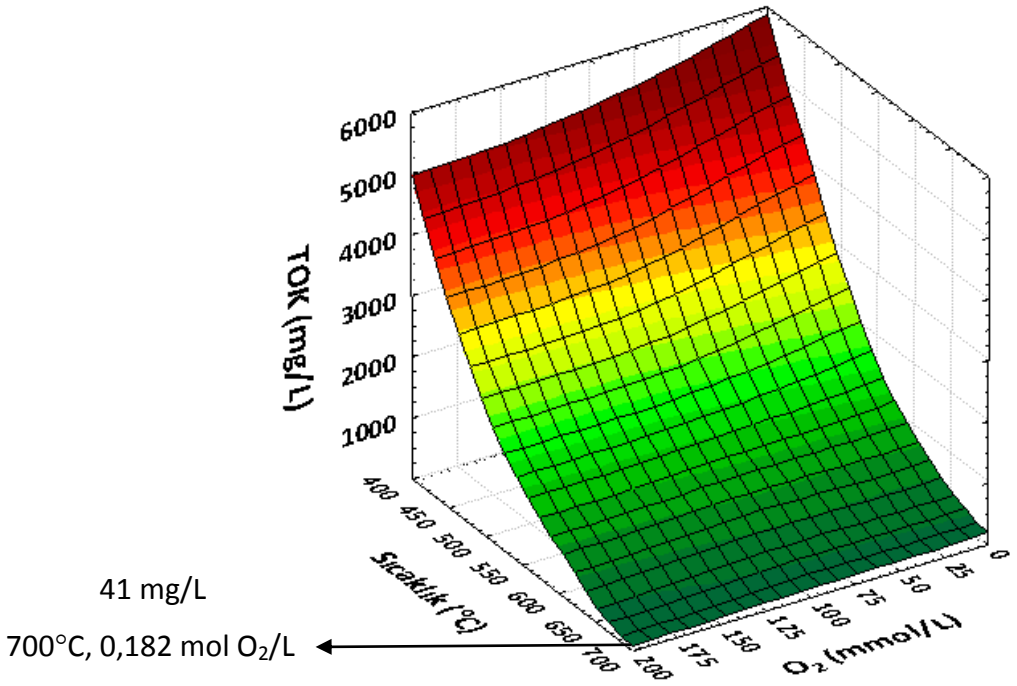


Şekil 6. 32 Kısmi oksidasyon deneylerinde elde edilen enerji değerinin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

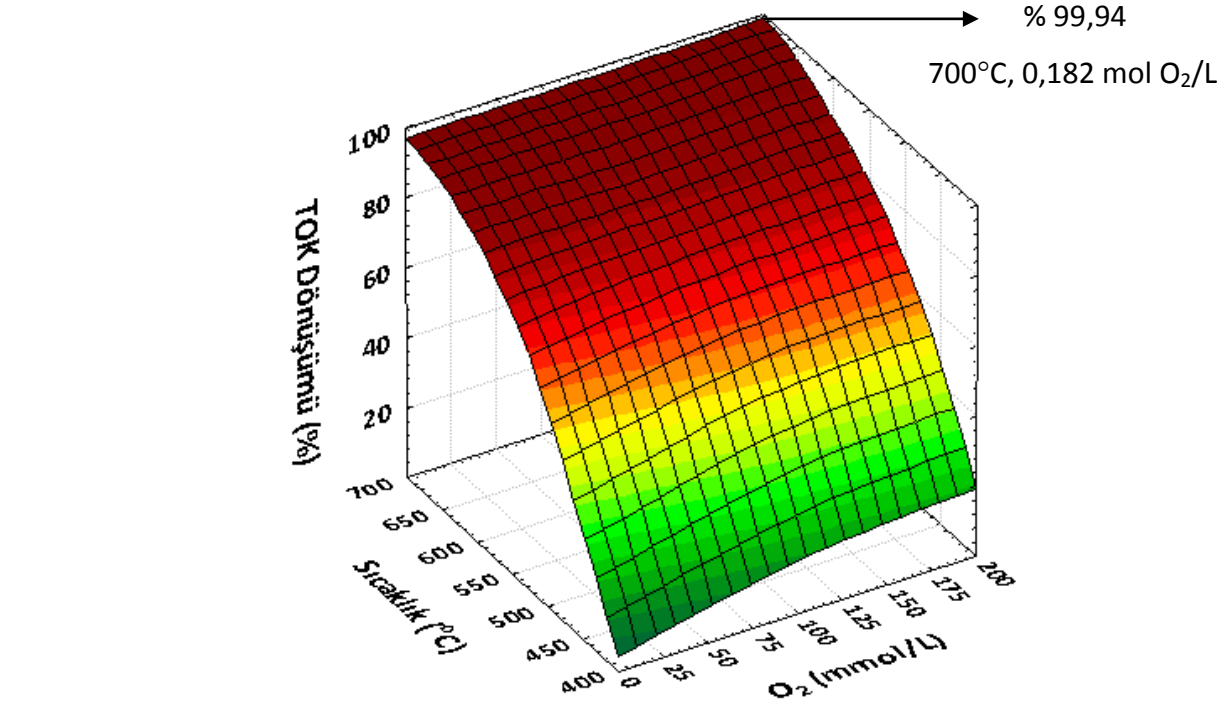
Kısmi oksidasyon deneyleri sırasında açığa çıkan biyoyakıtın kalorifik değerinin reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonu ile değişimi ise Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Enerji değerlerinin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak gösterdiği değişim, toplam biyoyakıt miktarının değişim eğilimi gibidir. Zira 550°C'ye kadar artıp, daha yüksek sıcaklıklarda azalan bir enerji eldesi söz konusudur. 400°C'deki deneylerde elde edilen gaz ürünün enerji değeri 3,38-341,16 J/ml zeytin karasuyu iken, bu değerler 550°C'de 11.856-13.790 J/ml zeytin karasuyu'na artmaktadır. 700°C'de ise farklı oksijen konsantrasyonlarında 1.946-8.074 J/ml zeytin karasuyu değerleri arasında değişen bir enerji üretimi gerçekleşmiştir. Oluşan gaz ürünün en fazla kalorifik değere sahip olduğu deney koşullarında sıcaklık 550°C ve oksijen konsantrasyonu 0,018 mol/L'dir. Sisteme beslenen her bir ml zeytin karasuyu başına 13.790 J enerjinin açığa çıktığı bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde aynı sıcaklıkta elde edilen en yüksek enerji değeri ile (13.740 J/ml zeytin karasuyu) yaklaşık olarak aynıdır.

6.2.1.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler

Kısmi oksidasyon deneyleri sırasında zeytin karasuyunun TOK içeriği ile TOK dönüşümünde, sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşen değişimler sırasıyla Şekil 6.33 ve 6.34'te gösterilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi, reaksiyon sıcaklığı ve oksijen konsantrasyonu ile birlikte zeytin karasuyunun TOK içeriği azalmakta, dolayısıyla TOK dönüşümü de artmaktadır. Bu, sıcaklık artışı ve oksijen ilavesi ile zeytin karasuyunun içindeki organik maddelerin daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşme eğilimi göstermesinden dolayı, beklenen bir durumdur. Gaz ürün veriminin de benzer koşullarda aynı eğilimi göstermesi, bu yorumu destekler niteliktedir. Zeytin karasuyunun organik içeriğinin parçalanmasında reaksiyon sıcaklığının, oksijen konsantrasyonuna nazaran çok daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Örneğin 400°C'deki deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin TOK içerikleri 5.080-5.720 mg/L, TOK dönüşümleri ise % 6,81-17,24 arasındadır. Reaksiyon sıcaklığı 500°C iken elde edilen TOK dönüşümleri % 57,07-69,86; 600°C'de elde edilen TOK dönüşümleri % 92,50-97,69; 700°C'de elde edilen TOK dönüşümleri ise % 96,70-99,94 oranındadır. 700°C'de en yüksek oksijen konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyde elde edilen sıvı ürünün TOK içeriği 40,6 mg/L gibi oldukça düşük bir değerdir.



Şekil 6. 33 Kısmi oksidasyon deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)



Şekil 6. 34 Kısmi oksidasyon deneylerinde sıvı üründeki TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa, t = 30 s)

Şekil 6.35, 550°C ve 700°C'de gerçekleştirilen kısmi oksidasyon deneyleri sırasında en yüksek oksijen konsantrasyonunun kullanılması ile elde edilen sıvı numunelerin görsel açıdan kıyaslanmasına olanak vermektedir. Şekilde en solda bulunan tüpte deneylerde kullanılan orijinal zeytin karasuyu bulunmaktadır. Ortadaki tüpte, 550°C ve 0,182 mol/L oksijen konsantrasyonu koşullarında elde edilen sıvı numune; en sağdaki tüpte ise 700°C ve 0,182 mol/L oksijen konsantrasyonu koşullarında elde edilen sıvı numune bulunmaktadır.



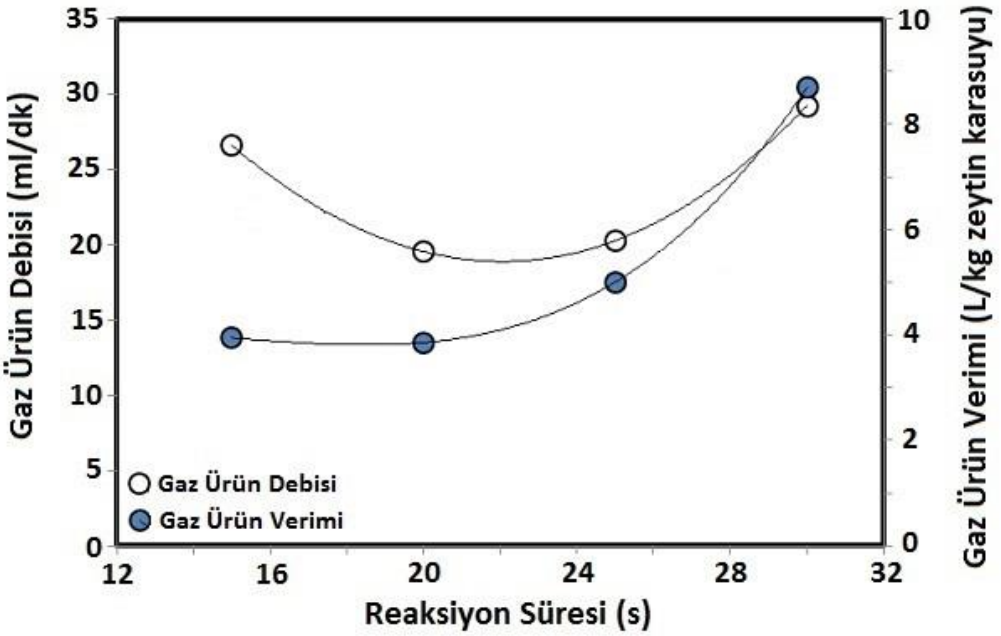
Şekil 6. 35 Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonu sırasında 550 ve 700°C'de elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa, t = 30 s, $[O_2]$ = 0,182 mol/L)

Literatürde çeşitli biyokütle kaynaklarının kısmi oksidasyonu sırasında, oksijen konsantrasyonunun karbon dönüşümü üzerindeki etkisinin incelendiği tüm çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin etanolün 500°C, 25 MPa ve 50 s koşullarında kısmi oksidasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada, hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça çözeltinin karbon dönüşümünün de arttığı bildirilmiştir [55]. Xu vd. [78] kanalizasyon çamurunun oksidatif olarak gazlaştırılması sırasında farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarının etkilerini incelemiş ve oksidan konsantrasyonu arttıkça, kanalizasyon çamurunun TOK dönüşümünün de arttığını belirtmiştir. Benzer sonuçlar izooktanın 637°C, 25 MPa ve 18 s koşullarında hidrojen peroksit ile kısmi oksidasyonu sırasında da elde edilmiştir [51].

6.2.2 Reaksiyon Süresinin Etkileri

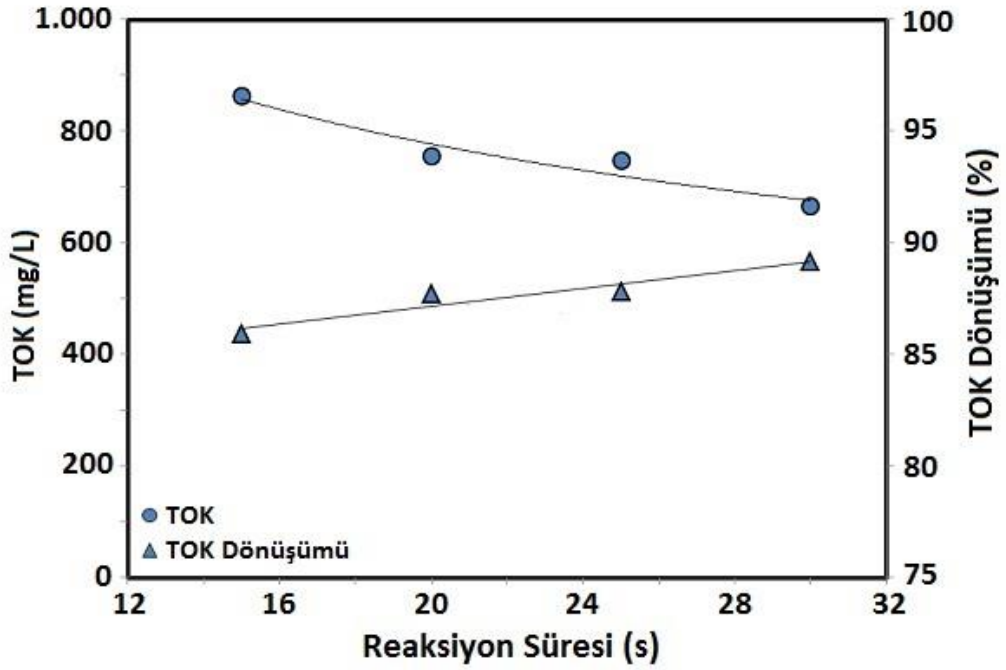
Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde yüksek reaksiyon sürelerinin karbon dioksit oluşumu açısından elverişli olduğu; buna karşın düşük reaksiyon sürelerinde daha fazla yanabilir gazın elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden kısmi oksidasyon çalışmasının ikinci kısmında, daha önceki deneylerde en fazla yanabilir gaz ürünün elde edildiği koşullar olan 25 MPa, 550°C ve 0,018 mol/L oksijen konsantrasyonunda bir zaman taraması gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda etkisi incelenen reaksiyon süreleri 15, 20, 25 ve 30 s'dir.

Şekil 6.36 farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen gaz ürün debisi ile gaz ürün veriminin değişimini göstermektedir. Gaz ürün verimi reaksiyon süresi 30 s iken 29,24 ml/dk ile en yüksek değerine sahiptir. 25 s'de 18,70 ml/dk'ya düşmekte ve sonra tekrar artma eğilimi göstermektedir. Reaksiyon süresi 15 s ile en az değerindeyken, 26,61 ml/dk'lık bir gaz oluşumu gerçekleşmiştir. Ancak gaz oluşumunun sisteme beslemenen birim zeytin karasuyu başına değerlendirilmesi daha doğru olduğundan, gaz ürün verimleri de hesaplanmıştır. Bulgular, reaksiyon süresi arttıkça gaz ürün veriminin de arttığını ve 30 s'de 8,70 L/kg zeytin karasuyu ile en yüksek değerine ulaştığını göstermektedir.



Şekil 6. 36 Kısmi oksidasyon deneylerinde reaksiyon süresinin gaz ürün debisi ve gaz ürün verimi üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, $[O_2]$ = 0,018 mol/L)

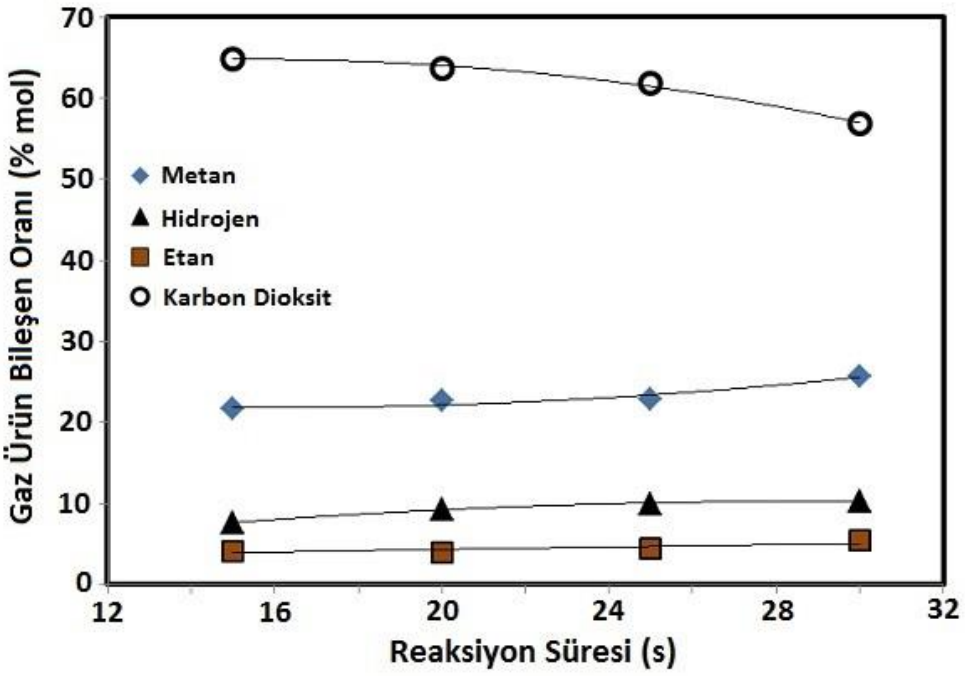
Bu durum düşük reaksiyon sürelerinin, gazlaşma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Sıvı ürünlerin TOK içeriklerinin ve TOK dönüşümlerinin reaksiyon sürelerine bağlı olarak değişimi de bu yorumu destekler niteliktedir (Şekil 6.37). 15 s'lik reaksiyon süresinde elde edilen sıvı ürünün TOK içeriği 863,6 mg/L olup, % 85,9'luk bir TOK dönüşümüne tekabül etmektedir. Reaksiyon süresi 20, 25 ve 30 s iken sıvı ürünün TOK dönüşümleri ise sırasıyla % 87,7, % 87,8 ve % 89,2'dir. Bu sonuçlardan da görülebileceği üzere, düşük reaksiyon sürelerinde zeytin karasuyunun içindeki organik maddeler daha az parçalanmakta ve gaz ürünlere dönüşmektedir.



Şekil 6. 37 Kısmi oksidasyon deneylerinde reaksiyon süresinin TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, $[O_2]$ = 0,018 mol/L)

Şekil 6.38'de ise gaz üründe miktarca en fazla elde edilen dört gaz olan metan, hidrojen, etan ve karbon dioksitin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri gösterilmektedir. Reaksiyon süresi 15 s iken oluşan gaz ürünün molce % 21,64'ü metan, % 7,63'ü hidrojen, % 4,17'si etan ve % 64,85'i karbon dioksittir. Bu gazlara ilaveten oranları % 1'in altında olan propan ve propilen gibi oluşumlar da gözlenmiş, ancak miktarları çok az olduğu için Şekil 6.38'e dahil edilmemiştir. Öte yandan reaksiyon

süresi 30 s'ye yükseldiğinde elde edilen gaz ürün molce % 25,74 metan, % 10,25 hidrojen, % 5,39 etan ve % 56,83 karbon dioksit içermektedir. Dolayısıyla reaksiyon süresi azaldıkça karbon dioksit oluşumu artmakta, yanabilir nitelikteki gazların oluşumları ise azalmaktadır. Sonuç olarak, 150 s gibi reaksiyon sürelerinde oluşan yanabilir gazların son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğü; ancak çok düşük reaksiyon sürelerinin de yanabilir gazların oluşması için yetersiz olduğu yorumu yapılabilir. Bu bağlamda, biyoyakıt üretimi hedefleniyorsa 30 s gibi reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.



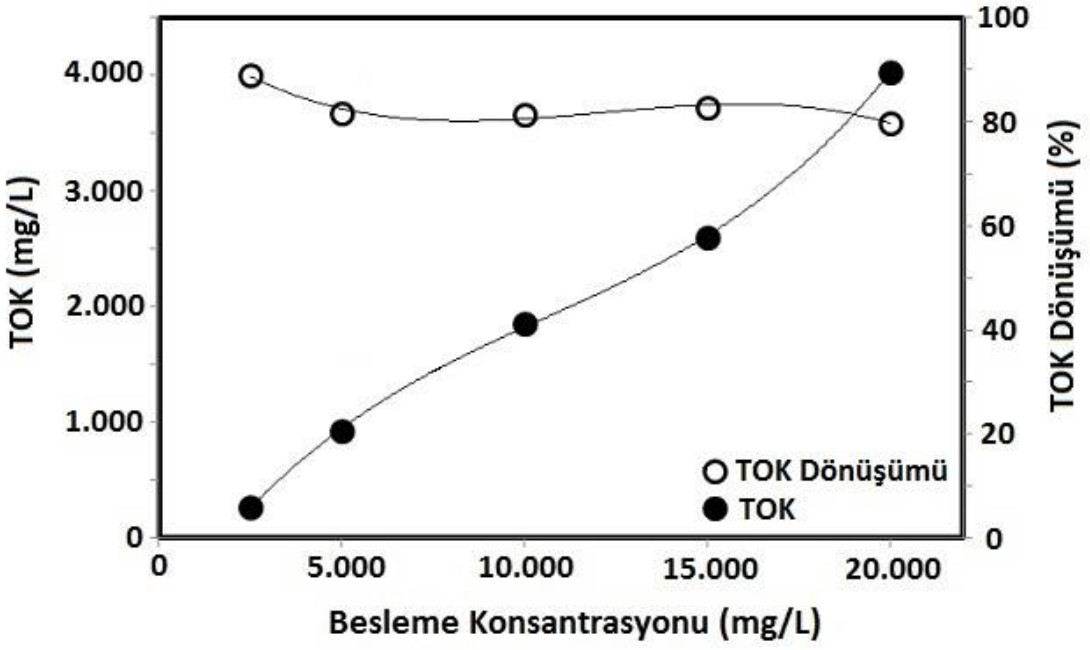
Şekil 6. 38 Kısmi oksidasyon deneylerinde farklı reaksiyon sürelerinin gaz kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, [O_2] = 0,018 mol/L)

6.2.3 Besleme Konsantrasyonunun Etkileri

Zeytin karasuyunun kısmi oksidasyonuna yönelik yapılan deneylerin son aşamasında, besleme konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Buradaki amaç reaksiyon ortamındaki hidrokarbon miktarının, süperkritik su koşullarındaki gazlaştırma süreçlerinde ne ölçüde etkili olduğunun belirlenmesidir. Deneylerde, Verde zeytinyağı fabrikasından getirilen ve 59.650 mg/L TOK içeriğine sahip bir zeytin karasuyu kullanılmıştır. Önceki deneylerde en fazla yanabilir gazın elde edildiği koşullar 550°C,

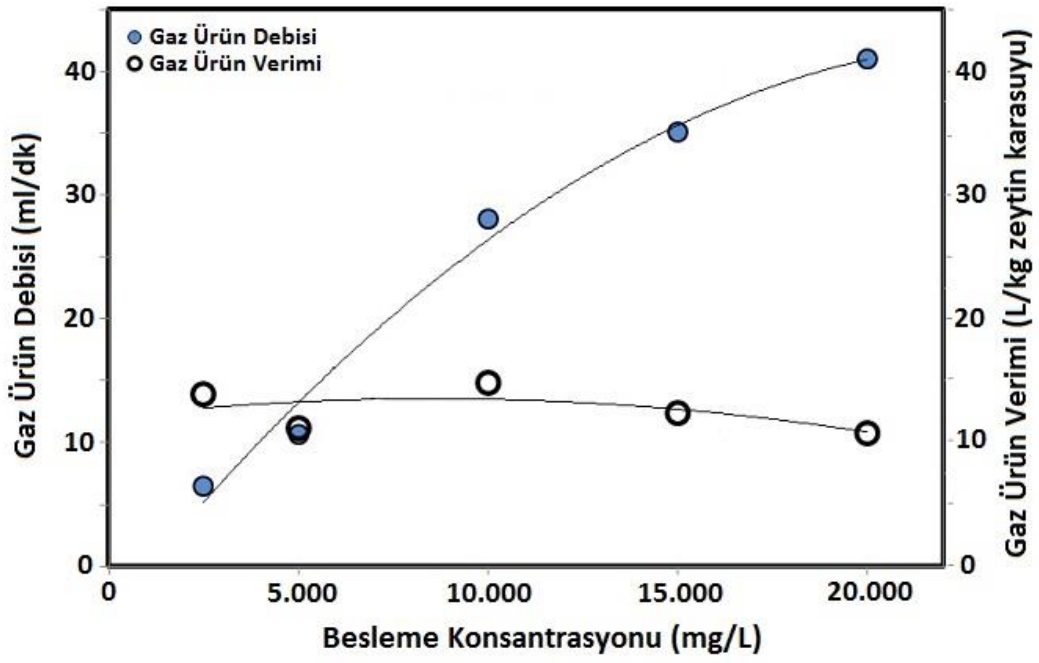
25 MPa ve zeytin karasuyunun KOİ miktarının % 2'sini karşılayacak kadar hidrojen peroksit ilavesi olduğu için, bu aşamada da deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Etkisi incelenen zeytin karasuyu konsantrasyonları ise 2.500, 5.000, 10.000, 15.000 ve 20.000 mg/L'dir. Beslemeler, orijinal zeytin karasuyunun istenen konsantrasyona saf su ile seyreltilmesi yoluyla hazırlanmıştır.

İlk olarak deneylerde alınan sıvı numunelerin TOK içerikleri ve TOK dönüşümleri incelendiği takdirde, besleme konsantrasyonu ile birlikte sıvı ürünün TOK içeriğinin de arttığı görülmektedir (Şekil 6.39). Bu beklenen bir durumdur; zira sisteme beslenen organik madde konsantrasyonu arttıkça sıvı ürünün karbon içeriği de artmaktadır. Örneğin zeytin karasuyu besleme konsantrasyonu 2.500 mg/L iken reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün TOK içeriği 272 mg/L olup; besleme konsantrasyonu 10.000 ve 20.000 mg/L'ye arttırıldığında sırası ile 1.850 ve 4.028 mg/L'ye yükselmektedir. Öte yandan TOK dönüşümlerinde TOK içeriğindeki kadar büyük değişimler olmamakla beraber; zeytin karasuyu besleme konsantrasyonu ile biraz azaldıkları görülmüştür. En düşük besleme konsantrasyonunda elde edilen TOK dönüşümü % 89,1'dir ve bu değer en yüksek besleme konsantrasyonunda % 79,9'a düşmüştür.



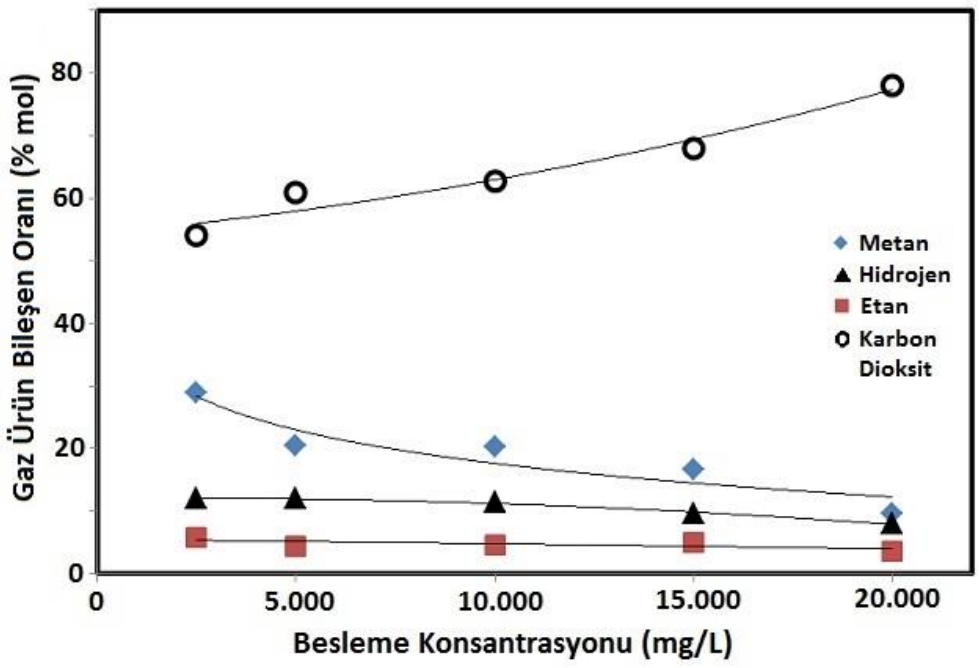
Şekil 6. 39 Besleme konsantrasyonunun TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s)

Şekil 6.40, farklı zeytin karasuyu besleme konsantrasyonlarında elde edilen gaz ürün debisi ve gaz ürün verimlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, zeytin karasuyu besleme konsantrasyonu arttıkça gaz ürün debisi artmaktadır. Sisteme beslenen organik madde miktarı arttıkça böyle bir artış gerçekleşmesi beklenen bir durumdur. Öte yandan oluşan gaz ürün verimi incelendiği takdirde, besleme konsantrasyonu arttıkça gaz ürün veriminin biraz artıp, daha sonra da azaldığı görülmektedir. Örneğin 2.500 mg/L'lik zeytin karasuyu konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gaz ürün verimi 13,89 L/kg zeytin karasuyu'dur. Bu değer 10.000 ve 20.000 mg/L'lik konsantrasyonlarda sırası ile 14,78 ve 10,80 L/kg zeytin karasuyu olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla gaz ürün verimi açısından değerlendirildiğinde, düşük besleme konsantrasyonları ile çalışılmasının daha olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Bunun yanında, yüksek zeytin karasuyu konsantrasyonları ile çalışılması deneylerin yapılışı sırasında bazı sorunlara da yol açmıştır. Çok fazla olan organik madde konsantrasyonları yüzünden, kömürleşme ve katran gibi oluşumlar meydana gelmiş ve reaktörde tıkanmalar yaşanmıştır. Ayrıca bu oluşumlar, basıncın kontrol edildiği BPR'ye yapışarak sistem basıncının ayarlanmasını da zorlaştırmıştır.



Şekil 6. 40 Besleme konsantrasyonunun gaz ürün debisi ve gaz ürün verimi üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s)

Besleme konsantrasyonunun gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkisi incelendiği takdirde, yüksek konsantrasyonlarda karbon dioksit oluşumunun arttığı; metan, hidrojen ve etan miktarlarının ise azaldığı saptanmıştır (Şekil 6.41). Örneğin en düşük zeytin karasuyu konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyde oluşan gaz ürün molce % 28,91 metan, % 12,00 hidrojen, % 5,85 etan ve % 54,04 karbon dioksit içermektedir. Bu oranlar, besleme konsantrasyonu 20.000 mg/L'ye çıkartıldığında metan için % 9,57, hidrojen için % 7,98, etan için % 3,66 ve karbon dioksit için % 78,03 olmaktadır. Elde edilen toplam biyoyakıtın enerji değeri ise 22.549 J/ml zeytin karasuyu'ndan 7.592 J/ml zeytin karasuyu'na düşmektedir. Dolayısıyla gerek gaz ürün verimi, gerekse gaz ürün kompozisyonu açısından değerlendirildiğinde, düşük besleme konsantrasyonlarının tercih edilmesinin daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 41 Besleme konsantrasyonunun gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri (T = 550°C, P = 25 MPa, t = 30 s)

Literatürde yapılan birçok çalışmada, farklı biyokütle besleme konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar TOK içeriği veya TOK dönüşümü açısından değerlendirildiğinde, çoğunlukla bu çalışmadakine benzer bulgulara rastlanmaktadır. Örneğin Boukis vd., metanolün gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları iki ayrı çalışmada

besleme konsantrasyonu arttıkça TOK dönüşümünün azaldığını belirtmektedir [48], [70]. Metanol ile 700°C'de gerçekleştirilen bir başka çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [49]. Yazarların yorumuna göre bunun nedeni, yüksek besleme konsantrasyonlarında daha fazla gaz ürün oluşması; birim hacimde artan gaz miktarı ile ürünlerin kalma zamanının ve dolayısıyla da karbon dönüşümünün azalmasıdır. Benzer sonuçlara glikoz [40], izooktan [51], [68] ve etanol [55] ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da rastlanmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda TOK dönüşümlerinin azalmasına bağlı olarak gaz ürün veriminin de azalmasına, izooktanın 630°C, 25 MPa ve 18 s koşullarında gazlaştırıldığı bir çalışmada da değinilmektedir [51]. Buna göre besleme konsantrasyonu ağırlıkça % 5,7'den % 32,7'ye arttırıldığında, gaz ürün verimi 2,13 L/g izooktan'dan 1,27 L/g izooktan'a düşmüştür. İzooktan ile gerçekleştirilen bir diğer yayında da, besleme konsantrasyonunun ağırlıkça % 6,3'ten % 14,7'ye yükseltilmesi ile gaz ürün veriminin 4,2 L/g izooktan'dan 2,8 L/g izooktan'a düştüğü bildirilmiştir [68]. Ağırlıkça % 10-15 oranlarında değişen glikoz çözeltileri ile gerçekleştirilen bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [54]. Yazarların yaptığı yoruma göre bunun nedeni, yüksek besleme konsantrasyonlarında gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu polimerizasyon reaksiyonları sonucu meydana gelen parçalanması güç oluşumlar, glikoz moleküllerinin dönüşümünü engellemektedir. Kağıt hamuru çamurunun 500°C ve 60 dk, siyah likörün ise 550°C ve 7,42 s koşullarında gazlaştırılması sırasında yapılan konsantrasyon taramalarında da, gaz ürün verimi açısından benzer değişimler görülmüştür [57], [58].

Besleme konsantrasyonunun karbon dioksit oluşumu üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda da, genellikle yüksek besleme konsantrasyonlarında daha fazla karbon dioksit meydana geldiği görülmektedir. Örneğin Jin vd. [53], glikozun 650°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında artan besleme konsantrasyonlarının karbon dioksit oluşumunu da arttırdığını bildirmiştir. Siyah likör [58], mısır koçanı [59] ve kanalizasyon çamuru [75] ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Yanabilir gaz oluşumu değerlendirildiğinde ise, bazı yayınlarda metan oluşumunun besleme konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Örnek olarak Hendry vd. [54]

süperkritik su koşullarında glikoz ile yaptıkları çalışmada, besleme konsantrasyonunun ağırlıkça % 10'dan % 15'e arttırılması ile metan oluşumunun azaldığını bildirmektedir. Yazarlara göre bunun nedeni, yüksek konsantrasyonlarda gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonları sonucunda açığa çıkan maddelerin zor parçalanabilir olmasıdır. Siyah likörün gazlaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, ağırlıkça % 10'dan % 20'ye çıkartılan besleme konsantrasyonları ile birlikte metan oluşumunun azaldığı belirtilmektedir [63]. Siyah likör ile gerçekleştirilen bir gazlaştırma incelemesinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [58]. Kağıt hamuru çamurunun 500°C ve 60 dk koşullarında gazlaştırılması sırasında, besleme konsantrasyonunun artması ile daha az metan oluştuğu gözlemlenmiştir [57]. Benzer bir metan eğilimine, *nannochloropsis sp*. mikroalginin gazlaştırılması sırasında alg konsantrasyonunun % 1'den % 15'e çıkartılmasında da değinilmektedir [64].

Öte yandan konsantrasyon taraması sırasında hidrojen oluşumunun incelendiği neredeyse tüm çalışmalarda, besleme konsantrasyonu ile birlikte azalan bir hidrojen oluşumuna rastlanmaktadır. Çoğu yayında bu durumun olası nedeni olarak, düşük besleme konsantrasyonlarında ortamda daha çok miktarda su bulunması yüzünden, ürün olarak hidrojenin elde edildiği su gazı reaksiyonlarının gerçekleşmesinin tetiklenmesi gösterilmektedir. Örneğin metanol ile gerçekleştirilen üç ayrı çalışmada da besleme konsantrasyonu ile birlikte azalan hidrojen oluşumlarına değinilmektedir [48], [49], [70]. Jin vd. [53], glikozun 650°C ve 25 MPa koşullarında gazlaştırılması sırasında artan besleme konsantrasyonları ile birlikte daha az hidrojen oluştuğunu bildirmektedir [53]. İzooktan ile gerçekleştirilen bir çalışmada da, besleme konsantrasyonunun ağırlıkça % 5,7'den % 32,7'ye çıkartılması ile gaz üründeki hidrojen miktarının % 56,5'ten % 40,1'e düştüğü belirtilmektedir [51]. Benzer bulgulara farklı reaksiyon koşullarında glikoz [40], [54], etanol [55], kağıt hamuru çamuru [57], siyah likör [58], [63], mısır koçanı [59], izooktan [68] ve kanalizasyon çamuru [75] ile gerçekleştirilen başka yayınlarda da değinilmektedir.

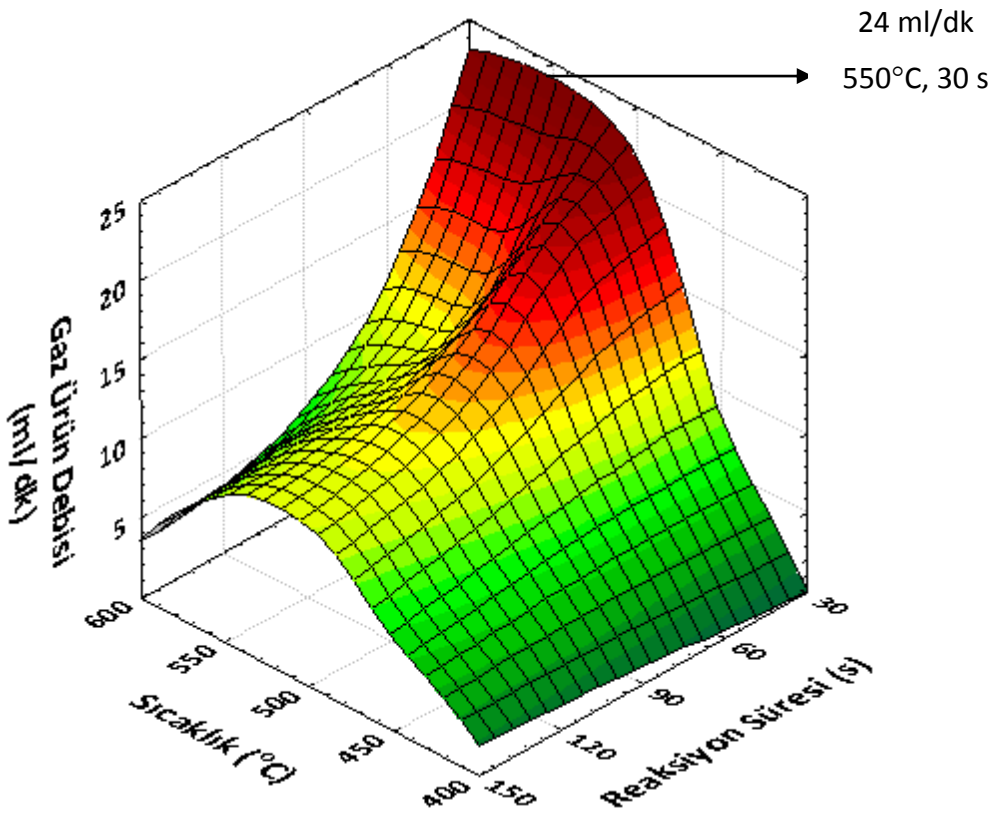
6.3 Zeytin Karasuyunun Ni/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırılması

Deneysel çalışmanın üçüncü aşaması, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun katalizör kullanılarak gazlaştırılmasına yöneliktir. Katalitik gazlaştırma deneyleri, Bölüm 6.2.3'te ele alınmış olan konsantrasyon taramasında da kullanılan ve Verde zeytinyağı fabrikasından getirilen zeytin karasuyu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların diğer bulgular ile kıyaslanabilmesi için, zeytin karasuyu deneyler sırasında 6.138 mg/L'ye saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Etkisi incelenen ilk katalizör, ticari olarak temin edilmiş olan Ni/Al_2O_3'tür. 25 MPa sabit basınç altında gerçekleştirilen deneylerde 400, 450, 500, 550 ve 600°C olmak üzere beş farklı reaksiyon sıcaklığı ile 30, 60, 90, 120 ve 150 s olmak üzere beş farklı reaksiyon süresinin sıvı üründeki TOK giderimi, gaz ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

6.3.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler

Şekil 6.42, zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında açığa çıkan gaz ürün debisinin farklı reaksiyon sıcaklıkları ve sürelerine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, tıpkı hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi, düşük sıcaklıklarda oluşan gaz ürünün debisi oldukça azdır. Örneğin 400°C'de elde edilen tüm gaz ürün debileri 2 ml/dk'dan daha düşük değerlere sahiptir. Ancak sıcaklık yükseldikçe, gaz ürün debisinde önemli bir artış gerçekleştiği görülmektedir. Özellikle düşük reaksiyon sürelerinde belirgin olan bu artış, reaksiyon süresi 30 s iken 550°C'den, diğer reaksiyon sürelerinde ise 500°C'den itibaren azalmaya başlamaktadır. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürün debileri ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 katalizörünün 400-500°C arasındaki sıcaklıklarda daha fazla gaz ürün oluşumu sağladığı görülmektedir. Örneğin 450°C'deki hidrotermal gazlaştırma deneylerinde ölçülen gaz ürün debileri 2,92-7,32 ml/dk aralığındayken; Ni/Al_2O_3 deneylerinde bu aralığın 5,38-7,41 ml/dk'ya yükseldiği saptanmıştır. 500°C'de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gaz ürün debileri ise hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırma için sırasıyla 5,43-14,32 ml/dk ve 10,09-21,87 ml/dk aralığındadır. Ancak 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bunun tam tersi bir durum söz konusudur. 550 ve 600°C'de yürütülen hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün debileri sırasıyla 50,99 ve 28,76 ml/dk iken; bu değerler Ni/Al_2O_3 katalizörü için

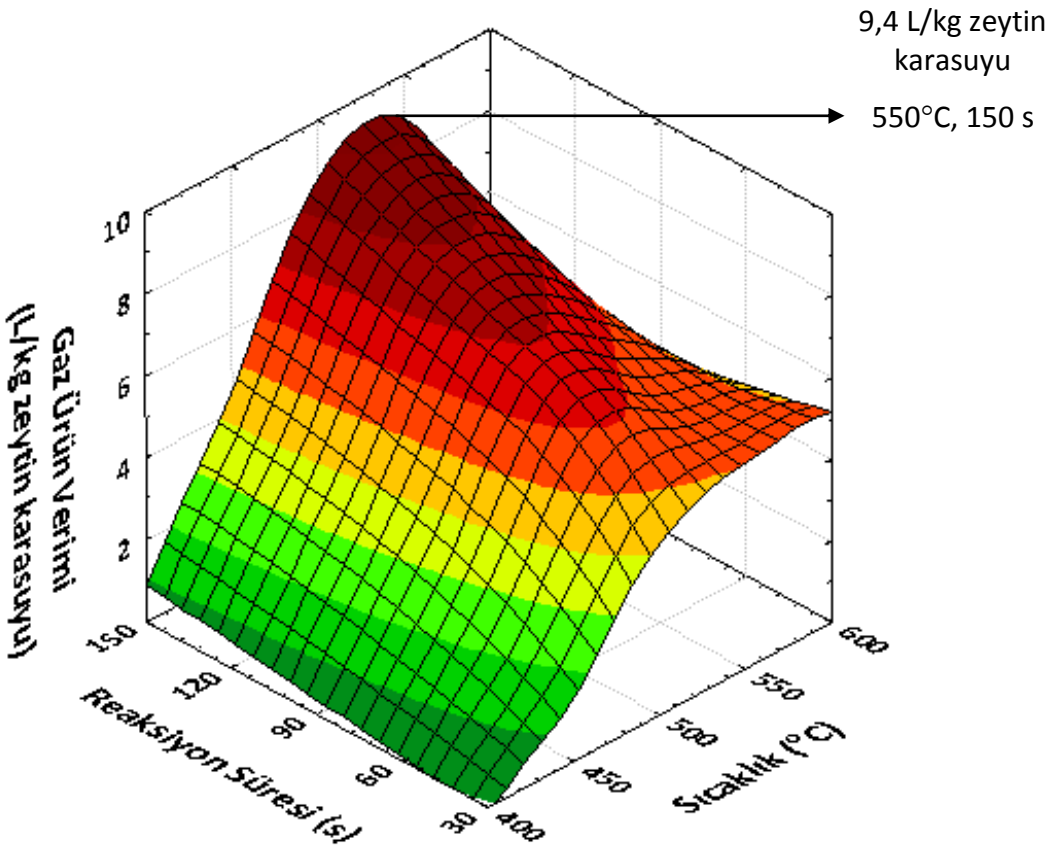
sırasıyla 24,36 ve 23,17 ml/dk'dır. 400°C hariç tüm sıcaklıklarda, reaksiyon süresi 30 s'den 150 s'ye arttıkça gaz ürün debisinin azaldığı görülmektedir ve bu azalma, özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir. En fazla gaz ürün debisi 550°C ve 30 s koşullarında elde edilmiş olup, 24,36 ml/dk'dır.



Şekil 6. 42 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Ancak daha önce de belirtildiği gibi, oluşan gaz ürün debilerinin sisteme beslenen birim zeytin karasuyu miktarına göre değerlendirilmesi daha doğru olmaktadır. Şekil 6.43, Ni/Al_2O_3 katalizörü varlığında sisteme beslenen her bir kg zeytin karasuyu başına oluşan gaz ürün miktarının (gaz ürün veriminin), farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki değişimini göstermektedir. Sonuçlar, düşük sıcaklıklardaki gaz ürün veriminin oldukça az olduğunu; gaz ürün veriminin hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki gibi bir eğilim gösterdiğini ve 550°C'ye kadar artıp, daha sonra azalmaya başladığını göstermektedir. Reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye çıkartılması, 600°C dışındaki tüm reaksiyon sıcaklıklarında gaz ürün verimini arttıran bir

etkiye sahiptir. Bu eğilim, yüksek sıcaklık ve sürelerde zeytin karasuyu içindeki bileşiklerin daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Öte yandan 600°C'de gaz ürün veriminin biraz azalmış olmasının, biyoyakıt niteliğindeki bazı ara reaksiyon ürünlerinin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu noktada, Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gaz ürün verimlerinin hidrotermal gazlaştırma deneylerindekilere nazaran daha yüksek olduğu da belirtilmelidir. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde gözlemlenen en yüksek gaz ürün verimi 7,71 L/kg zeytin karasuyu iken; bu değer Ni/Al_2O_3 katalizöründe 9,43 L/kg zeytin karasuyu'na yükselmiş olup, 550°C ve 150 s koşullarında elde edilmiştir. Dolayısıyla bu katalizörün kullanımının, zeytin karasuyunun gazlaştırılması sırasında gaz ürünlerin oluşumunu arttıran bir etki yarattığı yorumunun yapılması mümkündür.



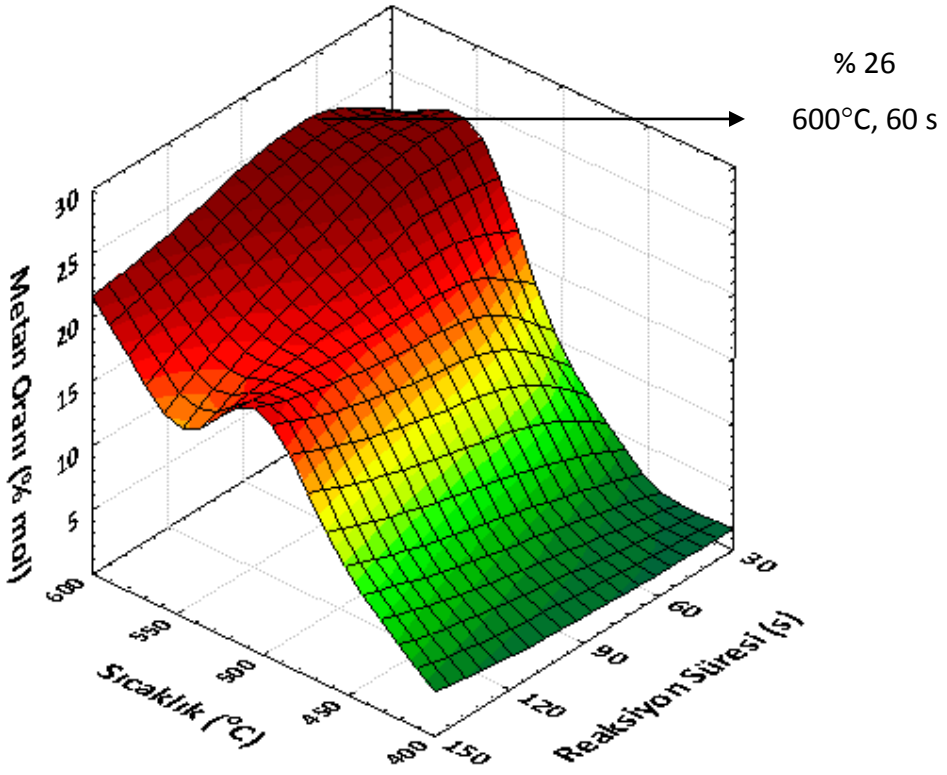
Şekil 6. 43 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

6.3.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler

Gaz ürün kompozisyonu incelendiği takdirde, oluşan ürünlerin ağırlıklı olarak karbon dioksit, metan, hidrojen, etan, propan ve propilenden oluştuğu tespit edilmiştir. Bunların yanında, miktarca çok daha az olan karbon monoksit, oksijen, azot, n-bütan, i-bütan, 1-büten, izo-büten, T-2-büten, C-2-büten, 1,3-bütadien, n-pentan ve izo-pentan oluşumları da gerçekleşmiştir.

6.3.2.1 Metan

Şekil 6.44'te metan oluşumunun sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi sunulmaktadır. Hidrotermal gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumu 550°C'den itibaren azalmaya başlarken; Ni/Al_2O_3 katalizörünün kullanımı ile, şekilde de gösterildiği gibi reaksiyon sıcaklığı ile birlikte sürekli artan bir metan oluşumu söz konusu olmaktadır. Burada da sıcaklığın, reaksiyon süresine göre çok daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir.



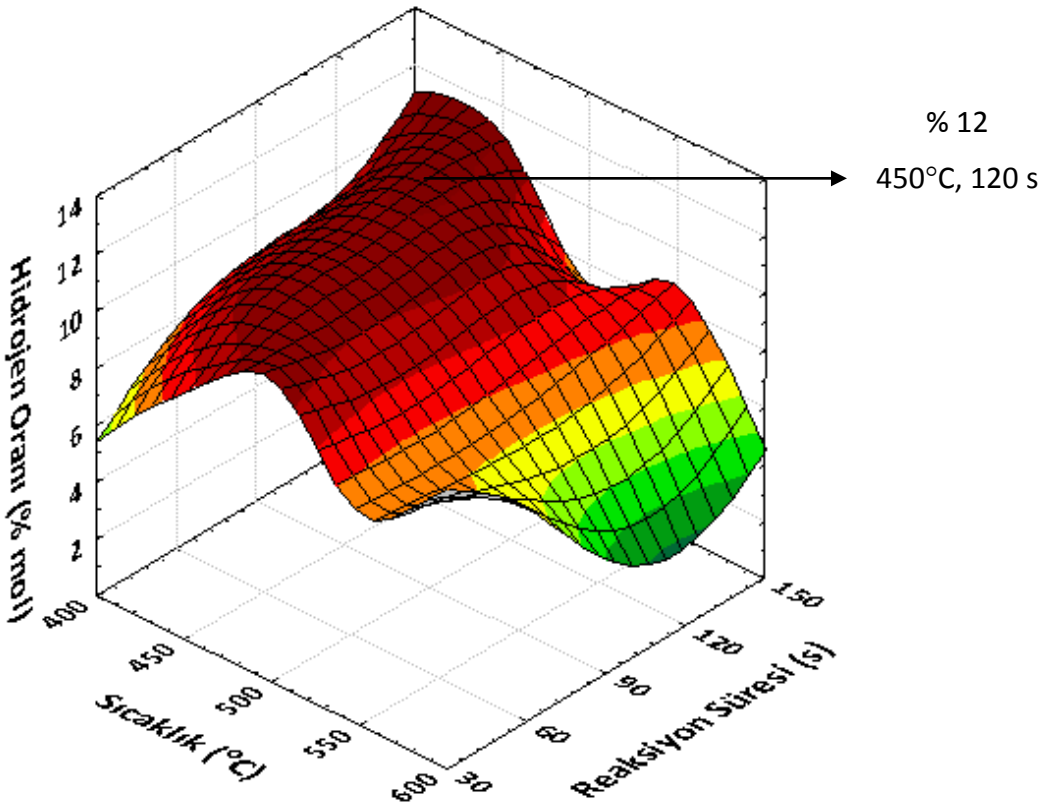
Şekil 6. 44 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Öte yandan metan oluşumunun reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi, hidrotermal gazlaştırma deneylerindekine oldukça benzemektedir. Zira düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile birlikte artan, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azalan bir metan oluşumu gerçekleşmektedir. Örneğin 400°C'deki deneylerde, reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye çıkartılması ile gaz üründeki metan miktarı molce % 1,79'dan % 3,43'e artmaktadır. Benzer şekilde 450 ve 500°C'de de, reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye arttırılması ile elde edilen metan miktarlarının, sırasıyla % 2,05'ten % 9,14'e ve % 8,26'dan % 20,08'e yükseldiği görülmektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda bunun tam tersi bir durum söz konusu olmaktadır. 550°C ve 30 s koşullarında % 24,60 oranında elde edilen metan miktarı, reaksiyon süresinin 150 s'ye çıkartılmasıyla birlikte % 13,34 oranına düşmüştür. En fazla metan oluşumu 600°C'de ve reaksiyon süresinin 60 s olduğu deneyde elde edilmiş olup, gaz ürünün molce % 25,66'sını oluşturmaktadır. Bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek metan oluşumundan (% 34,84) daha azdır. Bu durum özellikle yüksek sıcaklıklarda Ni/Al_2O_3 katalizörünün kullanımı sırasında, metan oluşumlarının oldukça kısa sürelerde gerçekleşip, zamanla nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünü düşündürtmektedir.

Literatürde de, Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanımında katalizörsüz yapılan deneylere nazaran daha az metan oluşumunun gerçekleştiği çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin Osada vd. [65], ligninin hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gazlaştırılmasına yönelik yaptıkları deneyler sonucunda, katalitik deneylerde daha az metan oluşumunun gerçekleştiğini belirtmektedir. Lignin ile Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada da metan açısından benzer bulgular elde edilmiştir [101].

6.3.2.2 Hidrojen

Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 katalizörü varlığında gazlaştırılmasında açığa çıkan hidrojen miktarının reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.45'te sunulmaktadır. Hidrotermal gazlaştırmadaki bulgulara benzer şekilde, Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanımında da hidrojen oluşumunun düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile birlikte arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azaldığı görülmektedir.



Şekil 6. 45 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Reaksiyon sıcaklığının hidrojen oluşumu üzerindeki etkisi incelendiğinde ise, genel eğilim olarak az olan reaksiyon sürelerinde sıcaklık ile birlikte önce artıp daha sonra azalmaya başlayan; yüksek reaksiyon sürelerinde ise sıcaklık ile birlikte azalan bir hidrojen oluşumu görülmektedir. Bulgulardan yola çıkılarak, yüksek sıcaklık ve bu sıcaklıklardaki artan reaksiyon sürelerinde oluşan hidrojenin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüştüğü yorumu getirilebilir. Örneğin 400°C'de yürütülen deneylerde, farklı reaksiyon sürelerine bağlı olarak molce % 5,32-11,42 arasında değişen hidrojen oluşumları gerçekleşirken; bu aralık 600°C'de % 1,89-10,79'dur. En fazla hidrojen oluşumu, 450°C ve 120 s reaksiyon koşullarında elde edilmiş olup, gaz üründeki mol cinsinden oranı % 12,15'tir. Dolayısıyla bu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma çalışmalarında hidrojence zengin bir gaz ürün oluşumu hedefleniyorsa, çok fazla olmayan sıcaklıkların ve çok az olmayan reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

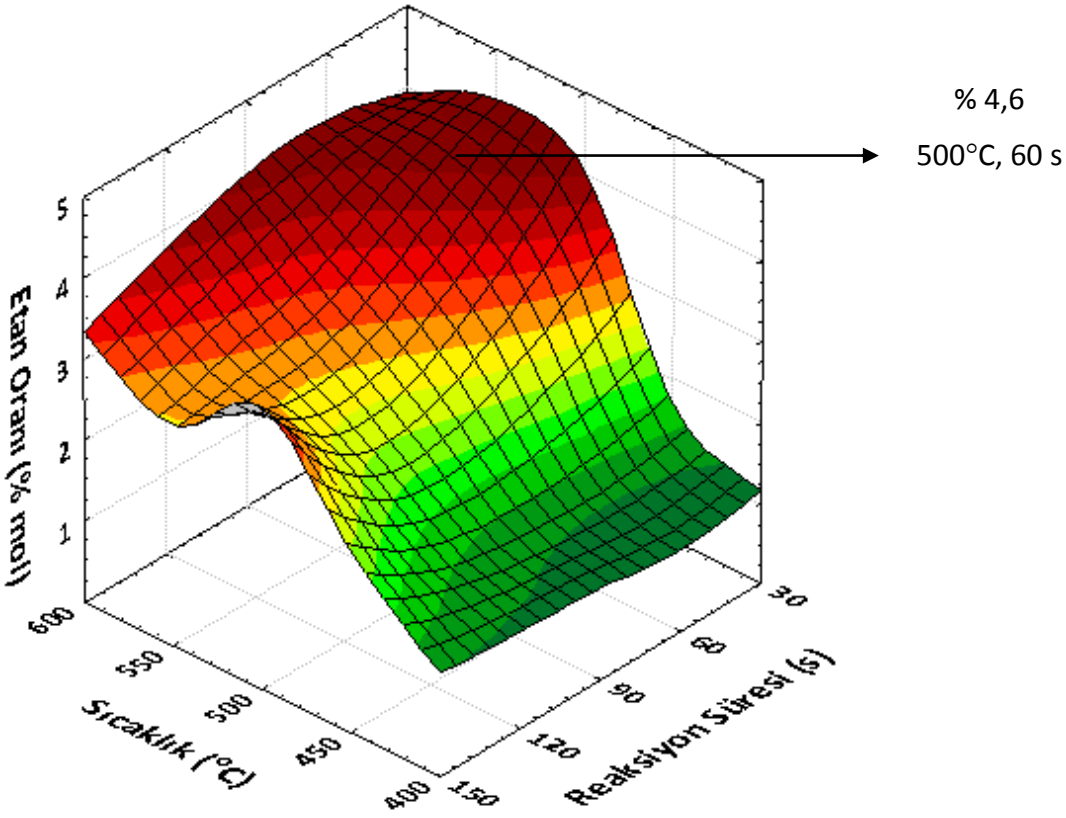
Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen hidrojen miktarları ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 katalizörünün hidrojen oluşumunu özellikle düşük sıcaklıklarda arttırdığı görülmektedir. Örneğin hidrotermal gazlaştırma sırasında 400 ve 450°C'de elde edilen hidrojen miktarları sırasıyla % 4,07-8,30 ve % 6,57-9,30 oranlarındadır. Öte yandan aynı sıcaklıklarda Ni/Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerde bu aralıklar sırası ile % 5,32-11,42 ve % 7,95-12,15'e yükselmektedir.

Literatürde çeşitli destekler ile birlikte nikel katalizörünün kullanıldığı çalışmalarda da yüksek hidrojen oluşumları tespit edilmiştir. Osada vd. [65] ligninin 400°C ile 15 dk koşullarında, hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 varlığında gazlaştırılmasına yönelik gerçekleştirdikleri deneyler sonucu katalizör kullanımının hidrojen oluşumunu arttırdığını belirtmektedir. Lignin ile yine 400°C'de ve Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada da katalizörsüz yapılan deneylere göre daha fazla hidrojen oluşumu tespit edilmiştir [101]. Glikoz ile $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ ve Raney nikeli kullanılarak gerçekleştirilen üç ayrı çalışmada, katalizörsüz gerçekleştirilen deneylere göre daha fazla hidrojenin açığa çıktığı görülmüştür [41], [90], [100]. Yan vd. [111], ZrO_2 desteği ile birlikte kullanılan nikel katalizörünün polietilen glikolün gazlaştırılması sırasında daha fazla hidrojen oluşmasını sağladığını bildirmektedir. Therdthianwong vd. de, etanolün 500°C, 25 MPa ve 50 s koşullarında Ni/Al_2O_3 ve $Ni/CrZrO_2/Al_2O_3$ katalizörleri ile gazlaştırıldığı deneyler sonucunda daha yüksek hidrojen oluşumları elde etmişlerdir [102].

6.3.2.3 Etan

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak gazlaştırılması sırasında açığa çıkan etanın, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.46'da gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere reaksiyon sıcaklığı, etan oluşumunda en etkili parametredir. Tıpkı hidrotermal gazlaştırma deneylerinde gözlemlenen etan eğilimi gibi, Ni/Al_2O_3 kullanımında da düşük sıcaklıklardaki etan oluşumunun reaksiyon süresi ile biraz arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi arttıkça daha az etan oluştuğu görülmektedir. Bu durum, tıpkı diğer yanabilir gazlarda olduğu gibi, yüksek sıcaklıklarda artan reaksiyon

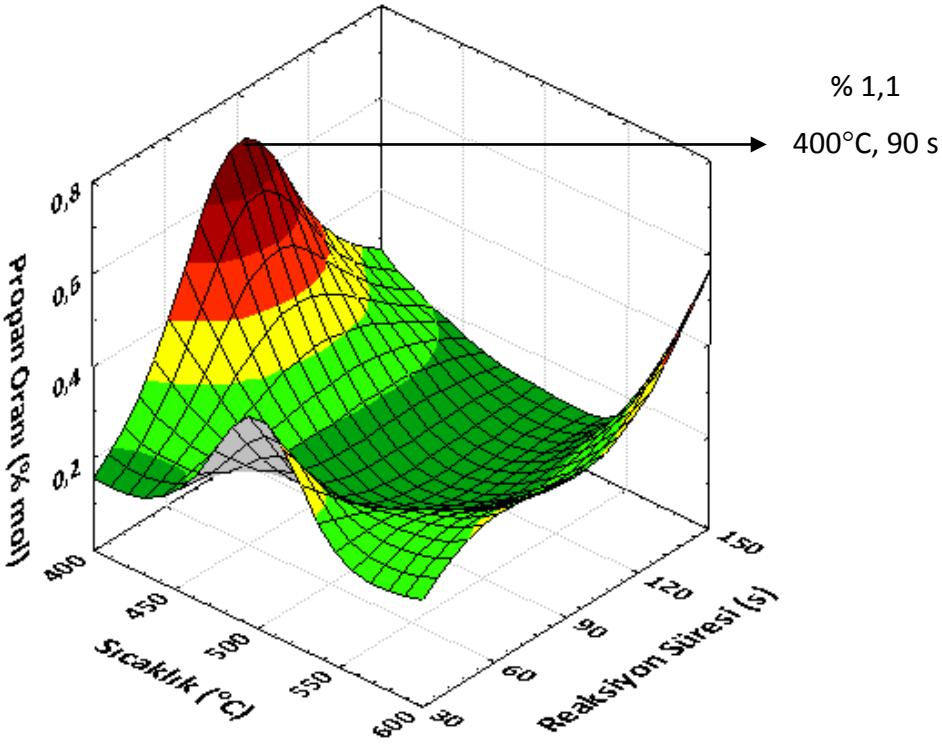
süreleri ile beraber oluşan etanın son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünü göstermektedir. 400°C'deki deneylerde molce % 0,93-1,33 aralığında elde edilen etan miktarları, 500°C ve 30 s koşulunda en yüksek değerine ulaşmakta ve oluşan gaz ürünün molce % 4,56'sını oluşturmaktadır. En yüksek oranın % 6,95 olduğu hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 katalizöründe etan oluşumunu bir miktar azaldığı görülmektedir.



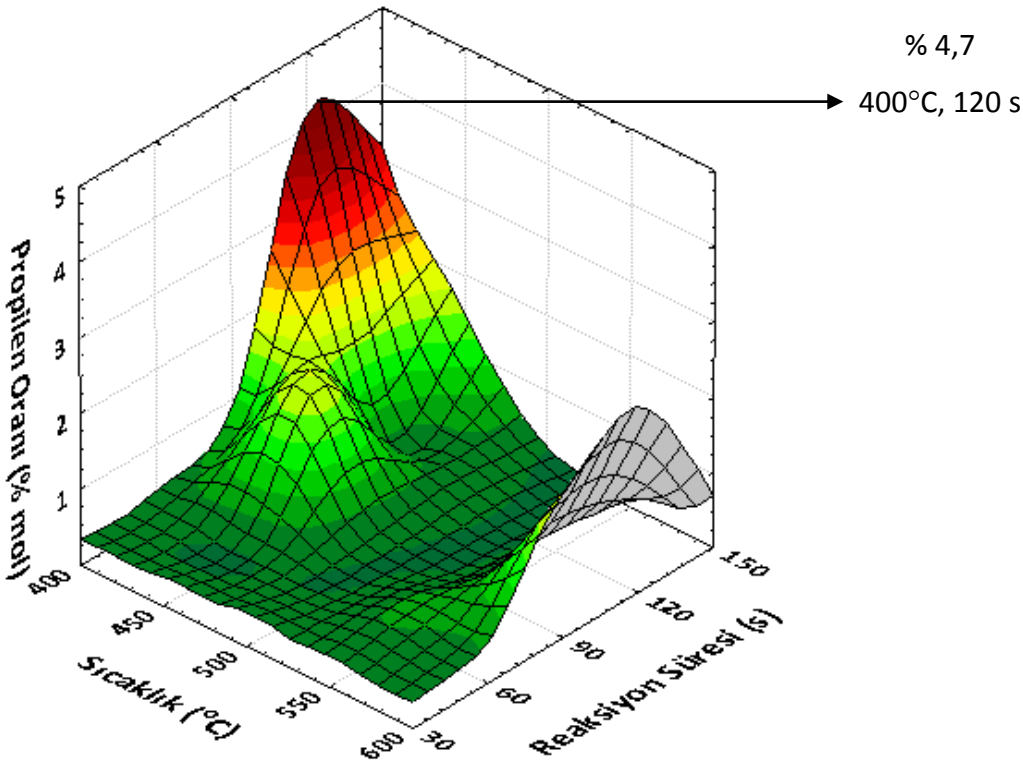
Şekil 6. 46 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

6.3.2.4 Propan ve Propilen

Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan ve propilen oluşumlarının, reaksiyon sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak değişimleri sırasıyla Şekil 6.47 ve 6.48'de gösterilmektedir. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında katalizör kullanımının, hidrojende olduğu gibi, propan oluşumunda da düşük sıcaklıklarda olumlu bir etki yarattığı görülmektedir.



Şekil 6. 47 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



Şekil 6. 48 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

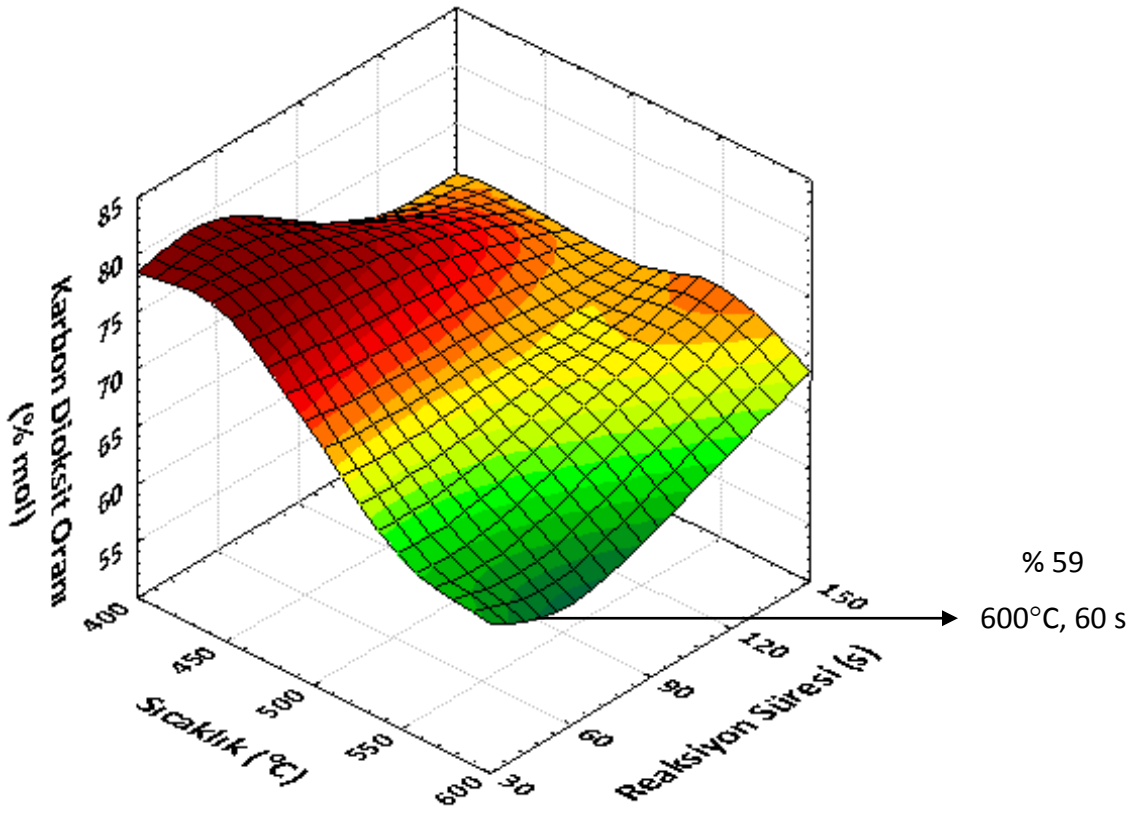
Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen propan miktarı % 0,09-0,12 mertebesinde iken, aynı sıcaklıkta Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerdeki propan oluşumu % 0,11-1,14 arasındadır. Ancak sıcaklık yükseldikçe propan oluşumlarının da azaldığı görülmektedir. Bu durumun olası bir nedeni olarak, aktif bir katalizör olan Ni/Al_2O_3 sayesinde yüksek sıcaklıklarda çok daha kısa sürelerde oluşan propanın, son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüşmesi düşünülmektedir. En yüksek propan oluşumu reaksiyon sıcaklığının 400°C ve sürenin 90 s olduğu deneyde elde edilmiş olup; gaz ürünün molce % 1,14'ünü oluşturmaktadır.

Şekil 6.48'de gösterilen propilen oluşumları için de benzer bir durum söz konusudur. Zira en yüksek miktarının % 1,37 olduğu hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, özellikle düşük sıcaklıklarda çok daha fazla propilen oluşumu görülmektedir. Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek propilen miktarı % 4,74 ile 400°C'de elde edilmiştir. Düşük reaksiyon sürelerindeki propilen oluşumu sıcaklık ile birlikte artarken; yüksek sürelerdeki propilen oluşumu sıcaklık ile birlikte azalmaktadır. Bu durum karşısında yüksek sıcaklıklarda ve bu koşullardaki yüksek reaksiyon sürelerinde propilenin parçalanarak son reaksiyon ürünlerini oluşturduğu yorumunun getirilmesi mümkündür.

6.3.2.5 Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında açığa çıkan karbon dioksitin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.49'da sunulmaktadır. Şekilden de görülebileceği üzere, karbon dioksit oluşumu özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında ve yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla olmaktadır. Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gaz üründeki karbon dioksit oranı molce % 69,22-81,82 arasındadır. Bu oran 500°C'de % 68,03-71,87; 600°C'de ise % 58,58-68,09 arasındadır. En düşük karbon dioksit oluşumu, reaksiyon sıcaklığının 600°C ve reaksiyon süresinin 60 s olduğu deneyde elde edilmiştir ve oluşan gaz ürünün % 58,58'ini oluşturmaktadır. Hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 katalizörünün karbon dioksit oluşumunu arttırdığı görülmektedir.

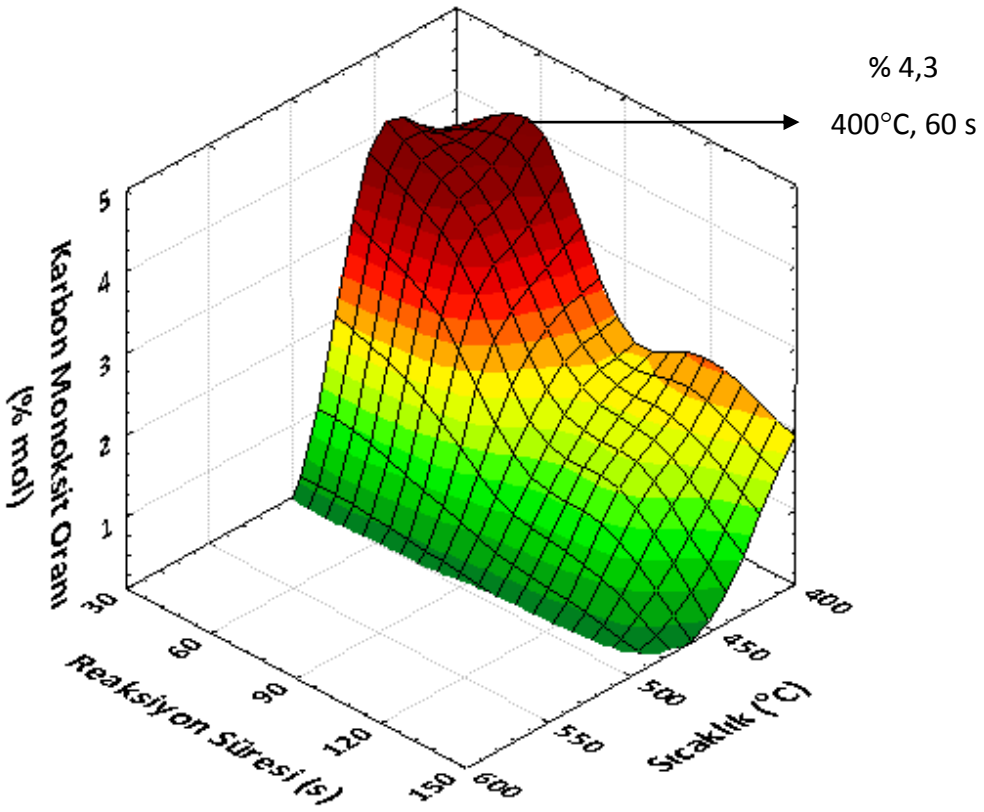
Literatürde de Ni/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda, katalizörsüz olarak elde edilen sonuçlara nazaran daha yüksek karbon dioksit oluşumları tespit edilmiştir. Örneğin Osada vd. [65] lignin ile 400°C ve 15 dk reaksiyon koşullarında gerçekleştirdikleri hidrotermal ve katalitik deneyler sonucunda, Ni/Al_2O_3 ile çok daha fazla karbon dioksit oluşumunun gerçekleştiğini belirtmektedir. Lignin ile aynı katalizör kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada da, katalizörsüz gerçekleştirilen deneylere göre daha fazla karbon dioksitin açığa çıktığı görülmüştür [101]. Benzer bir bulgu, Sınağ vd. [90] tarafından glikozun Raney nikeli; Yan vd. [111] tarafından da polietilen glikolün Ni/ZrO_2 ile gazlaştırılması sırasında da elde edilmiştir. Glikozun $Ni/CeO_2/Al_2O_3$, $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$, Ni/Al_2O_3, $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$, $Ni\text{-}Co/Al_2O_3$ ve $Ni\text{-}Sn/Al_2O_3$ katalizörleri ile gazlaştırıldığı farklı çalışmalarda da katalizörsüz yapılan deneyler ile kıyaslandığında daha fazla karbon dioksit oluşumunun gerçekleştiği bildirilmektedir [41], [82], [100], [102].



Şekil 6. 49 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Şekil 6.50 ise Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, karbon monoksit oluşumu sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 400°C'deki deneylerde elde edilen karbon monoksit, gaz ürünün molce % 1,92-4,28'ini oluşturmaktadır. Bu değerler, sıcaklık 450°C'ye yükseldiğinde % 0,25-4,02 oranına düşmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında herhangi bir karbon monoksit oluşumuna rastlanmamaktadır. Bu durumun nedeni olarak, Ni/Al_2O_3 katalizörünün de etkisi ile, oldukça reaktif bir ara ürün olan karbon monoksitin karbon dioksite dönüşüyor olduğu düşünülmektedir.

En fazla karbon monoksit oluşumunun % 16,31 olduğu hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 kullanımında daha az karbon monoksitin açığa çıktığı görülmektedir. Literatürde de farklı destekli nikel katalizörlerin kullanımı ile gaz üründeki karbon monoksit miktarının azaldığı yönünde bulgular mevcuttur [65], [101], [103].



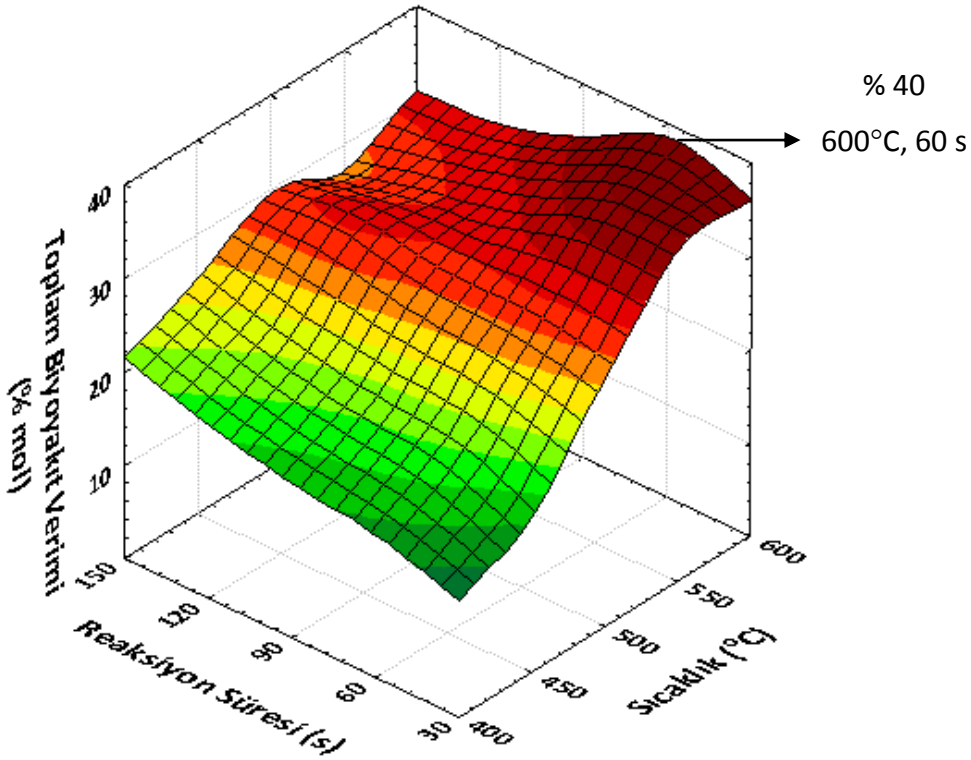
Şekil 6. 50 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

6.3.2.6 Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri

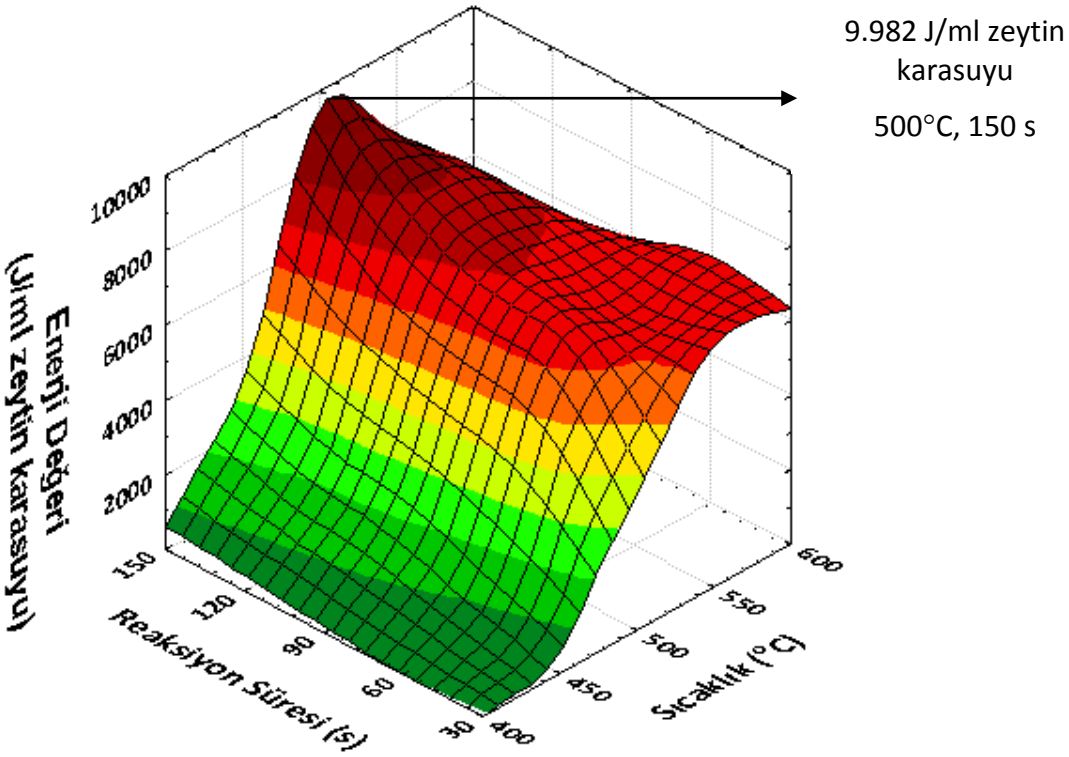
Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonlarında oluşan toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.51'de sunulmaktadır. Bulgular, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi, toplam biyoyakıt veriminin değişiminde reaksiyon süresinden ziyade sıcaklığın etkili olduğunu göstermektedir. Artan reaksiyon sıcaklıkları ile toplam biyoyakıtın verimi de artmaktadır. Öte yandan düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile artan; yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azalan bir biyoyakıt verimi söz konusudur. Örneğin reaksiyon süresinin 30 s'den 150 s'ye artması ile 400°C'de elde edilen toplam biyoyakıt verimi % 12,49'dan % 21,56'ya; 450°C'de elde edilen toplam biyoyakıt verimi ise % 15,97'den % 25,14'e artmaktadır. Öte yandan aynı sürelerde 550 ve 600°C'deki toplam biyoyakıt oluşumları ise, sırasıyla % 35,92'den % 26,55'e ve % 35,69'dan % 31,26'ya düşmektedir. Bu durumun nedeni olarak, yüksek sıcaklıklarda artan reaksiyon süreleri ile beraber oluşan biyoyakıtın nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüşmesi düşünülmektedir. 550 ve 600°C'de elde edilen karbon dioksitin de reaksiyon süresi ile birlikte artması, bu düşünceyi destekler niteliktedir.

Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deney sonuçları ile kıyaslandığında, Ni/Al_2O_3 kullanımı ile gaz üründeki toplam yanabilir gaz miktarının tüm deney koşullarında azaldığı görülmektedir. Örneğin hidrotermal gazlaştırma deneylerinde en fazla yanabilir gazın elde edildiği sıcaklık olan 550°C'de, % 44,02-49,78 oranında değişen biyoyakıt oluşumları görülmüştür. Öte yandan aynı sıcaklıkta Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde bu oran % 26,55-36,17 arasındadır. Ni/Al_2O_3 ile en fazla biyoyakıt oluşumunun 600°C ve 60 s koşullarında elde edildiği ve bu koşullarda toplam gaz ürünün molce % 39,92'sini oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 6.52'de ise Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Burada da reaksiyon sıcaklığının süreye göre çok daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. 600°C'ye kadar olan tüm sıcaklıklarda gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon süresi ile arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6. 51 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

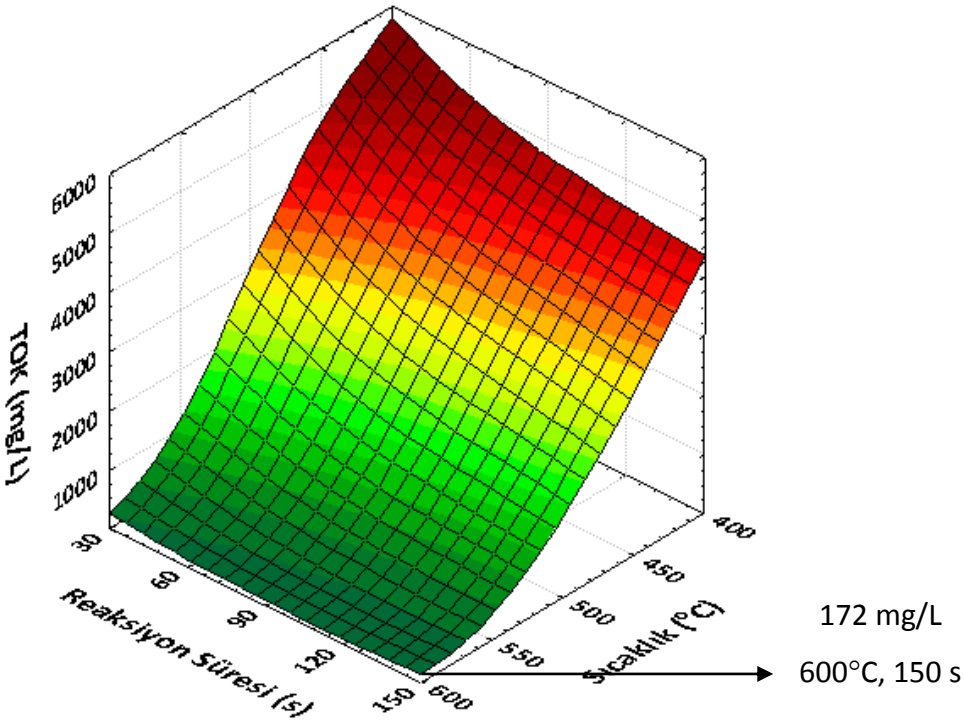


Şekil 6. 52 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

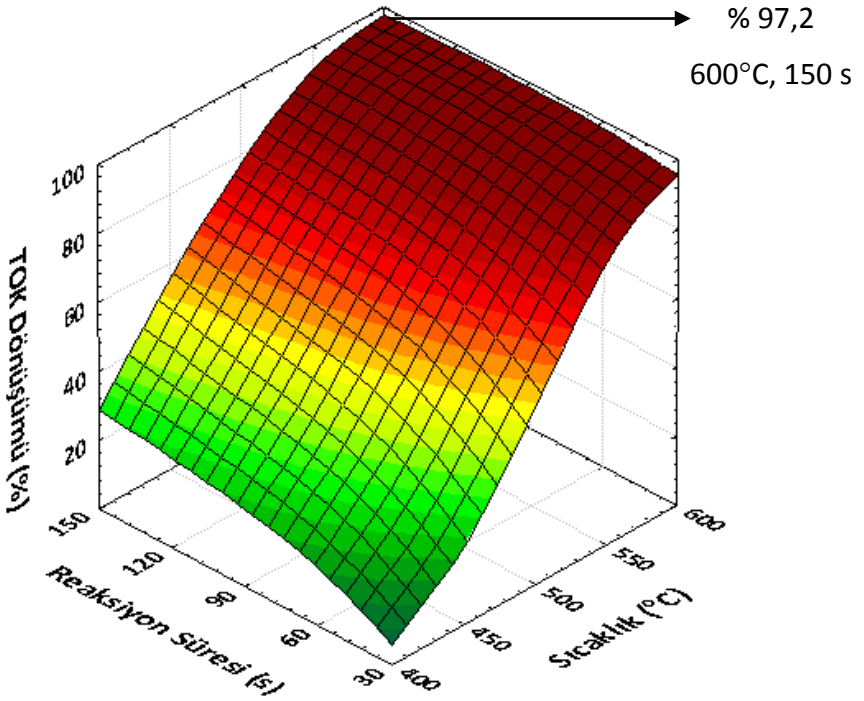
Bunun yanında, düşük reaksiyon sürelerinde elde edilen enerjinin sıcaklık ile birlikte arttığı; yüksek reaksiyon sürelerinde elde edilen enerjinin ise, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi 500-550°C'ye kadar artıp, daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. 9.982 J/ml zeytin karasuyu ile oluşan gazın en fazla enerji değerine sahip olduğu deneysel koşullar 500°C ve 150 s'dir. Bu değer, açığa çıkan en yüksek enerji değerinin 13.740 J/ml zeytin karasuyu olduğu hidrotermal gazlaştırma deneylerine göre daha düşüktür. Deneysel sonuçlar doğrultusunda, yakıt değeri yüksek bir gaz ürün eldesi amaçlanıyorsa, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda yüksek reaksiyon sürelerinin; 600°C gibi yüksek sıcaklıklarda ise düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

6.3.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler

Ni/Al_2O_3 varlığındaki katalitik gazlaştırma deneyleri sırasında zeytin karasuyunun TOK içeriği ile TOK dönüşümünde reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak gerçekleşen değişimler, sırası ile Şekil 6.53 ve 6.54'te gösterilmektedir. Deneysel çalışmanın diğer aşamalarında da elde edilen bulgulara benzer şekilde reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça, zeytin karasuyunun TOK içeriği azalmakta ve TOK dönüşümü artmaktadır. Sonuçlar TOK dönüşümü cinsinden değerlendirildiği takdirde, 400°C'deki dönüşümlerin hidrotermal gazlaştırmaya göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir. 400°C'de yürütülen hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek TOK dönüşümü % 24,4-48,8 oranında iken; bu değerler Ni/Al_2O_3 kullanıldığında % 9,3-27,6 olarak tespit edilmiştir. Ancak artan reaksiyon sıcaklıkları ile birlikte Ni/Al_2O_3 katalizörünün zeytin karasuyundaki TOK dönüşümünü önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Örneğin 500 ve 550°C'deki en yüksek TOK dönüşümleri sırasıyla % 78,7 ve % 95,5'tir. Buna karşın hidrotermal gazlaştırma deneylerinde aynı sıcaklıklarda elde edilen en yüksek değerler sırasıyla % 71,7 ve % 88,3'tür. Ni/Al_2O_3 varlığında elde edilen en yüksek TOK dönüşümü 600°C ve 150 s koşullarında elde edilmiş olup, % 97,2 mertebesindedir. Dolayısıyla zeytin karasuyunun arıtımında Ni/Al_2O_3'ün etkili bir katalizör olduğu sonucuna varılması mümkündür.



Şekil 6. 53 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



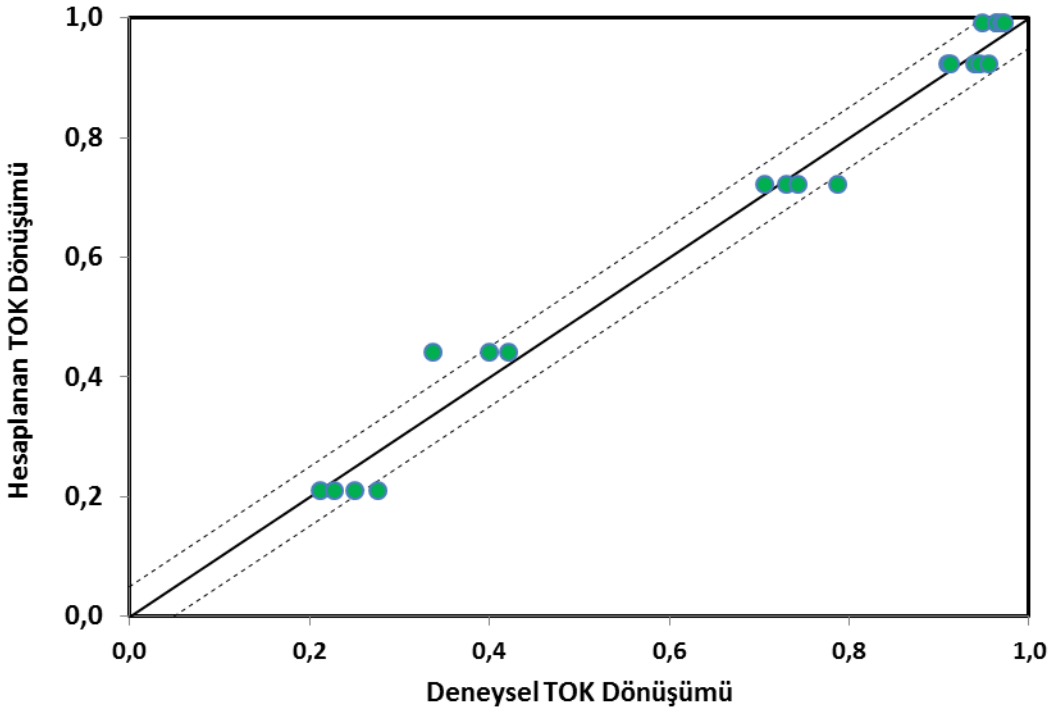
Şekil 6. 54 Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

6.3.4 Zeytin Karasuyunun Ni/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırma Kinetiği

Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde TOK dönüşümünden yola çıkılarak gerçekleştirilen kinetik çalışmanın bir benzeri, Ni/Al_2O_3 varlığındaki katalitik gazlaştırma deneyleri için de yapılmıştır. İlk olarak, süperkritik su koşullarında organik maddelerin oksijensiz bir ortamda parçalanmasının, organik kirletici konsantrasyonu cinsinden birinci mertebeden olduğu kabul edilerek Eşitlik 6.1 ve 6.12 arasında tanımlanmış olan denklemler kullanılmıştır. Bir sonraki adımda Eşitlik 6.12'nin, katalitik gazlaştırma gazlaştırma deneylerinde edilen sonuçlara uyarlanması gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ile reaksiyon süresi bağımsız değişkenler, Şekil 6.54'te sunulan TOK dönüşümleri de bağımlı değişkenler olmak üzere, Statistica 8.0 paket programı kullanılarak çok değişkenli ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda, Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonunun en uygun k_0 ve E_a değerleri bulunmuştur. Buna göre, zeytin karasuyunun birinci mertebeden olan katalitik gazlaştırma reaksiyonunda k_0 değeri 58,84 s^{-1}, E_a değeri ise 67,33 kJ/mol'dür ve paket programda % 99,15'lik bir korelasyon katsayısı ile hesaplanmışlardır. Dolayısıyla Ni/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonunun kinetik modeli, Eşitlik 6.14 ile ifade edilen hale dönüşmüştür.

$$-\frac{dC}{dt} = 58{,}84 \cdot e^{\frac{-67{,}33}{R \cdot T}} \cdot C \qquad (6.14)$$

Eşitlik 6.14'teki kinetik modele göre deneylerin gerçekleştirildiği koşullar için hesaplanan TOK dönüşümlerinin, deneysel olarak elde edilen TOK dönüşümleri ile kıyaslanması Şekil 6.55'te gösterilmektedir. Hidrotermal gazlaştırma sonuçlarının sunulduğu şekilde olduğu gibi, Şekil 6.55'te de bire bir örtüşen sonuçlar köşegenin üzerinde gösterilmektedir. Köşegenin her iki yanındaki paralel kesikli çizgiler, hesaplanan ve deneylerde bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlenmiş olan $\pm$% 5'lik sapmayı belirtmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere kinetik modelden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 6. 55 Zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında deneysel ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması

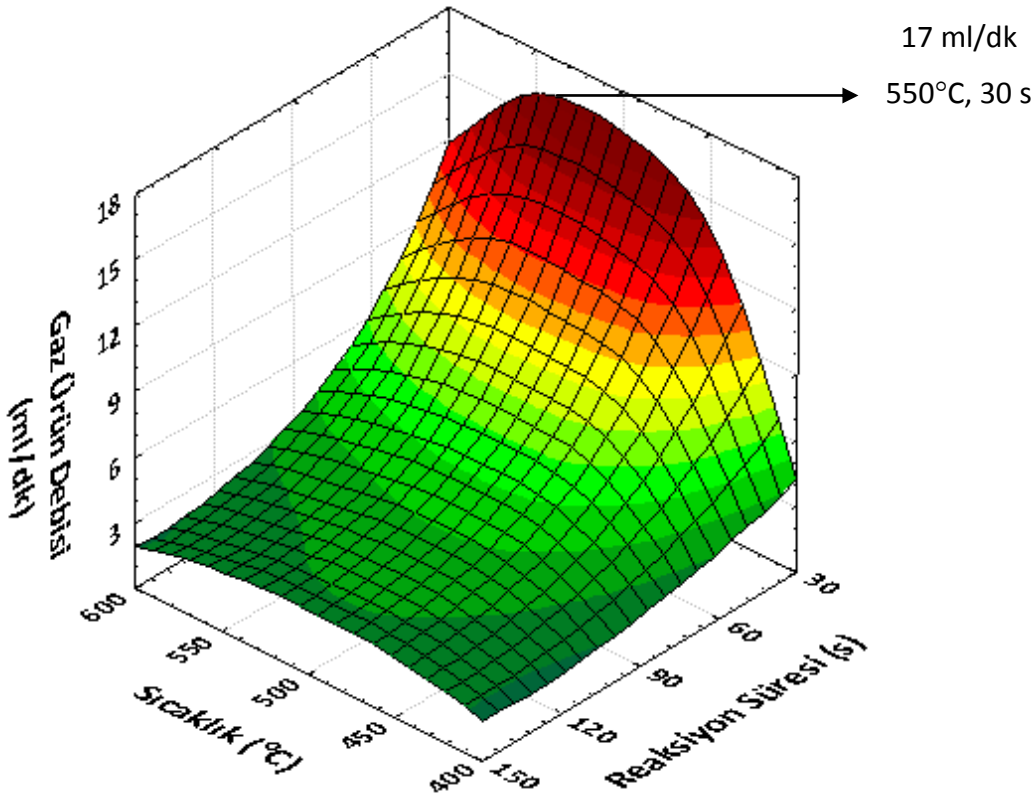
6.4 Zeytin Karasuyunun Ru/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırılması

Deneysel çalışmanın üçüncü aşaması dahilinde gerçekleştirilen süperkritik su koşullarındaki katalitik gazlaştırma deneylerinde etkisi incelenen bir diğer katalizör de Ru/Al_2O_3'tür. Bu deneyler de Ni/Al_2O_3 çalışmasında kullanılan ve Verde zeytinyağı fabrikasından getirilen zeytin karasuyu ile gerçekleştirilmiş olup; zeytin karasuyu, TOK içeriği 6.138 mg/L olacak şekilde saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Bu aşamada da 25 MPa sabit basınç altında gerçekleştirilmiş olan deneylerde 400, 450, 500, 550 ve 600°C olmak üzere beş farklı reaksiyon sıcaklığı ile 30, 60, 90, 120 ve 150 s olmak üzere beş farklı reaksiyon süresinin sıvı üründeki TOK giderimi, gaz ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

6.4.1 Gaz Ürün Debisi ve Gaz Ürün Verimindeki Değişimler

Şekil 6.56, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve sürelerinde zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında açığa çıkan gaz ürün debisinin değişimini göstermektedir.

Deneysel sonuçlara göre düşük sıcaklıklarda, gerek hidrotermal gerekse Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırmada elde edilen değerlere nazaran daha yüksek gaz ürün debilerinin elde edildiği görülmektedir. Örneğin 400°C'de katalizörsüz yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün debileri 0-1,45 ml/dk; Ni/Al_2O_3 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün debileri ise 0,17-1,89 ml/dk aralığındadır. Buna karşın Ru/Al_2O_3 ile aynı sıcaklıkta elde edilen gaz ürün debileri 0,96-2,43 ml/dk arasında elde edilmiştir. Benzer şekilde 450°C'de katalizörsüz yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün debileri 2,92-7,32 ml/dk; Ni/Al_2O_3 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün debileri ise 5,38-7,41 ml/dk aralığındadır. Bu sıcaklıkta Ru/Al_2O_3 kullanılarak elde edilen gaz ürün debilerinin 2,47-15,11 ml/dk'ya yükseldiği görülmektedir. Öte yandan 550°C'den itibaren elde edilen debilerin, diğer hidrotermal ve katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen değerlerden daha düşük olduğu saptanmıştır.



Şekil 6. 56 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün debisinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

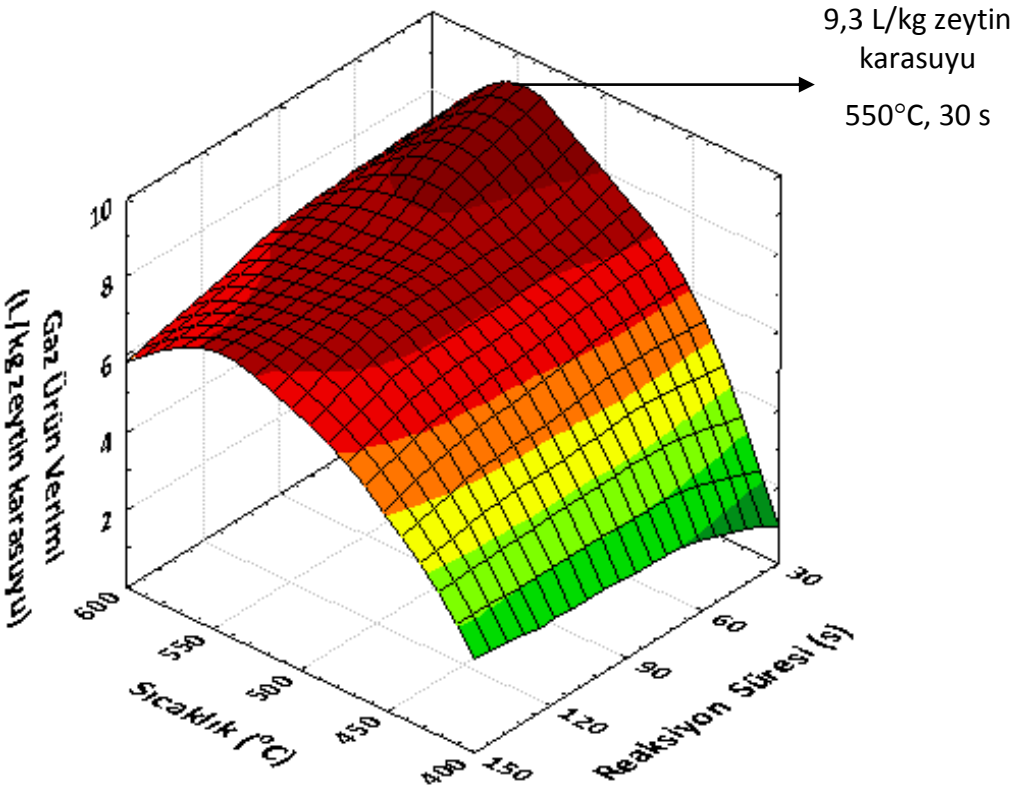
Sıcaklığın etkisi incelendiği takdirde, diğer gaz ürün debilerinde olduğu gibi, Ru/Al_2O_3 katalizöründe de 550°C'ye kadar artıp daha sonra azalmaya başlayan bir gaz ürün oluşumunun söz konusu olduğu görülmektedir. Burada dikkat çeken bir başka nokta da, reaksiyon süresinin gaz ürün debisinde sıcaklık kadar etkili olduğudur. Bu etki, özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgin olmakta ve gaz ürün debisinin reaksiyon süresi ile birlikte azalmasına neden olmaktadır. Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanımında elde edilen en yüksek gaz ürün debisi 16,72 ml/dk olup, 550°C ve 30 s koşullarında elde edilmiştir. Bu değer, hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün debileri ile kıyaslandığında (sırasıyla 50,99 ve 24,36 ml/dk) biraz daha düşüktür. Öte yandan deneysel çalışmada gözlemlenen bir başka nokta, miktarları farklı olsa da her üç deneyde elde edilen en yüksek gaz ürün debilerinin aynı reaksiyon koşullarında elde edilmiş olmasıdır.

Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanımında elde edilen gaz ürün veriminin farklı reaksiyon koşullarındaki değişimi ise Şekil 6.57'de sunulmuştur. Sonuçlar, tıpkı gaz ürün debisinde olduğu gibi, düşük sıcaklıklardaki gaz ürün veriminin gerek hidrotermal, gerekse Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gazlaştırma deneylerinde elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Örneğin 400°C'deki hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürün verimleri sırasıyla 0-0,38 ve 0,02-0,95 L/kg zeytin karasuyu aralığındadır. Buna karşın Ru/Al_2O_3 ile aynı sıcaklıkta elde edilen gaz ürün verimleri 0,96-2,43 L/kg zeytin karasuyu arasında elde edilmiştir. Benzer şekilde 450°C'de katalizörsüz yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün verimleri 0,44-1,60 L/kg zeytin karasuyu; Ni/Al_2O_3 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen gaz ürün verimleri de 1,96-3,96 L/kg zeytin karasuyu arasındadır. Bu sıcaklıkta Ru/Al_2O_3 kullanılarak elde edilen gaz ürün verimlerinin ise 4,94-6,12 L/kg zeytin karasuyu'na yükseldiği görülmektedir.

Sıcaklığın etkisi incelendiği takdirde, diğer gazlaştırma çalışmalarındakine benzer şekilde, Ru/Al_2O_3 kullanımında da gaz ürün veriminin 550°C'ye kadar artıp daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırmanın gerçekleştirildiği deneylerde gaz ürün verimleri sadece yüksek sıcaklıklarda zamanla azalırken, Ru/Al_2O_3 deneylerinde bu duruma 450°C'den itibaren rastlanmaktadır. Elde

edilen en yüksek gaz ürün verimi 9,29 L/kg zeytin karasuyu olup, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi 550°C ve 30 s koşullarında elde edilmiştir. Bu değer, hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün veriminden (7,71 L/kg zeytin karasuyu) daha fazla; Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek gaz ürün veriminden (9,43 L/kg zeytin karasuyu) ise biraz daha azdır.

Bu kısımda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, gaz ürün oluşumu açısından Ru/Al_2O_3 katalizörünün Ni/Al_2O_3 katalizörüne nazaran daha aktif olduğu görülmektedir. Ayrıca reaksiyon süresi ile birlikte azalan gaz ürün verimleri karşısında, reaksiyonların deneylerde incelenen en düşük süre olan 30 s'den daha kısa zamanlarda gerçekleşmeye başlayarak, nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve su oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. 57 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında gaz ürün veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Literatürde de çeşitli destekler ile birlikte kullanılan rutenyum katalizörlerinde benzer gaz ürün verimi eğilimleri gözlenmiştir. Örneğin Hao vd. [105], selüloz ve talaşın 500°C, 27 MPa ve 20 dk koşullarında Ru/C ile gazlaştırıldığı deneylerde, katalizör kullanımının katalizörsüz yapılan deneylere göre daha fazla gaz ürün verimi elde edilmesine neden olduğunu bildirmektedir. Lignin ile 400°C'de, Ru/Al_2O_3, Ru/TiO_2 ve Ru/C kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada da her üç katalizör için benzer bulgular elde edilmiştir [101]. Yamaguchi vd. [72] ligninin 400°C'de Ni/C ve Ru/C katalizörleriyle gerçekleştirilen gazlaştırma deneyleri sonucunda, Ru/C katalizörünün kullanımında daha fazla gaz ürün verimleri elde edildiğini belirtmektedir. Glikozun hidrotermal ve Ru/Al_2O_3 kullanılarak gazlaştırıldığı bir başka çalışmada da düşük sıcaklıklarda gaz ürün verimi açısından benzer bulgular elde edilmiştir [107].

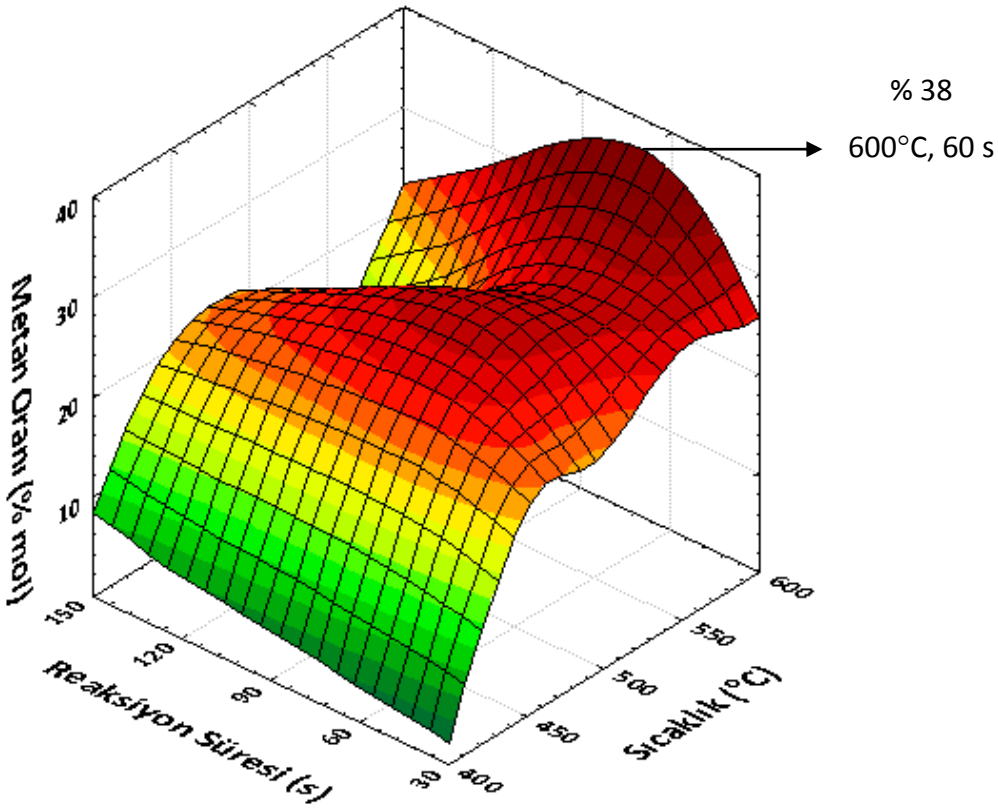
6.4.2 Gaz Ürün Kompozisyonundaki Değişimler

Gaz ürün kompozisyonu incelendiği takdirde, oluşan ürünlerin ağırlıklı olarak karbon dioksit, metan, hidrojen, etan, propan ve propilenden oluştuğu tespit edilmiştir. Bunların yanında, miktarca çok daha az olan karbon monoksit, oksijen, azot, n-bütan, i-bütan, 1-büten, izo-büten, T-2-büten, C-2-büten, 1,3-bütadien, n-pentan ve izo-pentan oluşumları da gerçekleşmiştir.

6.4.2.1 Metan

Şekil 6.58'de metan oluşumunun sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi sunulmaktadır. Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanımında, Ni/Al_2O_3'da olduğu gibi reaksiyon sıcaklığı ile birlikte sürekli artan bir metan oluşumu söz konusu olmaktadır. Aynı zamanda diğer gazlaştırma deneylerinde elde edilen bulgulara benzer şekilde, burada da sıcaklığın, reaksiyon süresine göre çok daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Ancak reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde, biraz daha farklı bir durumun gerçekleştiği görülmektedir. Zira 400°C hariç tüm reaksiyon sıcaklıklarında 60 s'ye kadar artıp, daha sonra azalmaya başlayan bir metan oluşumu gerçekleşmektedir. Örneğin 450°C'deki deneylerde, reaksiyon süresi 30 s iken elde edilen metan miktarı % 21,76 iken, 60 s'de % 24,52'ye yükselmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça, metan oluşumu da % 20,75 mertebesine düşmektedir. Benzer şekilde 600°C'deki deneylerde,

reaksiyon süresi 30 s iken elde edilen metan miktarı % 24,90 iken, 60 s'de % 37,99'a yükselmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça, metan oluşumu da % 22,57 mertebesine düşmektedir. Bu durum Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanımı sırasında, metan oluşumlarının oldukça kısa sürelerde gerçekleşip, zamanla nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünü şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6. 58 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki metan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

En fazla metan oluşumu, Ni/Al_2O_3 katalizöründe de en fazla metanın elde edildiği, 600°C ve 60 s koşullarında gerçekleşmiş olup gaz ürünün molce % 37,99'unu oluşturmaktadır. Bu değer, gerek hidrotermal, gerekse Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinde elde edilen en yüksek metan oluşumlarından (sırasıyla % 34,84 ve % 25,66) daha fazladır. Dolayısıyla Ru/Al_2O_3 katalizörünün metan oluşumu açısından daha seçici olduğu düşünülmekte; bu katalizör ile metan ağırlıklı bir gaz ürün eldesi hedefleniyorsa yüksek reaksiyon sıcaklıklarının ve düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

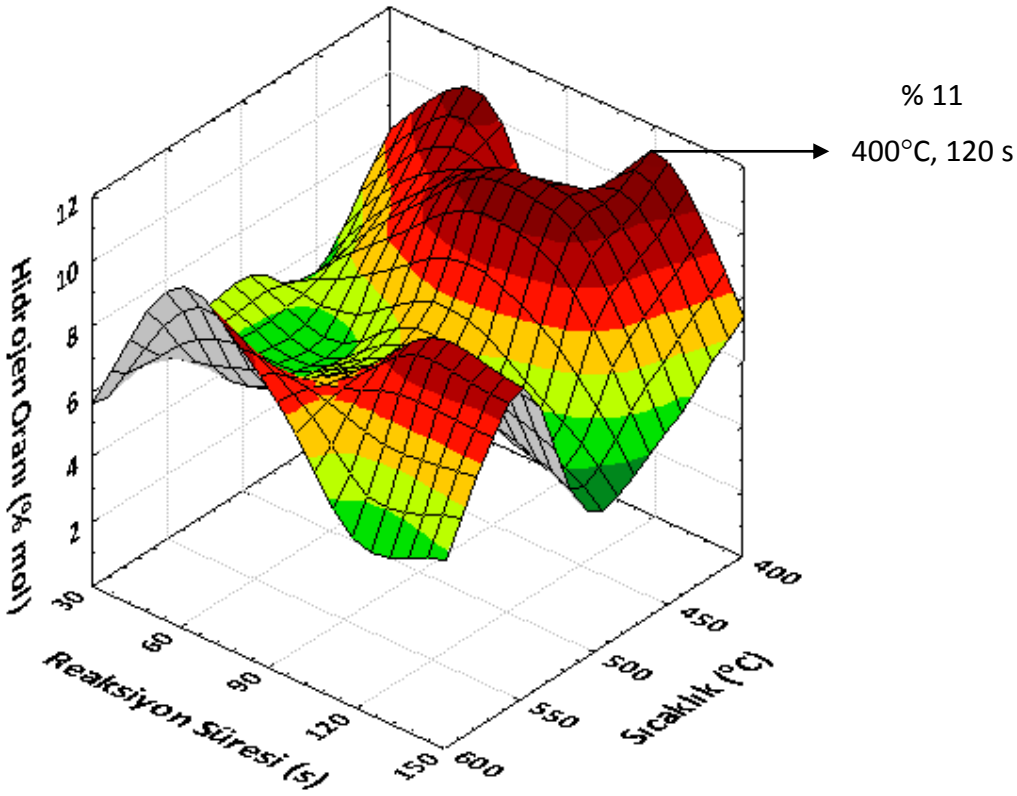
Literatürde de, rutenyum katalizörünün metan seçiciliğine değinilen çalışmalar mevcuttur. Ligninin Ni/Al_2O_3 ve Ru/TiO_2 katalizörleriyle 400°C'de gazlaştırıldığı bir çalışmada, rutenyumun metan oluşumu açısından daha seçici olduğu belirtilmektedir [65]. Hao vd. [105], selüloz ve talaşın Ru/C ile gazlaştırıldığı deneyler sonucunda bu katalizörün kullanımında katalizörsüz yapılan deneylere nazaran daha fazla metan oluşumunun gerçekleştiğini bildirmektedir. Benzer bulgulara glikoz ve ligninin Ru/TiO_2 [85], [104], glikozun Ni/Al_2O_3 [106], [107], lignin ve soya peyniri atığının Ru/C [72], [120], gliserolün ise Ru/ZrO_2 [112] katalizörleri ile gazlaştırılmasına yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda da değinilmektedir.

6.4.2.2 Hidrojen

Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 katalizörü ile gazlaştırılmasında açığa çıkan hidrojen miktarının reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.59'da sunulmaktadır. Burada da metan oluşumuna benzer şekilde, 60-90 s'ye kadar artıp sonra biraz azalan bir hidrojen oluşumu söz konusudur. Sıcaklığın etkisi incelendiği takdirde, hidrojen oluşumunun yüksek sıcaklıklarda biraz azaldığı görülmektedir. Buna göre, yüksek sıcaklıklarda ve bu sıcaklıklardaki artan reaksiyon sürelerinde oluşan hidrojenin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüştüğü yorumu getirilebilir. Örneğin 400°C'de yürütülen deneylerde, farklı reaksiyon sürelerine bağlı olarak molce % 5,91-12,03 arasında değişen hidrojen oluşumları gerçekleşirken; bu aralık 600°C'de % 4,61-11,02'dir. En fazla hidrojen oluşumu, 400°C ve 120 s reaksiyon koşullarında elde edilmiş olup, gaz üründeki mol cinsinden oranı % 12,03'tür. Dolayısıyla bu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma çalışmalarında hidrojence zengin bir gaz ürün oluşumu hedefleniyorsa, düşük sıcaklıkların ve çok az olmayan reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen hidrojen miktarları ile kıyaslandığında, Ru/Al_2O_3 katalizörünün hidrojen oluşumunu özellikle düşük sıcaklıklarda arttırdığı görülmektedir. Örneğin hidrotermal gazlaştırma sırasında 400 ve 450°C'de elde edilen hidrojen miktarları sırasıyla % 4,07-8,30 ve % 6,57-9,30 oranlarındadır. Öte yandan aynı sıcaklıklarda Ru/Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerde bu aralıklar sırası ile % 5,91-12,03 ve % 5,15-11,07'ye

yükselmektedir. Buna karşın Ni/Al_2O_3 ile kıyaslandığında hidrojen oluşumlarının 450°C ve üzerindeki sıcaklıklarda biraz daha az olduğu görülmektedir. Örneğin Ni/Al_2O_3 ile gazlaştırma sırasında 450 ve 500°C'de elde edilen hidrojen miktarları sırasıyla % 9,88-12,15 ve % 4,68-11,94 oranlarındadır. Öte yandan aynı sıcaklıklarda Ru/Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerde bu aralıklar sırası ile % 5,15-11,09 ve % 4,20-7,29'a düşmektedir.



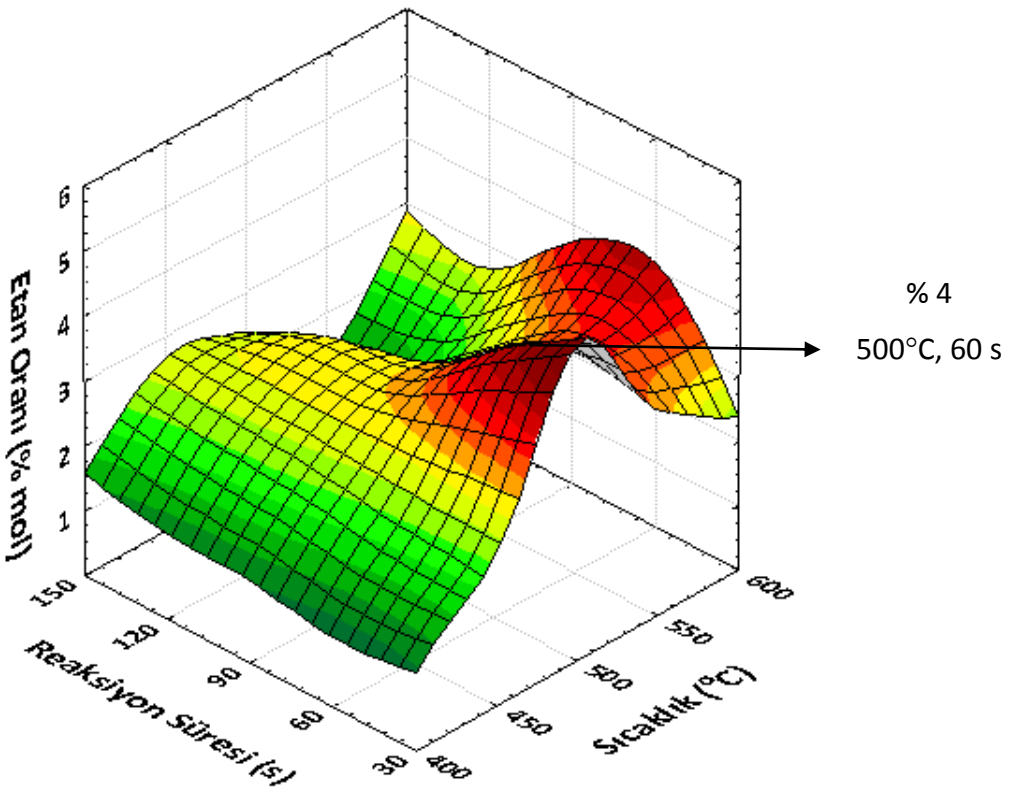
Şekil 6. 59 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki hidrojen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Literatürde çeşitli destekler ile birlikte nikel ve rutenyum katalizörlerinin birlikte kullanılarak, katalizörlerin kıyaslamasının yapıldığı kimi çalışmalarda da benzer bulgulara rastlanmaktadır. Örneğin Osada vd. [65], ligninin 400°C ile 15 dk koşullarında, Ni/Al_2O_3 ile Ru/TiO_2 varlığında gazlaştırılmasına yönelik gerçekleştirdikleri deneyler sonucu nikel katalizörünün kullanımında daha fazla hidrojen oluştuğunu belirtmektedir. Lignin ile yine 400°C'de, farklı desteklere sahip çeşitli nikel ve rutenyum

katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen iki ayrı çalışmada da nikelin hidrojen oluşumu açısından biraz daha seçici olduğuna değinilmektedir [72], [101].

6.4.2.3 Etan

Süperkritik su koşullarında zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak gazlaştırılması sırasında açığa çıkan etanın, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.60'ta gösterilmektedir.



Şekil 6. 60 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki etan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

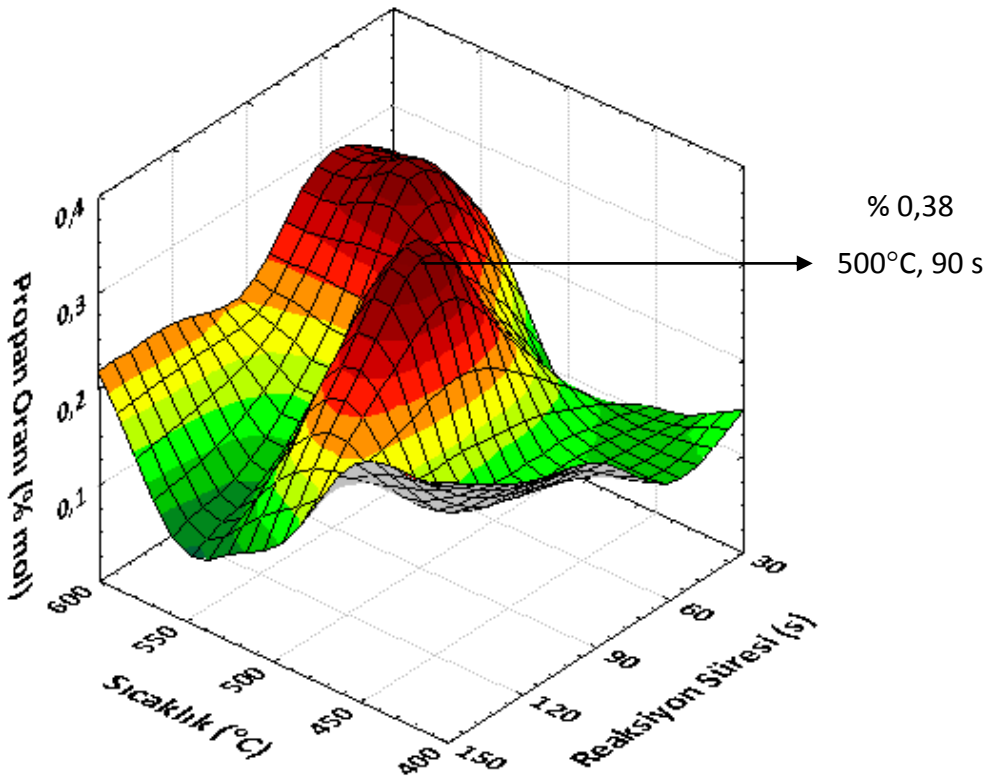
Şekilden de görülebileceği üzere, hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde gözlemlenen etan eğilimi gibi, Ru/Al_2O_3 kullanımında da düşük sıcaklıklardaki etan oluşumunun reaksiyon süresi ile biraz arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi arttıkça daha az etan oluştuğu görülmektedir. Bunun yanında etan oluşumu 500°C'ye kadar sıcaklık ile birlikte artmakta ve daha sonra azalmaya

başlamaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda artan reaksiyon süreleri ile beraber oluşan etanın son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünü göstermektedir. 400°C'deki deneylerde molce % 0,96-1,58 aralığında elde edilen etan miktarları, en yüksek değerine Ni/Al_2O_3'te de en yüksek değerin elde edildiği 500°C ve 30 s koşullarında ulaşmakta ve oluşan gaz ürünün molce % 5,25'ini oluşturmaktadır. 600°C'deki deneylerde ise etan oluşumları % 2,22-4,45 mertebesine düşmektedir. En yüksek oranın % 6,95 olduğu hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, Ru/Al_2O_3 katalizöründe etan oluşumunu bir miktar azaldığı; öte yandan en yüksek oranın % 4,55 olduğu Ni/Al_2O_3 katalizörüne nazaran daha fazla etan oluşumun gerçekleştiği görülmektedir.

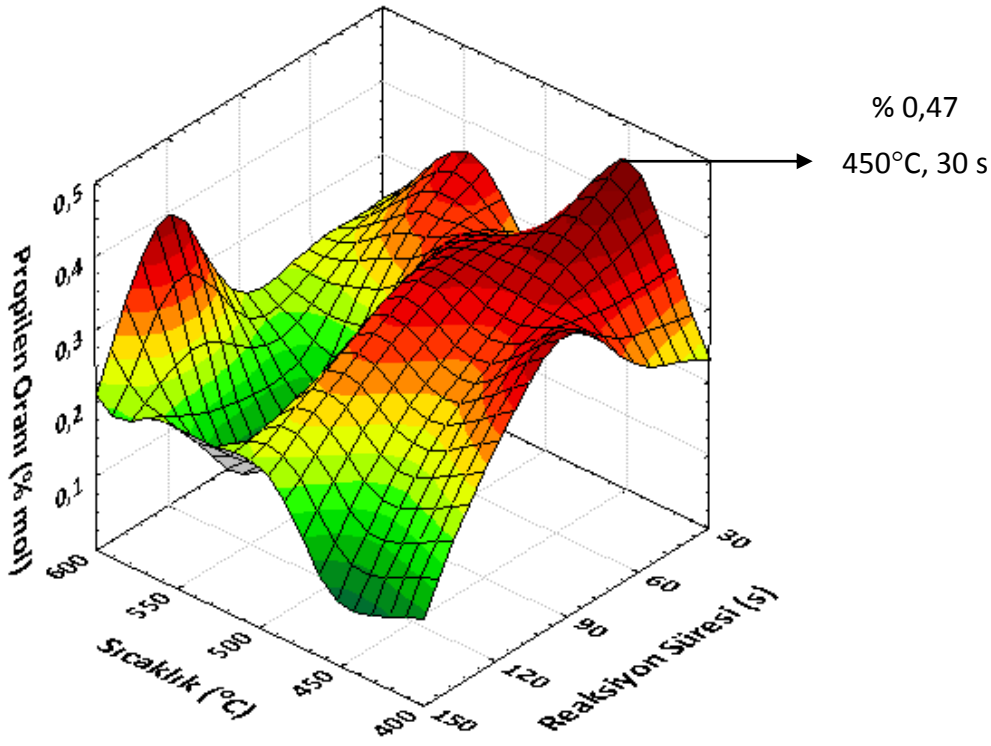
6.4.2.4 Propan ve Propilen

Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak değişimi Şekil 6.61'de sunulmuştur. Buna göre Ru/Al_2O_3 kullanımı ile açığa çıkan propan miktarının Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde açığa çıkan miktardan daha az olduğu görülmektedir. 400°C'de gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırma deneylerinde elde edilen propan miktarı % 0,09-0,12 mertebesinde iken, aynı sıcaklıkta Ru/Al_2O_3 ile Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerdeki propan oluşumları sırasıyla % 0,11-0,27 ile % 0,11-1,14 arasındadır.

Reaksiyon parametrelerinin etkisi incelendiğinde ise, etanda olduğu gibi, düşük sıcaklıklardaki propan oluşumunun reaksiyon süresi ile biraz arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi arttıkça daha az propan oluştuğu görülmektedir. Bu durum, diğer gaz ürünlerin yorumlamasında da değinildiği gibi, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda artan reaksiyon süreleri ile beraber oluşan propanın son reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüştüğünü göstermektedir. En yüksek propan oluşumu reaksiyon sıcaklığı 500°C ve reaksiyon süresi 90 s iken elde edilmiş olup, toplam gaz ürünün % 0,38'ini oluşturmaktadır.



Şekil 6. 61 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propan oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

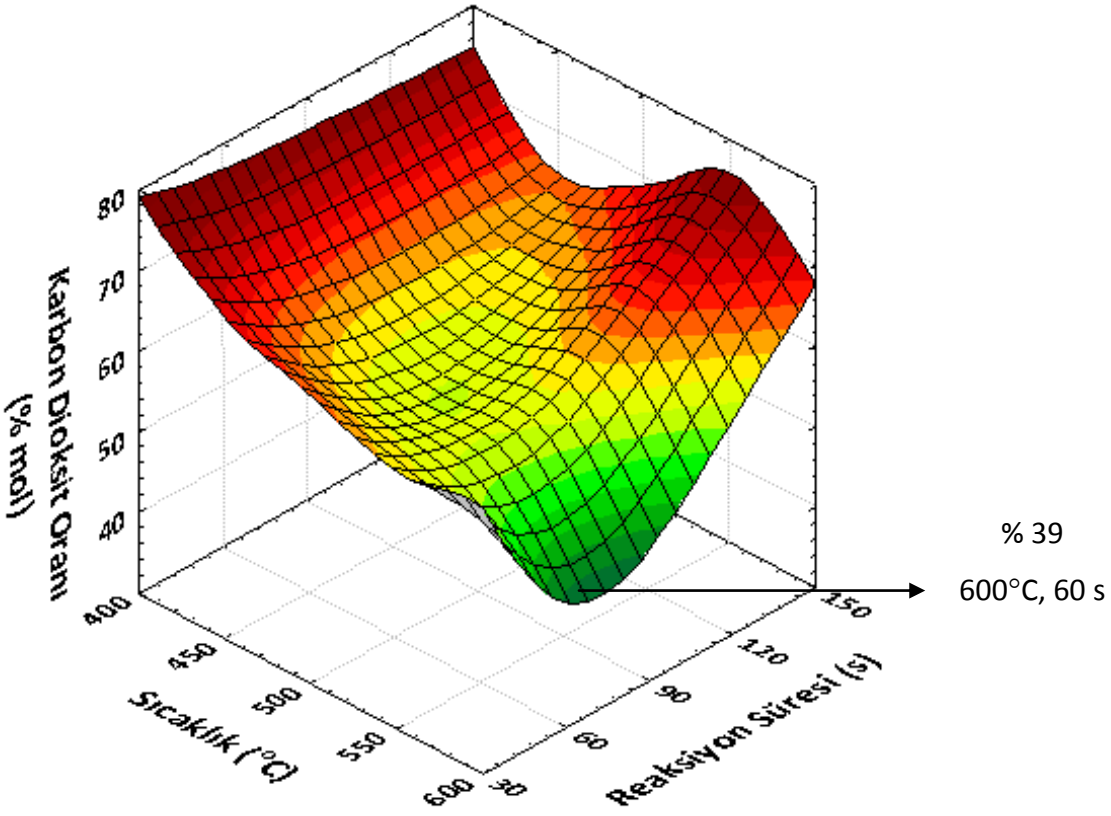


Şekil 6. 62 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki propilen oluşumunun reaksiyon sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak değişimi ise Şekil 6.62'de sunulmuştur. Burada da hem hidrotermal, hem de Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilenden daha az miktarda propilen açığa çıkmaktadır. Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek propilen miktarı % 4,74 ile 400°C'de elde edilmiştir. Öte yandan Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanıldığı deneylerde elde edilen en yüksek propilen oluşumu % 0,47 olup, 450°C ve 30 s reaksiyon koşullarında gerçekleşmiştir.

6.4.2.5 Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

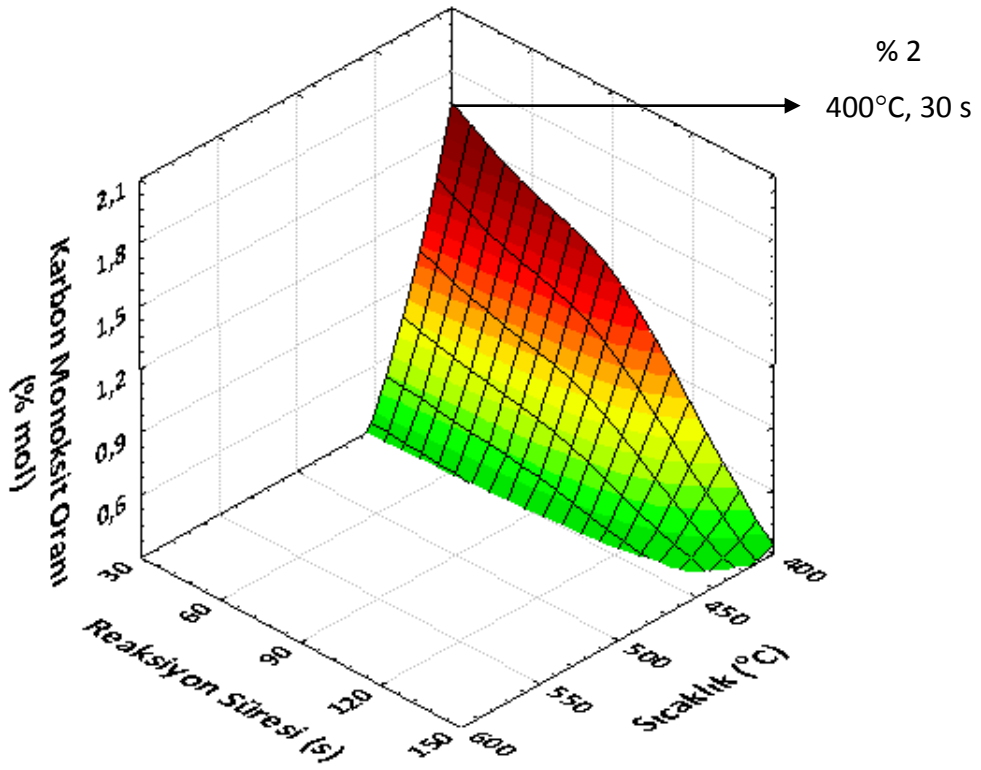
Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında açığa çıkan karbon dioksitin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.63'te sunulmaktadır. Şekilden de görülebileceği üzere, diğer aşamalardaki sonuçlara benzer şekilde, karbon dioksit oluşumu özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha fazla olmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe de, karbon dioksit oluşumu reaksiyon süresi ile birlikte artmaktadır.



Şekil 6. 63 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon dioksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Örneğin 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gaz üründeki karbon dioksit oranı molce % 74,95-78,61 arasındadır. Bu oran 500°C'de % 56,70-68,61; 600°C'de ise % 39,25-66,89 aralığına düşmektedir. En düşük karbon dioksit oluşumu, Ni/Al_2O_3 katalizöründe olduğu gibi reaksiyon sıcaklığının 600°C ve reaksiyon süresinin 60 s olduğu deneyde elde edilmiştir ve oluşan gaz ürünün % 39,25'ini oluşturmaktadır. Bu değer, zeytin karasuyunun gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneylerde elde edilmiş en düşük karbon dioksit miktarıdır. Hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile kıyaslandığında, Ru/Al_2O_3 katalizöründe düşük sıcaklıklarda daha az karbon dioksit oluşumu elde edildiği görülmektedir. Öte yandan Ni/Al_2O_3 katalizörü ile kıyaslandığından tüm sıcaklıklarda daha az karbon dioksit açığa çıkmaktadır. Literatürde de, bu yönde bulguların elde edildiği çalışmalar mevcuttur [65], [72], [101].

Şekil 6.64 ise Ru/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimini göstermektedir.



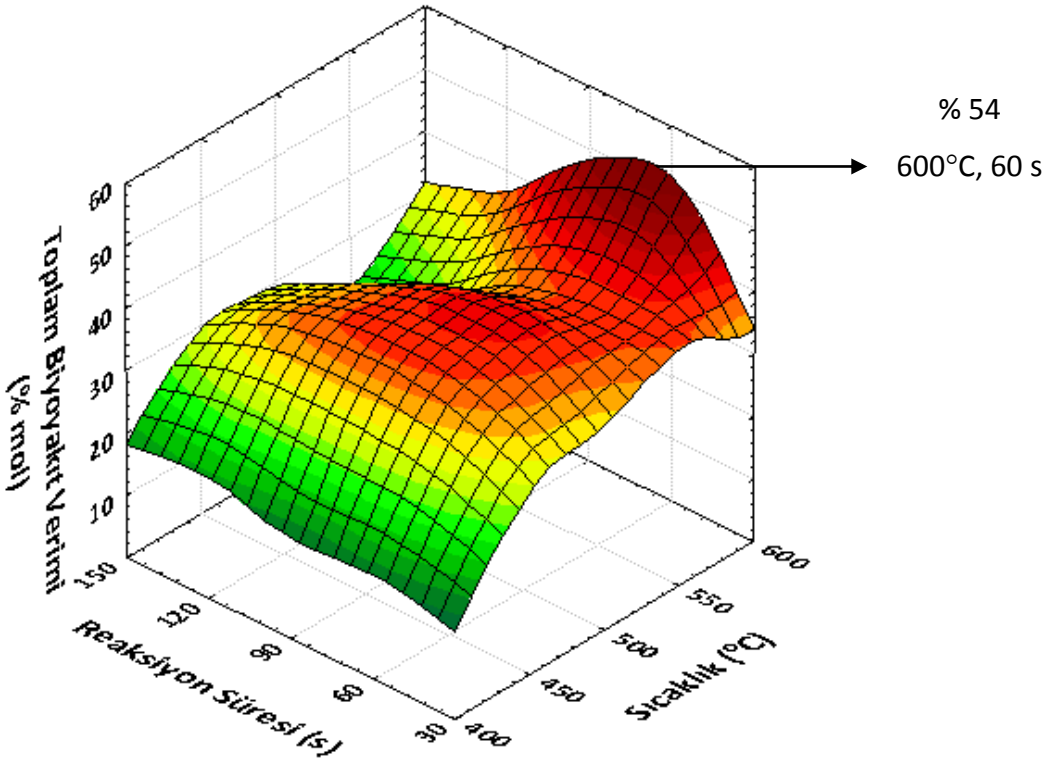
Şekil 6. 64 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki karbon monoksit oluşumunun reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Şekilden de görüldüğü üzere, karbon monoksit oluşumu sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve miktarca diğer deneylere nazaran daha az elde edilmektedir. Örneğin 400°C'deki deneylerde elde edilen karbon monoksit, gaz ürünün molce % 0,17-2,05'ini oluşturmaktadır. Bu değerler, sıcaklık 450°C'ye yükseldiğinde % 0-0,52 oranına düşmektedir. 550 ve 600°C gibi yüksek reaksiyon sıcaklıklarında herhangi bir karbon monoksit oluşumuna rastlanmamaktadır. Bu durumun nedeni olarak, Ru/Al_2O_3 katalizörünün de etkisi ile, oldukça reaktif bir ara ürün olan karbon monoksitin karbon dioksite dönüşüyor olduğu düşünülmektedir.

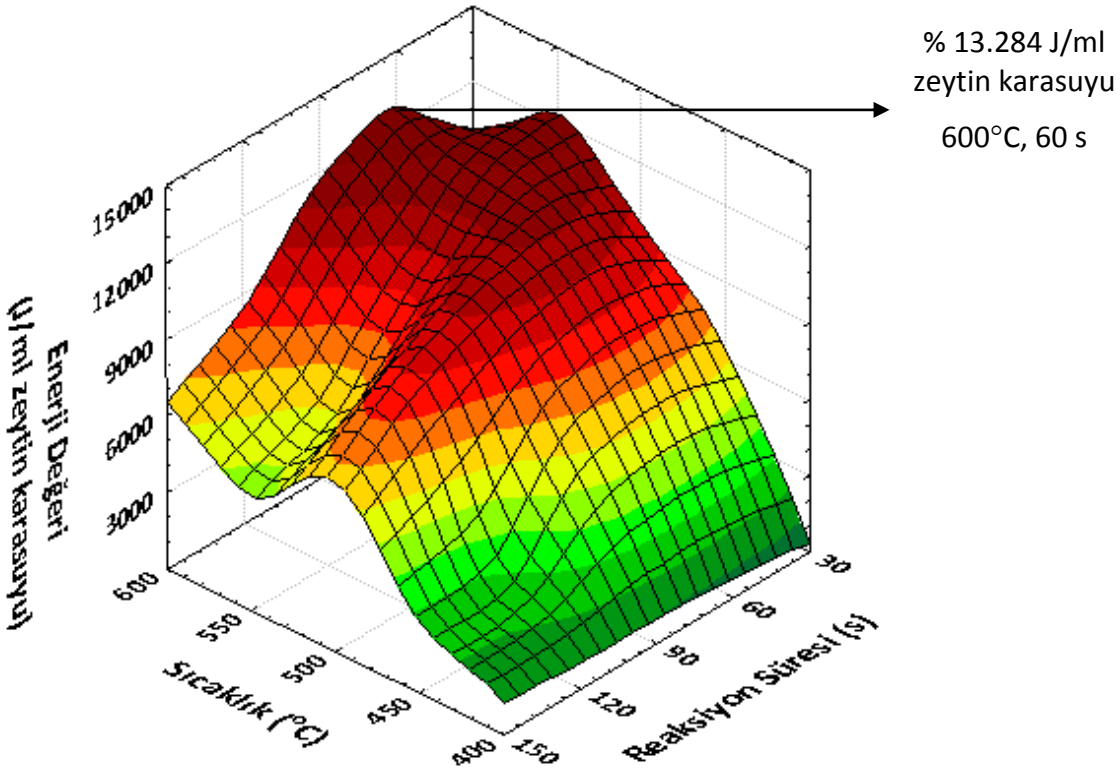
6.4.2.6 Toplam Biyoyakıt Verimi ve Enerji Değeri

Ru/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonlarında oluşan toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.65'te sunulmaktadır. Bulgular, hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde olduğu gibi, toplam biyoyakıt veriminin değişiminde reaksiyon süresinden ziyade sıcaklığın etkili olduğunu göstermektedir. Artan reaksiyon sıcaklıkları ile gaz üründeki toplam biyoyakıtın miktarı da artmaktadır. Öte yandan tıpkı metan oluşumunda olduğu gibi, belli bir reaksiyon süresinden sonra azalmaya başlayan bir biyoyakıt oluşumu söz konusudur. Örneğin 450°C'deki biyoyakıt oluşumu reaksiyon sıcaklığı 30 s'den 90 s'ye yükseldiğinde % 29,69'dan % 40,59'a artmakta, daha yüksek reaksiyon sürelerinde ise tekrar % 29,47'ye düşmektedir. Bu durumun nedeni olarak, metan oluşumunda olduğu gibi, artan reaksiyon süreleri ile beraber oluşan biyoyakıtın nihai reaksiyon ürünleri olan karbon dioksit ve suya dönüşmesi düşünülmektedir.

Diğer deney sonuçları ile kıyaslandığında, Ru/Al_2O_3 kullanımı ile gaz üründeki toplam yanabilir gaz miktarının arttığı görülmektedir. Örnek olarak hidrotermal gazlaştırma deneylerinde en fazla yanabilir gaz miktarı % 49,78 olarak elde edilmiştir. Bu değer Ni/Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde % 39,92 oranında iken; Ru/Al_2O_3 kullanımında % 54,20'ye yükselmiştir. Bu oran, tez çalışması dahilinde zeytin karasuyunun süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına yönelik yapılan deneyler sırasında elde edilen en yüksek değerdir ve Ni/Al_2O_3'te olduğu gibi 600°C ve 60 s koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 6. 65 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam biyoyakıt veriminin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

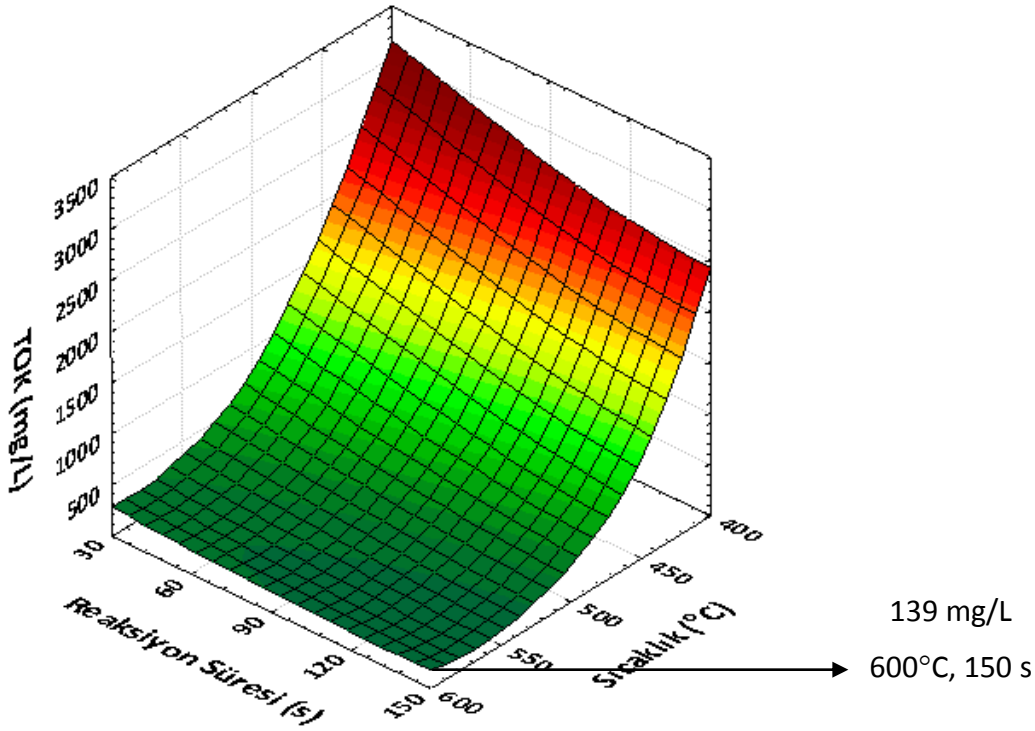


Şekil 6. 66 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerindeki gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

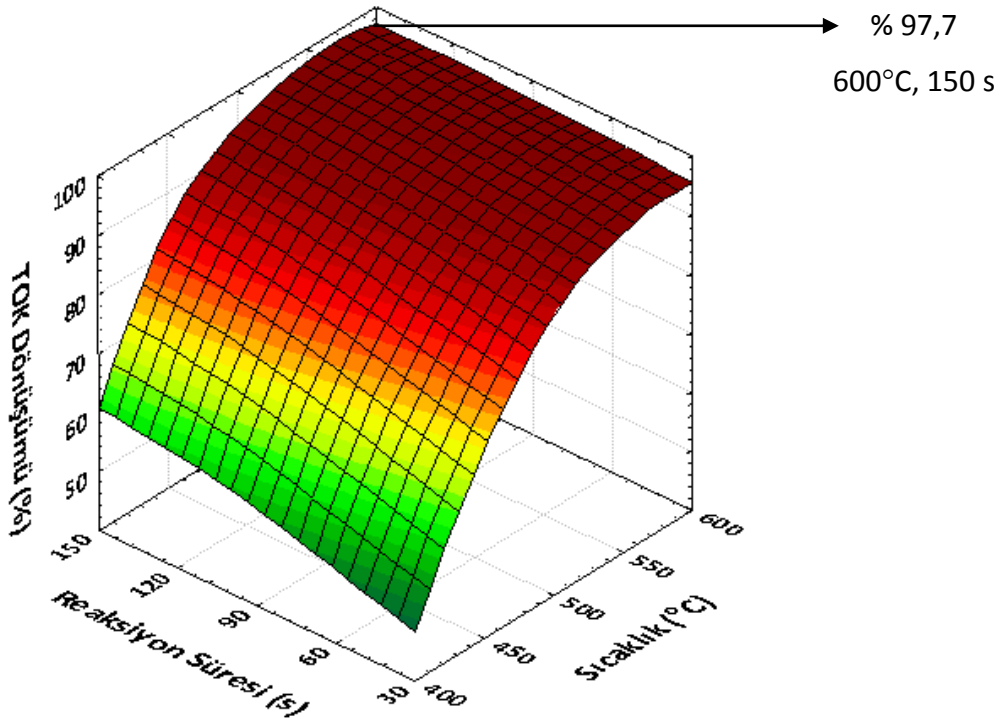
Şekil 6.66'da ise Ru/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürünün enerji değerinin reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Burada da reaksiyon sıcaklığının süreye göre çok daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Gaz ürünün enerji değerinin süre ile birlikte arttığı 400°C hariç tüm reaksiyon sıcaklıklarında, tıpkı biyoyakıt oluşumunda olduğu gibi 60 s'den daha yüksek reaksiyon sürelerinde azalma görülmektedir. Açığa çıkan gaz ürünün en fazla enerji değerine sahip olduğu deneysel koşullar, toplam biyoyakıtın en çok elde edildiği koşullar ile aynı olup, 600°C ve 60 s'dir. Bu koşullarda 13.284 J/ml zeytin karasuyu kadar bir enerji elde edilmektedir. Bu değer, elde edilen en yüksek enerji değerinin 9.982 J/ml zeytin karasuyu olduğu Ni/Al_2O_3 deneylerine nazaran çok daha yüksektir. Öte yandan açığa çıkan en yüksek enerji değerinin 13.740 J/ml zeytin karasuyu olduğu hidrotermal gazlaştırma deneyleri ile yaklaşık olarak aynıdır. Deneysel sonuçlar doğrultusunda, yakıt değeri yüksek bir gaz ürün eldesi amaçlanıyorsa, yüksek sıcaklıklarda düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

6.4.3 Sıvı Ürünün Organik Karbon İçeriğindeki Değişimler

Ru/Al_2O_3 varlığındaki katalitik gazlaştırma deneyleri sırasında zeytin karasuyunun TOK içeriği ile TOK dönüşümünde reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak gerçekleşen değişimler, sırası ile Şekil 6.67 ve 6.68'de gösterilmektedir. Deneysel çalışmanın diğer aşamalarında da elde edilen bulgulara benzer şekilde, reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça, zeytin karasuyunun TOK içeriği azalmakta ve TOK dönüşümü artmaktadır. Sonuçlar TOK dönüşümü cinsinden değerlendirildiği takdirde, 400°C'deki dönüşümlerin diğer tüm çalışmalara nazaran çok daha yüksek olduğu görülmektedir. 400°C'de yürütülen hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen TOK dönüşümleri sırasıyla % 24,4-48,8 ve % 9,3-27,6 oranlarında iken; bu değerler aynı sıcaklıkta Ru/Al_2O_3 varlığında % 49,3-58,9 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, 450°C'de yürütülen hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde elde edilen TOK dönüşümleri sırasıyla % 19,4-56,6 ve % 12,0-58,0 oranlarında iken; bu değerler aynı sıcaklıkta Ru/Al_2O_3 varlığında % 71,1-88,4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 67 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK içeriğinin reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)



Şekil 6. 68 Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırma deneylerinde sıvı ürünün TOK dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişimi (P = 25 MPa)

Başka bir deyişle tez çalışmasının diğer aşamalarında 550°C gibi sıcaklıklarda ulaşılan TOK dönüşümleri, Ru/Al_2O_3 varlığında çok daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. TOK dönüşümleri 500°C'de % 89,1-92,6, 550°C'de % 92,9-96,4, 600°C'de ise % 95,5-97,7 mertebelerindedir. Diğer deneylerde olduğu gibi, Ru/Al_2O_3 varlığında elde edilen en yüksek TOK dönüşümü de 600°C ve 150 s koşullarında elde edilmiş olup, % 97,7 oranındadır. Sonuç olarak Ru/Al_2O_3 katalizörünün özellikle düşük sıcaklıklarda gösterdiği aktivite de göz önünde bulundurulduğunda, deneysel çalışma sırasında zeytin karasuyunun arıtımı bakımından kullanılan en etkili katalizör olduğunun söylenebilmesi mümkündür.

Şekil 6.69 ve 6.70, Ru/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma çalışmalarında sırasıyla 550 ve 600°C'de tüm reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneleri toplu olarak göstermektedir. Bu sayede reaksiyon süresinin farklı sıcaklıklarda ne ölçüde etkili olduğunun görsel açıdan kıyaslanabilmesi de mümkündür. Her iki şekilde de düşük reaksiyon sürelerindeki arıtım verimlerinin daha az olduğu, numunelerin daha koyu renge sahip olmasından da anlaşılabilmektedir.



Şekil 6. 69 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırması sırasında 550°C'de ve 30-150 s reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa)



Şekil 6. 70 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile katalitik gazlaştırması sırasında 600°C'de ve 30-150 s reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı numuneler (P = 25 MPa)

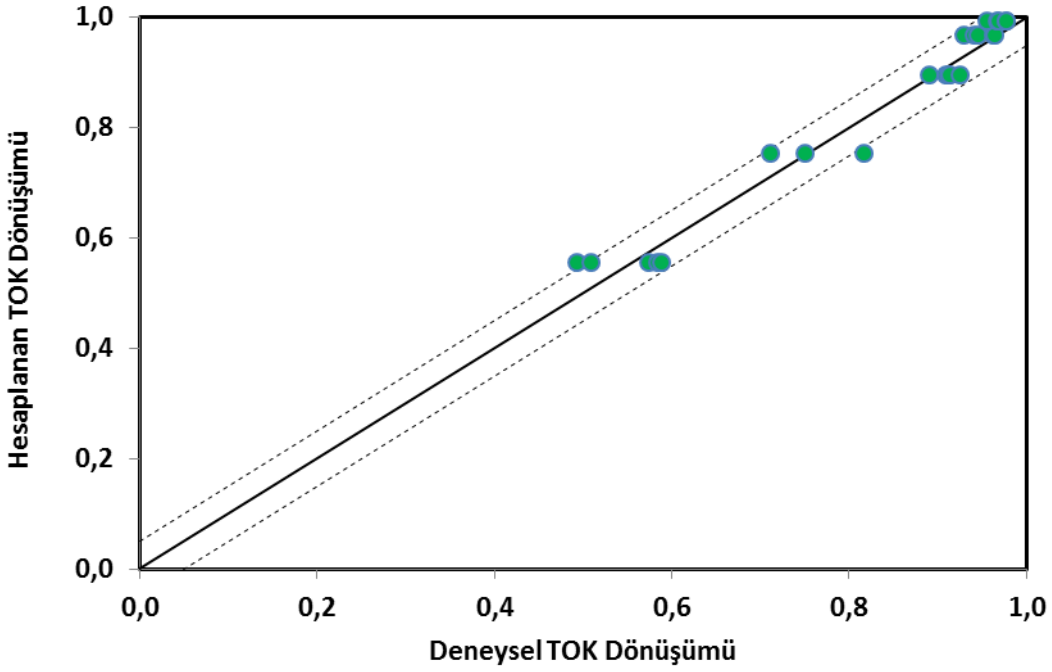
6.4.4 Zeytin Karasuyunun Ru/Al_2O_3 Katalizörü ile Gazlaştırma Kinetiği

Hidrotermal ve Ni/Al_2O_3 varlığındaki katalitik gazlaştırma deneylerinde TOK dönüşümünden yola çıkılarak gerçekleştirilen kinetik çalışma, Ru/Al_2O_3 kullanılarak yapılan gazlaştırma çalışması için de tekrarlanmıştır. Diğer kısımlardakine benzer şekilde süperkritik su koşullarında organik maddelerin oksijensiz bir ortamda parçalanmasının, organik kirletici konsantrasyonu cinsinden birinci mertebeden olduğu kabul edilerek Eşitlik 6.1 ve 6.12 arasında tanımlanmış olan denklemler kullanılmıştır. Bir sonraki adımda Eşitlik 6.12'nin, katalitik gazlaştırma gazlaştırma deneylerinde edilen sonuçlara uyarlanması gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ile reaksiyon süresi bağımsız değişkenler, Şekil 6.68'de sunulan TOK dönüşümleri de bağımlı değişkenler olmak üzere, Statistica 8.0 paket programı kullanılarak çok değişkenli ve doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda, Ru/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonunun en uygun k_0 ve E_a değerleri bulunmuştur. Buna göre, zeytin karasuyunun birinci mertebeden olan katalitik gazlaştırma reaksiyonunda k_0 değeri 1,09 s^{-1}, E_a değeri ise 38,09 kJ/mol'dür ve paket programda % 98,21'lik bir

korelasyon katsayısı ile hesaplanmışlardır. Dolayısıyla Ru/Al_2O_3 ile gerçekleştirilen katalitik gazlaştırma reaksiyonunun kinetik modeli, Eşitlik 6.15 ile ifade edilen hale dönüşmüştür.

$$-\frac{dC}{dt}=1{,}09\cdot e^{\frac{-38{,}09}{R\cdot T}}\cdot C \qquad (6.15)$$

Eşitlik 6.15'teki kinetik modele göre deneylerin gerçekleştirildiği koşullar için hesaplanan TOK dönüşümlerinin, deneysel olarak elde edilen TOK dönüşümleri ile kıyaslanması Şekil 6.71'de gösterilmektedir. Burada da bire bir örtüşen sonuçlar köşegenin üzerinde gösterilmektedir. Köşegenin her iki yanındaki paralel kesikli çizgiler, hesaplanan ve deneylerde bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlenmiş olan ±% 5'lik sapmayı belirtmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere kinetik modelden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlar ile hassas bir şekilde uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6. 71 Zeytin karasuyunun Ru/Al_2O_3 ile gazlaştırılması sırasında deneysel ve hesaplanan TOK dönüşümlerinin kıyaslanması

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tezi kapsamında, zeytin karasuyunun hidrotermal olarak gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Yüksek gaz ürün verimlerinin eldesi, çok düşük olmayan reaksiyon sıcaklıkları ile düşük reaksiyon sürelerinde elde edilmektedir. Çok yüksek sıcaklıklar ve süreler, oluşan gaz ürünlerin nihai ürünler olan karbon dioksit ve suya dönüşmesini sağladığı için gaz ürün veriminin azalmasını sağlamaktadır. En fazla gaz ürün verimi reaksiyon sıcaklığının 550°C ve reaksiyon süresinin 30 s olduğu koşullarda elde edilmiş olup, 7,71 L/kg zeytin karasuyu'dur.
- Metan, gaz üründeki en fazla orana sahip olan bileşendir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile birlikte artan, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azalan bir metan oluşumu gözlemlenmektedir. En fazla metan oluşumu, reaksiyon sıcaklığının 550°C ve reaksiyon süresinin 30 s olduğu deney koşullarında elde edilmiş olup, gaz üründeki molce oranı % 35'tir.
- Hidrojen oluşumu da metanınkine benzer bir eğilim göstermekte, düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile birlikte artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon süresi ile birlikte azalmaya başlamaktadır. Başka bir deyişle, yüksek sıcaklıklarda sürenin de etkisi ile oluşan hidrojen, son reaksiyon ürünlerine dönüşmektedir. En fazla hidrojen oluşumu (% 11), reaksiyon sıcaklığının 600°C ve reaksiyon süresinin 60 s olduğu deneyde elde edilmiştir.
- Etan oluşumunun reaksiyon parametrelerine bağlı değişim eğilimi, hidrojen değişimine oldukça benzemektedir. Düşük sıcaklıklarda etan oluşumu oldukça azdır.

En fazla etan, reaksiyon sıcaklığının 600°C ve süresinin 30 s olduğu deneyde elde edilmiş olup, gaz üründeki molce oranı % 7'dir.

- Propan ve propilen gazlarının gaz üründeki oranları % 1,5'in altındadır. En fazla propan oluşumu (% 0,98) reaksiyon sıcaklığının 550°C ve reaksiyon süresinin 150 s olduğu deneyde elde edilmiştir. En fazla propilen oluşumu da aynı koşullarda gözlemlenmiştir ve gaz üründeki molce oranı % 1,4'tür.
- Zeytin karasuyunun içindeki organik maddeler, yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla parçalanarak nihai reaksiyon ürünlerini oluşturma eğilimindedir. Öte yandan düşük sıcaklıklarda, biyoyakıt oluşumu için elverişli şartlar bulunmamaktadır. Dolayısıyla karbon dioksit oluşumu, düşük sıcaklıklarda ve yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla oluşmaktadır. Öte yandan en az karbon dioksit oluşumu, 550°C ve 30 s koşullarında elde edilmiştir (% 49).
- Oldukça reaktif bir ara ürün olan karbon monoksit, sadece düşük sıcaklıklarda ve bu sıcaklıklardaki düşük reaksiyon sürelerinde gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 400°C ve sürenin 30 s olduğu deneyde elde edilen gaz ürün en yüksek karbon monoksit oranına sahiptir (% 16).
- Toplam biyoyakıt verimi ve gaz ürünün enerji değeri, genellikle uzun reaksiyon sürelerinde azalma eğilimi göstermektedir. Her iki parametrenin de en fazla değeri, reaksiyon sıcaklığının 550°C ve reaksiyon sıcaklığının 30 s olduğu deneyde elde edilmiştir. En fazla toplam biyoyakıt verimi % 50, elde edilen gaz ürünün sahip olduğu en yüksek enerji değeri 13.740 J/ml zeytin karasuyudur.
- Deneyler sırasında biyoyakıt üretimi ile eşzamanlı olarak zeytin karasuyunu n arıtımı da sağlanmaktadır. Organik maddeler sıcaklık ve sürenin etkisi ile daha fazla parçalanma eğilimi göstermektedir. Dolayısıyla arıtım verimi, yüksek sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde daha çok olmaktadır. En fazla TOK dönüşümü % 93'tür ve 600°C, 150 s koşullarında gözlemlenmiştir.
- Reaksiyon basıncının gaz ürün kompozisyonu üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamaktadır.

- Biyoyakıt üretimi için en elverişli reaksiyon sıcaklığı 550°C ve reaksiyon süresi 30 s'dir.

Zeytin karasuyunun oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit kullanımı ile gazlaştırılmasına yönelik yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ise, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Oksijen kaynağı ile birlikte gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarında çok daha yüksek gaz ürün verimleri elde edilmektedir. Gaz ürün verimi, çok yüksek sıcaklıklarda ve artan oksijen konsantrasyonlarında zeytin karasuyunun içindeki organik maddelerin son reaksiyon ürünlerine dönüşmelerinden dolayı azalmaktadır. En fazla gaz ürün verimi reaksiyon sıcaklığının 600°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,182 mol/L olduğu koşullarda elde edilmiş olup, 18,4 L/kg zeytin karasuyu'dur.
- Metan oluşumu sıcaklık ile önce artıp daha sonra azakmaya başlamaktadır. Artan oksijen konsantrasyonları da metan oluşumunu olumsuz etkilemektedir. Kısmi oksidasyonda, hidrotermal gazlaştırmaya göre daha az metan açığa çıkmaktadır. En fazla metan oluşumu, reaksiyon sıcaklığının 500°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L olduğu deney koşullarında elde edilmiş olup, gaz üründeki molce oranı % 29'dur.
- Hidrojen oluşumu açısından yüksek sıcaklıklar ve düşük oksijen konsantrasyonları elverişlidir. Kısmi oksidasyonda,hidrotermal gazlaştırmaya göre daha az hidrojen açığa çıkmaktadır. En fazla hidrojen oluşumu (% 9,4), reaksiyon sıcaklığının 700°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L olduğu deneyde elde edilmiştir.
- Etan oluşumu düşük oksijen konsantrasyonlarında sıcaklık ile birlikte artmakta, yüksek oksijen konsatrasyonlarında ise sıcaklık ile önce artıp daha sonra azalmaya başlamaktadır. En fazla etan, hidrojende olduğu gibi reaksiyon sıcaklığının 700°C ve oksijen konsantrasyonunun 0,009 mol/L olduğu deneyde elde edilmiş olup, gaz üründeki molce oranı % 5'tir.
- Karbon dioksit oluşumu düşük sıcaklıklarda ve yüksek oksijen konsantrasyonlarında daha fazla gerçekleşmektedir. Zira bu koşullarda zeytin karasuyunun içindeki organik maddeler daha fazla parçalanarak nihai reaksiyon ürünlerini oluşturma

eğilimindedir. Öte yandan düşük sıcaklıklarda, biyoyakıt oluşumu için elverişli şartlar bulunmamaktadır. Hidrotermal gazlaştırmaya göre daha yüksek karbon dioksit oluşumları söz konusudur. En az karbon dioksit oluşumu (% 57), 550°C ve 0,018 mol/L oksijen konsantrasyonu koşullarında elde edilmiştir.

- Hidrotermal gazlaştırmaya göre daha az karbon monoksit açığa çıkmaktadır. Ayrıca oldukça reaktif bir ara ürün olan karbon monoksit, sadece düşük sıcaklıklarda ve bu sıcaklıklardaki düşük reaksiyon sürelerinde gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 400°C ve sürenin 30 s olduğu deneyde elde edilen gaz ürün en yüksek karbon monoksit oranına sahiptir.
- Toplam biyoyakıt verimi ve gaz ürünün enerji değeri, reaksiyon sıcaklığı ile önce artıp daha sonra azalmaya başlamaktadır. Ayrıca çok yüksek oksijen konsantrasyonları her iki parametreyi de olumsuz etkilemektedir. genellikle uzun reaksiyon sürelerinde azalma eğilimi göstermektedir. En fazla toplam biyoyakıt verimi, 550°C ve 0,018 mol/L oksijen konsantrasyonu koşullarında elde edilmiştir (% 43). Aynı koşullarda gözlemlenen en yüksek enerji değeri ise 13.790 J/ml zeytin karasuyudur.
- Kısmi oksidasyonun zeytin karasuyunun arıtımını arttırdığı görülmüştür. 700°C ve 0,182 mol/L oksijen konsantrasyonunda, zeytin karasuyunun içindeki organik maddelerin % 99,94'ü parçalanarak atıksuyun arıtımını sağlamaktadır.
- 30 s'den daha düşük reaksiyon süreleri biyoyakıt verimi açısından elverişli değildir.
- Çok yüksek besleme konsantrasyonlarının kullanımı, gerek çalışma koşullarının zorluğu, gerekse biyoyakıt veriminin daha az olması nedeniyle tercih edilmemelidir.
- Biyoyakıt üretimi için en elverişli reaksiyon sıcaklığı 550°C ve oksijen konsantrasyonu 0,018 mol/L'dir.

Son olarak, zeytin karasuyunun Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri kullanılarak gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Katalitik gazlaştırma gaz ürün verimini arttırmaktadır. Yüksek gaz ürün verimlerinin elde edilmesi için en uygun reaksiyon sıcaklığı 550°C'dir. Ayrıca artan reaksiyon

süreleri ile birlikte oluşan ürünler nihai reaksiyon ürünlerine dönüşme eğilimi gösterdiği için, 30 s gibi düşük reaksiyon sürelerinin tercih edilmesi önerilmektedir. Ni/Al_2O_3 katalizörü ile elde edilen en yüksek gaz ürün verimi 9,4, Ru/Al_2O_3 katalizörü ile elde edilen en yüksek gaz ürün verimi ise 9,3 L/kg zeytin karasuyu'dur (550°C ve 30 s).

- Metan seçiciliği açısından en uygun katalizör Ru/Al_2O_3'dır. Her iki katalizörde de en yüksek metan oluşumu 600°C ve 60 s koşullarında elde edilmiş olup, Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 için sırası ile % 26 ve % 38'dir.
- Hidrojen oluşumu açısından en uygun katalizör ise Ni/Al_2O_3'dır. Her iki katalizörde de düşük reaksiyon sürelerinden sıcaklık ile once artıp daha sora azalmaya başlayan, yüksek reaksiyon sürelerinde ise sıcaklık ile azalan bir hidrojen oluşumu söz konusudur. 450°C ve 120 s reaksiyon koşullarında en fazla açığa çıkan hidrojen oranı Ni/Al_2O_3 katalizöründe % 12,15, Ru/Al_2O_3 katalizöründe ise % 11,94'tür.
- Her iki katalizör de etan oluşumunu azaltan bir etkiye sahiptir. 500°C ve 60 s reaksiyon koşullarında elde edilen en yüksek etan oranı Ni/Al_2O_3 için % 5, Ru/Al_2O_3 için % 4'tür.
- Ni/Al_2O_3 katalizörünün kullanımı ile karbon dioksit oluşumu artmıştır. Her iki katalizörde de, tıpkı hidrotermal gazlaştırmada olduğu gibi, düşük sıcaklıklarda ve yüksek reaksiyon sürelerinde daha fazla karbon dioksit açığa çıkmıştır. 600°C ve 60 s koşullarında elde edilen en düşük karbon dioksit oranları Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 için sırası ile % 59 ve % 39'dur.
- En az karbon monoksit oluşumu Ru/Al_2O_3 katalizörünün kullanımında saptanmıştır. Her iki katalizörde de karbon monoksit oluşumları sadece düşük sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde gözlemlenmiştir.
- Gerek Ni/Al_2O_3, gerekse Ru/Al_2O_3 katalizöründe en fazla toplam biyoyakıt verimi 600°C ve 60 s koşullarında elde edilmiştir. Ni/Al_2O_3 için % 40 olan bu değer, Ru/Al_2O_3 için % 54'tür. Dolayısıyla Ru/Al_2O_3 katalizörünün gaz üründeki toplam yanabilir gazların oranını arttıran yönde bir etki yarattığı söylenebilir. Gaz ürünün sahip olduğu en fazla enerji değeri ise Ni/Al_2O_3 için 500°C ve 150 s koşullarında

(9.982 J/ml zeytin karasuyu), Ru/Al_2O_3 için 600°C ve 60 s koşullarında (13.284 J/ml zeytin karasuyu) elde edilmiştir.

- Ru/Al_2O_3 katalizörü, özellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşen arıtım verimi açısından üstünlüğe sahiptir. Her iki katalizörde de 600°C ve 150 s'de elde edilen en yüksek TOK dönüşümleri, Ni/Al_2O_3 ve Ru/Al_2O_3 için sırasıyla % 97,2 ve % 97,7'dir.
- Gerek Ni/Al_2O_3, gerekse Ru/Al_2O_3 katalizörü için biyoyakıt üretimi açısından en uygun reaksiyon sıcaklığı 600°C ve süresi 60 s'dir.

Ancak sonuçlar değerlendirildiği takdirde, Ru/Al_2O_3 katalizörünün yanabilir gaz oranını arttırmasına rağmen, maliyetinin çok yüksek olmasının bir dezavantaj olduğu görülmektedir. Dolayısıyla gerek maliyetinin daha az olması, gerekse katalitik gazlaştırma deneylerindekilere yakın sonuçlar elde edilmesi, süperkritik su koşullarında zeytin karasuyundan hidrojen ve biyoyakıt üretimi için en uygun işlemin hidrotermal gazlaştırma olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda:

- Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde farklı zeytin karasuyu besleme konsantrasyonlarının etkilerinin incelenmesi,
- 30 s'den daha düşük reaksiyon sürelerinin gaz ürün verimi ve kompozisyonu üzerinde ne gibi etkilerinin olduğunun araştırılması,
- En fazla toplam biyoyakıt veriminin elde edildiği deney koşullarında zeytin karasuyunun arıtımı biraz daha az olduğu için, biyoyakıt üretimi ile eşzamanlı olarak daha fazla arıtım sağlayabilecek süreçlerin tasarlanması,

bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalar için getirilen öneriler arasında bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Alauddin, Z.A.B.Z., Lahijani, P., Mohammadi, M. ve Mohamed, A.R., (2010). "Gasification Of Lignocellulosic Biomass in Fluidized Beds for Renewable Energy Development: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 2852-2862.

[2] Aynaci, F., (2012). Süperkritik Su Ortamında 2-Propanolün Katalitik Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] Schubert, M., (2010). Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass - Salt Recovery and Continuous Gasification of Glycerol Solutions, Ph.D. Thesis, Paul Scherrer Institut (PSI), Switzerland.

[4] Waldner, M.H., (2007). Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass for the Production of Synthetic Natural Gas, Ph.D. Thesis, Paul Scherrer Institut (PSI), Switzerland.

[5] Basu, P., (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Elsevier Academic Press.

[6] Zhang, L., (2011). Catalytic Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge/Secondary Pulp/Paper-Mill Sludge for Hydrogen Production, Ph.D. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.

[7] Henry, D., (2012). Investigation of Supercritical Fluids for Use in Biomass Processing & Carbon Recycling, Ph.D. Thesis, The Faculty of the Graduate School at The University of Missouri-Columbia, USA.

[8] Demirtaş, S., (2010). Avrupa Birliği ve Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynaklari ve Bunlardan Biyokütlenin Önemi, Orman Genel Müdürlüğü 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu, T.C. Ankara Üniversitesi Avrupa Toplulukları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Ankara.

[9] Paraskeva, P. ve Diamadopoulos, E., (2006) "Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81: 1475-1485.

[10] Kaya, G., (2009). Zeytin Karasuyunun Pilot Ölçekli Tesislerde Fiziko-Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[11] Eren, O., (2010). Zeytin Karasuyunda Bulunan Bazı Toksik Bileşiklerin Ön Kireç Çöktürme ve Katalitik Ozonlama ile Parçalanmaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[12] Kılıç, M.Y., (2011). Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Yöntemleri ile Ekonomik Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[13] Coşkun, T., (2010). Zeytin Karasularının Fizikokimyasal ve Membran Proseslerle Arıtımı, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O'Flaherty, V. ve Mitchell, R., (2008). "Bioremediation of Olive Mill Wastewater", International Biodeterioration & Biodegradation, 61: 127-134.

[15] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] Güneysu, S., (2009). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Farklı Yöntemlerle Arıtılmasının Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[17] Caputo, A.C., Scacchia, F. Ve Pelagagge, M., (2003) "Disposal of By-products in Olive Oil Industry: Waste-to-Energy Solutions", Applied Thermal Engineering, 23: 197-214.

[18] Borja, R., Rincon, B. Ve Raposo, F., (2006) "Anaerobic Biodegradation of Two-Phase Olive Mill Solid Wastes and Liquid Effluents: Kinetic Studies and Process Performance", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81: 1450-1462.

[19] Tziotzios, G., Michailakis, S. ve Vayenas, D.V., (2007). "Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater by Olive Pulp Bacteria", International Biodeterioration & Biodegradation, 60: 209-214.

[20] Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabro, V. ve Iorio, G., (2002). "An Integrated Centrifugation–Ultrafiltration System in The Treatment of Olive Mill Wastewater", Journal of Membrane Science, 209: 519-531.

[21] Al-Malah, K., Azzam, M.O.J. ve Abu-Lail, N.I., (2000). "Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment Using Activated Clay", Separation and Purification Technology, 20: 225-234.

[22] Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N., (2005). "Treatment of Olive Mill Effluents Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes - An Overview", Environment International, 31: 289-295.

[23] Erkonak, H., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2008). "Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation", The Journal of Supercritical Fluids, 46: 142-148.

[24] Jessop, P.G. ve Leitner, W., (1999). Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", WILEY-VCH, Germany.

[25] Soğüt, O.Ö., (2011). Süperkritik Su Oksidasyonu ile Endüstriyel Atık Suların Arıtılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] Hakkoymaz, H.E. ve Kartal, E.G., (2012). Süperkritik Su Ortamında İzopropil Alkolün Hidrotermal Gazlaştırılması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[27] Özgür, N, ve Gönül, D., (2010). Süperkritik Su Koşullarında Endüstriyel Atık Suların Hidrotermal Gazlaştırılması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[28] Madenoğlu, T.G., (2011). Investigation of Hydrogen and/or Methane Production from Lignocellulosic Wet Biomasses by Supercritical Water Gasification, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[29] Arslan, K., (2011). Investigation of Hydrogen and/or Methane Production from Olive Pomace Wet Biomasses by Supercritical Water Gasification, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[30] Chowdhury, M.B.I., (2010). Nickel-based Catalysts for Gasification of Glucose in Supercritical Water, Ph.D. Thesis, The University of Western Ontario, School of Graduate and Postdoctoral Studies, London, Ontario, Canada.

[31] Akiya, N. ve Savage, P.E., (2002). "Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water", Chemical Reviews, 102: 2725-2750.

[32] Kruse, A. ve Dinjus, E., (2007). "Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant 1. Properties and Synthesis Reactions", The Journal of Supercritical Fluids, 39: 362-380.

[33] Kruse, A. ve Dinjus, E., (2007). "Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant 2. Degradation Reactions", The Journal of Supercritical Fluids, 41: 361-379.

[34] Kruse, A. ve Gawlik, A., (2003). "Biomass Conversion in Water At 330-410°C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways", Industrial & Engineering Chemistry Research, 42: 267-279.

[35] Gasafi, E., Reineckea, M.Y., Kruse, A. ve Schebek, L., (2008). "Economic Analysis of Sewage Sludge Gasification in Supercritical Water for Hydrogen Production", Biomass and Bioenergy, 32: 1085-1096.

[36] Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong,Y.M., Ma, H.H. ve Tang, X.Y., (2010). "Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 334-343.

[37] Anikeev, V.I., Yermakova, A., Manion, J. ve Huie, R., (2004). "Kinetics and Thermodynamics of 2-Propanol Dehydration in Supercritical Water", The Journal of Supercritical Fluids, 32: 123-135.

[38] Kritze, P. ve Dinjus, E., (2001). "An assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts", Chemical Engineering Journal, 83: 207-214.

[39] Brunner, G., (2009). “Near and Supercritical Water. Part II: Oxidative Processes”, The Journal of Supercritical Fluids, 382-390.

[40] Susanti, R.F., Dianningrum, L.W., Yum, T., Kim, Y., Lee, B.G. ve Kim, J., (2012). “High-yield Hydrogen Production from Glucose by Supercritical Water Gasification Without Added Catalyst”, International Journal of Hydrogen Energy, 37: 11677-11690.

[41] Lu, Y., Li, S., Guo, L. ve Zhang, X., (2010). “Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water Over $Ni/\gamma Al_2O_3$ and $Ni/CeO_2\text{-}\gamma Al_2O_3$ Catalysts”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 7161-7168.

[42] 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.

[43] Müller, J.B. ve Vogel, F., (2012). “Tar and Coke Formation During Hydrothermal Processing of Glycerol and Glucose. Influence of Temperature, Residence Time and Feed Concentration”, The Journal of Supercritical Fluids, 70: 126-136.

[44] van Rossum, G., Potic, B., Kersten, S.R.A. ve van Swaaij, W.P.M., (2009). “Catalytic Gasification of Dry And Wet Biomass”, Catalysis Today, 145: 10-18.

[45] Yan, Q., Guo, L. ve Lu, Y., (2006). “Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Biomass Gasification in Supercritical Water”, Energy Conversion and Management, 47: 1515-1528.

[46] Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2013). “In-situ Gas Fuel Production During the Treatment of Textile Wastewater at Supercritical Conditions”, Water Science and Technology, 67(5): 1058-1067.

[47] Karakuş, Y., Aynacı, F., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2013). “Hydrogen Production from 2-Propanol Over Pt/Al_2O_3 and Ru/Al_2O_3 Catalysts in Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, 38: 7298-7306.

[48] Boukis, N., Diem, V., Habicht W. ve Dinjus, E., (2003). “Methanol Reforming in Supercritical Water”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42: 728-735.

[49] Taylor, J.D., Herdman, C.M., Wu, B.C., Wally, K. ve Rice, S.F., (2003). “Hydrogen Production in a Compact Supercritical Water Reformer”, International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1171-1178.

[50] Goodwin, A.K. ve Rorrer, G.L., (2010). “Reaction Rates for Supercritical Water Gasification of Xylose in A Micro-Tubular Reactor”, Chemical Engineering Journal, 163: 10-21.

[51] Susanti, R.F., Veriansyah, B., Kim, J., Kim J. ve Lee, Y., (2010). “Continuous Supercritical Water Gasification of Isooctane: A Promising Reactor Design”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 1957-1970.

[52] D’Jesus, P., Boukis, N., Kraushaar-Czarnetzki, B. ve Dinjus, E., (2006). “Influence of Process Variables on Gasification of Corn Silage in Supercritical Water”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 1622-1630.

[53] Jin, H., Lu, Y., Guo, L., Cao, C. ve Zhang, X., (2010). “Hydrogen Production by Partial Oxidative Gasification of Biomass and Its Model Compounds in Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 3001-3010.

[54] Hendry, D., Venkitasamy, C., Wilkinson, N. ve Jacoby, W., (2011). “Exploration of the Effect of Process Variables on the Production of High-Value Fuel Gas from Glucose Via Supercritical Water Gasification”, Bioresource Technology, 102: 3480-3487.

[55] Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A. ve Croiset, E., (2011). “Hydrogen Production from Bioethanol Reforming in Supercritical Water”, The Journal of Supercritical Fluids, 57: 58-65.

[56] Guo, Y., Wang, S., Huelsman, C.M. ve Savage, P.E., (2013). “Products, Pathways, and Kinetics for Reactions of Indole Under Supercritical Water Gasification Conditions”, The Journal of Supercritical Fluids, 73: 161-170.

[57] Zhang, L., Xu, C. ve Champagne, P., (2010). “Energy Recovery from Secondary Pulp/Paper-Mill Sludge and Sewage Sludge with Supercritical Water Treatment”, Bioresource Technology, 101: 2713-2721.

[58] Cao, C., Guo, L., Chen, Y., Guo, S. ve Lu, Y., (2011). “Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Alkaline Wheat Straw Pulping Black Liquor in Continuous Flow System”, International Journal of Hydrogen Energy, 36: 13528-13535.

[59] Lu, Y., Guo, L., Zhang, X. ve Ji, C., (2012). “Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Biomass: Explore the Way to Maximum Hydrogen Yield and High Carbon Gasification Efficiency”, International Journal of Hydrogen Energy, 37: 3177-3185.

[60] Williams, P.T. ve Onwudili, J., (2006). “Subcritical and Supercritical Water Gasification of Cellulose, Starch, Glucose, and Biomass Waste”, Energy & Fuels, 20: 1259-1265.

[61] Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P. ve Schacht, M., (2000). “Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39: 4842-4848.

[62] Gadhe, J.B. ve Gupta, R.B., (2007). “Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Catalysis by In-Situ-Generated Copper Nanoparticles”, International Journal of Hydrogen Energy, 32: 2374-2381.

[63] Sricharoenchaikul, V., (2009). “Assessment of Black Liquor Gasification in Supercritical Water”, Bioresource Technology, 100: 638-643.

[64] Guan, Q., Savage, P.E. ve Weib, C., (2012). “Gasification of Alga Nannochloropsis Sp. in Supercritical Water”, The Journal of Supercritical Fluids, 61: 139-145.

[65] Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri,T. ve Arai, K., (2004). “Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water”, Energy & Fuels, 18: 327-333.

[66] Byrd, A.J., Pant, K.K. ve Gupta, R.B., (2007). “Hydrogen Production from Ethanol by Reforming in Supercritical Water Using Ru/Al_2O_3 Catalyst”, Energy & Fuels, 21: 3541-3547.

[67] D’Jesus, P., Boukis, N., Kraushaar-Czarnetzki, B. ve Dinjus, E., (2006). “Gasification of Corn and Clover Grass in Supercritical Water”, Fuel, 85: 1032-1038.

[68] Susanti, R.F., Nugroho, A., Lee, J., Kim, Y. ve Kim, J., (2011). “Noncatalytic Gasification of Isooctane in Supercritical Water: A Strategy for High-Yield Hydrogen Production”, International Journal of Hydrogen Energy, 36: 3895-3906.

[69] Arita, T., Nakahara, K., Nagamib, K. ve Kajimotoa, O., (2003). “Hydrogen Generation from Ethanol in Supercritical Water Without Catalyst”, Tetrahedron Letters, 44: 1083-1086.

[70] Boukis, N., Diem, V., Galla, U. ve Dinjus, E., (2006). “Methanol Reforming in Supercritical Water for Hydrogen Production”, Combustion Science and Technology, 178: 467-485.

[71] Osada, M., Sato, O., Arai, K. ve Shirai, M., (2006). “Stability of Supported Ruthenium Catalysts for Lignin Gasification in Supercritical Water”, Energy & Fuels, 20: 2337-2343.

[72] Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O. Bando, K.K., Osada, M. ve Shirai, M., (2009). “Hydrogen Production from Woody Biomass Over Supported Metal Catalysts in Supercritical Water”, Catalysis Today, 146: 192-195.

[73] Byrd, A.J., Pant, K.K. ve Gupta, R.B., (2007). “Hydrogen Production from Glycerol by Reforming in Supercritical Water over Ru/Al_2O_3 Catalyst”, Fuel, 87: 2956-2960.

[74] Yamaguchi, D., Sanderson, P.J., Limb, S. ve Ayea, L., (2009). “Supercritical Water Gasification of Victorian Brown Coal: Experimental Characterization”, International Journal of Hydrogen Energy, 34: 3342-3350.

[75] Wilkinson, N., Wickramathilaka, M., Hendry, D., Miller, A., Espanani, R. ve Jacoby, W., (2012). “Rate Determination of Supercritical Water Gasification of Primary Sewage Sludge as a Replacement for Anaerobic Digestion”, Bioresource Technology, 124: 269-275.

[76] Guan, Q., Wei, C. ve Chai, X., (2011). “Pathways and Kinetics of Partial Oxidation of Phenol in Supercritical Water”, Chemical Engineering Journal, 175: 201-206.

[77] Yu, D., Aihara, M. ve Antal, Jr., M.J., (1993). “Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water”, Energy & Fuels, 7: 574-577.

[78] Xu, D., Wang, S., Tang, X., Gong, Y., Guo, Y., Zhang, J., Wang, Y., Ma, H. ve Zhou, L., (2013). “Influence of Oxidation Coefficient on Product Properties in Sewage Sludge Treatment by Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, 38: 1850-1858.

[79] Watanabe, M., Mochiduki, M., Sawamoto, S., Adschiri, T. ve Arai, K., (2001). "Partial Oxidation of n-hexadecane and Polyethylene in Supercritical Water", Journal of Supercritical Fluids, 20: 257-266.

[80] Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q. ve Gong, Y., (2009). "Catalytic Gasification of Glycine and Glycerol in Supercritical Water", International Journal of Hydrogen Energy, 34: 5357-5364.

[81] Guo, L.J., Lu, Y.J., Zhang, X.M., Ji, C.M., Guan, Y. ve Pei, A.X., (2007). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Systematic Experimental and Analytical Study", Catalysis Today, 129: 275-286.

[82] Li, S., Lu, Y., Guo, L. ve Zhang, X., (2011). "Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water with Bimetallic Ni-M/γAl_2O_3 Catalysts (M = Cu, Co and Sn)", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 14391-14400.

[83] Watanabe, M., Inomata, H. ve Arai, K., (2002). "Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (Glucose and Cellulose) with ZrO_2 in Supercritical Water", Biomass and Bioenergy, 22: 405-410.

[84] Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T. ve Arai, K., (2003). "Catalytic Effects of NaOH and ZrO_2 for Partial Oxidative Gasification of n-hexadecane and Lignin in Supercritical Water", Fuel, 82: 545-552.

[85] Kersten, S.R.A., Potic, B., Prins, W. ve Van Swaaij, W.P.M., (2006). "Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water", Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 4169-4177.

[86] Onwudili, J.A. ve Williams, P.T., (2009). "Role of Sodium Hydroxide in the Production of Hydrogen Gas from the Hydrothermal Gasification of Biomass", International Journal of Hydrogen Energy, 34: 5645-5656.

[87] Hao, X.H., Guo, L.J., Mao, X., Zhang, X.M. ve Chen, X.J., (2003). "Hydrogen Production from Glucose Used as a Model Compound of Biomass Gasified in Supercritical Water", International Journal of Hydrogen Energy, 28: 55-61.

[88] Guo, S., Guo, L., Cao, C., Yin, J., Lu, Y. ve Zhang, X., (2012). "Hydrogen Production from Glycerol by Supercritical Water Gasification in a Continuous Flow Tubular Reactor" International Journal of Hydrogen Energy, 37: 5559-5568.

[89] Guo, Y., Wang, S., Xu, D., Gong, Y., Tang, X. ve Zhang, J., (2010). "Hydrogen Production by Catalytic Supercritical Water Gasification of Nitriles", International Journal of Hydrogen Energy, 35: 4474-4483.

[90] Sinag , A., Kruse, A. ve Rathert, J., (2004). "Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor", Industrial & Engineering Chemistry Research, 42: 502-508.

[91] Kruse, A. ve Faquir, M., (2007). "Hydrothermal Biomass Gasification - Effects of Salts, Backmixing, and Their Interaction", Chemical Engineering & Technology, 30(6): 749-754.

[92] Madenoglu, T.G., Saglam, M. Yuksel, M. ve Ballice, L., (2013). "Simultaneous Effect of Temperature and Pressure on Catalytic Hydrothermal Gasification of Glucose", The Journal of Supercritical Fluids, 73: 151-160.

[93] Madenoglu, T.G., Boukis, N., Saglam, M. ve Yuksel, M., (2011). "Supercritical Water Gasification of Real Biomass Feedstocks in Continuous Flow System", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 14408-14415.

[94] Manzour, P.A., (2012). Hydrogen Production Using Catalytic Supercritical Water Gasification of Lignocellulosic Biomass, Ph.D. Thesis, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto.

[95] Azadi, P. ve Farnood, R., (2011). "Review of Heterogeneous Catalysts for Sub- and Supercritical Water Gasification of Biomass and Wastes", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 9529-9541.

[96] Guo, Y., Wang, S., Gong, Y., Xu, D., Tang, X. ve Ma, H., (2010). "Partial Oxidation of Municipal Sludge with Activited Carbon Catalyst in Supercritical Water", Journal of Hazardous Materials, 180: 137-144.

[97] Youssef, E.A., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G. ve Charpentier, P., (2010). "Sequential Supercritical Water Gasification and Partial Oxidation of Hog Manure", International Journal of Hydrogen Energy, 35: 11756-11767.

[98] Taylor, A.D., DiLeo, G.J. ve Sun, K., (2009). "Hydrogen Production and Performance of Nickel Based Catalysts Synthesized Using Supercritical Fluids for the Gasification of Biomass", Applied Catalysis B: Environmental, 93: 126-133.

[99] Yoshida, T., Oshima, Y. ve Matsumura, Y., (2004). "Gasifcation of Biomass Model Compounds and Real Biomass in Supercritical Water", Biomass and Bioenergy, 26: 71-78.

[100] Lu, Y., Li, S. ve Guo, L., (2013). "Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Glucose with $Ni/CeO_2/Al_2O_3$: Effect of Ce Loading", Fuel, 103: 193-199.

[101] Osada, M., Sato, T., 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: 930-395.

[102] Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A. ve Croiset, E., (2011). "Reforming of Bioethanol Over Ni/Al_2O_3 and $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$ Catalysts in Supercritical Water for Hydrogen Production", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 2877-2886.

[103] Lee, I., (2011). "Effect of Metal Addition to Ni/Activated Charcoal Catalyst on Gasification of Glucose in Supercritical Water", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 8869-8877.

[104] Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K. ve Shirai, M., (2007). "Reaction Pathway for Catalytic Gasification of Lignin in Presence of Sulfur in Supercritical Water", Energy & Fuels, 21: 1854-1858.

[105] 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.

[106] Byrd, A.J., Pant, K.K. ve Gupta, R.B., (2007). “Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al_2O_3 Catalyst in Supercritical Water”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46: 3574-3579.

[107] Onwudili, J.A. ve Williams, P.T., (2013). “Hydrogen and Methane Selectivity During Alkaline Supercritical Water Gasification of Biomass with Ruthenium-Alumina Catalyst”, Applied Catalysis B: Environmental, 132-133: 70-79.

[108] Byrd, A.J., Kumar, S., Kong, L., Ramsurn, H. ve Gupta, R.B., (2011). “Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Switchgrass Biocrude in Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, 36: 3426-3433.

[109] Escot Bocanegra, P., Reverte, C., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Barsan, M.M., Butler, I.S., Kozinski J.A., ve Gökalp, I., (2010). “Gasification Study of Winery Waste using a Hydrothermal Diamond Anvil Cell”, The Journal of Supercritical Fluids, 53: 72-81.

[110] 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.

[111] Yan, B., Wu, J., Xie, C., He, F. ve Wei, C., (2009). “Supercritical Water Gasification with Ni/ZrO_2 Catalyst for Hydrogen Production from Model Wastewater of Polyethylene Glycol”, The Journal of Supercritical Fluids, 50: 155-161.

[112] May, A., Salvado, J., Torras, C. ve Montane, D., (2010). “Catalytic Gasification of Glycerol in Supercritical Water”, Chemical Engineering Journal, 160: 751-759.

[113] Youssef, E.A., Chowdhury, M.B.I., Nakhla, G. ve Charpentier, P., (2010). “Effect of Nickel Loading on Hydrogen Production and Chemical Oxygen Demand (COD) Destruction from Glucose Oxidation and Gasification in Supercritical Water”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 5034-5042.

[114] Guan, Q., Wei, C., Shi, H., Wu, C. ve Chai, X., (2011). “Partial Oxidative Gasification of Phenol for Hydrogen in Supercritical Water”, Applied Energy, 88: 2612-2616.

[115] Zhang, L., Champagne, P. ve Xu, C.C., (2011). “Supercritical Water Gasification of an Aqueous By-Product from Biomass Hydrothermal Liquefaction with Novel Ru Modified Ni Catalysts”, Bioresource Technology, 102: 8279-8287.

[116] Guo, Y., Wang, S., Wang, Y., Zhang, J., Xu, D. ve Gong, Y., (2012). “Gasification of Two and Three-Components Mixture in Supercritical Water: Influence of NaOH and Initial Reactants of Acetic Acid and Phenol”, International Journal of Hydrogen Energy, 37: 2278-2286.

[117] de Vlieger, D.J.M., Chakinala, A.G., Lefferts, L., Kersten, S.R.A., Seshan, K. ve Brilman, D.W.F., (2012). “Hydrogen from Ethylene Glycol by Supercritical Water

Reforming Using Noble and Base Metal Catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 111-112: 536-544.

[118] Waldner, M.H. ve Vogel, F., (2005). "Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification", Industrial & Engineering Chemistry Research, 44: 4543-4551.

[119] Muangrat, R., Onwudili, J.A. ve Williams, P.T., (2011). "Alkaline Subcritical Water Gasification of Dairy Industry Waste (Whey)", Bioresource Technology, 102: 6331-6335.

[120] Sato, T., Inda, K. ve Itoh, N., (2011). "Gasification of bean Curd Refuse with Carbon Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water", Biomass and Bioenergy, 35: 1245-1251.

[121] Madenoglu, T.G., Kurt, S., Saglam, M., Yuksel, M., Gokkaya, D. ve Ballice, L., (2012). "Hydrogen Production from Some Agricultural Residues by Catalytic Subcritical and Supercritical Water Gasification", The Journal of Supercritical Fluids, 67: 22-28.

[122] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., (1995). Standart methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington DC, ABD.

[123] Kıpçak, E., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2011). "Hydrothermal Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water", The Journal of Supercritical Fluids, 57: 50-57.

[124] Kıpçak, E., Akgün, M., (2012). "Oxidative Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water: Effects on Gasification Yield and Biofuel Composition", The Journal of Supercritical Fluids, 69: 57-63.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ekin (Yıldırım) KIPÇAK

Doğum Tarihi ve Yeri : 05.02.1981 / İzmir

Yabancı Dili : İngilizce (KPDS: 95; TOEFL: 620)

E-posta : eyildir@yildiz.edu.tr; ekinyildirim@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği (İng)	Ege Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya Mühendisliği (İng)	Ege Üniversitesi	2002
Lise	Fen	Özel İzmir Amerikan Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale (SCI/SCI-exp)

1. Karakuş, Y., Aynacı, F., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2013). "Hydrogen Production from 2-Propanol Over Pt/Al_2O_3 and Ru/Al_2O_3 Catalysts in Supercritical Water", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, Issue 18, pp. 7298-7306.

2. Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2013). "In-situ Gas Fuel Production During the Treatment of Textile Wastewater at Supercritical Conditions", Water Science and Technology, Vol. 67, Issue 5, pp. 1058-1067.

3. Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2012). "Oxidative Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water: Effects on Gasification Yield and Biofuel Composition", The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 69, pp. 57-63.

4. Söğüt O.Ö., Kıpçak E. ve Akgün M., (2011). "Treatment of Whey Wastewater by Supercritical Water Oxidation", Water Science and Technology, Vol. 63, Issue 5, pp. 908-916.

5. Kıpçak, E., Söğüt O.Ö. ve Akgün M., (2011). "Hydrothermal Gasification of Olive Mill Wastewater as a Biomass Source in Supercritical Water", The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 57, Issue 1, pp. 50-57.

6. Söğüt O.Ö., Yıldırım E. ve Akgün M., (2011). "The Treatment of Wastewaters by Supercritical Water Oxidation", Desalination and Water Treatment, Vol. 26, pp. 131-138.

Bildiri (Uluslararası-Tam Metin)

1. Karakuş, Y., Aynacı, F., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2012). "Hydrogen Rich Fuel Gas Production from 2-Propanol Using Pt/Al_2O_3 and Ni/Al_2O_3 Catalysts in Supercritical Water", ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, November 28-29, Paris.

2. Kıpçak, E., Kutluay, S. ve Akgün, M., (2012). "Simultaneous Treatment and Catalytic Gasification of Olive Mill Wastewater Under Supercritical Conditions", ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, November 28-29, Paris.

3. Kıpçak, E., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2010). "Hydrothermal Gasification of Biomass in Supercritical Water", 9^{th} Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, September 5-8, Sorrento.

4. Söğüt, O.Ö., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2010). "Hydrothermal Gasification of Industrial Wastewater at Supercritical Conditions", 9^{th} Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, September 5-8, Sorrento.

5. Söğüt, O.Ö., Yıldırım, E. ve Akgün, M., (2009). "The Treatment of Wastewaters by Supercritical Water Oxidation", ULE2009: International Workshop on Urbanization, Land Use, Land Degradation and Environment, September 28-October 1, Denizli.

Bildiri (Uluslararası-Özet/Poster)

1. Kıpçak, E., ve Akgün, M., (2011). "The Evaluation of Different Wastewaters as an Energy Source Through Their Treatment by Supercritical Water Oxidation", 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, November 15-18, Barcelona (Poster).
2. Kıpçak, E., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., (2011). "The Effect of Oxygen on the Gasification of Biomass in Supercritical Water", 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, November 15-18, Barcelona (Poster).

Bildiri (Ulusal)

1. Kutluay, S., Aynacı, F., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2012). "Zeytin Karasuyunun Pt Katalizörü Kullanılarak Hidrotermal Arıtımı ve Gazlaştırılması", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül, İstanbul.

2. Aynacı, F., Kutluay, S., Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2012). "Süperkritik Su Ortamında 2 Propanolün Katalitik Gazlaştırılması", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül, İstanbul.

3. Kıpçak, E. ve Akgün, M., (2012). "Bir Biyokütle Kaynağı Olarak Zeytin Karasuyunun Süperkritik Su Koşullarında Gazlaştırılması", 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül, İstanbul.

Proje (Biten)

1. Süperkritik Su Ortamında İzopropil Alkolden Hidrojen Üretimi, TÜBİTAK (Proje No: 112M013), Araştırmacı, 2012-07-01 - 2013-07-01.

2. Zeytin Karasuyundan Hidrojen ve Biyoyakıt Üretimi, TÜBİTAK (Proje No: 108M546), Araştırmacı, 2009-03-01 - 2012-03-01.