



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SÜPERKRİTİK KURUTMA METOTLARININ İNCELENMESİ VE
REAKTÖR TASARLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERT KILINÇEL

TEMMUZ 2014

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Mert KILINÇEL tarafından hazırlanan Süperkritik Kurutma Metotlarının İncelenmesi ve Reaktör Tasarlanması isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/06/2014 tarih ve 2014/596 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)

Doç.Dr. Ethem TOKLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd.Doç.Dr. Arif ÖZKAN
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç.Dr. Cenk ÇELİK
Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 15/07/2014

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Mert KILINÇEL'in Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Temmuz 2014 (Tarih)

(İmza)

Mert KILINÇEL

Sevgili Eşime

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanmasında süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Ethem Toklu'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen hayat arkadaşım Dr. Özge KILINÇEL'e, biricik anneme, babama ve ablama, ayrıca varlığıyla bize mutluluk veren bir tanecik yeğenim Ceren GÜRÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

15 Temmuz 2014

Mert KILINÇEL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	1
ABSTRACT	3
EXTENDED ABSTRACT	5
1.GİRİŞ.....	7
1.1. AMAÇ VE KAPSAM	7
1.2 LİTERATÜR TARAMASI	8
1.3 KURUTMA İŞLEMLERİ	15
1.3.1 Geleneksel Kurutma İşlemleri.....	15
1.3.1.1 Doğal Kurutma (Havada Kurutma).....	16
1.3.1.2 Dondurarak Kurutma	17
1.3.1.3 Vakum Kurutması	18
1.3.1.4 Sprey Kurutması	20
1.3.1.5 Akışkan Yataklı Kurutma	22
1.3.1.6 Tambur Kurutması	23
1.3.2 Süperkritik Kurutma (SKK)	26
1.4 SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	26
1.4.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisi ve Tarihçesi	27
1.4.2 Süperkritik Akışkan Özellikleri	28
1.4.3 Süperkritik Kurutmada Sıkça Karşılaşılan Akışkanlar	29
1.4.3.1 Süperkritik Su.....	30
1.4.3.2 Süperkritik Alkol	30
2.2.3.3 Süperkritik CO ₂	31
1.4.4 Süperkritik Akışkanların Avantajları	34
1.5 SÜPERKRİTİK KURUTMA TEKNİKLERİ	34
1.5.1 Süperkritik Organik Kurutma (SCOD)	38
1.5.2 Süperkritik Gaz Kurutması (SCGD).....	40
1.5.3 Süperkritik Çözücü Karışımı Kurutması (SCMD)	43

1.5.4 Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu ile Kurutma (SCGED).....	45
1.5.5 Süperkritik Akışkan Destekli Sprey Kurutma/Atomizasyon (SASD).....	47
1.6 GÖZENEKLİ MALZEMELER.....	48
1.6.1 Aerojel	50
1.6.1.1 İnorganik Aerojel.....	52
1.6.1.2 Organik Aerojel	52
1.6.1.3 Karbon Aerojel	52
2.MATERYAL VE YÖNTEM.....	54
2.1 SÜPERKRİTİK REAKTÖR TASARIMI	54
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
3.1 SİLİKA AEROJEL, SİLİKA VE SİLİKANIN KOMPOZİTLERİ.....	59
3.2 METAL OKSİT, METAL VE METAL KOMPOZİTLERİ	61
3.3 METAL DIŞI MALZEMELER.....	62
3.4 MİKRO ELEKTROMEKANİK SİSTEMLER (MEMS)	63
3.5 GIDA VE TIBBİ MALZEMELER	64
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
5. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Kurutma metotlarının sabit giderlere göre grafiği	16
Şekil 1.2. Kurutma metotlarının imalat giderlerine göre grafiği	16
Şekil 1.3. Klasik bir dondurarak kurutma sisteminin şeması	18
Şekil 1.4. Klasik bir vakum kurutması sisteminin şeması	19
Şekil 1.5. Klasik bir sprey kurutma yönteminin şematik gösterimi	21
Şekil 1.6. Klasik bir akışkan yataklı kurutucunun şematik gösterimi	22
Şekil 1.7. Tambur kurutması sisteminin şematik gösterimi	24
Şekil 1.8. Süperkritik akışkanların üçlü faz diyagramı	27
Şekil 1.9. SKA olarak kullanılan bazı maddelerin kritik sıcaklık grafiği	29
Şekil 1.10. SKA olarak kullanılan bazı maddelerin kritik basınç grafiği	29
Şekil 1.11. Farklı alkollerin kritik sıcaklık değerleri	30
Şekil 1.12. Farklı alkollerin kritik basınç değerler	31
Şekil 1.13. SKK ve bilinen buharlaştırılmalı kurutma sonucu malzemeler	36
Şekil 1.14. Çeşitli SKK'ler için tipik yöntemler	37
Şekil 1.15. SCOD işleminin şematik yöntemi	39
Şekil 1.16. SCGD işleminin şematik yöntemi	41
Şekil 1.17. SCMD işleminin gerçekleşme aşamaları	44
Şekil 1.18. Kritik bölgedeki etanol-CO ₂ karışımlarının P-T diyagramı	45

Şekil 1.19.	Su/CO ₂ sistemi için P-x-y diyagramı ve SCGED adımları	46
Şekil 1.20.	SASD'nin şematik gösterimi	47
Şekil 1.21.	Gözenekli malzemelerin gözenek boyutları	49
Şekil 1.22.	Gözenek geometrilerinin sınıflandırılması	49
Şekil 1.23.	Silikadan elde edilen bir aerojelin mikroyapısı	50
Şekil 2.1.	Reaktör ana gövde tasarımı	55
Şekil 2.2.	Reaktör kapak tasarımı	56
Şekil 2.3.	Reaktör kelepçe tasarımı	56
Şekil 2.4.	Reaktör komponentlerinin montaj ilişkisi	57
Şekil 2.5.	Reaktör komponentlerinin montajlı görünümü	57
Şekil 2.6.	SKK işlemi deney düzeneği	58
Şekil 3.1.	SKK işlemlerinde kullanılan akışkanların CO ₂ ile ilişkisi	66
Şekil 3.2.	SKK işlemlerinde kullanılan metotların yaygınlığı	67
Şekil 3.3.	SKA'ların kritik sıcaklıkları arasındaki ilişki	68
Şekil 3.4.	Bazı SKA'ların kritik basınçları arasındaki ilişki	68

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>	
Çizelge 1.1.	Kurutma Metotlarının Maliyetleri	15
Çizelge 1.2.	Bazı SKA'ların Kritik Sıcaklık ve Basınçları	28
Çizelge 1.3.	CO ₂ Gazının Farklı Fazlardaki Özellikleri	32
Çizelge 1.4.	Çeşitli SKK'ler İçin Farklı Operasyon Özellikleri	37
Çizelge 1.5.	Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması	50
Çizelge 2.1.	310 kalite paslanmaz çeliğin bazı mekanik özellikleri	56
Çizelge 3.1.	Silika Aerojel Üretimindeki Patentli Uygulamalar	60
Çizelge 3.2.	Metal, Oksit, Kompozitleri Üretimindeki Patentler	61
Çizelge 3.3.	Metal Dışı Malzemelerin Üretimindeki Patentli Uygulamalar	62
Çizelge 3.4.	MEMS Üretimindeki Patentli Uygulamalar	63
Çizelge 3.5.	Gıda ve Tıbbi Ürünlerin Kurutulmasıyla İlgili Patentler	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

D	Gözenek çapı
D_s	Difüzyon sabiti
η	Viskozite
ρ	Yoğunluk
h	Zaman (saat)
T_c	Kritik sıcaklık
P_c	Kritik basınç
R	Resorsinol
PF	Fenol-furfural
MF	melamin-formaldehit
F	Formaldehit
SK	Süperkritik
SKK	Süperkritik kurutma
SKA	Süperkritik akışkan
SCD	Supercritical dryings
SCF	Supercritical fluid
SKE	Süperkritik ekstraksiyon
SKAE	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
SKŞ	Süperkritik şartlar
SK-CO ₂	Süperkritik karbondioksit
SCOD	Süperkritik organik kurutma
SCGD	Süperkritik gaz kurutması
SCMD	Süperkritik çözücü karışımı kurutması
SCGED	Süperkritik gaz ekstraksiyonu ile kurutma
SASD	SKA-destekli sprey-kurutma/atomizasyon
RSCE	Hızlı süperkritik ekstraksiyon
DSK	Düşük sıcaklıkta kurutma
YSK	Yüksek sıcaklıkta kurutma

BET	Standart Brunauer analizi
DGÇP	Doymuş gaz çözeltilisinden oluşan parçacık
MEMS	Mikro elektromekanik sistemler
IUPAC	Union of Pure and Applied Chemistry
PMMA	Polimetil Metakrilat
PLA	Polilaktik Asit
KA	Karbon aerogel
CA	Carbon aerogel
EPA	Çevre koruma ajansı

ÖZET

SÜPERKRİTİK KURUTMA METOTLARININ İNCELENMESİ VE REAKTÖR TASARLANMASI

Mert KILINÇEL

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Temmuz 2014,69 sayfa

Geçtiğimiz yirmi yıl içinde, süperkritik akışkan kurutması veya süperkritik kurutma olarak ta bilinen kurutma işlemi birçok alanda artan uygulamalarıyla hızlı bir şekilde büyüyen bir ilgiye sahip olmuştur. Etkili ve birçok üstün özellikleri sayesinde süperkritik kurutma işlemi, bilinen geleneksel kurutma metotlarının aksine, kurutulan numune ve kurutma şartları açısından oldukça önemli avantajlara sahiptir. Her maddenin özgün yapısından kaynaklanan fiziksel ve kimyasal farklı özellikleri vardır; bunun doğrultusunda da farklı faz özellikleri vardır. Ele alınan herhangi bir maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramında katı-sıvı-gaz hallerinin birbirleri ile dengede buldukları sınır eğrileri vardır. Maddenin gaz ile sıvı halleri arasında dengede bulunduğu eğriyi ileriye doğru hareket ettirmemiz durumunda sıcaklığın ve basıncın arttığı görülmektedir. Bunun sonucunda ısıl genleşmeler nedeniyle sıvının yoğunluğu azalarak, gazın yoğunluğu artmaktadır. İşlem sürdürüldüğünde sıvı ve gaz fazın yoğunlukları birbirlerine yaklaşarak bir süre sonra ikisi de aynı değere ulaşmaktadır. Tam da bu iki fazın ortak yoğunluğa sahip oldukları bu nokta kritik noktayı göstermektedir. İşlemler sonunda oluşan bu akışkanın sıcaklığı veya basıncı kritik şartların üzerine çıkarılır ise maddenin bilinen hallerinden farklı, gaz ve sıvı özelliklerinin arasında yeni özelliklere sahip bir akışkan olan süperkritik akışkan (SKA) elde edilmektedir.

SKA sahip olduğu düşük ölçülerdeki viskozite, yüksek değerdeki yayılım, yoğunluk ve çözme gücü özellikleri bakımından hem gaza hem de sıvılara benzemektedir. Kurutma işlemi aslında bir ekstraksiyon olduğu için SKA'nın yüksek çözme gücü, bu noktada büyük önem arz etmektedir. SKA ekstraksiyonu klasik olarak kritik şartlara ulaşılabilmesi için yüksek basınç pompası, ekstraktör ve separatöre sahip bir sistem ile sağlanmaktadır. Kullanımı kararlaştırılan SKA, önceden belirlenen basınç değerinde

sisteme gönderilip bu esnada bir ısıtıcıdan geçirilerek ekstraktöre aktarılmaktadır. Burada kurutulması istenilen numune ile etkileşime geçerek çözebileceği bileşenleri almaktadır. Sonrasında akışkan separatöre geçerek sıcaklık ve basıncı kritik şartların altına düşürülerek kurutma döngüsü tamamlanmaktadır.

Günümüze kadar süren ve hala devam eden farklı amaçlarda ve farklı alanlarda kullanılan polimer malzemelerin geliştirilmesi, bilim dünyasını daha modern ve daha etkili çözüm yolları bulmaya zorlamıştır. Yeryüzünde bilinen malzemeler arasında en hafif ve en düşük yoğunluğa sahip olan aerojeller bu noktada insanlığa çözüm olarak kendini göstermektedir. Kontrol edilebilir gözenek yapısının sağladığı büyük yüzey alanı, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek elektrik iletkenliği gibi benzersiz birçok yapısal özelliği ile ön plana çıkan aerojellerin üretimi süperkritik akışkanlar yardımıyla gerçekleşen süperkritik kurutma ile sağlanmaktadır. Karbon aerogel, tekstil, sağlık, gıda, tarım, ilaç, malzeme gibi birçok sektörde hayatımızı kolaylaştıracak özelliklere sahiptir.

Anahtar Sözcükler: Süperkritik kurutma, süperkritik akışkan

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SUPERCRITICAL DRYING METHODS AND A REACTOR DESIGN

Mert KILNIÇEL

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

July 2014,69 pages

In the last two decades, supercritical fluid dryings (SCFD) or supercritical dryings (SCD) has attracted growing interests for its increasing applications in various fields. Because of its effective and any other outstanding properties SCD has a lot of advantage compare to other dryings techniques. There are different physical and chemical properties of each and in this respect they have different phase diagram. Any substance discussed in the pressure-temperature phase diagram of the states of solid-liquid-gas boundary curves with each other, they are in balance. At balanced between gas and liquid states of the substance which we move forward curve in the case of temperature and pressure are increased. Due to thermal expansion as a result, decrease of viscosity of the liquid, density of the gas is increasing. After a while the density of the liquid and gas phases obtain in the same value by approaching to each other. That point indicates the critical point which the density of the two phases to have a common point. If the temperature or the pressure increase over the critical points then it becomes the supercritical fluids (SCF) which has average properties between gas and liquid phases.

The features of the supercritical fluid, viscosity at low rates, high-value propagation, density and resolving powers are similar to both gas and liquid. Because of the drying process is actually a supercritical fluid extraction, the high resolving power of supercritical fluid is very important at this point. SCF extraction conventionally high-pressure pump for achieving critical conditions, is achieved by a system with the extractor and separator. SCF decided to be use a predetermined pressure value sent to the system passed through a heater at this time is transferred to the extractor. Here SCF interacting with sample which desired to be dried gains the components which can be solved. After that the fluid passing through the separator under reduced below critical conditions of temperature and pressure of the drying cycle is completed.

Up to the present the developing polymeric materials which are used for different purposes and different areas, forces scientific world to find other modern and effective solutions. Among known materials on Earth lightest and lowest density aerogels with presents itself as a solution to humanity at this point. Because of the easily controlled pore structure, carbon aerogels which has features such as huge surface area, low electric resistance, high electrical conductivity, and its thermal and mechanic aspects, are produced by supercritical drying with the help of supercritical fluids. Carbon aerogels (CA) have many features to make our lives easier in many sectors such as textile, health, food, agriculture, medicine, materials .

Keywords: Supercritical drying, supercritical fluid

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF SUPERCRITICAL DRYING METHODS AND A REACTOR DESIGN

Mert KILNIÇEL

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

July 2014, 69 pages

1. INTRODUCTION:

This study has two importance in many respects which for many years scientists have focused on. These are supercritical drying methods for any substance and the materials of aerogels, which capable of answering the many questions, have a considerable importance all around the world. The aerogel is a solid material which has the lightest and the lowest density, besides the liquid components in this silicon-based solids are replaced by air. In this study the important point for us is examination of formation at the super-critical conditions of carbon aerogel which has the remarkable structural properties. While Controllable pore structure is maintaining a high surface area, thanks to the high temperature strength properties, aerogels will make our lives easier as insulation material in many surface. All these features in addition to its high electrical conductivity is another preferable reason for research. Intended with this study, examination of the known methods using mathematical calculations and making specific analysis which purpose of reach optimum temperature, pressure and time conditions for drying, after all a drying model is to obtain. As a first step to examine the conditions used for the production of aerogels and methods to reach these conditions at super critical value will be determined. In order to perform drying efficiently firstly calculate how long will be applied these supercritical conditions, it will be integrated into drying model to create. As a result the drying model to be obtained will be carry

out and because of thermal insulation properties, high strength and large surface area, with carbon aerogels remarkable numerous advantages will emerge in many sectors.

2. MATERIAL AND METHODS:

To avoid any confusion in this work, supercritical drying (SCD) is conveniently classified according to the applied supercritical solvents: supercritical organic solvent drying (SCOD), supercritical gas drying (SCGD, here CO₂ is a representative gas, which is in a gas state at ambient pressure and temperature); supercritical mixture solvent drying (SCMD) with the use of a mixture of CO₂ and an organic solvent; and supercritical gas extraction-drying (SCGED), thus employing supercritical CO₂ to extract water with or without additive/cosolvent. The term “supercritical fluid drying” was also used when scientists employed SCFs to assist the spray drying of aqueous solutions [3]; this work introduces therefore, SCF-assisted spray-drying/atomization (SASD) process as a special SCD for drying aqueous solution to obtain fine particles. Yet, SASD is basically not suitable for porous particles when spraying the solution with supercritical CO₂ to ambient pressure since evaporation is in dominance.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

During the last two decades, SCD have attracted increasing attention due to its potential applications in dryings nanostructured materials, food, pharmaceutical compounds etc., with extraordinary properties such as keeping the original structure of the materials. Yet, most of the potential applications remain unutilized even in the silica aerogel area.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

It's seen from the workous that, CO₂ is the most important material as SCF in SCD processes. Thanks to it's uniq properties CO₂ has lots of adventages. Because of this it is the most common material to prepare aerogel with SCD operations.

1.GİRİŞ

Günümüze kadar kullanılan pek çok kurutma tekniği, kurutulan ürünün yapısal özelliklerini koruyamadığını gösterirken tüm bunların aksine süperkritik kurutma (SKK) tekniği ile gerçekleşen işlemlerde son ürünün yapısal özelliklerini muhafaza ettiği ve dayanımını koruduğu gözlemlenmiştir. Maddeler kendi kritik sıcaklık ve basınç değerleri altında süperkritik akışkan (SKA) olarak adlandırılırlar. SKA'lar düşük viskozite ve yüksek difüzyivite özellikleri nedeniyle gaz fazına, yüksek yoğunluk ve baskın çözme gücü özellikleriyle de sıvı fazına benzedikleri için, fiziksel parametreleri basınç ve sıcaklık değişimleriyle kolaylıkla ayarlanabilen akışkanlar olarak tanımlanabilirler. Süper kritik bölgede çözme gücü, yoğunluğun bir fonksiyonu olduğu için de ekstraksiyon koşullarında yapılabilecek küçük değişikliklerle klasik çözücülere göre kullanım açısından daha esnek çözümler ortaya çıkar. Süper kritik akışkan ekstraksiyonunda (SKAE) akışkan olarak etilen, etan, propan, metanol, toluen, su ve karbondioksit (CO₂) kullanılır. Yapılan araştırmada bunlar arasında en çok göze çarpanı ise, kolay erişilebilir kritik şartları, ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, çözücü kalıntısı bırakmaması, ucuz ve ticari açıdan kolay sağlanabilir olması, çevreye zarar vermemesi, yanıcı, patlayıcı ve zehirli olmaması gibi sahip olduğu avantajlar sebebiyle CO₂ olmuştur.

1.1. AMAÇ VE KAPSAM

Ülkemizde SKK tekstilden malzemeye, gıdadan sağlığa birçok sektörde önemli kolaylıklar sağlamasına rağmen hala aktif olarak kullanılan bir kurutma yöntemi olamamıştır. Karbon aerojel (KA), uygun kurutma şartlarında daha büyük çapta üretilerek, gerek iyi yalıtım özelliği sayesinde her tür reaktörün veya kazanın yalıtımında, gerek sağlam yapısı ve hafif olma özelliği ile sayısız maddenin kaplanması için kullanılabilen bir polimer malzeme olarak, geleceğin malzemesi olarak kendini göstermektedir.

Bir maddenin kritik noktası ilk kez Baron Cagniardde'la Tour tarafından 1822'de gözlenmiştir.1879'da Hannay ve Hogart metal halojenürler gibi katı maddelerin SK

metanol ve karbon tetraklorür de çözüldüğünü rapor etmişlerdir. Francis 1954'de yayımladığı bir makalede 261 tane farklı bileşenin SK-CO₂'e çözüldüğünü belirtmiştir. 1980'lerden sonra SK sıvıların analitik kimyada uygulamalarda büyük gelişme göstererek hızla pek çok endüstriyel alanda yer almaya başlamıştır. Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) SKA ekstraksiyon metotlarının gelişimi için çaba göstermektedir[1].

İlk kez 1879 'da Royal Society seminerlerinde (Londra) Hannay ve Hogart tarafından, bir katının yüksek basınçtaki gazda çözüldüğü, basınç düşürülünce katının çöktüğü açıklanmıştır. Bir kaç yıl sonra Eduard Buchner (1907'de biyokimya alanında Nobel ödülü almıştır), uzun süren bir çalışmanın ardından bir model bileşik olarak naftalinin SK-CO₂ içindeki çözünürlüğü ölçmüştür[2].

Aerojel, malzeme alanında birçok sektörde henüz çözülememiş sayısız probleme çare olabilecek nitelikte bir malzemedir. Sadece ülkemizde değil tüm dünyada çok geniş kullanım alanına sahiptir. Türkiye'de henüz üzerinde yeteri kadar durulmamasına rağmen bu konu bilim dünyasına ve hızla gelişen yerli sanayiye büyük oranda katkıda bulunacaktır. Kullanım alanları ele alındığı zaman; uçakların dış gövdesinde kullanılan birçok kompozitten daha üstün bir dayanım özelliği gösterirken, hafifliği ile de ayrıca cezbedici bir yapıya sahiptir.

1.2 LİTERATÜR TARAMASI

Gerek aerojellerin üretilmesindeki kullanımı ile gerekse birçok sektördeki kullanımıyla SKK ve SKA'lar bilim dünyasında oldukça yoğun bir ilgiye sahiptir. Bu alanda geçtiğimiz yıllar içinde hatırı sayılır derecede çok çalışmaya imza atılmıştır. Bunlar gıda, tarım, kimya, malzeme, çevre, sağlık gibi daha sayılmamış olan alanlarda yapılmış olup, hepsi de bilim ve teknoloji adına gerçekleştirilen çok değerli çalışmalardır.

Adachi ve arkadaşları, toplam 37 sistemin SK-CO₂ ve SK etilenin çözünürlüğünü bir arada ele almak için daha önceleri öne sürülen bir eşitliği geliştirmişlerdir. Buna ek olarak, çözünebilirlik bilgilerini incelemek için, süperkritik şartlar (SKŞ) altında farklı iki karıştırma yöntemini, bazı eşitlikler ile test etmişlerdir[3].

Stützer ve arkadaşları, SK gaz ekstraksiyonu ile akışkan ortamdan külün temizlenmesini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada ise, ele alınan akışkan ortam için, üçlü bölge şartlarında oluşan SK gaz seçilmiştir. Bu yolla, yüksek konsantrasyona sahip akışkan ortamı, gaz fazında elde etmişlerdir[4].

Weder, SK CO₂'ye maruz bırakılan proteinler ve amino asitler üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada lizozom nemli SK-CO₂ ve N₂ (300bar, 80°C ve oda sıcaklığında, 6 ve 2h) ile işlenmiştir. Gerek bu çalışma da gerekse daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür ki SKŞ'da incelenen proteinler, pankreas enzimlerine nazaran sindirim enzimlerinde daha iyi kullanılmaktadır[5].

1995 yılında Tajiri ve arkadaşları SKK ortamının, silika aerogelin yapı ve özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada sistem olarak 105mm çapında ve 100 mm derinliğinde basınçlı bir kap, bunun yanında bir de elektrikli ısıtıcı kullanmışlardır. Elektrikli ısıtıcının yanına termokupl ekleyerek sıcaklığı kontrollü bir şekilde artırıp azaltmışlardır. İşlem sırasında iki tip silika aerogel kullanılmıştır. Uygulanan prosesler sonucunda SK ortama ve kullanılan ısıtıcıya bağlı olarak farklı yoğunluklarda çeşitli aerojeller elde edilmiştir[6].

Wilp ve Eggers ise bir ekstraksiyon sistemi kullanarak gerçek işlem şartları altında, SK-CO₂'nin bağıl yoğunluğunun ölçülmesini araştırmışlardır. Hassas nem ölçümü elde edebilmek için, nemli-kimyasal yöntem kalibrasyonunda optimizasyonlar yapmışlardır. Yapılan kapasitif ölçümlerde, 100 bar- 300 bar arası basınç ve 31-75 °C sıcaklık aralığında bağıl yoğunluk değeri 0,7 olarak göze çarpmıştır[7].

Afrane ve Chimowitz 1996' da yaptıkları çalışmada SKA ile inorganik membran ayırma işlemini deneysel olarak araştırmışlardır. Yapılan araştırmada uçucu olmayan çözünmüş organik madde karışımının ayrılması için bir düzenek oluşturmuşlardır. Başlangıçta çözünenlerin ayrılması için, bir SK çözücü içine ekstrakte etmişler ve oluşan bu üçlü karışımı yüksek basınca dayanıklı gözenekli çelik kap destekli, gözenekli alüminyum yapıdaki iki odacığa yerleştirilmiştir. Bunların sonunda SK-CO₂ içinde çözünmüş 2,3-dimetil naftalin ve naftalin içeren bir sistem için bariyer görevi gören, ön seçici geçirgen membranı ortaya çıkarmışlardır[8].

Portakal kabuğundan elde edilen esansiyel yağların SK-CO₂ ekstraksiyonu üzerine bir çalışma da Mira ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Portakal esansiyel yağının SKA ekstraksiyonunu yaparken, çözücü olarak CO₂, hammadde olarak naveline portakalının dehidre edilmiş (suyu uzaklaştırılmış) kabuğunu kullanmışlardır. Operasyonun etkilerini, sıcaklık şartları 313 K ve 323 K, basınç şartları ise 1 MPa ve 25 MPa olan bir dizi deney yaparak analiz etmişlerdir. Analiz yapılırken hem kritikaltı CO₂ hem de SK-CO₂ kullanılmış ve buna göre çözünürlükleri gözlemişlerdir. Çalışma sonucunda portakal kabuğundan esansiyel yağ ekstraksiyonunda kritikaltı CO₂ nin çözücü özelliklerinin oldukça düşük olduğunu ama buna karşın SK-CO₂ 'nin çözücü özelliklerinde büyük bir artış olduğunu belirtmişlerdir[9].

Velasko ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada CO₂ için SKŞ olarak 160-260 bar arasında değişen basınçlarda ve 60 °C sıcaklık değerlerinde, SK-CO₂ ortamında ibuprofen ve Polimetil Metakrilat-Polilaktik Asit (PMMA-PLA) blendi ile impregnasyon işlemi gerçekleştirmişler ve değişen deney koşullarının etkisi incelemişlerdir. Tüm bu proseslerin sonunda ısıl geçişler, salım ve bozunma tepkileri gibi özellikleri, çeşitli analitik yöntemlerle belirlemişlerdir. Sonuç olarak İbuprofenle yapılan salım çalışmasında hücre kültürü olarak insan fibroblastı kullanılmış, daha çok şişen ve daha çabuk bozulan kompozitlerin, SKŞ'da salım hızının daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir[10].

Literatürdeki bir diğer çalışma da Manna ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, amaçları ise biyo uyumlu bir ilaç hammaddesi olarak bilinen ketoprofenin, SK-CO₂ ortamında suda çözünebilir bir polimer olan PVP K30 içerisine hapsedilmesinin gözlemlenmesidir. Deney safhasında gerçekleştirilen uygulamada araştırmacılar, impregnasyon işlemi yapacakları hücreye CO₂'yi 0.3 g/dk sabit hız ile göndermişlerdir. Çalışmada uygun sonuçların elde edildiği değerler 190 bar basınç ve 50 °C sıcaklık olarak kendilerini göstermişlerdir[11].

Unlusu ve arkadaşları ise SKK işleminde ısıtma esnasındaki gerilme oluşumunu ele almışlardır. Bu çalışmada silika aerogelin hazırlanmasını, çözücünün basınçlı kapta kurutulması ve çözücü ile CO₂ değişimini takiben gerçekleşen kurutma olarak iki farklı SKK tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Belirli sıcaklıklarda uygulanan farklı kurutma teknikleri için, modellemeyi çözümlenmek adına, sonlu elemanlar analiz yöntemi

kullanmışlardır. Ayrıca çalışmada, dakikada 0,2°C ve 2°C olan farklı ısıtma oranları kullanılmıştır. Islak jeldeki düşük gerilme değerlerini ise 2°C sıcaklık artışında kaydetmişlerdir[12].

Akgün ve Kıpçak, SK-su içinde 2-propanolden katalitik hidrojen üretimi üzerine güncel bir çalışma yaparak, bazı metal katalizörleri ile üretim miktarlarının kıyaslamasını yapmışlardır. Yapılması amaçlanan kıyaslama için Ni/Al₂O₃ ve Fe-Cr/Al₂O₃ katalizörleri test edilmiş olup, bu test sonuçlarında katalizör kullanımının gazifikasyon sonucundaki ürünü geliştirdiği görülmüştür. Ayrıca Ni/Al₂O₃ ile kıyaslandığında, Fe-Cr katalizörlerinin, hidrojen üretimi için daha düşük sıcaklık ve reaksiyon zamanları gerektiği gözlemlenmiştir[13].

Bir SKA spreyleme işlemi kullanılarak sulu yeşil çay özlerinin kurutulması adına bir çalışma da Meterc ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta kullandıkları kuru yeşil çay hammaddesinin 100 g'ının içinde 0,97 g epikateşin, 3,92 g epigallokateşin ve 1,41 g epikateşin gallat maddeleri bulunmaktadır. Bu çalışmayı, iki ana bölümde ele almışlardır, birincisinde ekstraksiyon işleminin optimizasyonlarını yapıp, ikinci kısımda ise kurutma işlemini optimize etmişlerdir. Farklı kurutma şartlarına kıyasla, uyguladıkları kurutma şartlarının makul değerlere geldiğini gözlemlemişler, genleşme öncesi sıcaklığı 145°C iken, %1,05 düşüş ile yaklaşık olarak 130°C ve daha düşük değerlere indiğini görmüşlerdir[14].

Iwai ve arkadaşları SK-CO₂ kullanarak boya hassasiyetli solar hücre hazırlamışlardır. Çalışmada yüksek yüzey alanına sahip iğne benzeri TiO₂ aerogeller, SK-CO₂ kurutması kullanarak hazırlamışlardır. Sonrasında TiO₂ filmler üzerindeki tutulan boya miktarlarını ölçmüşlerdir. Film üzerlerindeki tutulan boya miktarlarının, artan yüzey alanları ile orantılı olarak artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir. 313 K sıcaklık ve 15,5 MPa basınçta (SKŞ'da) kurutularak, TiO₂ film yüzeyinde tutulan boya miktarının, bu çalışmada incelenen filmler arasında en yüksek değerde olduğunu görmüşlerdir[15].

Hücre çekirdeklenmesi için polistiren köpük olarak SK-CO₂ ve SK bir N₂ sinerjisi şeklinde bir çalışma da geçtiğimiz aylarda Wong ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yaptıkları bu çalışmada, köpük üretimi için kullandıkları SK CO₂ ve SK N₂ 'nin iyi kalitede köpük elde etme için önemini incelemişlerdir. SK CO₂ yüksek çözünürlük ve plastikleşme özelliklerine sahipken, SK N₂ ise daha yüksek hücre yoğunlukları elde

etmede üstün özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu yüzden en iyi performans için üfleme aracından %75 CO₂-%25 N₂'yi sisteme göndermişlerdir. Geniş işlem penceresini de 100°C ile 180°C arasında tutmuşlardır. Yapılan çalışmalar sonunda çözünme gücünün düşüklüğü gözlemlenmiş ve N₂ miktarının %20 ve daha az miktarda olması gerektiğini saptamışlardır[16].

Alinia ve arkadaşları buğday samanı üzerinde bir çalışma yaparak, SK-CO₂ ile buğday samanını ön işleme tabi tutmuşlar ve şeker üretimi için bu ön işlem ürünlerinin enzimatik hidrolizi üzerindeki etkilerini gözlemlenmişlerdir. Çalışmada iki ayrı metot kullanarak bu metotları kıyaslamışlardır. Bunlardan biri uygulanan ön işlemin SK-CO₂ ile gerçekleştirildiği ilk işlem, diğeri ise buhar ile kombine olarak kullanılan SK-CO₂'nin kullanıldığı işlemdir. Bu yüzden buhar ve SK-CO₂ kombinasyonu ile ön işleme tabi tutulan buğday samanından ayrıştırılan su ürününün, en indirgeyici şeker içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir[17].

Durante ve arkadaşları, geçtiğimiz aylarda SK-CO₂ ile ekstrakte edilmiş balkabağı yağının verimi ve kalitesi üzerinde, SKK ve yardımcı matris ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada balkabağından, SK-CO₂ yardımıyla yüksek verimde E vitamini ve karotenoid eldesi için bir işlem tanımlamışlardır. İşlemler sonucunda, vakum fırınında kurutulmuş (bağıl yoğunluğu %8 olan ve 70 gözlü elek ile elenmiş) balkabağının, SK-CO₂ ürünleri olan E vitamini ve karotenoid miktarını artırdığını, yaptıkları dondurarak kurutma işlemi ile kıyasladıkları zaman gözlemlenmişlerdir[18].

Tian ve arkadaşları geçtiğimiz yıllarda SKK kullanılarak asetik asitle kataliz edilmiş resorsinol-furfuralden oluşan KA'nın hidrojen depolamasında kullanımı ile ilgili bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, KA'ları, karbonizasyon ve organik aerojellerin aktivasyonu ile elde etmişlerdir. Ayrıca N₂ emme yoluyla elde edilen spesifik yüzey alanını, standart Brunauer (BET) analizi ile belirlemişlerdir. Geliştirilmiş bir hidrojen depolamasını SK-CO₂ kurutması ile gerçekleştirmişler ve optimum şartların 77 K sıcaklık, 4,6 MPa basınç olduğunu belirlemişlerdir. Ortam basıncında kurutulan bir KA ile kıyasladıkları zaman, yüzey alanında (%19) ve mikro gözenek hacminde (%12) büyük miktarda artış, bunun sonucunda da hidrojen taşıma kapasitesinde ise %10 artış olduğunu gözlemlenmişlerdir[19].

Alkol ile SKK yapılarak KA eldesi hakkında bir çalışma Liu, Zhang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Burada SKK ve ardından bir katalizör olarak Na_2CO_3 ile resorsinol ve formaldehit monomerleri kullanılmıştır. Çalışmada KA'nın yüzey alanından kapsamlı bir görünüm alarak elde ettikleri sonuca göre, mikro ve mezo gözenek hacimleri, ortalama mezo gözenek çapı, kütle yoğunluğu ve karbonizasyon verimi için, resorsinol-formaldehit oranının 1/2 ve gaz sıcaklığının 80°C olarak kullanılması önermişlerdir[20].

Khallouf ve arkadaşları dolgulu yataklardaki gıda malzemelerinin SK- CO_2 ile kurutulmasının, matematiksel bir modelin deneysel olarak doğrulanması ve hassas analizi hakkında bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışmada öncelikle bir matematiksel model oluşturarak SK- CO_2 'nin kinetik davranışlarını belirlemeyi hedeflemişlerdir. Oluşturdukları matematiksel model içinde, Peclet gibi boyutsuz parametreler, Sherwood, Fourier, kütle oranı ve sabitler eşitliklerini kullanmışlardır. Sonrasında ise deneysel verileri alarak belirli parametreler için karşılaştırmalar yapmışlardır. Burada yapılması amaçlanan doğrulama sonucunda, yani validasyon çalışması sonucunda hata payını %7,2 olarak bulmuşlardır[21].

Cotet ve arkadaşları bol KA içeren geçiş metallere hakkında bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada KA'ya fazladan geçiş metalleri yükleyerek gözenek hacmini artırmayı hedeflemişlerdir. Bunun için çoğunlukla resorsinol kullanılarak gerçekleştirilen işlemlerde, bu defa dihidroksi benzoik asit K_2CO_3 ile 30 dakika karıştırılarak nötrleştirilmiştir. Sonrasında hazırladıkları çözeltiye formaldehit ve K_2CO_3 katalizörü ilavesi yapılarak 30 dakika daha karıştırılmıştır. 1 gün oda sıcaklığı şartlarında, 4 gün de 70°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Ardından ise çözeltiler iki şekilde işleme alınmıştır, ilki 0,1 M $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, ikincisi ise 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine, çözeltiler günlük değiştirilecek şekilde eklenmiştir. Bunun ardından metal yüklü aerogeller saf aseton ile yıkanıp SK- CO_2 ile kurutulmuştur. Ürünü elde edebilmek için son olarak 1050°C ' de 3 saat N_2 ile piroliz edilerek metal yüklü KA elde edilmiştir. Sonuçta iki farklı metal yükü KA elde ederek, elektrik ve manyetik gibi farklı özellikler ortaya çıkmıştır[22].

Horikawa ve arkadaşları resorsinol-formaldehitten elde edilen küresel parçacıklı KA'nın boyut kontrolü ve karakterizasyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada KA'yı sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Öncelikle solüsyon hazırlanmış, SKŞ kurutma gerçekleştirmişler ve son ürün de piroliz sonucunda elde etmişlerdir. Resorsinol (R) ve formaldehitin (F) çok yoğunlaşmalı birleşimleri ile sentezlenen resorsinol-formaldehit(RF) hidrojjelleri eldesinde temel katalizör olarak potasyum karbonat (K_2CO_3) ve seyreltici olarak ta saf su kullanmışlardır. Küresel RF hidrojel parçacıkları emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Çalışma sonunda görünür viskozite ve karıştırma hızı gibi parametrelerde oynamalar yaparak, istenilen boyut ve özelliklerde (ortalama çap 20 μ m ve mezo gözenek yarıçapı 1,78nm) küresel şekilde KA parçacıkları üretmeyi başarmışlardır[23].

KA prekürsörlerinin sentezinin hızlandırılması adına bir çalışma Wiener ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. 1/2 molar oranında resorsinol ve formaldehitten (suda %37) oluşan KA prekürsörlerinin araştırmışlardır. Çözeltiyi, elde edilen aerogel yoğunluğunu 0,3 ve 0,35 g/cm³ olacak şekilde ayarlamak için deiyonize su ile seyreltmışlerdir. Katalizör olarak sodyum karbonat kullanmışlardır. Örnekleri, resorsinol/katalizör oranı(R/C) için 1000, 1500, 2000 ve 3000 olacak şekilde dört farklı biçimde bir araya getirmişlerdir. Bu oranlarda bir araya getirilen karışımı 90°C sıcaklıkta bir buçuk saat bekletip, sonrasında 22,55 ve 90°C sıcaklıkta birer gün bekletmişlerdir. Sonrasında ise karışım aseton banyosunda, kritik altı sıcaklıklarda kurutmaya maruz bırakılmıştır. Bir başka tarafta ise belli bir miktar numuneyi asetonda bekletmeden kurutmuşlardır. İşlemlerin sonunda ise 24 saatten önce jelleşmenin gerçekleşmediğini, farklı R/C oranlarına bağlı olarak bu sürenin 48, 72 saat arasında değiştiğini görmüşlerdir. Başlangıçta yapılan 1,5 saat 90°C sıcaklıkta bekletme işlemi sayesinde jelleşme süresinin 3 günden 1 güne kadar kısalma gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca asetonda bekletilmiş numunelerin, bekletilmemiş numunelere göre daha düşük gözenek boyutuna sahip olduklarını görmüşlerdir[24].

Bu bölümde geçmişten günümüze yapılan kurutma teknikleri ve modern kurutma teknikleri ele alınmış olup bunların dışındaki tüm kurutma sistemleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Tüm bunların yanında SKK teknikleri ve SKK'nin uygulama alanları incelenmiştir. Ayrıca KA ve gözenekli malzemelerin üretimindeki optimum SKŞ'lar gözlemlenmiş ve KA üretiminde uygulanması araştırılmıştır.

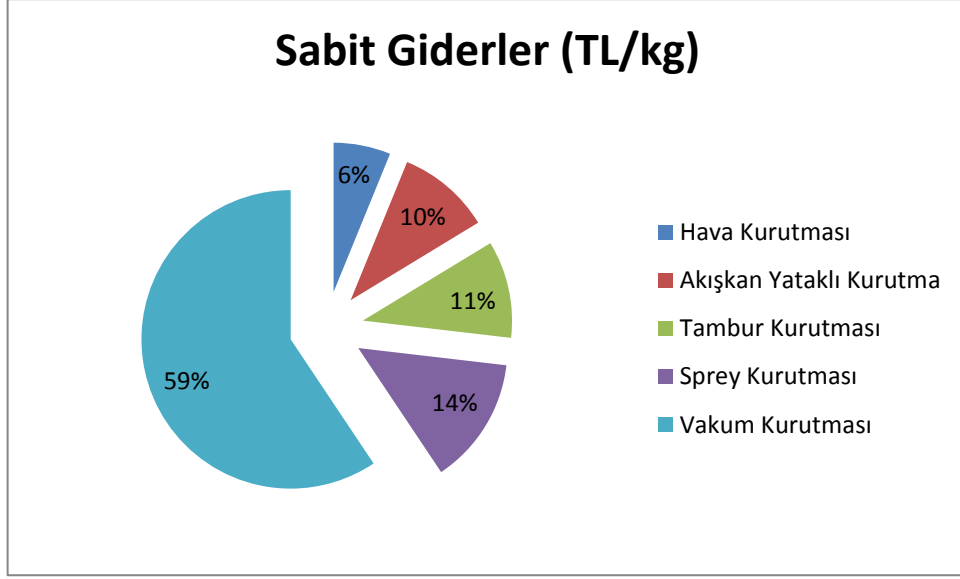
1.3 KURUTMA İŞLEMLERİ

1.3.1 Geleneksel Kurutma İşlemleri

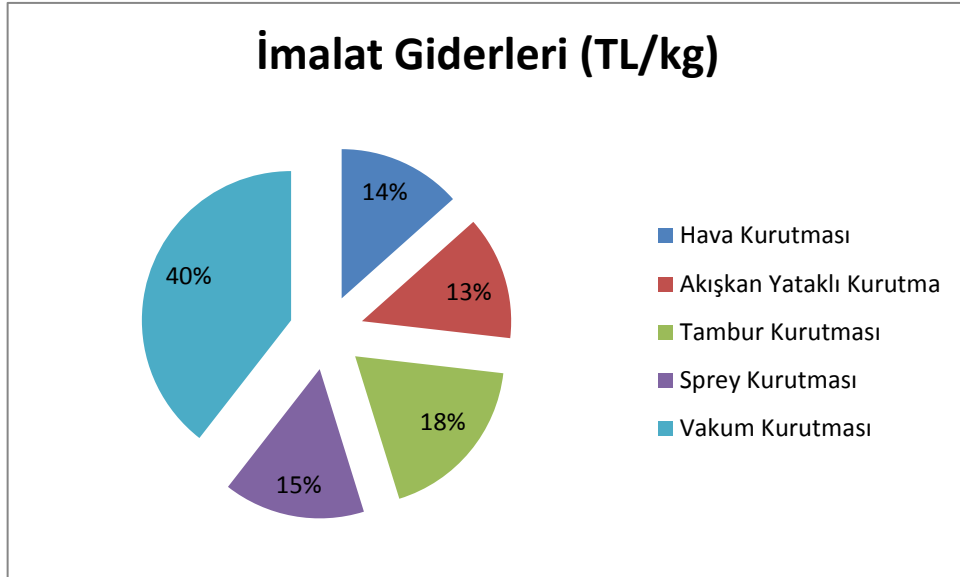
Kurutma işlemleri arasında en yaygın olarak kullanılanlar; doğal kurutma, dondurarak kurutma, vakum kurutması, sprey kurutması, akışkan yataklı kurutma ve tambur kurutmasıdır. Bu işlemlerin maliyet sıralaması Çizelge 1.1.'de verilmiştir[25].

Çizelge 1.1. Kurutma Metotlarının Maliyetleri.

Kurutma Metodu	Sabit Giderler (TL/kg)	İmalat Giderleri (TL/kg)
Hava Kurutması	1286	35
Akışkan Yataklı Kurutma	2109	35
Tambur Kurutması	2193	48
Sprey Kurutması	2867	40
Vakum Kurutması	12358	103
Dondurarak Kurutma	2588	200



Şekil 1.1. Kurutma metotlarının sabit giderlere göre grafiği .



Şekil 1.2. Kurutma metotlarının imalat giderlerine göre grafiği.

1.3.1.1 Doğal Kurutma (Havada Kurutma)

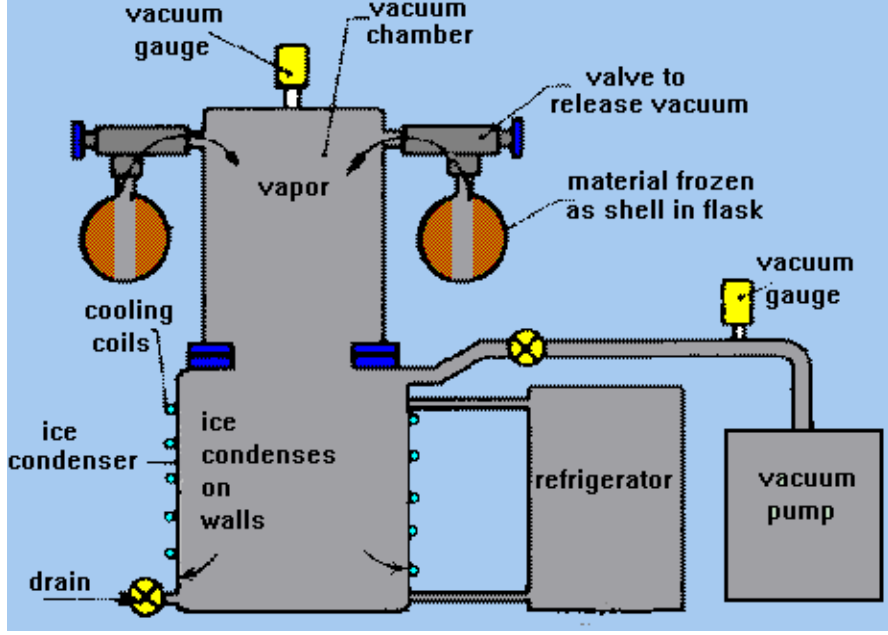
Gıda ürünleri gibi birçok ürünün havada kurutulması oldukça eski bir teknoloji olup Çizelge 1.1.'de de açıkça görüldüğü gibi oldukça ucuz bir metottur. Kurutulacak olan katı sürekli bir sıcak hava akışına maruz bırakıldığı zaman katıdaki nem buharlaşır. Geleneksel kurutmanın fiziksel mekanizması bir tüp içine basınç altında sıcak hava verilmesi ile tahrik mekanizmasını uyaran, klasik ısı iletim sistemine dayanır. Genel

olarak bu işlem bileşiklerin kalitesini ve miktarını etkileyebilir, ancak havada kurutma sadece üretim maliyeti için değil, aynı zamanda hız için de büyük tercih sebebidir. Havada kurutma, bir yıl ömrü uzatılmış suyu ekstrakt edilmiş ürünler sunmaktadır ancak bu işlem kuru ürünün kalitesini orijinal gıdaya kıyasla düşürmektedir. Bu nedenle, geleneksel bir havada kurutma işlemi daha ekonomik olmasına rağmen, birçok dezavantaj da göz önüne alınmaktadır. Kurutulan çoğu gıdanın (et, süt yumurta gibi) görünümünde istenmeyen değişiklikler olsa da, kuru üzüm gibi birçok kurutulmuş gıdada bu durum arzu edilen bir özellik olarak kabul edilir. Sonuç olarak kendine has renk, akışkanlık, hacim, tat ve taze gıda aroması gibi özelliklerinin muhafaza edilmesi için kurutmanın olumsuz etkilerine karşı bir korumaya ihtiyaç vardır[26].

Gıda sektöründe çalışan doğal kurutucuların, dolap ve yatak tipi kurutma yapan (fırın, tepsi, kamyon tepsi, döner akış konveyör ve tünel gibi) en azından bir besleyici, bir ısıtıcı ve bir kollektör içeren ticari alternatifleri bulunmaktadır. Bu tür bir kurutma, geniş bir yüzey alanı üzerinden su ekstrakt etmek için sıcak hava akımı içerir, bu çoğunlukla tahıllar, dilimlenmiş sebze ve meyve gibi katı malzemeler için uygundur [27].

1.3.1.2 Dondurarak Kurutma

Dondurarak kurutma işleminin temel mantığı, isminin de anlattığı üzere donmuş bir ürünün süblimleşme ile kurutulmasından ibarettir. Bu işlem sırasında düşük sıcaklık uygulanması, bozulmaya yol açan kimyasal ve mikrobiyolojik reaksiyonların çoğunu durdurması sebebiyle yüksek kaliteli son ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Şekil 1.3 ' te bir firmanın kullandığı laboratuvar ortamında klasik dondurarak kurutma yapan bir sistemin şematik görünümü verilmiştir[28]. Dondurarak kurutma işlemi, diğer kurutma yöntemlerine kıyasla, yüksek kaliteli son ürün veren en iyi su uzaklaştırma yöntemidir. Kurutma esnasında suyun katı halde bulunması; ürün hacminin azalmasını en aza indirgeyerek, ürünün ilk yapısının ve şeklinin korunmasını sağlar. Bu kurutma işlemi birçok avantaja sahip olmasına rağmen kurutulmuş ürünler için oldukça pahalı bir yöntemdir [29].



Şekil 1.3. Klasik bir dondurarak kurutma sisteminin şeması.

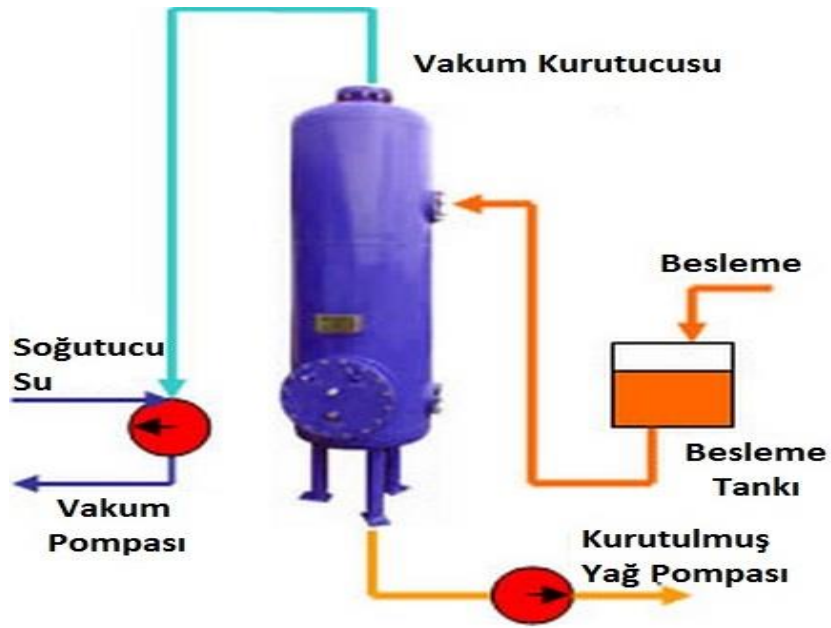
Dondurarak kurutma, gıdaların raf ömrünün artırılması için beklentileri karşılayan bir çözüm yolu olarak kendini göstermektedir. Kurutma işlemi, ortam sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve kurutma ortamında havanın bulunmaması oksidasyon veya kimyasal reaksiyonları engellediği için ürünün bozulmasını önler. Bu yöntem, sprey kurutma yönteminde kullanılan yüksek sıcaklık sonucu; yapı, görünüm ve aromada meydana gelen değişim ve bozulmalara bağlı ürün zararını minimum seviyeye indirgeyebilir[30].

Dondurarak kurutma tekniğini diğer kurutma teknikleriyle karşılaştırılmayacak üstünlüklere sahiptir. Tüm bu üstün özelliklerine rağmen; yüksek enerji tüketimi, işletme ve bakım maliyetlerinin yüksek olması gibi olumsuzluklar pahalı bir yöntem olmasına yol açmaktadır. 1 kg suyun dondurarak kurutma tekniği ile uzaklaştırılması için gerekli olan enerji, geleneksel kurutma yöntemlerinde harcanan enerjinin yaklaşık 2 katıdır. Dondurarak kurutma yönteminin maliyeti, havada kurutma yöntemi ile kıyaslandığında 4-8 kat daha fazladır[31].

1.3.1.3 Vakum Kurutması

Vakum kurutması işlemi, belirli bir vakum değeri altında yapılır ve bunun sonucunda, nem kontrollü bir şekilde düşük sıcaklıklarda elemine edilebilir. Bu işlem, dondurulmuş

ve ya dondurarak kurutulmuş formda korunması gereken numune veya ürünler için en güvenilir yöntem olarak kabul edilmektedir, çünkü ürünlerin hayatta kalabilmesi için aktiflik değerinin yani -20°C sıcaklık seviyelerinin altında tutulmalıdır ki bu da yüksek depolama, nakliye ve enerji tüketim maliyeti gerektirmektedir. Bundan dolayı, daha düşük maliyette uygulanabilecek, ısıl hücrelerin aktifliğini bozmayacak şekilde, ürün dondurulmadan sağlanabilecek alternatif kurutma metotları geliştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur[32]. Bununla birlikte bu iki kurutma yönteminin etkinliği de formüllerine şeker gibi belirli koruyucu madde ilavesi ile iyileştirilebilir. Şekerler genellikle tercih sebebidir, çünkü düşük fiyatlı olması ve zararsız doğal yapısından dolayı gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Şekil 1.4 ' te bir firmanın kullandığı laboratuvar ortamında klasik vakum kurutması yapan bir sistemin şematik görünümü verilmiştir[33].



Şekil 1.4. Klasik bir vakum kurutması sisteminin şeması.

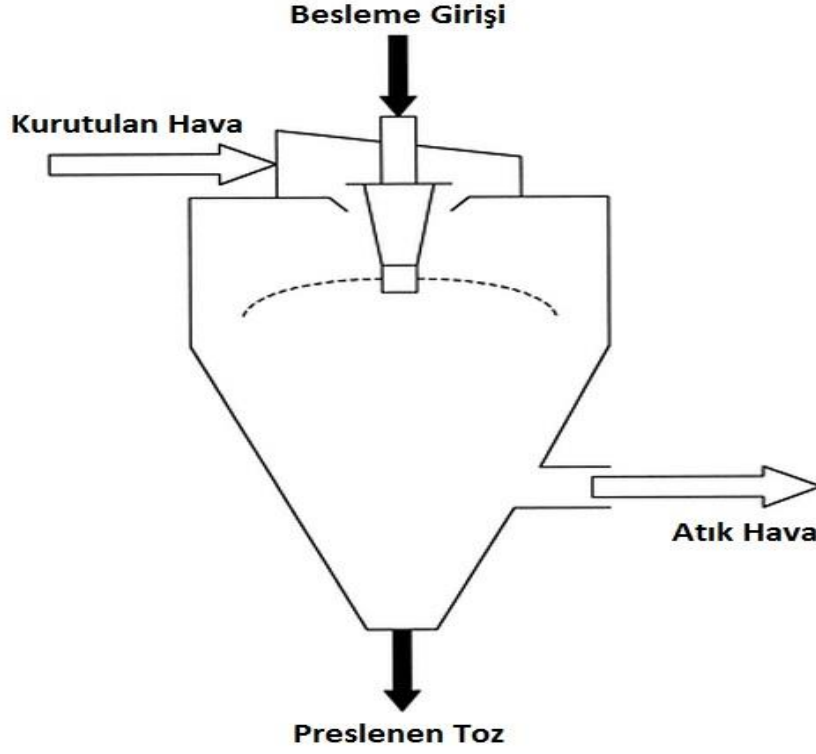
Vakum kurutması oksidasyona yol açan olumsuz özelliği düşük olması sebebiyle diğer kurutma metotlarından üstün bir avantaja sahip olabilir. Ayrıca yüksek bir depolama potansiyeline sahip olmasıyla da diğer kurutma yöntemlerine nazaran büyük bir avantaja sahiptir[34].

Temel bir vakum kurutucusu ısıtılmış raflardan oluşan bir odadan oluşur. Nemli malzemelerin bulunduğu tepsilere raflara yerleştirilir ardından su bir vakum pompası ve yoğunlaştırıcı yardımıyla ıslak malzemeden uzaklaştırılır[25].

1.3.1.4 Sprey Kurutması

Sprey kurutma işlemi sıvı ve bulamaç şeklindeki gıdalar için sıklıkla kullanılan bir metottur. Sisteme giren besleme akımı sıcak hava ile karıştırılarak önce ince bir buğu sonra da sprej haline getirilir. Sıvı damlacıkları toz parçacıklar haline dönüştürmede hızlı bir kurutma işlemi gerçekleşir. Çünkü küçük boyutlardaki partiküller (mikrometre cinsinden 10-200µm) sayesinde kurutmanın temas edebileceği yüzey alanı oldukça büyüktür. Böylece sahip olduğu bu özellikten dolayı kurutma süresinin kısalığı (1-20 saniye) bu yöntemin önemli bir avantajıdır [35].

Sprey kurutması süt tozu, günlük süt ve sütün günlük olmayan türevleri gibi birçok süt ürününü elde etmek için gıda sanayisinde de genişçe kullanılmaktadır. Bunun yanında sprej kurutmasıyla aroma, tahıl, kahve, çay, baharatlar da geniş çapta üretilmektedir. Tıbbi alanlardaki uygulamalarda; antibiyotikler, katkı maddeler, medikal maddeler ve endüstriyel sektördeki uygulamalarda; katalizör desteği, boya pigmentleri veya seramik malzemeler gibi malzemeleri elde etmede kullanılır. Klasik bir sprej kurutması için kullanılan fonksiyonel çalışma prensibi Şekil 1.4'te şematize edilmiştir[33].



Şekil 1.5. Klasik bir sprey kurutma yönteminin şematik gösterimi.

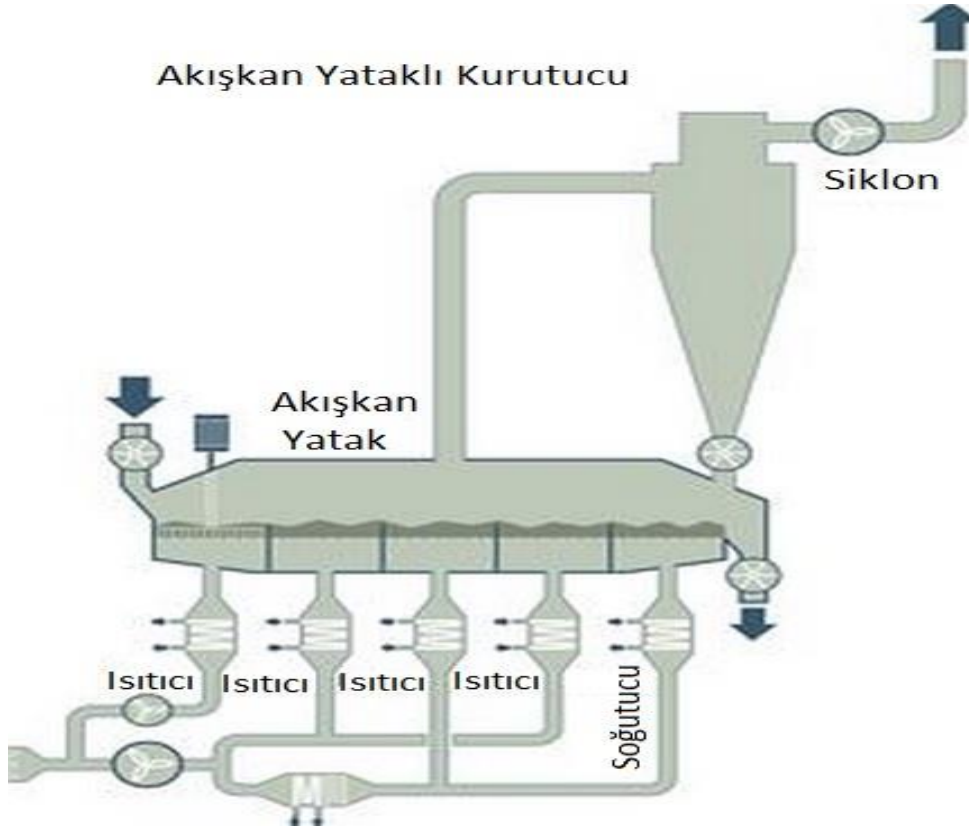
Sprey kurutmanın en çok dikkat çeken avantajları şu şekilde inceleyebiliriz [36];

- 1.Kurutma işlemi düşük sıcaklıklarda performans gösterir,
- 2.Kurutma işlemi oldukça kısa sürede gerçekleşir(30 s'den daha az) ,
- 3.Ürün hiçbir yan etkiye sahip olmayıp mükemmel kalitededir.

Aynı açıya sahip ekipmanlarla gerçekleştirilen, eş yönlü ve ters yönlü akışlarda veya iki işlemin karışımı olan akışlarda, malzemeye ve uygulamaya bağlı olarak, çok çeşitli sprey kurutucuları rahatlıkla kullanılabilir. Özellikle aynı ekipmanın kullanılması, kurutma sonucunda son ürünün özelliklerini etkileyeceği için çok önemlidir. Santrifüj veya basınçla atomizasyon prosedürleri ile çalışan, ayrıca iki veya üç aşamaya sahip olan sprey kurutma dâhil birçok endüstriyel teknik bulunmaktadır. Örneğin, küçük miktardaki su miktarına bağlı olarak (%10-14) kurutma, işlemin ikinci aşamasında gerçekleşir ve mevcut tozlar küme benzeri bir yapı oluştururlar. Parçacıklar arasındaki boşluk oranı sulandırma işlemi sırasında, suyla kolayca doldurulabilir, bu da ürünün hızla ve rahatlıkla çözünebilmesini sağlamaktadır.

1.3.1.5 Akışkan Yataklı Kurutma

Akışkan yatak, katı parçacıkları harekete geçirecek kadar yeterli miktarda gaz akımı sağlayan bir yataktır. Akışkan yataklı kurutma metodu; kurutma, soğutma, topaklaştırma, tanecik oluşturma ve ayrı ayrı parçacıklı malzemeleri kaplama işlemlerini içermektedir. Klasik bir akışkan yataklı kurutucunun şematik gösterimi Şekil 1.6 'da verilmiştir[37].



Şekil 1.6. Klasik bir akışkan yataklı kurutucunun şematik gösterimi.

Abdel-Jabbar ve arkadaşları difüzyon kontrollü kurutma sistemiyle zaman yoğunluk fonksiyonunu birleştirerek, sürekli ve iyi karıştırılmış akışkan yataklı kurutmanın dinamik davranışını simüle etmek için bir model oluşturmuştur[38].

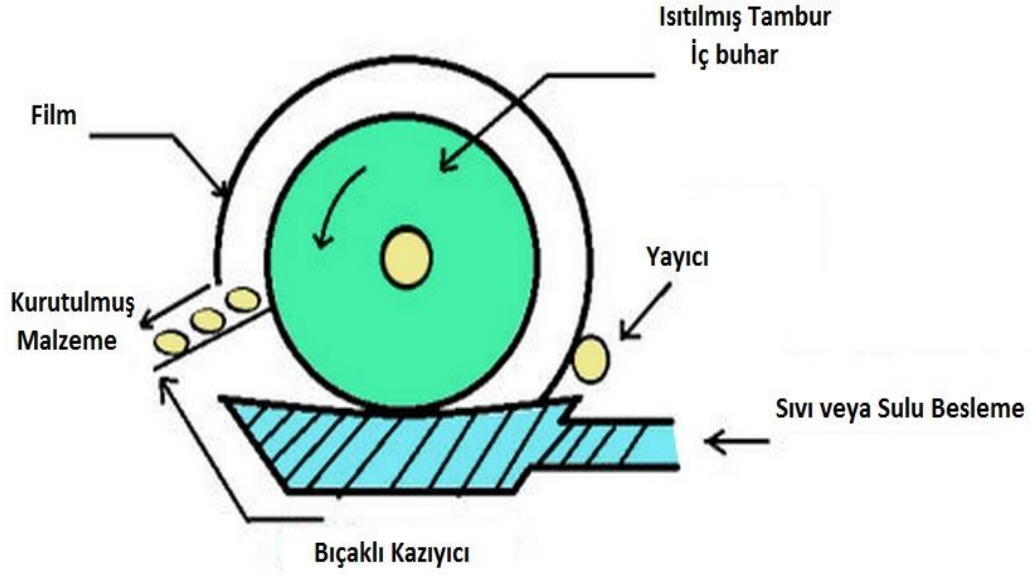
Akışkan yataklı kurutma, sabit ve üretim maliyetleri açısından, hava kurutmasından sonra en uygun maliyet şartlarına sahip kurutma metodudur. Bunun yanısıra diğer kurutma yöntemlerine göre, büyük ölçekte sürekli üretime uygun olması, oluşan ürünün kolay kullanımı, mekanik hareketli parçalar arasında aşırı ısınmayı en aza indiren

mekanizmaya sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Bunun dışında aynı sıcaklık ve bağıl nemde uygulanan havada kurutmaya nazaran, kurutma sürelerinin kısalığı ve bunun gibi birçok üstünlüğe sahiptir. Özellikle yüksek ısı ve kütle oranlarına bağlı olarak, akışkan yataklı kurutucuların, birçok tahıl ürünü çeşidinin kurutulmasında en uygun kurutma çeşidi olduğu kanıtlanmıştır[39].

Akışkan yataklı kurutma ısıya duyarlı ve ısıya duyarlı olmayan gıdaların büyük bir çoğunluğu için ideal bir işlemdir. Ancak bunun aksine akışkan yataklı kurutmadaki başlıca dezavantaj ise sadece granül haldeki malzemelerin kurutulabilmesidir. Bu yüzden hücreler ya sıkıştırılmış ya da kapsüle edilmiş halde işleme alınabilmektedir[40]. Bu nedenle, akışkan yataklı kurutma işlemi, genellikle 50 ile 5000 mikron arasında bir ortalama parçacık boyutuna sahip tozlar, granüller, topaklar ve pelteler için uygundur.

1.3.1.6 Tambur Kurutması

Tambur kurutması işlemi 1900'lerin başlarında geliştirilmiştir ve son zamanlarda hem gıda hem de kimya endüstrisinde ağır macunlar, şerbetler, hamurlar, püre malzemeleri, kalın sıvılar ve imalatta kurutulmuş toz ve pulların üretiminde kullanılmaktadır. Tamburda kurutma ile elde edilen ürünler pişirilmiş nişasta, bebek maması, süt ürünleri, patates püresi, meyve ve sebze posası, kuru çorba karışımları, maya kremler, kahvaltılık gevreği gibi birçok gıda türünü içerir. Tambur kurutması genellikle içecek, fırın ürünleri, tahıl gevreği, süt ürünleri ve kimyasal uygulamalar gibi gözenekli ve kurutulması kolay ürünlerin kurutulmasında kullanılır[41]. Bu çeşitteki kurutma tekniği doğal haldeki veya yoğun hali elde edildikten sonraki viskoz ürünler için oldukça kullanışlıdır ancak mümkün olduğunca ince filmler şeklinde kullanılmalıdır. Şekil 1.7.'de tambur kurutması sisteminin şematik gösterimi verilmiştir[42].



Şekil 1.7. Tambur kurutması sisteminin şematik gösterimi.

Tambur kurutmasının bazı avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz[41];

1. Elde edilen ürünler uygun gözenek yapısına sahiptir, bu yüzden kaynama buharlaşmasına bağlı olarak iyi kurutulma özelliğine sahiptir.
2. Tambur kurutucuları, diğer kurutucularla kolayca kurutulamayan macunlar ve jelatinleşmiş veya pişmiş nişasta gibi viskoz gıda ürünlerini kurutabilir.
3. Tambur kurutucuları genellikle yüksek enerji verimliliğine sahiptir.
4. Tambur kurutucuları temiz ve hijyeniktir.
5. Tambur kurutucularının kullanımı ve bakımı kolaydır.
6. Tambur kurutucuları, esnek ve çok sayıda fakat küçük miktarda üretim için uygundur.

Tambur kurutmasının ana avantajlarından bir diğeri ise yüksek kurutma oranları ve ısının ekonomik kullanımındır[27]. Sahip olduğu kolaylıkların aksine bir de tambur kurutmasının bazı dezavantajlarını da şu şekilde sıralayabiliriz;

1. Bazı ürünler tambur yüzeyi üzerinde iyi bir film oluşturmaz ve tambur kurutma için uygun olmayabilir.
2. Bazı ürünler, özellikle de yüksek şeker içeriği olanlar, tamburdan kolayca kazınıp çıkarılamayabilir.
3. Sprey kurutma ile karşılaştırıldığında nispeten düşük bir verim elde edilebilmektedir.
4. Gerekli hassas işleme sebebiyle tambur yüzeyinde değişen yüksek maliyetler ortaya çıkabilir.
5. Son ürünlerin, lezzet ve renk vermek için aşırı ısıtılmış yüksek sıcaklıktaki tambur yüzeyi ile direk temasına bağlı olarak yanmaları gibi riskler vardır.
6. Çukurlaşma potansiyellerinden dolayı, tuz veya diğer aşındırıcı malzemeler ile tamburda işlem yapmak mümkün değildir.

Kurutucu ve ısıtıcı çevresindeki enerji dengesini sağlamlaştırmak ve verimliliği artırmak adına çift tambur kullanılan yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bir çift tambur kurutma sistemi, zıt yönlerde birbirine çok yakın dönen eşit çaplı iki silindir tamburdan oluşur.

Çift tambur kurutma sisteminde, kurutulacak olan malzeme bir dağıtım borusu kullanılarak tamburlar arasında kama şeklindeki boşluk içine beslenir. Tamburların sahip olduğu ısı zamanla sıcak tambur yüzeylerinden ıslak malzemeye transfer edilir. Dönen silindirler havuzdaki malzemenin aralarındaki dar kısımdan geçmesine yol açarlar ve kurutma sonrasında tamburların bütün genişliğini kapsayan kazıyıcı bıçaklar yardımıyla ince film tabakaları şeklinde çıkarılır. Bir çift tamburlu kurutucunun verimliliğinde en önemli faktörler, buhar basıncı, tambur dönüş hızları, tamburlar arasındaki havuz seviyesi, tamburlar arasındaki açıklık ile, malzemenin tambur yüzeyinde ulaştığı konsantrasyon, fiziksel karakteristik ve sıcaklık şartlarıdır[43].

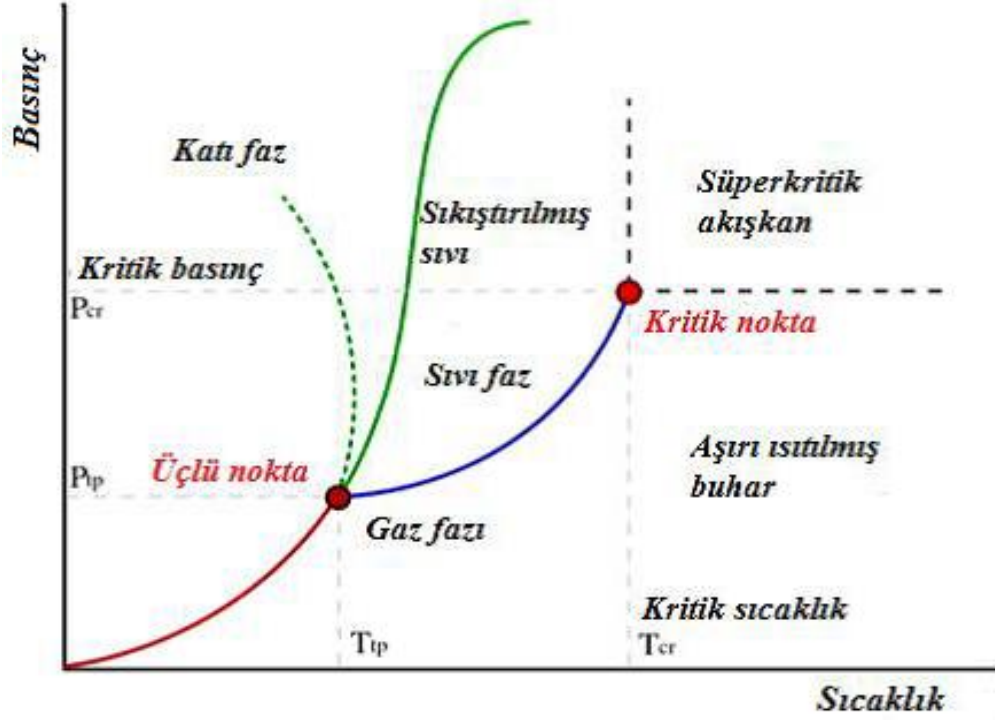
Görüldüğü gibi çift tamburlu kurutma sistemlerinde hem daha büyük ölçülerde tambur kullanılması hem de çift yönlü ısıtma sayesinde daha büyük çapta ürün eldesi sağlanabilir ve bu şekilde daha ekonomik kurutma sağlanırken diğer yandan kurutma verimi de fazlasıyla artırılır.

1.3.2 Süperkritik Kurutma (SKK)

Doğada bulunan maddelerin hepsi, diğer maddelerden ayırt edilmelerini sağlayan farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Yine bu doğrultuda maddelerin kendine özgü sahip olduğu kritik sıcaklık ve basınç şartlarına bağlı olarak ortaya çıkan SK halleri vardır. İşte SKK işlemi de, maddelerin sahip olduğu bu SK haller sayesinde gerçekleştirilmektedir. Literatürde kullanılan teknik ve yöntemleri ile süperkritik reaktörlerde (SKR) gerçekleştirilen SKK işlemi ilerleyen kısımlarda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

1.4 SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

Ele alınan herhangi bir maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramında katı-sıvı-gaz hallerinin birbirleri ile dengede buldukları sınır eğrileri vardır (Şekil 1.8). Maddenin gaz ile sıvı halleri arasında dengede bulunduğu eğriyi ileriye doğru hareket ettirmemiz durumunda sıcaklığın ve basıncın arttığı görülmektedir[44]. Bunun sonucunda ısı genleşmeler nedeniyle sıvının yoğunluğu azalarak, gazın yoğunluğu artmaktadır. İşlem sürdürüldüğünde sıvı ve gaz fazın yoğunlukları birbirlerine yaklaşarak bir süre sonra ikisi de aynı değere ulaşmaktadır. Tam da bu iki fazın ortak yoğunluğa sahip oldukları bu nokta kritik noktayı göstermektedir. İşlemler sonunda oluşan bu akışkanın sıcaklığı veya basıncı kritik şartların üzerine çıkarılır ise maddenin bilinen hallerinden farklı, gaz ve sıvı özelliklerinin arasında yeni özelliklere sahip bir akışkan olan SKA elde edilmektedir.



Şekil 1.8. Süperkritik akışkanların üçlü faz diyagramı.

Şekil 1.8.' de üçlü faz diyagramı gösterilmiştir. Sıvı ve gaz fazın birbirinden ayırt edilemediği sıcaklık ve basınç değeri kritik noktayı ifade etmektedir. Burada sıvı ve buharın fiziksel özelliklerinin tamamı aynıdır. Sıvı, buhar ve katı fazları ayıran çizgiler faz sınırlarıdır. Bu çizgiler faz içinde değişimi gösterir ve bu çizgilerde iki faz dengededir. SKA, kritik sıcaklığın üzerinde ve basıncın altında olan maddedir. Üçlü noktada ise madde üç fazın bileşkesi halinde bulunur. Sıcaklık ve basınç sıvı/gaz hattı boyunca artırdığımızda bu iki faz arasında farklılık sonunda kaybolarak özdeş ve tek görünümlü hal alır[44].

1.4.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisi ve Tarihçesi

İlk kez 1879' da Royal Society seminerlerinde (Londra) Hannay ve Hogart tarafından, bir katının yüksek basınçtaki gazda çözüldüğü, basınç düşürülünce katının çöktüğü açıklanmıştır. Bir kaç yıl sonra Eduard Buchner (1907'de biyokimya alanında Nobel ödülü almıştır), uzun süren bir çalışmanın ardından bir model bileşik olarak naftalinin SK-CO₂ içindeki çözünürlüğünü ölçmüştür[45]. SKA' ların fizikokimyasal özellikleri sıvılarla gazların özellikleri arasındadır.

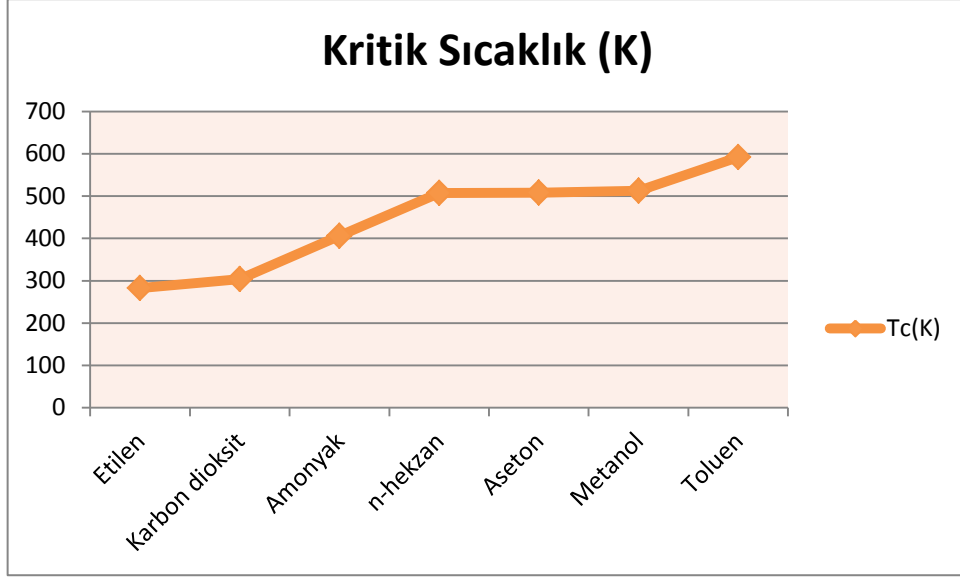
SK davranış 19. yüzyıldan beri bilinen bir kavramdır. Baron Carniard de la Tour SK fazı ilk gözlemleyen kişidir. Baron Carniard'a göre kapalı bir cam kap içerisindeki belirli maddelerin sıcaklıkları arttıkça sıvı ve gaz faz arasındaki sınır çizgi kaybolur. Bu şekilde o maddelerin kritik noktaları belirlenmiş olur. 19. yüzyılın sonlarına doğru SK etanolün çözme gücü kobalt (II) klorür, demir 5 (III) klorür, potasyum bromür ve potasyum iyodür sistemlerinde Hannay ve Hogan tarafından çalışılmıştır[46]. Basınç artışı ile maddelerin çözünürlüğünün arttığı ve basınç düşüşü ile de maddelerin kar gibi dibe çöktüğü rapor edilmiştir[47].

1.4.2 Süperkritik Akışkan Özellikleri

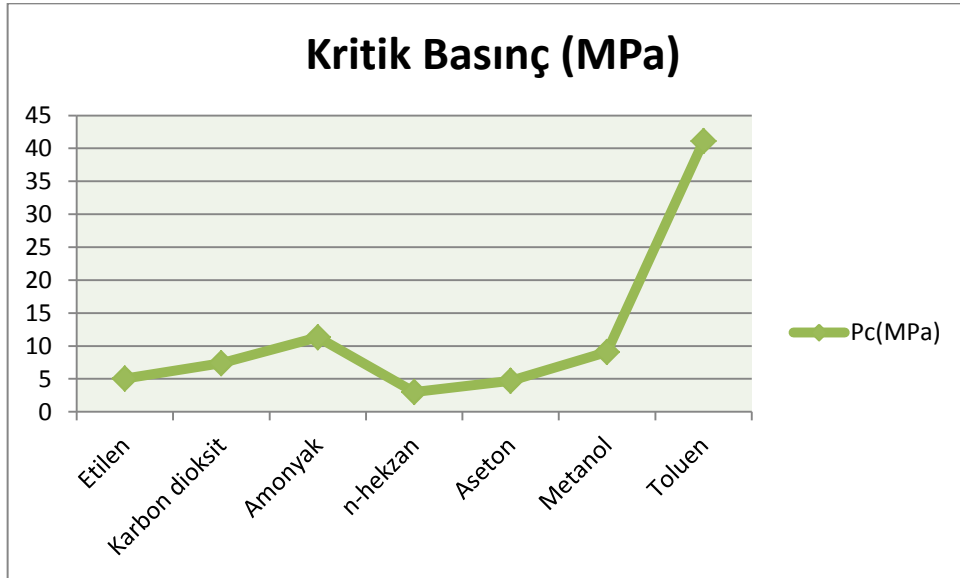
SK bir akışkan, sıcaklığı ve basıncı kritik değerlerin üzerinde olan bir akışkan olarak tanımlanır. SKA'larda gaz ve sıvı fazı birbirinden ayıran menüsküs çizgisi yoktur. Bu nedenle de SKA'lar hem sıvı hem de gaz özellikleri gösterirler. Çizelge 1.2.'de SKA olarak kullanılan bazı maddelerin kritik özellikleri verilmiştir[48].

Çizelge 1.2. Bazı SKA'ların Kritik Sıcaklık ve Basınçları.

Çözücü	T _c (K)	P _c (MPa)
Etilen	282,4	5,04
Karbon dioksit	304,1	7,38
Amonyak	405,6	11,3
n-hekzan	507,5	3,01
Aseton	508,1	4,7
Metanol	512,6	9,09
Toluen	591,8	41,1
Su	647,3	22,1



Şekil 1.9. SKA olarak kullanılan bazı maddelerin kritik sıcaklık grafiği.



Şekil 1.10. SKA olarak kullanılan bazı maddelerin kritik basınç grafiği.

1.4.3 Süperkritik Kurutmada Sıkça Karşılaşılan Akışkanlar

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi maddelerin kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerine çıktığında ortaya SKA'lar çıkmaktadır. Bu akışkanlardan gerçek hayatta kritik değerlerine en rahat ulaşılabilir ve en kolay temin edilebilir olanları arasında su, alkol ve CO₂ dikkat çekmektedir.

1.4.3.1 Süperkritik Su

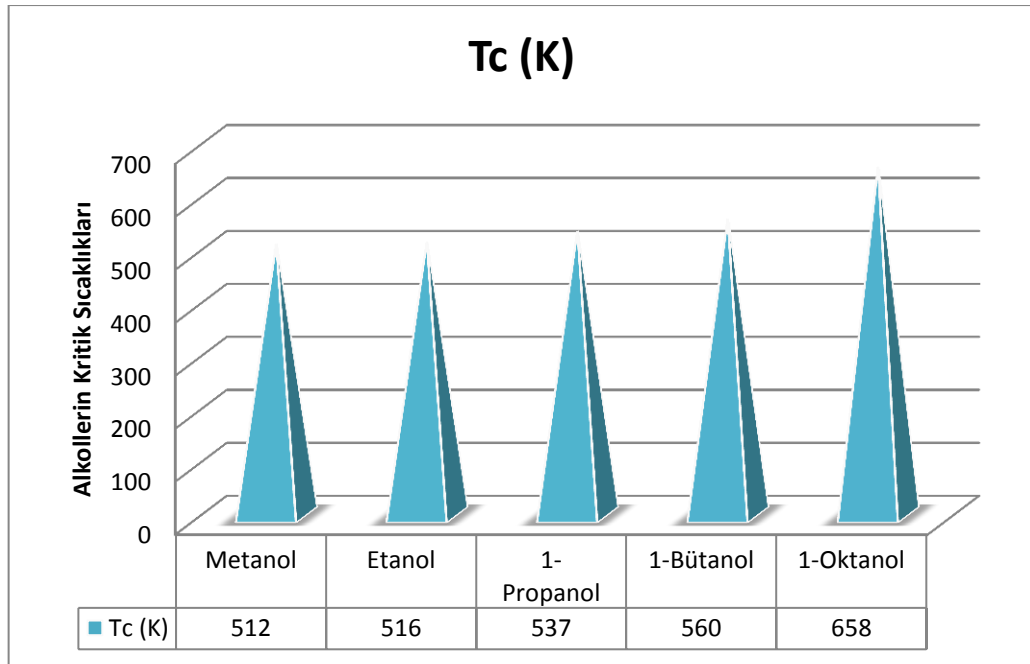
Normal şartlarda karsımıza sıvı olarak çıkan su 374°C ve 218 bar kritik değerlerinin üstünde SK hale geçer[49].Yine normal standartlarda yüksek dielektrik sabitine sahip olan su, düşük dielektrik sabitine sahip hidrokarbonlarla çok nadir karışabilirken, SKŞ altında suyun dielektrik sabiti düşer ve karışım daha rahat bir şekilde gerçekleşebilir. SK suyun avantajları sisteme adaptasyonunun kolaylığı ve polar sıvıdan apolar akışkana kadar değişen özellikleridir. Kritik noktasının yüksek olması ve yüksek asitlik özelliği nedeniyle kullanımında korozyon problemi dezavantajlarıdır[50].

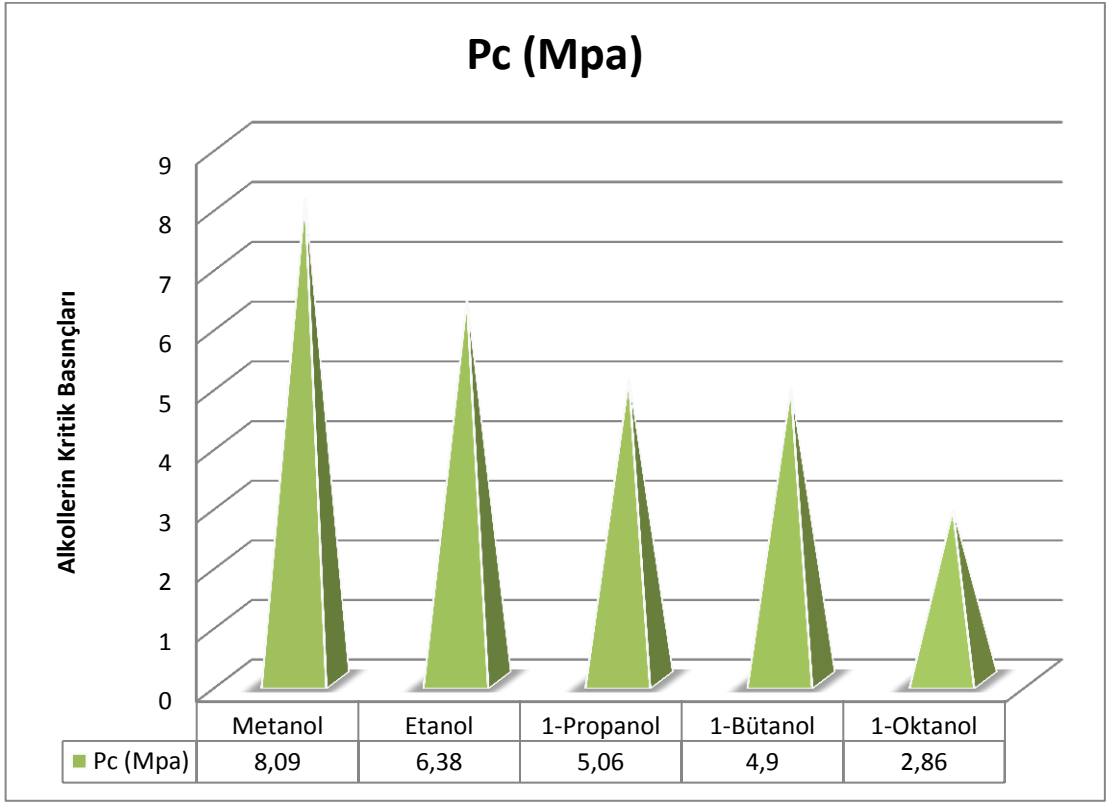
1.4.3.2 Süperkritik Alkol

Normal şartlar altında sıvı olarak bulunan alkol çeşitlerine göre farklı kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahiptir. Literatürde SK-CO₂ ortamlarında çözünmeyen malzemelerin uygulamasının yapılacağı proseslerde sıkça çözücü görevinde kullanılmaktadır[50].

Şekil 1.11. ve 1.12.'de farklı alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri görülmektedir.

Şekil 1.11. Farklı alkollerin kritik sıcaklık değerleri.





Şekil 1.12. Farklı alkollerin kritik basınç değerler.

2.2.3.3 Süperkritik CO₂

Normal şartlarda karşımıza gaz olarak çıkan CO₂ bileşiğinin kritik basınç değeri 7.38 MPa, kritik sıcaklık değeri ise 31.2°C'dir.

Maddelerin kritik değerlerinin üstüne çıkıldığında gaz fazında bulunan CO₂ SK hale geçer. Uygulanan işlemlerde SK-CO₂'nin yardımcı çözücülerle birlikte kullanıldığı da sıkça görülür.

SK-CO₂ zehirli ve yanıcı olmayan bir çözücüdür. Bunun yanında düşük viskozite, yüksek difüzyon hızına sahiptir, ayrıca yüzey gerilimi olmayan bir maddedir.

Kritik noktada, dengede bulunan sıvı faz ile doymuş gaz fazın yoğunlukları eşitlenir ve SK faz oluşur. Çizelge 1.3.'te CO₂ gazının farklı fazlardaki özellikleri verilmiştir[47].

Çizelge 1.3. CO₂ Gazının Farklı Fazlardaki Özellikleri.

Özellik	Gaz	Süperkritik Akışkan	Sıvı
Yoğunluk, ρ (g/mL)	10^{-3}	0,2 – 0,9	0,8 - 1
Viskozite η (poise)	$0,5- 3,5 \times (10^{-4})$	$0,2 – 1,0 \times (10^{-3})$	$0,3 – 2,4 \times (10^{-2})$
Difüzyon Sabiti D(cm ² /s)	0,01 – 1,0	$0,1 – 3,3 \times (10^{-4})$	$0,5 – 2,0 \times (10^{-5})$

SK-CO₂ son zamanlarda tehlikeli çözücülerin yerini alarak ilaç ve kozmetik sektöründe parçacık eldesi ve mikroenkapsülasyonda, kahvenin kafeinsizleştirilmesi gibi birçok ekstraksiyonda kullanılır[51]. Parfüm yapımında kullanılan esans yağları da SK-CO₂ ile ekstrakte edilebilir[52]. Kuru temizlemede tehlikeli çözücülerin yerini almıştır[53].

SK-CO₂'nin diğer bir özelliği de süreç sonunda sadece SK-CO₂'nin sistemden uzaklaştırılmasıyla kuru numune elde edilebiliyor olmasıdır. Yani malzemeyi kurutmak için herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyulmamasıdır[54].

Tüm bu özelliklerinin yanında CO₂ yüksek kritik buhar basıncına sahiptir ve ekzotermik tepkimeye girebilme ihtimali olduğu için saliseler içinde yüksek basınçlara çıkabilir. Bu da çalışmalarda özel donanım kullanılması gerekliliğini doğurur. Bu sebeple çözücü olarak CO₂ kullanılan cihazlarda güvenlik donanımları anapara maliyetini arttırır[55].

SKA arasında sıkça kullanılanlardan biri olan SK-CO₂ 'nin tercih sebeplerinin en başında kolay ulaşılabilir olması gelmektedir. SK-CO₂, girdiği işlemlerde beraberinde kullanılan yardımcı maddelerle etkileşime girerek herhangi bir tehlikeye yol açmamasıyla da diğer bir tercih sebebi oluşturmaktadır. Tüm bunların yanında SK-CO₂'nin sahip olduğu diğer avantajlar ise şu şekilde sıralanabilir, SK-CO₂'ler [44];

-Yanıcı değildir

-Toksik değildir

-Kolay bulunur

-Reaktiflere karşı inört olması nedeniyle “yan ürün” oluşturmaz.

-Daha güvenlidir

-Reaktif değildir; İki fazlı reaksiyonlarda (organik-su) fazların birbirini kirletmesini önlemek için SK-CO₂ kullanılır

-Aprotik bir çözücüdür; dolayısıyla reaksiyon ortamındaki elektronların reaksiyon için kullanılmasına imkân sağlar.

-Serbest radikalik mekanizma ile gerçekleşen polimerizasyon tepkimeleri için idealdir; çünkü çözücü ortamının zincir reaksiyona katılmasına olanak vermez.

-304 K'in üzerinde gazlarla tüm oranlarda karışabilir; gazların pek çoğu organik bileşikler ve su ile iyi karışmazlar. Böylece bu gazların reaksiyon ortamına taşınmasını sağlar.

-Çözücü özelliği; düşük molekül ağırlıklı pek çok organik çözücü ile karışabilir. Organik çözücüler ile florlu bileşikler oda sıcaklığında karışabildikleri halde sıcaklığın azalması veya artmasıyla faz ayrımı gerçekleşir. Bunu önlemek için de SK-CO₂ kullanılmaktadır.

-Düşük viskozite; yüzey geriliminin düşük olması SK-CO₂' in diğer organik çözücülerden daha iyi bir ıslatma ve emdirme çözücüsü olmasına neden olur.

-Bir Lewis asitidir; kuvvetli bazlarla reaksiyona girer

Bunların dışında SK-CO₂'in bazı dezavantaj oluşturan özellikleri de vardır. Bunlar da şu şekilde sıralanabilir;

-60 bar olan buhar basıncı nedeniyle "güvenlik" önlemleri gerektirir

-Gaz kaçağı olabilir

-Ekzotermik reaksiyonlarda kullanılması güvenlik önlemlerinin artırılmasını gerektirir. Dolayısıyla bu tip reaksiyonlar için iyi bir ortam değildir.

-Çözünürlüğü artırmak için daima yüksek basınçta çalışma zorunluluğu vardır

-Düşük dielektrik sabiti; CO₂ (ϵ) 1,5' tir. SK-CO₂ için bu değer 1,1-1,5arasındadır. Bu nedenle polar çözücü ortamlarında gerçekleşen reaksiyonlar için uygun değildir.

-Hidrojenasyon tepkimelerinde Pt, Pd gibi metallerin varlığında CO oluşturarak, bir "katalizör zehrine" dönüşebilir.

1.4.4 Süperkritik Akışkanların Avantajları

Yapılan araştırma ve yayınları incelediğimiz zaman, klasik çözücüler çözme ortamından uzaklaştırılırken işlem maliyetinin yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bunun yanında yine öncelerde kullanılan klasik çözücülerin büyük çoğunluğunun bazı zehirli etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Tüm bu çevresel etkileri göz önüne aldığımız zaman, çözücü olarak SKA kullanımının ne denli önemli olduğu bir kez daha gözler önüne serilmektedir.

Sahip olduğu başlıca üstün özelliklerinin yanında SKA sağladığı diğer avantajları da şu şekilde sıralayabiliriz;

-Çözücünün işlem sonunda saf halde çıkması sayesinde, atık çözücü miktarında çok büyük ölçüde azalma,

-Kurutmanın gerçekleştirildiği üründe, çözücüye ait herhangi bir kalıntı bulunmaması ve bu sayede kalıntıyı gidermek için ek işlem gerektirmemesi,

-İşlem sonunda çözünen maddenin saf halde çıkması sayesinde atık veya yan ürün oluşumunda azalma olması,

-Klasik çözücülerin kullanıldığı yöntemlerle kıyasla işlem hızında büyük oranda artış, buna bağlı olarak ta düşük operasyon zamanı sağlaması,

-Başlangıçta kurulum maliyetleri yüksek olmasına rağmen, uygulamada kullanılan çözücü ve işlem sürekliliği sayesinde bu maliyetin oldukça düşük olması.

1.5 SÜPERKRİTİK KURUTMA TEKNİKLERİ

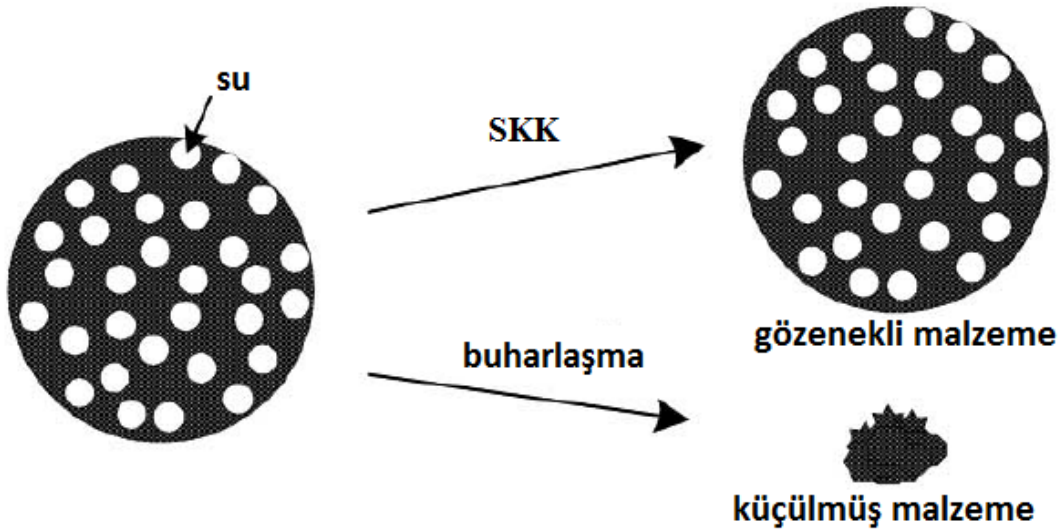
SKK işlemi aslında SKA yardımıyla katı maddelerden, genellikle su (H₂O) olan sıvının çıkarılması veya sulu solüsyonlardan suyun uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır. Birçok durumda SKK dallantılı yaşlandırılmış silika jel (aerojel elde etmek için), çok küçük mikro elektromekanik makine donanımları (mikro elektromekanik sistem üretmek için), hücre duvarları (elektron mikroskopuyla tarama yapmak için biyolojik

örnek hazırlanmasında) gibi hassas yapıda bulunan gözenekli malzemelere uygulanmaktadır.

SKK işleminde, ilerleyen kısımlarda bahsedilecek olan, sahip olduğu çok sayıdaki iyi özelliği sebebiyle, çoğunlukla SKA olarak CO₂ kullanılmaktadır. SKA ekstraksiyonunun (SKE) gerçekleştirildiği SKK işleminde, genellikle yüksek basınç pompası, ekstraktör ve ayırıcıdan oluşan bir mekanizma kullanılır. İstenilen basıncın elde edilebilmesi için yüksek basınç pompası kullanılarak sıvı haldeki CO₂ sisteme çalışma basıncında gönderilir. Ekstraktör denilen kısım bir ısıtma ceketini vasıtasıyla ısıtılır ya da ekstraktöre gelmeden önce yüksek basınç pompası ile gönderilen sıvı CO₂, sistemde bulunan dâhili bir ısıtıcı ünitelerden geçirilir. Ekstraktöre ulaştıktan sonra burada bulunan hammadde ile etkileşerek, içinde bulunduğu çalışma şartlarına bağlı olarak ekstrakte edebileceği komponentleri alarak yeni bir karışım haline gelir. Daha sonra bu karışım (SK-CO₂ ve çözünen bileşenler) ayırıcıya ulaşır. Karışım ayırıcıya ulaştığı esnada sıcaklık ve basınç değerleri kritik değerlerin altına düştüğü için, akışkan SK halini kaybeder, dolayısıyla çözüme gücünü de kaybederek tutmuş olduğu bileşenlerden ayrılarak sistemi gaz olarak terk eder. Bunun sonucunda ise ayırıcıda kalan ekstrakt madde ise kesinlikle saf haldedir, içinde herhangi bir çözücü kalıntısı kalmadığından ve yüksek sıcaklıklara maruz kalıpta bozunmadığından direkt olarak kullanılabilir. Öncelikle bir soğutma ünitesinden geçirilerek soğutulmak kaydıyla, sistemi terk eden saf CO₂ gazı geri besleme yapılarak tekrar kullanılabilir. Gerçekleştirilen işlem sonucunda hem hammaddeden istenilen bileşen, tek kademede elde edilmiş hem de herhangi bir saflaştırma işlemine ihtiyaç kalmamıştır. Bu da işlemin tekrar edilebilirliği hususunda, çözücü kaybı yaşanmaması adına, maliyeti oldukça düşürerek büyük avantaj sağlamaktadır[56].

Temel olarak bilinen iki farklı SKK tekniği vardır: yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kurutma (kısaca YSK ve DSK). Bazı yayınlarda SKAE olarak ele alınmıştır, örneğin Roth ve arkadaşları YSK'yi doğrudan süperkritik ekstraksiyon (SKE) olarak ve DSK'yi SK-CO₂ ekstraksiyonu olarak göz önüne almışlardır[57]. Her ne kadar hem YSK işlemi hem de DSK işlemi, çözücü ekstraksiyonu içerse de (organik çözücülerden sıvı CO₂ ekstraksiyonu ya da su ekstraksiyonu), her iki SKK tekniği için de SKAE uygun bir kurutma mekanizması değildir. Bunlara rağmen SKAE su çıkarılmasında sıklıkla kullanılan bir SKK yöntemidir.

Alışıl gelmiş bir buharlaştırmalı kurutma işleminde herhangi bir sıvı, sıvı-gaz sınırını aşarak gaz haline geçer, dolayısıyla katı-sıvı ara yüzündeki yüzey gerilimi bu sıvıyla ilişkili olan herhangi bir yapıyı zorlayarak, hassas yapılarının çökmesine yol açacaktır. SKK buna bağlı olarak, sıvı fazı kendi SK bölgesinde gaz fazına getirerek bu olumsuz etkileri tersine çevirmek için tasarlanmıştır. Şekil 1.13. SKK yerine, sıradan buharlaştırmalı kurutma tekniğinin kullanıldığı durumlarda elde edilen farklı sonuçları çarpıcı bir şekilde gözler önüne sermektedir[58].

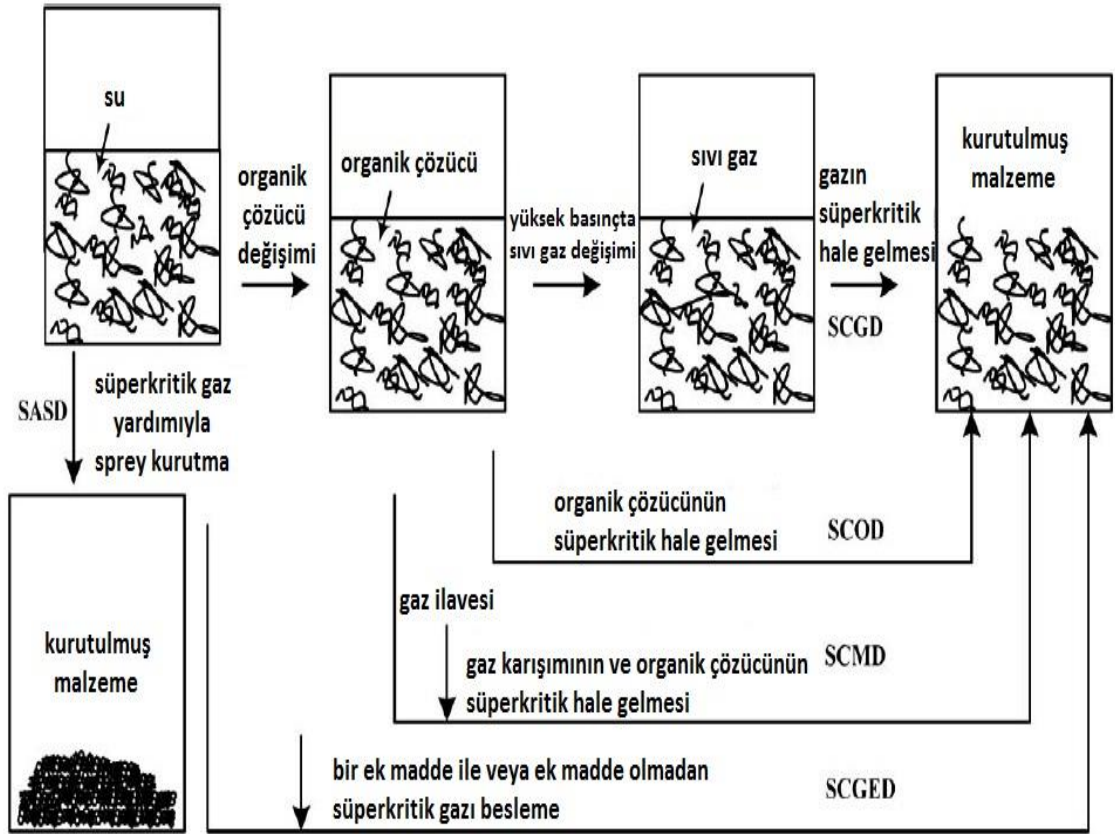


Şekil 1.13. SKK ve bilinen buharlaştırmalı kurutma sonucu malzemeler.

Bu çalışmada olabilecek karışıklıklardan kaçınmak için, SKK metotları kullanılan SK çözücülere bağlı olarak rahatlıkla tanımlanabilir; süperkritik organik çözücü kurutması (SCOD), süperkritik gaz kurutması (SCGD, burada CO₂ ortam basıncında ve sıcaklığında gaz fazında bulunan gazı temsil eder.) CO₂ ve bir organik çözücünün karışımının kullanıldığı süperkritik çözücü karışımı kurutması (SCMD) ve süperkritik gaz ekstraksiyonu ile kurutma (SCGED), şöyle ki bir katkı maddesiyle veya katkı maddesi olmadan yapılan su ekstraksiyonu için, SK-CO₂'nin kullanılmasıdır. SKA kurutması diye adlandırılan işlem bilim adamlarının SKA'lar desteğiyle sulu solüsyonlara sprey kurutma uygulamaları sırasında da kullanılmıştır[59]. Bu yüzden bu işlem, sulu çözeltilerden uygun parçacık elde etmek için kullanılan, SKA-destekli sprey-kurutma/atomizasyon (SASD) adında özel bir SKK yöntemidir. Ortam basıncı

şartlarında SK-CO₂ içeren solüsyon spreylendiği zaman, SASD henüz gözenekli parçacıklar için buharlaşmanın etkinliğini bastırabilecek kadar uygun değildir.

İlerideki kısımlarda yer aldığı gibi, SK çözücü karışımı, SK-CO₂'yi kritik sıcaklığı düşürmek için kullanır(CO₂ karışımının ve organik çözücünün kritik sıcaklığı saf bir organik çözücününkinden çok daha küçük değerde olabilir). SCGED işlemi temel mantığı gereği (SCGD ve SCMD'dan farklı olarak), SK-CO₂ kullanımı ile gerçekleşen normal bir SKAE işlemidir (CO₂ ve suyun bir karışımı değildir). Şekil 1.14.'te gösterildiği üzere, SCOD, SCGD, SCMD ve SCGED ile geniş bir hacimde(veya yüksek gözeneklilikte) ürünler elde edilebilir.



Şekil 1.14. Çeşitli SKK'ler için tipik yöntemler.

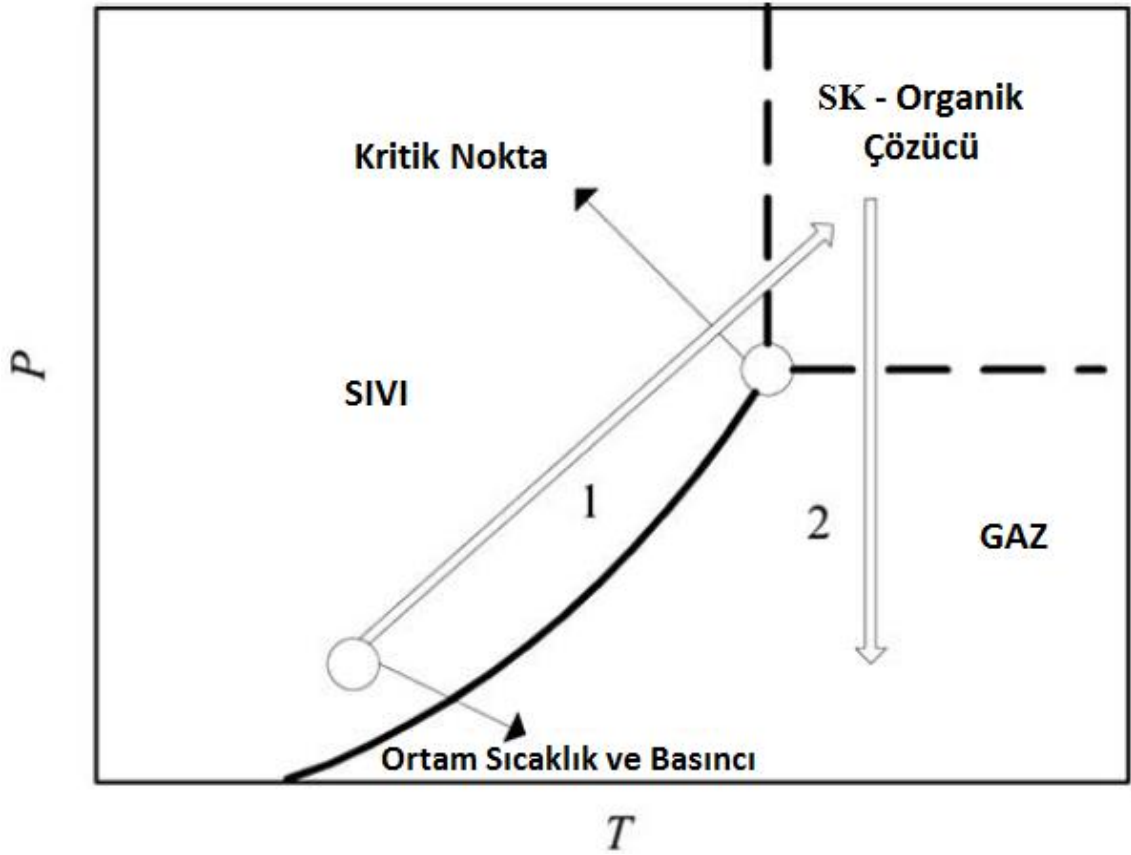
Operasyonların uygulanma kuralları ilerleyen kısımlarda detaylı bir şekilde tanımlanmıştır. Kıyaslama yapılabilmesi için Çizelge 1.4. bize operasyon şartlarındaki farklılıkları sunmaktadır.

Çizelge 1.4. Çeşitli SKK'ler İçin Farklı Operasyon Özellikleri.

SKK'ler	Organik Çözücü	Sıvı Gaz	Sıcaklık	Basınç	Kurutma Süresi
SCOD	Var	Yok	Yüksek	Uyumlu	Uzun, kısaltılabilir
SCGD	Yok	Var	Düşük	Düşük	Çok uzun
SCMD	Var	Yok	Düşük/Uyumlu	Uyumlu	Kısaltılabilir
SCGED	Bazen	Yok	Düşük	Yüksek	Uyumlu/Uzun
SASD	Bazen	Yok	Düşük	Uyumlu	Kısa

1.5.1 Süperkritik Organik Kurutma (SCOD)

1931'in başlarında, KİSTLER tam anlamıyla ilk SCOD işlemi olan SK etanol yardımıyla aerojel hazırlama operasyonunu açıklamıştır[60]. Şekil 1.14'te gösterildiği gibi SCOD ıslak bir jeldeki suyla organik bir çözücünün (etanol gibi) yer değiştirmesiyle başlar. Şekil 1.15 çözücü değişiminden sonraki diğer iki adımı şematik olarak göstermektedir[61]. (1) organik çözücü basınçlı kapta bulunmaktadır, ayrıca sıcaklık ve basınç organik çözücünün kritik noktasının üstünde yer almakta ve belirli bir süre boyunca bu şartlarda korunmaktadır;(2) çözücü belli bir sıcaklıkta yavaş bir şekilde havalandırılmış, sonrasında basınç düşürülerek ortam basıncında aerojel elde edilmiştir.



Şekil 1.15. SCOD işleminin şematik yöntemi.

Bahsedildiği gibi, hassas yapıdaki malzeme numunelerinde yüzey gerilmelerini önlemek için numune, sıvı-gaz sınırını aşmadan sıvı fazından gaz fazına getirilmiştir. Şekil 1.13.'te gösterildiği gibi kurutulmuş hassas yapıdaki malzemeleri korumak adına, Şekil 1.15.'teki faz diyagramında doğrudan SK bölgeye geçmek yerine, sıvı-gaz sınırı geçilmemiştir. Şunu not etmek de ayrıca çok önemlidir ki kurutma odasındaki reaksiyonlar SCOD işlemindeki yüksek sıcaklık şartlarına bağlı olarak yüksek reaksiyon oranlarında gerçekleşebilir. Örneğin, silika aerojel yüzeyi atmosferik neme maruz kaldığı zaman, alkolle yeniden esterleşerek su tutmaz ve kararlı hale gelir. Dahası ısıtma sırasında jelleşme ve yaşlanma ortaya çıkar.

Çizelge 1.4.'in gösterdiği gibi, SCOD'de organik çözücünün kritik noktasına ulaşabilmek için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır ve organik çözücü değişim şartlarına bağlı olarak kurutma süresi uzundur. Yine de, son zamanlarda geliştirilen hızlı süperkritik ekstraksiyon (RSCE) tekniği, gelişmiş bir SCOD işlemi olup, bu işlem

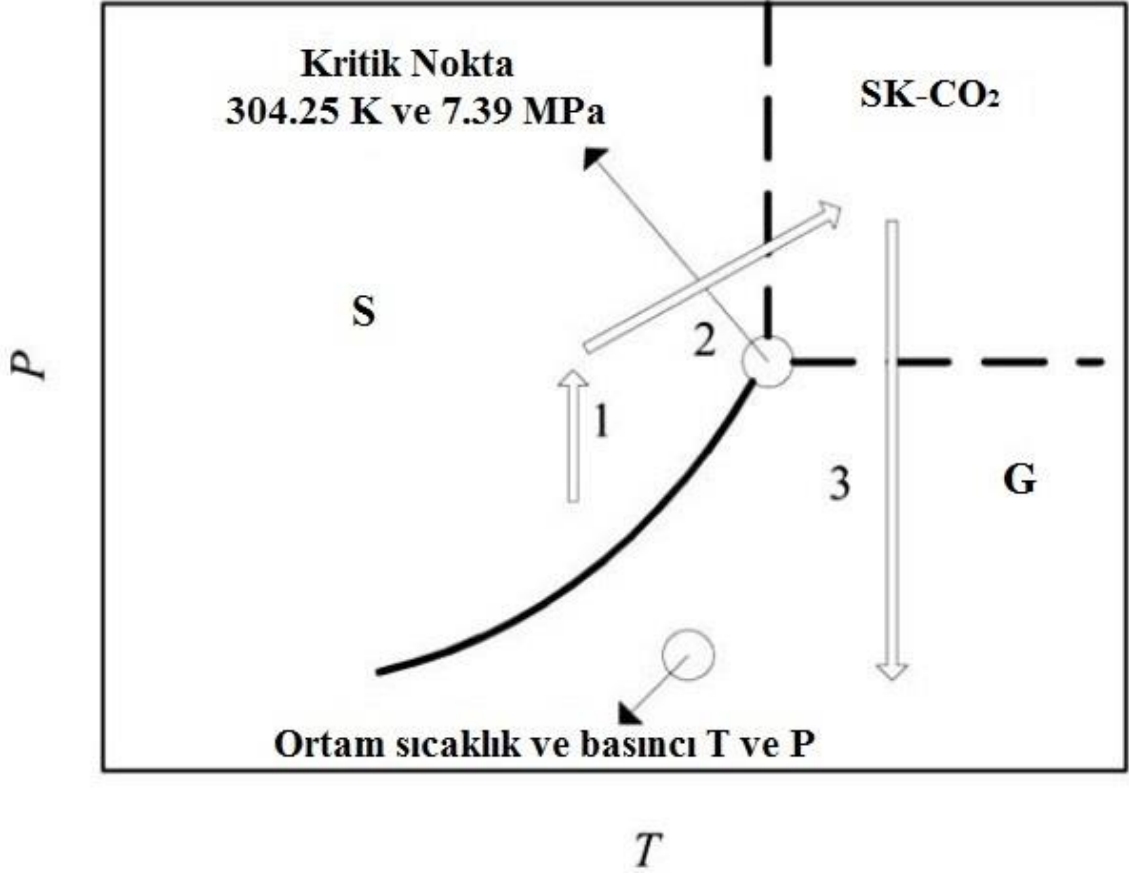
RSCE'nin tepkiyenden(reaktanttan)-aerojele doğru gerçekleşen bir basamak olduğu için kurutma süresini büyük ölçüde azaltır.

Coronado ve arkadaşları, ilk olarak RSCE metodunun, arojeller ve seramik oluşturan malzemeler dâhil olmak üzere mikro ve mezo gözenekli malzemelerin, hızlı bir üretimi olduğunu ileri sürmüşlerdir[62]. Bir jel veya jel oluşturan madde, ısıtma işlemi sırasında oluşabilecek yapısal genleşmeleri önlemek için sızdırmaz kapalı bir kaba koyulmuştur. Bu kapalı sistem yüksek orandaki ısıtma ile basınç düşürme işlemi sırasında, dondurma ve kurutmada büyük hızlanma sağlar ve kurutulmuş arojel üretiminde gerekli olan süreyi, alışılmış metotlara kıyasla önemli ölçüde azaltır. Kurutma, kritik şartlar altında basınçlandırılmış akışkanla jel gözeneklerinden sıvı çıkarımı ve ya SKK şeklinde yapılabilir. Sonralarda Gauthier ve arkadaşları, kalıbı kapatmak için hidrolik sıcak pres kullanan metanolla süperkritik ekstraksiyon (SKE) yapan gelişmiş bir RSCE yöntemini ileri sürmüşlerdir[63].

Costa ve arkadaşları kendi patentli çalışmalarında standart bir SCOD örneği olarak, sıvı jelin içindeki su bileşenlerini hacminin %0,1 'den az oluncaya kadar su kurutması yapmak için aseton kullanmışlardır. Sonra aseton, n-heptan (C_7H_{16}) ve $280^{\circ}C$ sıcaklık, 55 bar basınçta hiperkritik bir şekilde kurutulan jel ile değiştirilmiştir[62].

1.5.2 Süperkritik Gaz Kurutması (SCGD)

SCOD işleminde, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinden kaynaklanan, çözücünün yanma olasılığı gibi bazı riskler bulunmaktadır. Yapılan çalışmada bu risklerden kurtulmak adına başka kurutma yöntemleri aranmıştır. Kurutulmadan önce jel halinde bulunan çözücünün (genellikle alkol), ortam sıcaklığına yakın bir kritik noktadaki sıvı CO_2 ile yer değiştirilmesi, arojel kurutması için alternatif bir metot olarak önerilmiştir(Şekil 1.15.).Önerilen bu yeni yer değiştirme çevrimi SCGD'ye öncülük etmektedir. SCGD'de düşük işlem sıcaklığı ($313K$ 'den daha düşük) ve ayarlanabilir düşük işlem basıncı (80 bar'dan daha az) sayesinde sıvı CO_2 , en kullanışlı seçim olarak belirlenmiştir.



Şekil 1.16. SCGD işleminin şematik yöntemi (S:Sıvı, G:Gaz)

Çizelge 1.4. te gösterildiği gibi, SCGD aynı zamanda ıslak jeldeki suyla bir organik çözücünün değişimi ile başlamaktadır. Şekil 2.16. şematik olarak çözücü değişimi sonrasındaki diğer üç adımı göstermektedir. Organik çözücü 10°C civarında sıvı CO₂ tarafından tamamen uzaklaştırılır(1 nolu yol). (2 nolu yol)'da CO₂-jel sıcaklığı yaklaşık 40°C'ye kadar artırılır(CO₂'in kritik sıcaklığının üstünde bir değerde) ve basınç 10MPa civarında bir süre tutulur(CO₂'in kritik basıncının üstünde bir değerde). (3 nolu yol) sonrasında ise kurutulmuş ürünü elde etmek için sistem basıncı yavaşça ortam basıncı değerine düşürülür. Şekil 1.16.'da açıkça görülüyor ki sıvı ile gaz arasındaki faz sınırı geçilmemiştir. Bu yüzden, SCGD malzemenin yapısını kurutmanın zararlı etkisinden korumaktadır. Maalesef uzun zaman gerektiren ve usandıran, bu iki çözücünün değişimi adımları, özellikle de organik bir çözücünün sıvı CO₂ ile düşük sıcaklıkta değişimi, hala çözülmesi gereken bir sorun olmaktan çıkamamaktadır.

SCGD uygun operasyon şartlarına bağı olarak en çok kullanılan teknik olmasına rağmen, literatürdeki birçok patent ve patentli uygulamada çözücü değışim tekniğı ve çeşitli SK gazların kullanılmasının önerildiğı görölmektedir[58].

Perrut ve arkadaşları, jeldeki organik çözücünün CO₂ ile değışmesi için bir yöntem bulduklarını açıkladı ve SCGD işleminin yarı-sürdürülebilir şekilde, girişı ve çıkışı olan n+1 basınçta bir kapalı kap olarak açıklamışlardır[64].

Namatsu, kurutma sırasında su kullanılarak durulanmış parçacıkların yüzey gerilimlerinden kaynaklanan yapıdaki çöküşleri önleyecek bir SK metot bulunduğunu öne sürmüştür. Kurutulacak olan substrat, bir kalıpla beraber, yüzey gerilmesini muhafaza edebilmesi için bir sürfaktan ile beraber bir odaya yerleştirilmiştir. Sıvı CO₂ kurutma odasının içine katılmıştır. Sıvı CO₂ kurutma odasının içine katılmıştır. Numune, sürfaktan madde ilaveli sıvı karbon dioksit içine batırılmıştır ve sıvı CO₂ SK haline geçmiştir. Sonrasında SK-CO₂ gazlaştırılmıştır.

Yine aynı patentte yazar bir diğerkullanışlı çözücü değışimi yöntemini önermiştir: alkol sıvısını kullanarak suyu çözüp, alkol sıvısıyla da alifatik hidrokarbon sıvısının yerini değıştirmiş ve son olarak ta SK hale geçmeden önce alifatik hidrokarbonu sıvının apolar bir madde (CO₂) ile çözümlenmesini sağlamıştır[65].

Rolison ve arkadaşları kendilerinin mezo gözenekli kompozit jel ve aerojellerin hazırlanma yöntemlerini anlatmışlardır: bir kompozit jel veya aerogel, bir solüsyon ile iri parçacıklı bir maddeyi karıştırarak oluşturulmuştur ve sonrasında karışımın jel halinden katı hale geçmesine izin verilmiştir. SCGD, jelleştirilmiş kompozitler için uygulanabilir hale gelmiştir. Jeller SK kurutucuya koyulur ve jellerdeki aseton, kendi kritik sıcaklık ve basıncının üzerindeki sıvı CO₂ ile yer değıştirir, sonrasında ise jel kurumaya bırakılarak kompozit jelleri elde edilir[66].

Hideo, fotolitografi metoduyla şekillendirilmiş örnek substratların SKK ile kurutulması için bir cihaz ve metot ortaya çıkarmıştır. Özel bir sıvıdan türetilmiş bir solüsyon ile yüzeyi biçimlendirilmiş substrat numunesi işleme alınarak; biçimlendirilmiş yüzeyli substrat kalıbı SK malzeme (tercihen florometan, floroetan, floroetilen , SF₆, N₂O) sıvısının içine daldırılır; işlem gören solüsyonda SK malzeme sıvısının üst kısmında

yüzen parçalar çıkarılır; SK malzeme sıvısı elde edilir ve elde edilen SK malzeme sıvısı, SK haldeyken buharlaştırılır[67].

Joubert ve arkadaşları SKK işleminin gözenekli minerallerin imalatında kullanılabilceğini öne sürmüştür. Metal tuzlardan, bazlardan, asitlerden veya hidroksit solüsyonundan elde edilen bir sulu jelatin hidroksit hazırlanır: su, jeldeki veya solüsyondaki sıvılaştırılmış gaz ile yer değiştirir; gaz SK hale getirilir ve SKA gaz halinde boşaltılır[68].

1.5.3 Süperkritik Çözücü Karışımı Kurutması (SCMD)

Hem SCOD hem de SCGD yukarıda bahsedildiği gibi belirli sınırlamalara sahiptir. 1994'te Bommel ve arkadaşları tamamen alkol-CO₂ değişimi ile SKŞ altında (bu yüzden adı süperkritik çözücü karışımı kurutmasıdır (SCMD)) gerçekleşen bir yöntemi açıklamışlardır[69].

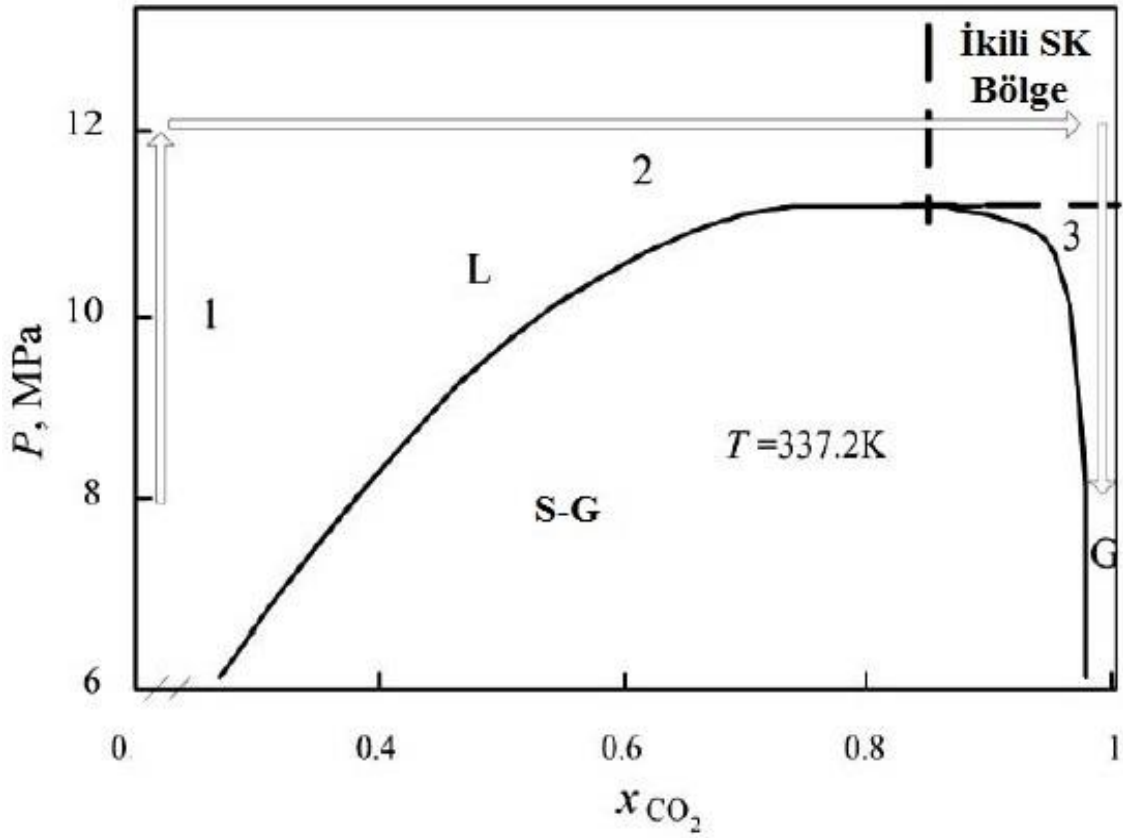
SCGD'ye nazaran, SCMD gerekli olan düşük çalışma sıcaklığı (40°C) sayesinde, işlem ve donanım maliyetini düşürerek büyük bir avantaj sağlamaktadır. Yine SCGD ile kıyaslandığı zaman, SCMD kurutma süresini artıran, organik çözücünün sıvı CO₂ ile yer değiştirme işlemine gerek duymamaktadır. Bu özellik, büyük miktarda tek parça silika aerojel üretimini çok daha ucuz ve etkili bir hale getirmiştir. Bu işlem faz davranışlarındaki karışıklıklar yüzünden geniş ölçüde tam olarak kullanıma sahip değildir. Sistemin açıkça çözülemeyen faz davranış özellikleri yüzünden, SCMD gözenekli malzemeler için oldukça büyük hata riski taşımaktadır.

Li ve arkadaşlarının çalışmalarına bakıldığı zaman, etanol ve CO₂'nin ikili karışımlarının P-T diyagramı ile kritik oyuk bölgeleri, Şekil 1.17. ve 1.18.'de görülmektedir[70].

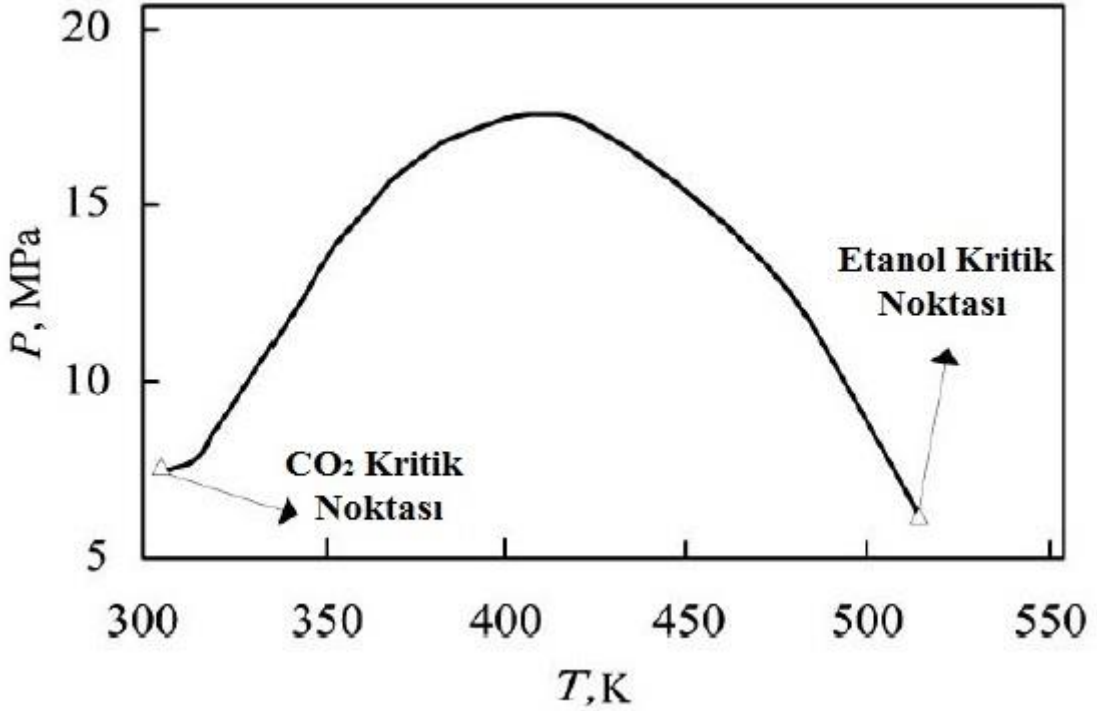
Şekil 1.17. ve Şekil 1.14.'ten anlaşıldığı üzere işlem organik çözücü değişiminden sonra gerçekleşmiştir. (1) organik çözücü-jel basınçlı kaptadır ve CO₂ çözücüyü genişletmek için devrededir (Şekil 1.17., 1 nolu kısım). (2) CO₂, organik çözücü çıkarımı yapmak için karışım kritik bölgeye doğru geçene kadar devrede kalmaya devam eder. (3) kurutulmuş ürün elde etmek için CO₂ 'in neredeyse tamamen saf

olduğu sırada(karışımın SK halde olduğu kesinleştiği zaman) sistem basıncı yavaş yavaş ortam basıncına kadar dūřürölür.

şekil 1.17. basınçsızlaştırma işleminden önceki 2.kısımda SKAE'yi içermektedir. Operasyon sıcaklığı organik çözücülerin SK sıcaklıkları(yüksek sıcaklık) ve CO₂'nin SK sıcaklığı (dūřük sıcaklık) arasında çeşitli değerlerde olabilir, ama çoğunlukla CO₂'in kritik sıcaklığına yakın dūřük bir sıcaklık değerini seğilir.



şekil 1.17. SCMD işleminin gerçekteşme aşamaları.



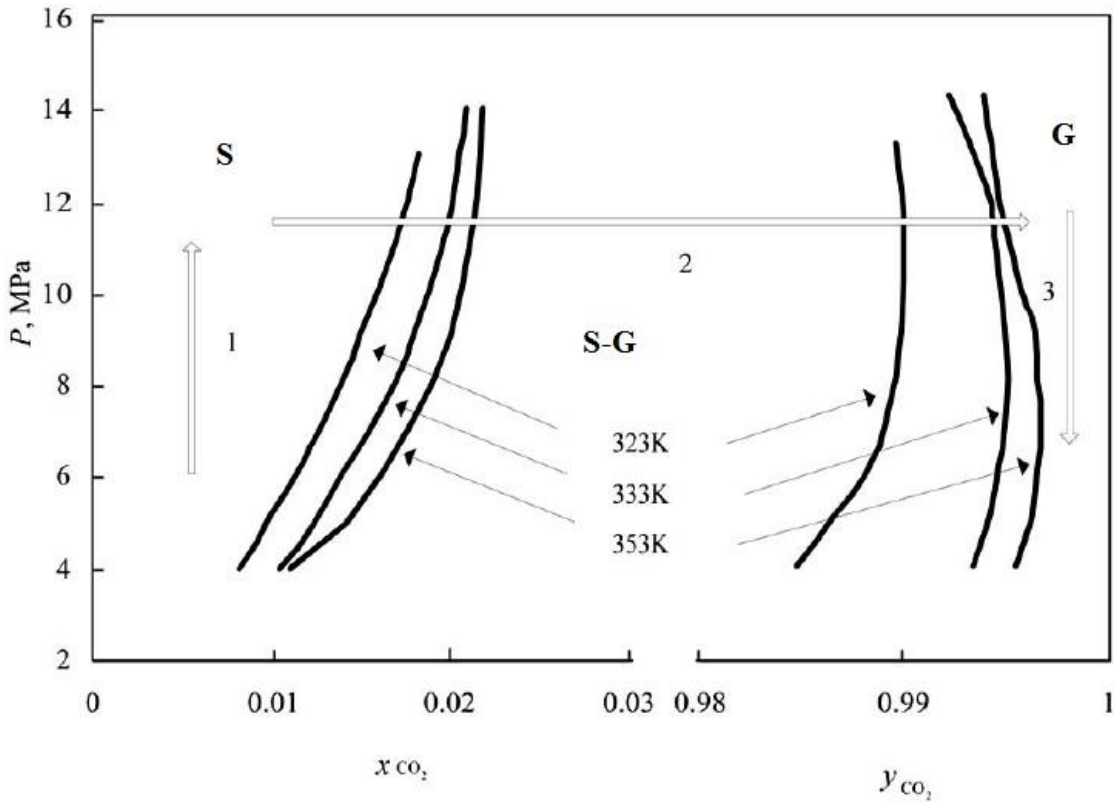
Şekil 1.18. Kritik bölgedeki etanol-CO₂ karışımlarının P-T diyagramı.

SCMD işlemine örnek olarak, ıslak-jel film ile bir substrat hazırlamak için metal-alkoksitin jelleştirme reaksiyonu adımlarını içeren bir mekanizma ile aerojel film yapmak adına bir düzenek ve metot öne sürülmüştür[70]. Islak-jel filminin önceden belirlenen değerdeki jelleşme derecesi kontrol altında tutulmuştur. Aerojel film SK veya kritik altı kurutma işlemleri ile, küçültülmeden veya çatlak oluşumuna izin vermeden biçimlendirilmiştir. Kurutulmuş içerikten elde edilen CO₂ 'in artan basınç ve sıcaklık değerleri sırasıyla 160atm ve 80°C'dir. Bu basınç ve sıcaklık değerleri ıslak-jel filmin içindeki etanolün yerine geçmesi için belirli miktarda CO₂ oluşturulurken içinde bulunduğu şartlar yaklaşık 1 saat süre korunmuştur. Sıcaklık 80°C 'de bekletilirken basınç değeri 1atm azalmış ve sonra sıcaklık oda şartlarındaki sıcaklık değerine düşürülmüştür. Bu şekilde SCMD operasyon döngüsü tamamlanmıştır.

1.5.4 Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu ile Kurutma (SCGED)

Daha önce bahsedildiği gibi, SCGD ve SCMD'dan farklı olarak, SCGED tam anlamıyla süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SKAE) işlemidir. Malzemenin yapısında herhangi bir çökme olmayacağını garantisini veremez, çünkü Şekil 1.19.'da görüldüğü gibi

buhar ve sıvı olarak iki fazı (CO₂-su sistemi) vardır. Ancak suyun SK-CO₂ içinde çözünürlüğünün artması için, katkı maddesi/yüzey etken madde kullanımına uygun olduğu gibi hassas yapıları da çöküntüden korumaktadır. İlerleyen kısımlardaki işlemlerde ilk olarak (1) CO₂ (yardımcı çözücülü ve ya çözücüsüz) kurutulacak malzemeleri de içeren yüksek basınçlı bir kaba konulur(1 nolu yol Şekil 1.19.). (2) işlemin basınç ve sıcaklık değerleri su ekstraksiyonu için en uygun değere getirilir(2 nolu yol Şekil 1.19.). (3) kurutulan malzemeyi elde etmek için, CO₂ neredeyse saf halde iken basınçlı kabın basınç değeri düşürülür (3 nolu yol Şekil 1.19.). Belirtildiği gibi, SCGED su değişimi adımına ihtiyaç duymaz, ama CO₂'nin polaritesini değiştirmek için herhangi bir katkı maddesi bulunmadığı durumlarda yüksek basınç, suyun çözünürlüğünün artmasıyla ekstraksiyonu hızlandırabilir.



Şekil 1.19. Su/CO₂ sistemi için P-x-y diyagramı ve SCGED adımları.

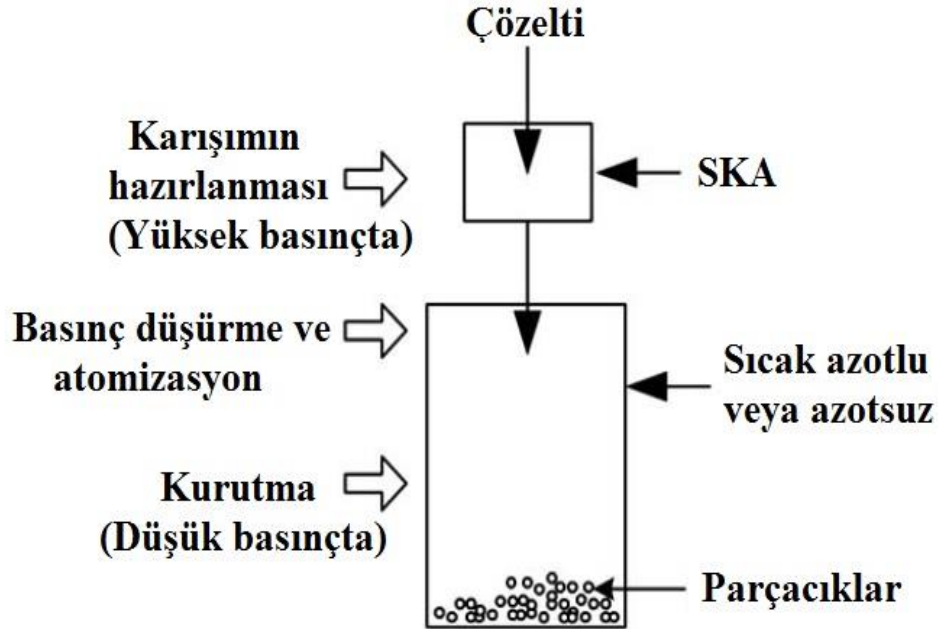
Davis ve arkadaşları SK-CO₂ işlemini kullanarak organik malzemeleri kurutmak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Ekstraksiyonun gerçekleştiği kurutma odasında aşırı nem içeren bir organik malzeme içinde, SK-CO₂ döngüsüne bağlı olarak bir miktar su çözünebilir hale gelmiştir. Kurutma odası çıkışında su, doymuş SK-CO₂'den ayrılmıştır

(su tüketiliyor), sonrasında tekrar ekstraksiyon odasına dönerek işleme devam etmiştir. Böylece CO₂ döngüsü işlemini oluşturmuştur[71].

1.5.5 Süperkritik Akışkan Destekli Sprey Kurutma/Atomizasyon (SASD)

SKA'ların yardımıyla gerçekleşen atomizasyon, yüksek-basınçlı akışkanları ve SKA'ların özelliklerinin kombinasyonlarını içerir. Bu yüzden parçacık oluşumu için etkili bir yöntemdir. Ancak SASD işlemi sadece bir şekilde sınıflandırılmıştır, o da sulu çözeltiler ve süspansiyonlarla ilgilenir.

Sulu çözeltilerden ince tozların elde edilmesi Şekil 1.20.'deki gibi üç adımdan oluşur. (1) karışımın hazırlanışı; (2) yüksek basınçtan atmosferik basınçtaki cihaza doğru atomizasyon/spreyleme; (3) ve kurutma(çözücü uzaklaştırması). Karışım hazırlamada genellikle SK-CO₂ kullanılmasına rağmen, SKA genleşmiş çözücünün (doymuş gaz çözeltilisinden oluşan parçacık gibi) içinde çözünebilir. Bu bir sıvı formuyla, kararsız bir çözelti(CO₂ destekli, sıvıları ince spreye dönüştürme yoluyla balon kurutması) veya kararlı hale yakın bir çözeltinin karışımıdır.



Şekil 1. 20. SASD'nin şematik gösterimi.

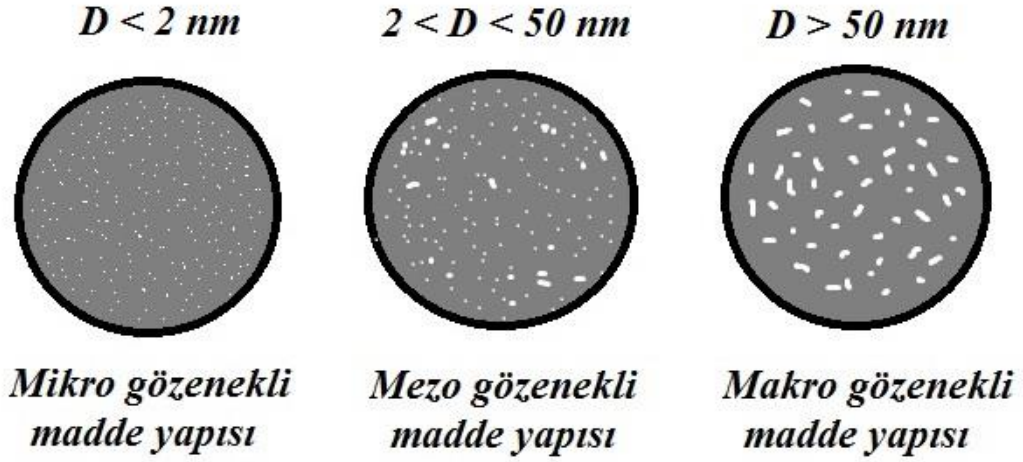
1.6 GÖZENEKLİ MALZEMELER

Farklı büyüklükte, düzenli ve ya düzensiz yapıda bulunan, birbirleriyle bağlantılı bazen de bağlantısız haldeki boşluklardan oluşan, oldukça karmaşık yapılarda bulunan katı malzemelere gözenekli malzemeler denir. Gözenekli malzemeler gözeneklerin sıklığına göre açık veya kapalı gözenek olarak ikiye ayrılır.

Açık gözenekli malzemelerin sahip olduğu gözenekler maddenin dış yüzeyi ile bağlantılıdır. Bu tip gözenek yapısına sahip malzemeler daha çok katalizör, ayırma veya yer değiştirme işlemlerinde kullanılırlar. Kapalı gözenek yapısına sahip olan malzemeler ise ses ve ısı yalıtımında, elektrik-elektronik sektöründe ve gelişen yeni teknoloji ürünlerinde kullanılır. İçinde bulunduğu sınıflandırmadan da anlaşıldığı üzere kapalı gözenekli malzemeler, dış yüzey ile direk bağlantı halinde bulunmazlar.

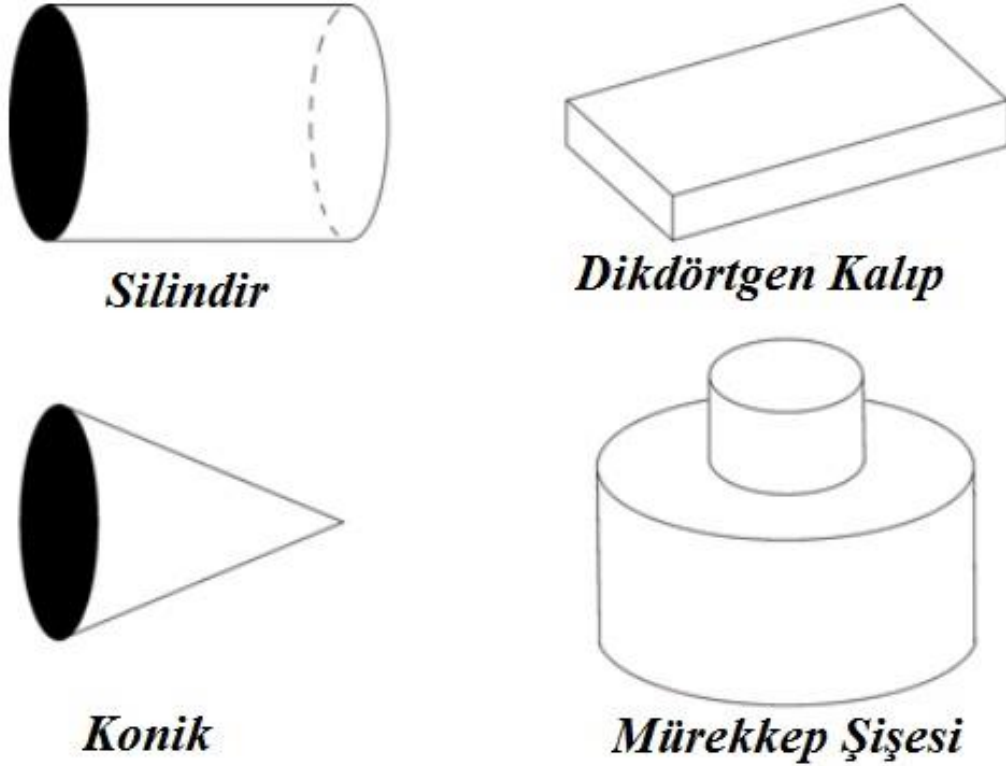
Gözenekli malzemeler birçok endüstride yaygın ve yoğun kullanım alanına sahip olması sebebiyle akademik hayatta da ilgi çekici bir özelliğe sahiptir. Bu malzemeler hem üretim süreci sebebiyle hem de kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle yukarıda da bahsedildiği gibi açık veya kapalı gözeneklerden oluşmaktadır. Bu gözeneklerin boyutlarına göre mikro gözenekli (zeolit), mezo gözenekli (aerojel) ve makro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılırlar.

Gözenekli malzemeler 0,2 ila 0,95 arasında bir porozite (gözeneklilik) değerine sahiptirler. Porozite değeri, katı maddenin sahi olduğu boşluk hacminin, numune toplam hacmine oranı olarak belirlenir. Malzemelerin sahip olduğu gözenekler düz, eğimli veya silindirik şekillerde, ayrıca gözenek çapları da farklı boyutlarda olabilir. Bu farklı gözenek yapıları için Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) bir sınıflandırma yapmıştır. Malzemenin sahip olduğu gözenek boyutları; $D < 2$ nm ise mikro gözenek, $2 < D < 50$ nm ise mezo gözenek ve $D > 50$ nm ise makro gözenek olarak sınıflandırılmıştır. Gözenek boyutlarının sembolik boyutları Şekil 1.21.' de verilmiştir[72].



Şekil 1.21. Gözenekli malzemelerin gözenek boyutları.

Bu malzemelerdeki gözeneklerin geometrileri ile ilgili IUPAC'ın yaptığı çalışmanın dışında, Kaneko ve Zdravkov ayrı ayrı çalışmalar yapmışlardır. Bunun sonucunda gözenek geometrileri Şekil 1.22.'de sınıflandırılmıştır[73][74].



Şekil 1.22. Gözenek geometrilerinin sınıflandırılması.

Kullanım alanlarına göre gözenekli malzemeler karbon, cam, silika, alüminyum silikat, oksit, metal gibi birçok alanda kendisini göstermektedir. Bu malzemelerin her biri kendine has boyut ve şekillerde gözenek yapısına ve buna bağlı olarak da kendine has dayanım, direnç, kararlılık, boyut ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Balkabak'ın çalışmasındaki sınıflandırmayı esas alarak Çizelge 1.5. gözenekli malzemelerin sınıflandırılmasını göstermektedir[56].

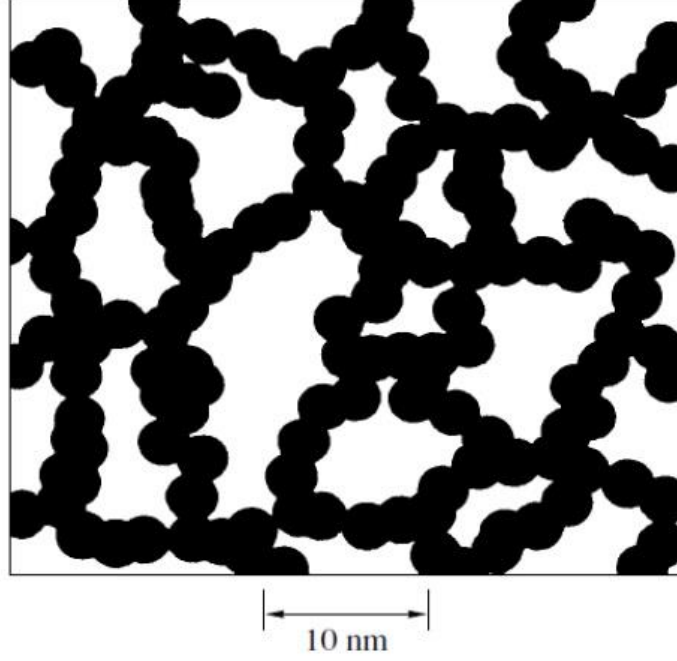
Çizelge 1.5. Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması.

	Gözenek Boyutu	Yüzey Alanı	Dayanıklılık	Geçirgenlik	Maliyet	Ömür
Karbon	Mikro/Mezo	Yüksek	Düşük	Düşük/Orta	Yüksek	Uzun
Cam	Mezo/Makro	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Uzun
Polimer	Mezo/Makro	Düşük	Orta	Düşük	Düşük	Kısa
Oksit	Mikro/Mezo	Orta	Düşük/Orta	Düşük/Orta	Orta	Uzun
Metal	Mezo/Makro	Düşük	Yüksek	Yüksek	Orta	Uzun
Alüminyum Silikat	Mikro/Mezo	Yüksek	Düşük	Düşük	Orta/Düşük	Orta/Uzun

1.6.1 Aerojel

Aerojeller içerisindeki sıvı bileşenleri hava ile değiştirilmiş olan gözenekli malzemelerdir. İlk kez 1931 yılında Stefan Kistler tarafından meydana getirilmiştir.

Kistler' ın gerçekleştirdiği çalışmada aerojel öncelikle silika jel olarak silisyum dioksitten (SiO_2) elde edilmişti. SiO_2 aerojel üretiminde geçmişten günümüze kadar kullanılan temel malzemedir. Bunun yanında SiO_2 dışında farklı malzemeden de aerojel eldesi mümkündür. Silikadan elde edilmiş bir aerojelin mikro yapısı Şekil 1.22.'de gösterilmektedir[75].



Şekil 1.23. Silikadan elde edilen bir aerojelin mikroyapısı.

Aerojellerin gözenekliliği P ile gösterilir. ρ ve ρ_s sırasıyla aerojel ile katı SiO_2 'nin yoğunluğunu göstermektedir ($\rho_s = 2,19 \text{ g/cm}^3$). Gözeneklilik miktarı aerojellerde %75'ten daha küçük olmamalıdır ve Eş 2.1'de gösterilen şekilde hesaplanmaktadır.

$$\%P = 100\left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \quad (2.1)$$

Diğer yandan karbon aerojeller ise daha sonraki yıllarda, 1990'lı yılların başında kendini göstermeye başlamıştı. Günümüzde ise bilim dünyasında ve işleyen sanayi uygulamalarında sağladığı birçok kolaylık sebebiyle hem akademisyenler hem de küresel anlamda sanayi tarafından oldukça fazlasıyla rağbet görmektedir.

Günümüzde ise bilim dünyasında ve işleyen sanayi uygulamalarında sağladığı birçok kolaylık sebebiyle hem akademisyenler hem de küresel anlamda sanayi tarafından oldukça fazlasıyla rağbet görmektedir.

Gözenekli malzemeler sınıfında yer alan aerojeller, yüzeyinde bulunan milyonlarca sayıdaki ufak delikten dolayı bir nevi süngeri andırmaktadır. Yapı olarak %99,8'lik bir kısmı havadan oluşan bu malzeme sağlamlığının yanında hafifliği ile de ayrıca göz boyamaktadır. Piyasada bulunan en gelişmiş fiberglas malzemedan 39 kat daha fazla yalıtım yeteneğine sahip olup aynı zamanda yüksek derecede mukavemetli bir malzemedir. Öyle ki direk oksijen kaynağına maruz bırakıldığında veya üzerine araba konulduğunda dahi formunu muhafaza edebilmektedir[76].

Aerojellerin esas olarak üç farklı çeşidi vardır; inorganik, organik ve karbon aerojeller. İnorganik aerojeller metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı şeffaf hidroajellerden elde edilmektedir. Organik aerojeller ise sulu çözelti içindeki resorsinol ile formaldehitin sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmektedir. Karbon aerojeller ise organik aerojellerin piroliz edilmesiyle oluşturulmaktadır[77].

1.6.1.1 İnorganik Aerojel

İnorganik aerojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidroajellerden üretilmektedir. Bunların içerisinde en çok bilinip tercih edileni de silika aerojeller olup yüksek gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alanı düşük yoğunluk ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahip çok iyi ısı yalıtımı yapabilen nano yapılı malzemelerdir[78].

1.6.1.2 Organik Aerojel

Organik aerojellerin üretimi üç aşamada gerçekleşmektedir; (1) sol-jel polimerizasyonu, (2)solvent değişimi , (3) süperkritik kurutma. Sentez aşamasında resorsinol-formaldehit karışımının polimerizasyonu ve su içinde seyreltilmesi işlemi gerçekleşmektedir. İşlemde katalizör olarak çoğunlukla sodyum karbonat kullanılmaktadır.

1.6.1.3 Karbon Aerojel

KA'ler, organik aerojellerin piroliz edilmesinin ardından elde edilen maddelerdir. Son ürünleri düşük yoğunluğa(0,1 g/cm³) sahip olmasına karşın, oldukça yüksek derecede gözenek miktarına sahiptir.

KA'ler sol-jel yöntemi ile RF, fenol-furfural (PF), melamin-formaldehit (MF), poliüretan ve poliüreden elde edilebilmektedir.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada SKK alanında yapılan akademik yayınlar ele alınarak, uygulamalarda kullanılan akışkanlara bağlı olarak sınıflandırma yapılmıştır. Elde edilen veriler derlenerek kurutmanın yapılabileceği SKŞ'lar belirlenmiştir. Sonrasında ise gerek aerojel eldesinde gerekse organik numunelerin kurutulmasında kullanılmak üzere, bu şartlara ulaşabilecek bir reaktör tasarımı gerçekleştirilmiştir.

2.1 SÜPERKRİTİK REAKTÖR TASARIMI

Tasarımın gerçekleştirilmesi için öncelikle bazı kriterler belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde tasarım için en önemli parametrenin, reaktörün dış gövdesini kaplayan, 200 bar emniyet ve 70 bar çalışma basıncına dayanabilen ayrıca yüksek sıcaklık değerlerinde formunu koruyabilen malzeme olduğu görülmüştür. Bunun için kullanılan malzeme 310 kalite paslanmaz krom çelik olarak belirlenmiştir. Bu çeliklerin asıl üretim amacı ısıya karşı yüksek dayanım sağlamasıdır. Buna rağmen malzeme yumuşaklığı ve kaynak edilebilmesi oldukça iyidir.

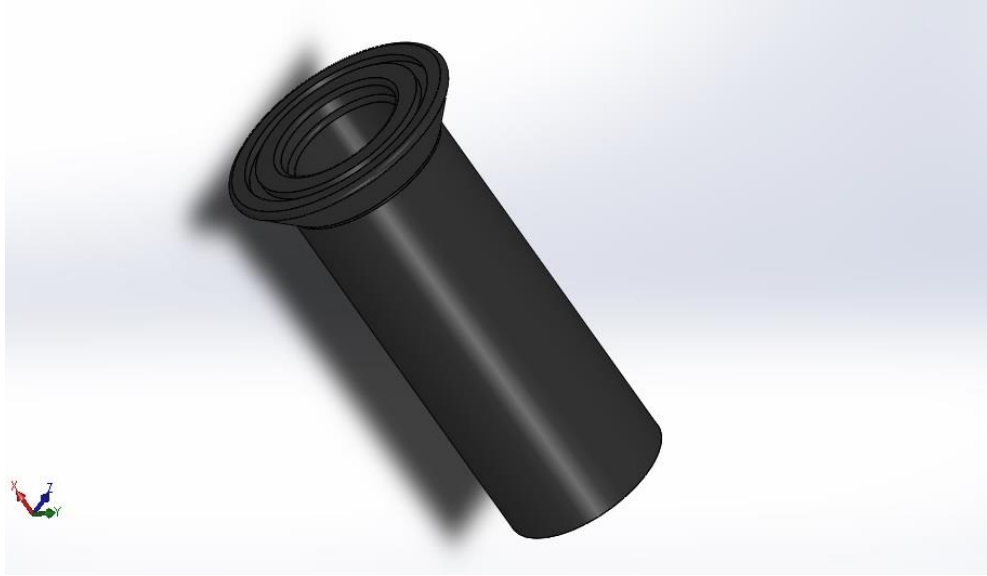
Bu çalışmadaki tasarımda kullanılan malzemenin seçiminde dikkate alınan tasarım kriterleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

- Kurutma başlamadan önce işleme alınacak olan numune su ve sulu çözeltilerden oluşabilmektedir. Bu sebeple kullanılacak olan malzemenin korozyon olan direnci yüksek olmalıdır.
- Kurutma süreci sadece SKŞ'de gerçekleşmediğinden sıcaklık oldukça yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Yani malzemenin yüksek sıcaklıklarda formunu koruyabilmesi gerekmektedir.
- İmalatta, montaj aşamasında sorun yaşamamak ve bazı bileşim noktalarından dayanımın korunabilmesi adına kaynak edilebilirliği iyi olan malzeme seçilmelidir.
- Tüm bunların yanında en önemlisi ise mekanik üstünlük sağlayan fiziksel özelliklere sahip olmasıdır. Şekil 2.1.'de 310 kalite paslanmaz çeliğin bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

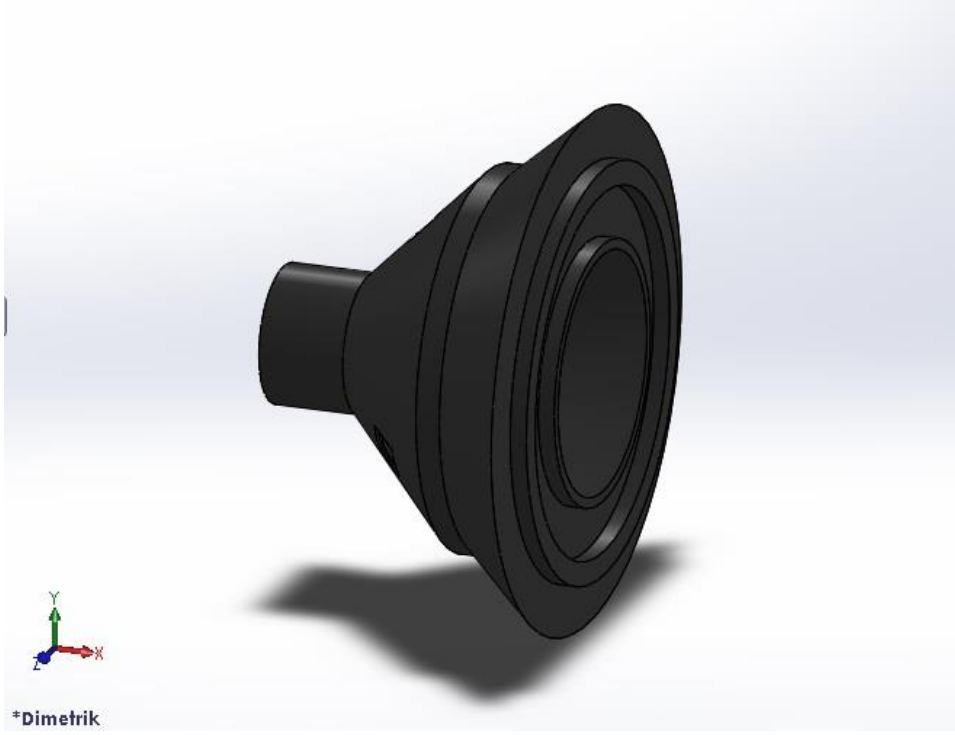
Çekme Dayanımı (MPa) min.	Akma Dayanımı 0,2 % (MPa)	Uzama (% 50mm)	Sertlik	
			Rockwell (HRB) max	Brinell (HB) max
515	205	40	95	217

Çizelge 2.1.310 kalite paslanmaz çeliğin bazı mekanik özellikleri.

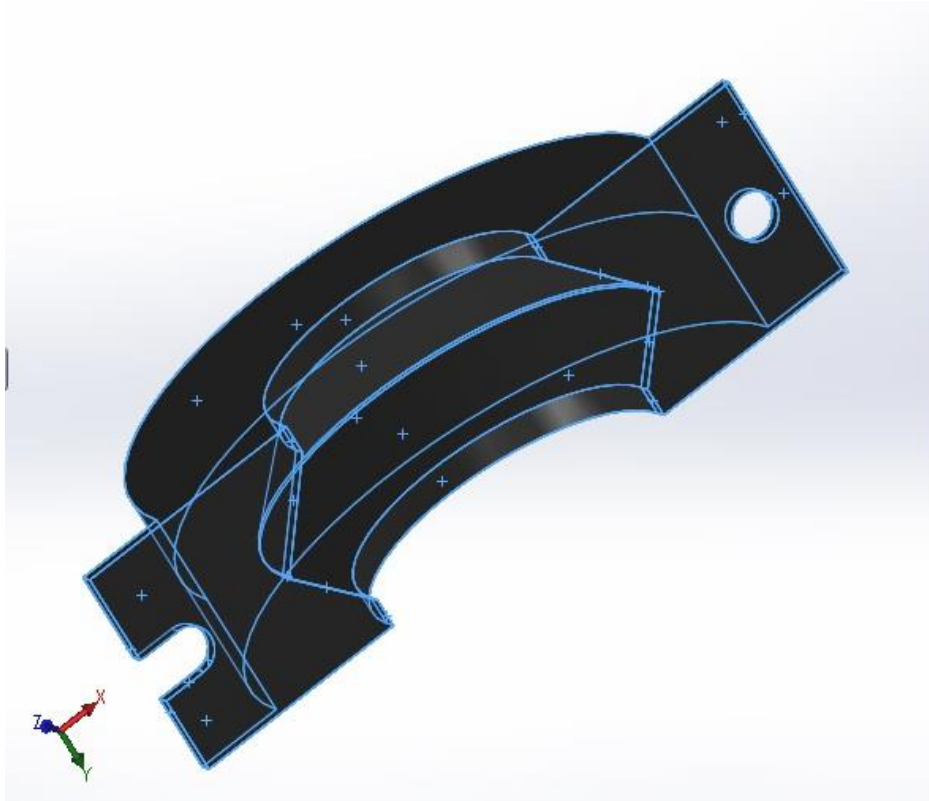
Tüm bu kriterler hesaba katılarak SKK'nın gerçekleştirilebileceği bir SKR tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bir üç boyutlu tasarım programı kullanılarak tasarlanan SKR'nin, komponentlerinin çizimleri Şekil 2.1., 2.2. , 2.3. ve 2.4.'te verilmiştir. Ayrıca montajlandıktan sonraki hali de Şekil 2.5.'te görülmektedir.



Şekil 2.1. Reaktör ana gövde tasarımı.



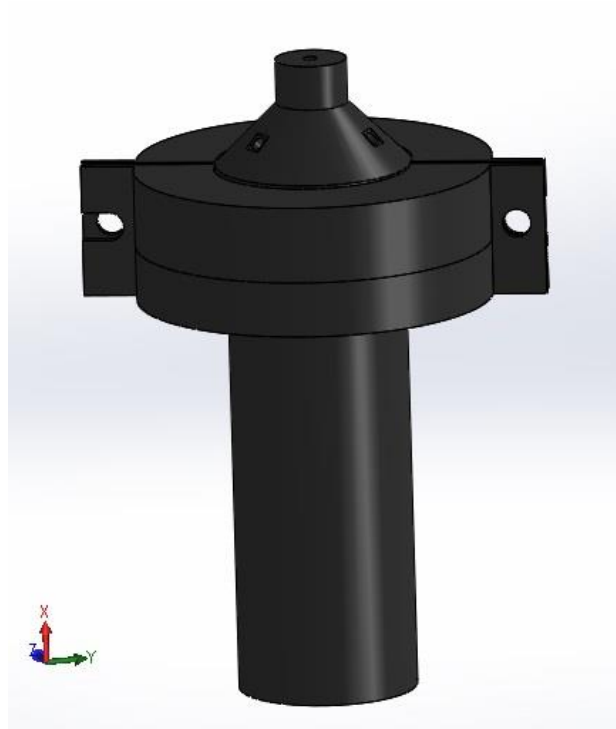
Şekil 2.2.Reaktör kapak tasarımı.



Şekil 2.3.Reaktör kelepçe tasarımı.



Şekil 2.4.Reaktör komponentlerinin montaj ilişkisi.



Şekil 2.5.Reaktör komponentlerinin montajlı görünümü.

Tasarımı yapılan reaktör kovanının, başlangıçta belirlenen tasarım şartları ve çalışma şartları göz önüne alınarak dikkate alınarak optimum tasarım gerçekleştirilmiştir. 300 K sıcaklığa sahip, reaktöre girişte sahip olduğu hız 0,01m/s olan bir akışkanın ve dış yüzey ısı taşınım katsayısı $25 \text{ W/m}^2.\text{K}$ olan, dışarıdan 800 K kadar sıcaklığa maruz kalan çelik malzemeden elde edilmiş bir reaktör tasarımı yapılmıştır. Gerekli analizleri yapıldıktan sonra kullanılacak malzemeler kesin olarak belirlenmiştir. Şekil 2.6. bu alanda yapılacak olan diğer çalışmalar için de kullanılabilecek olan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 2.6. SKK işlemi deney düzeneği

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

SKK işleminin bilim ve endüstri dünyasında ne denli aktif bir şekilde kullanıldığı önceki kısımlarda anlatılan uygulamalarda görülmüştür. Bu çalışmada geçtiğimiz yirmi yıl içinde literatürde yapılan çalışmalar ele alınarak, SKK çeşitleri sınıflandırılmış ve SKK çeşitleri ile gerçekleştirilen bazı patent ve patentli uygulamalar araştırılmıştır.

3.1 SİLİKA AEROJEL, SİLİKA VE SİLİKANIN KOMPOZİTLERİ

Monolitik silika arojeller geniş olarak Cherenkov ışın dedektörleri gibi yüksek enerji gerektiren fizik uygulamalarında kullanılmaktadır. Literatürde SKK'nin kullanıldığı bazı çalışmalar vardır. Örneğin Dorcheh ve arkadaşları yakın zamanda silika arojelin sentezlenmesi, özellikleri ve karakterizasyonu konularında çalışma ve gelişen teknolojileri araştırmışlardır: ve kurutma konusu (silika arojel malzemesinin üretimini daha da uygun ve kolay hale getiren) üzerine dikkat çekmişlerdir[61].

Çizelge 3.1. kullanılan kurutma teknikleri dikkate alınarak geçtiğimiz yirmi yılda silika arojel üretimindeki patentleri ve patentli uygulamaları özetlemiştir.

Çizelge 3.1. Silika Aerojel Üretimindeki Patentli Uygulamalar.

Patentler ve Patentli Uygulamalar	Malzemeler	Yapı/Boyut/Özellik	SKA'lar	Teknoloji
Ramamurthi ve diğ. [79]	Silika	15,2 cm çapında ve 1,3 cm kalınlığında aerojel diskleri	Metanol	SCOD
Upadhye ve diğ. [80]	Silika	Küre büyüklüğü 0,8-1,2 mm	CO ₂ /Alkol	SCMD
Coronado ve diğ. [81]	Silika	Gözenekli aerojel	Alkol	SCOD
Yokogawa ve diğ. [82]	Silika	5mm çapında ve 5mm kalınlığında aerojel	Etanol/CO ₂	SCMD
Tsubaki ve diğ. [83]	Silika	Yoğunluğu 0,10 g/cc, parçacık boyutu 2-3 nm olan aerojel	CO ₂	SCGD
Ziegler ve diğ. [84]	Silika	Aerojel	İzopropanol	SCOD
Coronado ve diğ. [85]	Fiber/silika	Esnek aerojel	Aseton/CO ₂	SCOD
Poco ve diğ. [86]	Silika	Kırılma indeksi 1,12	Metanol	SCOD
Arlt ve diğ. [87]	Silika	Gözenekli aerojel	CO ₂	SCGD
Rolison ve diğ. [88]	Silika	Gözenekli aerojel	CO ₂	SCGD
Wang ve diğ.[89]	Silika	Delik büyüklüğü 22,3 nm	CO ₂	SCGD
Tsuj ve diğ. [90]	Silika/ titanyum	Aerojel	CO ₂	SCGED
Choudary ve diğ. [91]	Silika/ alüminyum	10-80nm; SSA 583 m ³ /kg	Metanol/ toluen	SCOD
Mukherjee ve diğ. [92]	Silika veya kompozitleri	İnce aerojel film	CO ₂ /metanol	SCGD/ SCOD
Ou ve diğ. [93]	Silika/PMMA/ silika	0,1-0,3mm veya 1-3 mm çapında aerojel boncukları	CO ₂ /etanol	SCGED/ SCMD
Rhine ve diğ. [94]	Monolitik silika destekli kompozit	Yoğunluğu 0,05-0,3 g/cm ³ ve optik geçirgenliği %90'dan büyük olan aerojel	CO ₂ / etanol	SCGED
Lin ve diğ. [95]	Silika	Gözenekli aerojel	Etanol	SCOD
Costa ve diğ.[96]	Fiber optik (Silika)	Dış çapı 79,5mm	n-heptan	SCOD
Miyazawa ve diğ. [97]	Silika	Kırılma indeksi 1,2 den küçük	CO ₂ /NH ₃	SCGD/ SCOD
Shen ve diğ. [98]	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Kompozit	N ₂ /H ₂ O	SCGED
Li ve Diğ. [99]	Silika	100nm	Etanol/CO ₂	SASD
Tang ve diğ. [100]	Aerojel	0,05mm	CO ₂ / yüzey etken madde	SCGED

Çizelge 3.1.'de gösterdiği üzere, Zheng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uygulanan tüm SKK teknikleri sınıflandırmışlardır. SCGED kullanıldığında, aerojel üretimi işleminde operasyona dikkat edilmelidir. Çünkü su SK-CO₂ içinde çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir.

3.2 METAL OKSİT, METAL VE METAL KOMPOZİTLERİ

Metal oksitler, metaller ve bunların kompozitleri (metal dışı maddeler dâhil) gibi fonksiyonel malzemeler(katalizör, yarı iletken, seramik) hazırlamak için, sudaki tuzları sol-jel oluşumundan sonraki tepkimede SKK işlemi sıklıkla kullanılır. Jelde bulunan su, uygun bir çözücü ile yer değiştirir ve sonra SCOD, SCGD, SCMD veya SASD gibi çeşitli SKK teknikleri, arzu edilen malzemeyi elde etmek için kullanılır. Çizelge 3.2. bu konudaki bazı patent ve patentli uygulamaları özetlemektedir. Görüldüğü gibi bu konu SKK'nin kapsadığı birçok sistemi içermektedir.

Çizelge 3.2. Metal, Oksit, Kompozitleri Üretimindeki Patentler.

Patentler ve Patentli Uygulamalar	Malzemeler	Yapı/Boyut/Özellik	SK -Çözücüler	Teknoloji
Yamanis ve diğ.[101]	Seramik toz	0,01-10µm	Su/alkol	SCMD
Ford Jr. Ve diğ.[102]	Metal ve seramik tozlar	Petek yapı	CO ₂ ,N ₂ O	SASD
Ji ve diğ. [103]	Vanadyum/ fosforoksit	30-200nm	Etanol	SCOD
Suh ve diğ. [104]	Nikel/ alüminyum kataliz	Aerojel	CO ₂	SCGD
Qiao ve diğ. [105]	Al ₂ O ₃	2-20nm boyutlarında tel	Etanol	SCOD
Wang ve diğ. [106]	MgO	Nanometre	CO ₂	SCGD
Simpson ve diğ. [107]	Kuvvetli malzemeler	Gözenekli aerojel	CO ₂	SCGD
Gaffney ve diğ. [108]	Metal oksit	---	CO ₂ / etanol veya metanol	
Miao ve diğ. [109]	ZrO ₂	Nanometre	Zayıf alkol	SCOD
Cao ve diğ. [110-111]	TiO ₂	Nanokristal toz ve aerojel	CO ₂ ve zayıf alkol	SCMD

3.3 METAL DIŞI MALZEMELER

Katalizör taşıyıcısı, polimer zarı, adsorban (emici madde) olarak kullanılan metal dışı malzemelerin oluŐturulması sırasında, orijinal yapılarında oluşabilecek bozulmalardan kaçınmak için, SKK işlemi sıklıkla kullanılmaktadır. Bununla ilgili basit bir örnek vermek gerekirse, SKK işlemi, daha sonra bir sıvı faz oluŐturmadan, basınç dıŐürölerek, bir süper kritik akışkan ile ahŐap içindeki sıvıyı ekstrakt ederek büzölme problemini yenebilir. SCOD, metal dışı malzemelerin kurutulmasında daha az kullanılır. Çünkü bu işlem metal dışı malzemelerin çürüyebileceği yüksek sıcaklıklarda gerçekteŐir.

Çizelge 3.3.'te görüldüğü gibi çoğu sistem SKK'nin ve özellikle SCGD'nin etkisindedir.

Çizelge 3.3. Metal Dışı Malzemelerin Üretimindeki Patentli Uygulamalar.

Patentler ve Patentli Uygulamalar	Malzemeler	Yapı/Boyut/Özellik	SK -Çözücüler	Teknoloji
Elliott ve diğ. [112]	Organik mikroselölözük köpükler	Hücre boyutu 10µm'den küçük	CCl ₂ F ₂	SCGD
Takahama ve diğ. [113]	Kil kompozit	Gözenekli	CO ₂ /etanol	SCMD/ SCGED
Bouteiller ve diğ. [114]	Kompozit malzemeler	Gözenekli polimer filmi	CO ₂	SCGD
Blaney ve diğ. [115]	Mikrobiyal polisakkarit	Gözenek boyutu < 0,1-10µm yoğunluğu 0,0001-0,5 g/cm ³	CO ₂ / etanol	SCMD
Ganham ve diğ. [116]	Silikon	Gözeneklilik > %90	CO ₂	SCGD
Michel ve diğ. [117]	Polimerik aerojel	Mikrogözenekli	CO ₂	SCGD
Liu ve Diğ. [118]	SiC	Lifsi veya kılsı yapı	CO ₂	SCGD
Baumann ve diğ. [119]	Hidrofobik organik	Aerojel	CO ₂	SCGD
Tokunaga ve diğ. [120]	Vinil polimer aerojeller	Gözeneklilik %68	CO ₂	SCGD
Franic ve diğ [121]	Tahta	Tamamen şiŐmiş	CO ₂	SCGED

3.4 MİKRO ELEKTROMEKANİK SİSTEMLER (MEMS)

Mikro elektromekanik sistemler (MEMS) veya entegre devre ürünleri için, su, alkol vb. kalıntılar, hassas olan son ürünlerden tamamen uzaklaştırılmalıdır. Litografik ürünün boyut özellikleri çok küçük değerlerde (100nm'den daha küçük) olduğu için normal kurutma teknikleri ile kurutulan numunenin özelliklerinde bir çöküşe yol açmadan kalıntı sıvıları uzaklaştırmak oldukça güçtür. Dolayısıyla bu konu için çeşitli SKK işlemleri anlatılmıştır.

Çizelge 3.4. MEMS'lerin kurutulması ile ilgili patent ve patentli uygulamaları özetlemiştir. SKK tiplerinin farklı uygulamalarını daha önce belirtmemize rağmen, işlem aşlında birkaç SKK tekniklerinin birleşimi olabilir. Çünkü MEMS'deki kalıntıların ayıklaması sırasında bazı problemler meydana gelebilir.

Çizelge 3.4. MEMS Üretimindeki Patentli Uygulamalar.

Patentler ve Patentli Uygulamalar	MEMS	SK-Çözücüler	Teknoloji
Douglas ve diğ. [122]	Mikro mekanik cihaz	CO ₂ /etanol veya aseton	SCMD
Farmer ve diğ. [123]	Sert yüzeyli mikroelektronik yapı	CO ₂ /metanol	SCMD
Bergman ve diğ. [124]	Yarı iletken plaka veya benzeri ortam	CO ₂ veya diğer gazlar	SCGD/SCGED
Inoue ve diğ. [125]	Yarı iletken substratlar	CO ₂	SCGED
Gorrell ve diğ. [126]	Mikro makine bileşenleri	CO ₂	SCGD
Biberger ve diğ. [127]	Substrat üzerindeki metal film	CO ₂	SCGED
Takasu ve diğ. [128]	Yarı iletken substratlar üzerindeki foto direnç modellemesi	CO ₂	SCGD
Shigeru ve diğ. [129]	Mikro yapı üretimi	Organik çözücü	SCOD

3.5 GIDA VE TIBBİ MALZEMELER

Gıda ve tıbbi ürünlerin sanayisinde, zehirsiz olma özelliğine ve yemeklerin tatlarının veya doğal bileşenlerinin korunmasına bağlı olarak tercihen SK-CO₂ kullanılır. Gıda ve tıbbi ürün sanayisinde kaliteyi artırmak ve kullanım kolaylığı sağlamak adına nemin çıkarılması işlemi çok önemli bir operasyondur.

Geleneksel olarak, sprey ve dondurma kurutmaları bu sektörlerde geniş ölçüde uygulama alanına sahiptir. Ancak yüksek operasyon sıcaklıklarına bağlı olarak sprey kurutma hassas ürünlerde hala favori kurutma yöntemi konuma gelememiştir.

Benzer olarak dondurarak kurutma işlemi de çok yüksek işlem maliyetlerine sahip olması sebebiyle büyüyen bir yara halindedir.

Diğer kurutma teknikleri kullanıma uygun olmalarına rağmen, aralarından hiçbiri halen en ideal ve en başarılı teknik olarak kabul edilmemektedir. Bunun olabilmesi için öncelikle ekonomik maliyetler çerçevesinde yüksek kalitede pek çok malzemenin başarılı bir şekilde kurutulması gerekmektedir.

Başarısı ve verimliliği göz önüne alındığında SKK işleminin genişleyen uygulamaları arasında gıda ve tıbbi ürünler yer alır.

Diğer taraftan, SASD işlemi, kurutulmuş yemek ve tıbbi ürünlerin elde edilmesinde çok kullanışlı olup, önemli bir yere sahiptir. Çünkü diğer kurutma şartlarına kıyasla bu ürünlerin yapılarındaki malzeme gözenekleri için özel bir korumaya gereksinimleri yoktur.

Gıda ve tıbbi ürünlerin kurutulmasıyla ilgili bazı patent ve patentli uygulamalar Çizelge 3.5' te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Gıda ve Tıbbi Ürünlerin Kurutulmasıyla İlgili Patentler.

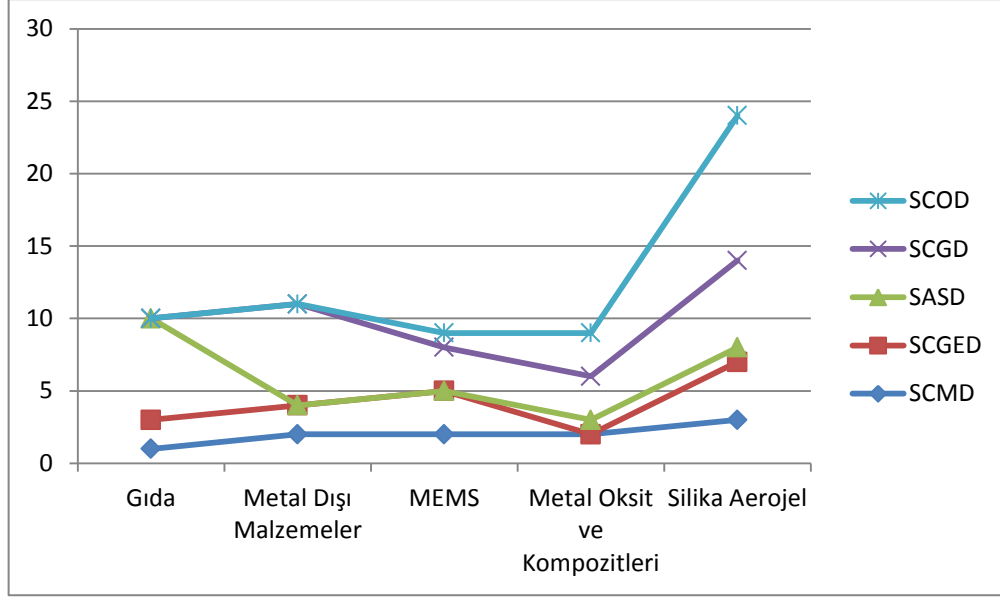
Patentler ve Patentli Uygulamalar	Bileşenler	SK-Çözücüler	Teknoloji
Ulrich ve diğ. [130]	Mikropsuz, kurutulmuş gıda veya lüks gıdalar	CO ₂ /N ₂	SCGED
Sievers ve diğ. [131]	İlaç dağıtım, kütle spektrometresi, pudra ve film oluşumu için yazılar	CO ₂	SASD
Vu ve diğ. [132]	Biyoaktif malzeme içeren toz parçacıkları (protein gibi)	CO ₂ veya diğer gazlar	SASD
Gupta ve diğ. [133]	Nanoparçacıklar ve mikroparçacıklar	CO ₂	SASD
Reverchon ve diğ. [134]	Tıbbi ürünler	CO ₂	SASD
Rodrigues ve diğ. [135]	Teofilin	Etanol/CO ₂	SASD
Westhoff ve diğ. [136]	Kahve tozu gibi yenilebilir malzemeler	CO ₂	SASD
Li ve diğ. [137]	Albumin, insulin	Etanol/CO ₂	SASD
Huang ve diğ. [138]	Japon eriği yaprağı ekstrakt tozu	Etanol/CO ₂	SCMD/SCGED

Önceki bölümlerde bahsedilen avantajları sebebiyle kurutma işleminde akışkan olarak sıklıkla CO₂ karşımıza çıkmaktadır. Yukarıdaki çizelgelerde özetlenen çalışmalar esas alındığında Şekil 3.1. kullanılan SKA'lar arasındaki ilişkiyi gözler önüne sermektedir.



Şekil 3.1. SKK işlemlerinde kullanılan akışkanların CO₂ ile ilişkisi.

Yukarıda silika, MEMS, metal ve metal dışı malzemeler ile gıda sektörlerinde kullanılan SKK metotları sınıflandırılmış ve kullanım alanlarına göre özetleme yapılmıştır. Bu kullanımlar dikkate alındığı zaman elde edilen yaygınlığa göre bir grafik Şekil 3.2 'de verilmiştir.

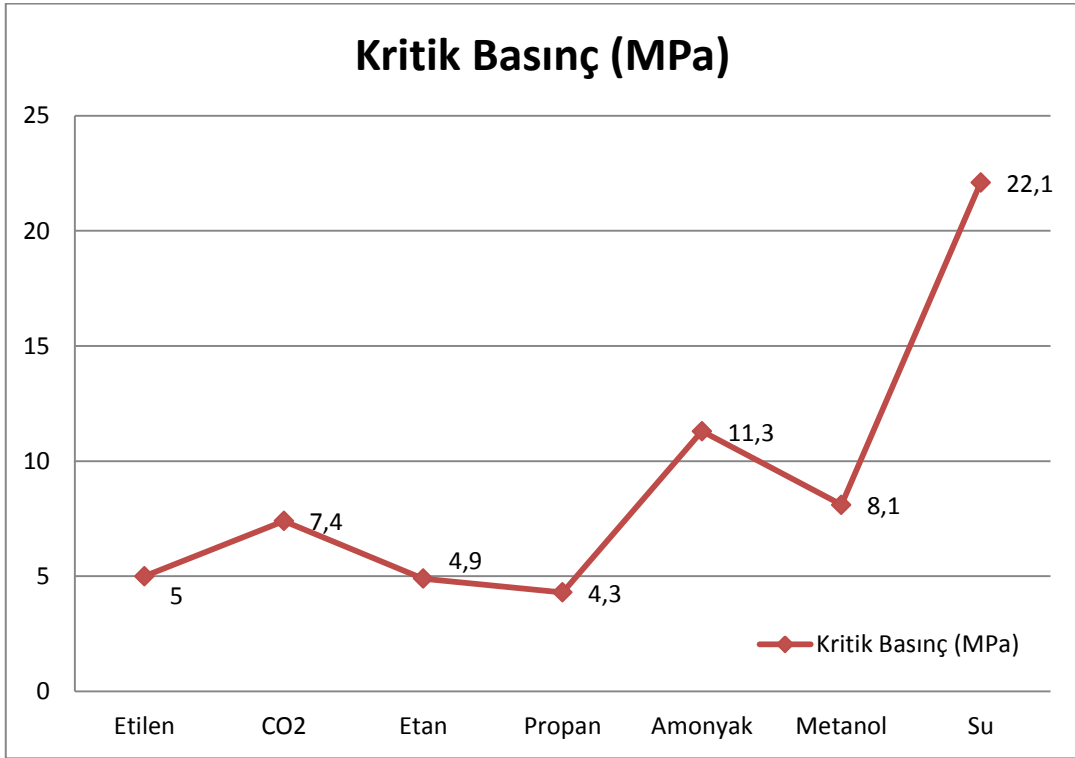


Şekil 3.2. SKK işlemlerinde kullanılan metotların yaygınlığı.

Çalışmalarda sıkça karşılaşılan SKK işlemlerinden biri olan SCOD'de kritik akışkan olarak organik maddeler kullanılmıştır. Bu çalışmalarda ise sıcaklık ve basınç değerleri SKŞ'ların üzerine çıkarılarak, hassas yapıdaki malzeme numunelerinde yüzey gerilimi oluşumuna fırsat vermemek için işlemleri sıvı-gaz sınır değerlerini aşmadan gerçekleştirilmiştir. Akışkan olarak kullanılan maddelerin ise kritik sıcaklığı, CO₂'nin kritik sıcaklığından oldukça yüksek değerlerdedir. Örneğin metanolün kullanıldığı kurutma işlemlerinde kritik sıcaklığın 500K'in üzerinde olması sebebiyle sistem maliyetinin artması durumu söz konusudur. Bu doğrultuda SKA'ların sıcaklık ve basınç değerleri Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.'te açıkça karşılaştırılmıştır. Ayrıca kurutma işlemi sırasında, kurutma odasındaki reaksiyonlar SCOD işlemindeki yüksek sıcaklık şartlarına bağlı olarak yüksek reaksiyon oranlarında gerçekleşebilir. Yani ısıtma sırasında jelleşme ve yaşlanma gibi olumsuzlukların gerçekleşme riski de vardır. Bu yüzden kurutma yapılırken, kurutulan aerojel yüzeyinin atmosferik neme maruz kalmaması için gerekli ekipmanlar sağlanarak, SKR'de gerekli sızdırmazlık şartları korunmalıdır.



Şekil 3.3. SKA'ların kritik sıcaklıkları arasındaki ilişki.



Şekil 3.4. Bazı SKA'ların kritik basınçları arasındaki ilişki

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada süperkritik kurutma yöntemleri araştırılmış ve sınıflandırılmıştır. SKŞ'daki akışkan davranışları ve bu şartlardaki çözücü özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilen kurutma işlemleri tanıtılarak, literatürde yüksek verimlilikler kullanılan patent ve patentli uygulamalar belirlenmiştir. Araştırmada görüldüğü üzere SKK yöntemleri aslında SKA'lar tarafından belirlenmekte olup, kurutma sırasında solvent olarak kullanılan akışkana göre SKK kategorileri oluşmaktadır.

Şekil 3.4.'teki akışkanlar göz önüne alındığında, SKŞ'nin sağlanabilmesi için belirli olan değerlere ulaşılması en kolay olan akışkanın CO₂ olduğu görülmektedir. SKK işlemi için, kritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla 304,25 K ve 7,39 MPa olan CO₂'nin kullanılacaktır. Bu yüzden tasarımı yapılan reaktörün gövde ve kovan kaplaması, 800 K sıcaklık ve 20 MPa basınca dayanıklı, 310 kalite krom malzeme ile gerçekleştirilmesinin uygun olduğu görülmüştür.

Tasarımın sonunda kullanıma uygun hale gelen reaktör, hem bilimsel hem de endüstriyel anlamda, sayısız alanda büyük gelişmelere ışık tutacaktır. Gıda, sağlık, medikal, inşaat, elektrik, nanoteknoloji gibi birçok alanda yaşamda yer alacaktır.

Ayrıca dünya üzerinde çığır açan bir malzeme olarak öne sürülen, sayısız avantajlara sahip olan aerojel eldesi de mümkün olacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Kayan B., Taxus Baccata L.'nin farklı ekstraksiyon yöntemleri ile ekstraksiyonu ve ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, Mersin Üniversitesi, Mersin-Türkiye, (2009).
- [2] <http://www.food.hacettepe.edu.tr/turkish/ouyeleri/gmu809/Karbondioksit.pdf> (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).
- [3] Adachi. Y., Lu. Y., Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene, *Fluid Phase Equilib*, 14 (1983) 147-156.
- [4] Stützer D., Brunner G., and Peter S., Ash removal from viscous media by supercritical gas extraction, *Fluid Phase Equilib*, 10 (2-3) (1983) 345-354.
- [5] Weder J. K. P., Studies on proteins and amino acids exposed to supercritical carbon dioxide extraction conditions, *Food Chem.*, 15 (3) (1984) 175-190.
- [6] Tajiri K., Igarashi K., Nishio T., Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogel, *J. Non. Cryst. Solids*, 186 (1995) 83-87.
- [7] Wilp C., Eggers R., Schmidt-Dahl V., Capacitive measurement of the relative humidity in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, 8 (1) (1995) 71-78.
- [8] Afrane G., Experimental investigation of a new supercritical fluid-inorganic membrane separation process, *J. Memb. Sci.*, 116 (2) (1996) 293-299.
- [9] Mira B., Blasco M., Subirats S., Berna A., Supercritical CO₂ extraction of essential oils from orange peel, *J. Supercrit. Fluids*, 9 (4) (1996) 238-243.
- [10] Velasco D., Benito L., Fernández-Gutiérrez M., San Román J., Elvira C., Preparation in supercritical CO₂ of porous poly(methyl methacrylate)-poly(l-

- lactic acid) (PMMA–PLA) scaffolds incorporating ibuprofen, *J. Supercrit. Fluids*, 54 (3) (2010) 335-341.
- [11] Manna L., Banchemo M., Sola D., Ferri A., Ronchetti S., Sicardi S., Impregnation of PVP microparticles with ketoprofen in the presence of supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, 42 (3) (2007) 378-384.
- [12] Unlusu B., Sunol S. G., Sunol A.K., Stress formation during heating in supercritical drying, *J. Non. Cryst. Solids*, 279 (2–3) (2001) 110-118.
- [13] Akgün M., Kıpçak E., Catalytic hydrogen production from 2-propanol in supercritical water: Comparison of some metal catalysts, *J. Supercrit. Fluids*, 90 (2014) 101-109.
- [14] Meterc D., Petermann M., Weidner E., Drying of aqueous green tea extracts using a supercritical fluid spray process, *J. Supercrit. Fluids*, 45 (2) (2008) 253-259.
- [15] Ratanajajaroen P., Ohshima M., Preparation of highly porous β -chitin structure through nonsolvent–solvent exchange-induced phase separation and supercritical CO₂ drying, *J. Supercrit. Fluids*, 68 (2012) 31-38.
- [16] Wong A., Mark L.H., Hasan M.M., Park C.B., The synergy of supercritical CO₂ and supercritical N₂ in foaming of polystyrene for cell nucleation, *J. Supercrit. Fluids*, 90 (2014) 35-43.
- [17] Alinia R., Zabihi S., Esmailzadeh F., Kalajahi J.F., Pretreatment of wheat straw by supercritical CO₂ and its enzymatic hydrolysis for sugar production, *Biosyst. Eng.*, 107 (1) (2010) 61-66.
- [18] Durante M., Lenucci M.S., D'Amico L., Piro G., Mita G., Effect of drying and co-matrix addition on the yield and quality of supercritical CO₂ extracted pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) oil., *Food Chem.*, 148 (2014) 314-320.

- [19] Tian H.Y., Buckley C.E., Paskevicius M., Wang S.B., Carbon aerogels from acetic acid catalysed resorcinol–furfural using supercritical drying for hydrogen storage, *J. Supercrit. Fluids*, 55 (3) (2011) 1115–1117.
- [20] Liu N., Zhang S., Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying, *Carbon N. Y.*, 44 (12) (2006) 2430-2436.
- [21] Khalloufi S., Almeida-Rivera C., Bongers P., Supercritical-CO₂ drying of foodstuffs in packed beds: Experimental validation of a mathematical model and sensitive analysis, *J. Food Eng.*, 96 (1) (2010) 141-150.
- [22] Cotet L. C., Baia M., Baia L., I. Popescu C., Cosoveanu V., Indrea E., Popp J., Danciu V., Structural properties of some transition metal highly doped carbon aerogels, *J. Alloys Compd.*, 434-435 (2007) 854-857.
- [23] Horikawa T., Hayashi J., Muroyama K., Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin, *Carbon N. Y.*, 42 (1) (2004) 169-175.
- [24] Wiener M., Reichenauer G., Scherb T., Fricke J., Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors, *J. Non. Cryst. Solids*, 350 (2004) 126-130.
- [25] Domínguez J.M., Drying, *Comprehensive Biotechnology*, 2 (2011) 727-735.
- [26] Ruocco G., De Bonis M.V., Marra F., Combining microwave and jet-impingement in a oven prototype, *Procedia Food Sci.*, 1 (2011) 1331-1337.
- [27] Vega-Mercado H., Marcela Góngora-Nieto M., Barbosa-Cánovas G.V., Advances in dehydration of foods, *J. Food Eng.*, 49 (4) (2001) 271-289.
- [28] <http://formulation.vinensia.com/2011/10/techniques-and-technology-for.html> (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).
- [29] Ratti C., Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review, *J. Food Eng.*, 49 (4) (2001) 311-319.

- [30] Anwar S.H., Kunz B., The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying, *J. Food Eng.*, 105 (2) (2011) 367-378.
- [31] Ciurzyńska A., Lenart A., Freeze-Drying - Application in Food Processing and Biotechnology - A Review, *Polish J. Food Nutr. Sci.*, 61 (3) (2011) 165-171.
- [32] Teixeira P., Castro H., Kirby R., Spray drying as a method for preparing concentrated cultures of *Lactobacillus bulgaricus*, *J. Applied Bacteriology*, 78 (4) (1995) 456-462.
- [33] <http://www.lynsk.com/VacuumDryer.htm> (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014)
- [34] Melin P., Håkansson S., Schnürer J., Optimisation and comparison of liquid and dry formulations of the biocontrol yeast *Pichia anomala* J121., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73 (5) (2007) 1008-1016.
- [35] Brennan J.G., Spray Drying, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, University of Reading, (2003).
- [36] Smith J.S., Hui Y.H., *Food Processing: Principles and Applications*, Blackwell, (2004)
- [37] http://global.anhydro.com/content/us/products/dryers/fluid_bed_dryers (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).
- [38] Abdel-Jabbar N.M., Jumah R.Y., Al-Haj Ali M.Q., Dynamic Analysis of Continuous Well-Mixed Fluidized/Spouted Bed Dryers, *Dry. Technol.*, 20 (1) (2002) 37-54.
- [39] Bayrock D., Ingledew W.M., Mechanism of viability loss during fluidized bed drying of baker 's yeast, 30 (6) (1998) 417-425.
- [40] Santivarangkna C., Kulozik U., Foerst P., Alternative drying processes for the industrial preservation of lactic acid starter cultures, *Biotechnology Progress*, 23 (2007) 302-315

- [41] Hao Feng J.T., Shen G.Q., Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering: Drum Drying, NY: Dekker, (2003).
- [42] <http://nptel.ac.in/courses/103103027/module4/lec2/images/j3.JPG>
(Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).
- [43] Pua C.K., Hamid N.S.A., Tan C.P., Mirhosseini H., Rahman R.B.A., Rusul G., Optimization of drum drying processing parameters for production of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder using response surface methodology, LWT - Food Sci. Technol., 43 (2) (2010) 343-349.
- [44] Tunalı Z., Süperkritik karbondioksit ortamında iyonik sıvıların katalizör olarak kullanıldığı mannich reaksiyonlarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi* , Çukurova Üniversitesi, Adana-Türkiye, (2011).
- [45] Krukoniş, V., Supercritical Fluids: Their Proliferation in the Pharma Industry, European Pharmaceutical Contracto, (1998) 54-59.
- [46] Taylor L.T., Supercritical Fluid Extraction, John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [47] Kocabaş N., Süperkritik karbondioksit (CO₂) ortamında üçlü faz diyagramlarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknol. Üniversitesi, Kocaeli-Türkiye, (2008).
- [48] Kemere M.F., Meyer T., Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Rection Engineerig, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,. (2005).
- [49] Savage P.E., Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, Chem. Rev., 99 (2) (1999) 603-622.
- [50] Üzülmöz İ., Nanokristal zirkonya – silika kompozit tozlarının süperkritik CO₂ yöntemiyle sentezi ve topraklanma probleminin önlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya-Türkiye (2012).
- [51] Ginty P.J., Whitaker M.J., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Nanotoday, 25 (2005) 42-48.

- [52] Brunner G., *J. of Food Engineering*, 67 (2005) 21-33.
- [53] Micell T., CO₂ dry cleaning: minimizing environmental impact, company Bulletin, (2000).
- [54] Jung H.H., Hwang S.W., Hyun S.H., Lee K.H., Kim G.T., Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying, *Desalination*, 216 (1-3) (2007) 377-385.
- [55] Beckman E.J., Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing, *J. Supercrit. Fluids*, 28, (2-3) (2004) 121-191.
- [56] Balkabak D., Karbon aerogel üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, (2009).
- [57] Roth T.B., Anderson A.M., Carroll M.K., Analysis of a rapid supercritical extraction aerogel fabrication process: Prediction of thermodynamic conditions during processing, *J. Non. Cryst. Solids*, 354 (31) (2008) 3685-3693.
- [58] Zheng S., Hu X., Ibrahim A.R., Tang D., Tan Y., Li J., Supercritical Fluid Drying: Classification and Applications, *Recent Patents Chem. Eng.*, 3 (3) (2010) 230-244.
- [59] Jovanovic N, Formulation of stable protein powders by supercritical fluid drying, Ph.D. Thesis, Utrecht Üniversitesi, Hollanda (2007).
- [60] Kistler S.S., Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature*, 127 (1931) 741.
- [61] Dorcheh A.S., Abbasi M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Process. Technol.*, 199 (1-3) (2008) 10-26.
- [62] Coronado P.R., Poco J.F., A method for rapidly producing microporous and mesoporous materials, *US Patent*, Patent Number: 5686031, (1997)

- [63] Gauthier B.M., Bakrania S.D., Anderson A.M., Carroll M.K., A fast supercritical extraction technique for aerogel fabrication, *J. Non. Cryst. Solids*, 350 (2004) 238–243.
- [64] Perrut M., Francais E., Process and equipment for drying a polymeric aerogel in the presence of a supercritical fluid, *US Patent*, Patent Number: 5962539, (1999).
- [65] Namatsu H., Supercritical drying method and supercritical dryings apparatus, *US Patent*, Patent Number: 6576066, (2003).
- [66] Rolison D.R., Morris C.A., Anderson M.L., Lyons S.K.E., Merzbacher C. I., Ryan J.V., Cepak V.M., Mesoporous composite gels an aerogels, *US Patent*, Patent Number: 6492014, (2002).
- [67] Hideo I., Supercritical drying method and supercritical dryer, *JP Patent*, Patent Number 2004327894, (2004).
- [68] Joubert P., Garcia F., Procède de preparation de solides minéraux poreux par sechage supercritique d'un precipite gelatineux aqueux d'hydroxyde metallique, *FR Patent*, Patent Number: 2741060, (2007).
- [69] Van Bommel M.J., de Haan A.B., Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide, *J. Non. Cryst. Solids*, 186 (1995) 78-82.
- [70] Li J., Rodrigues M., Matos H.A., Gomes de Azevedo E., VLE of Carbon Dioxide/Ethanol/Water: Applications to Volume Expansion Evaluation and Water Removal Efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (17) (2005) 6751-6759.
- [71] Davis M.W., Bobier J.E., Method for drying organic material employing a supercritical carbon dioxide process, *US Patent*, Patent Number: 20070225514, (2007).
- [72] http://tr.wikipedia.org/wiki/IUPAC_adland%C4%B1rma_sistemi (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).

- [73] Kaneko K., Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts, *Journal of Membrane Science*, 96 (94) (1994) 59-89.
- [74] Zdravkov B.D., Čermák J. Šefara J.M., Janků J., Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Cent. Eur. J. Chem.*, 5 (2) (2007) 385-395.
- [75] Öztürk B., Metal katkılı karbon aerojel üretimi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, (2012).
- [76] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Aerojel> (Erişim Tarihi: 15 Haziran 2014).
- [77] Güler D., Silis kumu, feldspat ve tetraetilortosilikattan sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, (2012).
- [78] Yılmaz Y., Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerojel ve silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, (2013).
- [79] Ramamurthi S.D., Ramamurthi M., Aerogel matrix composites, *WO Patent*, Paten Number: 1993006044, (1993).
- [80] Upadhye R.S., Henning S.A., Production of hollow aerogel microspheres, *US Patent*, Patent Number: 5227239, (1993).
- [81] Coronado P.R., Poco J.F., A method for rapidly producing microporous and mesoporous materials, *US Patent*, Patent Number: 5686031, (1997).
- [82] Yokogawa H., Yokoyama M., Takahama K., Uegaki Y., Process of forming a hydrophobic aerogel, *US Patent*, Patent Number: 5496527, (1996).
- [83] Tsubaki K., Kamae T., Yokogawa H., Yokoyama M., Sonoda K., Optical fiber, *US Patent*, Patent Number: 5790742, (1998).

- [84] Ziegler B., Mronga N., Teich F., Herrmann G., Hydrophobic silica aerogels, *US Patent*, Patent Number: 5738801, (1998).
- [85] Coronado P.R., Poco J.F., Flexible aerogel composite for mechanical stability and process of fabrication, *WO Patent*, Patent Number: 1999038610, (1999).
- [86] Poco J.F., Hrubesh L.W., A method of producing optical glass having a selected refractive index, *WO Patent*, Patent Number: 1999047462, (1999).
- [87] Arlt W., Smirnova I., Die folgenden angaben sind den vom anmelder eingereichten unterlagen entnommen, *DE Patent*, Patent Number: 10214226 (2002).
- [88] Rolison D.R., Morris C.A., Anderson M.L., Lyons S.K.E., Merzbacher C.I., Ryan J.V., Cepak V.M., Mesoporous composite gels an aerogels, *US Patent*, Patent Number: 6492014 (2002).
- [89] Wang T., Tang Q., Process for preparing silicon dioxide aerogel using rice husk ash as raw material, *CN Patent*, Patent Number: 1449997 (2003).
- [90] Tsuji J., Stocker C., Process for producing oxirane compound, *US Patent*, Patent Number: 6506914, (2003).
- [91] Choudary B.M., Vallabha S.J., Reddy B.R., Mannepalli L.K., Rao M.M., Rao K.K., Kondapuram V.R., Process for the preparation of nanocrystalline zeolite beta, *WO Patent*, Patent Number: 2004050555, (2005).
- [92] Mukherjee S., Leung R., Lau K., Low dielectric materials and methods of producing same, *US Patent*, Patent Number: 6890641, (2005).
- [93] Ou D.L., Lee H.C., Gould G., Tang Y.H., Methods for manufacture of aerogels, *US Patent*, Patent Number: 20060084707, (2006).
- [94] Rhine W.E., Gould G.L., Begag R., Sonn J.H., Ou D.L., Transparent assemblies with ormosil aerogels, *US Patent*, Patent Number: 20060246806, (2006).

- [95] Lin K.J., Liu C.J., Jeng J.L., Silica aerogels with high-temperature hydrophobation synthesized by using co-precursor solutions, *US Patent*, Patent Number: 20060178496, (2006).
- [96] Costa L., Costa F., Crepaldi M., Sol-gel process for the production of optical fiber performs, *US Patent*, Patent Number: 7024890, (2006).
- [97] Miyazawa T., Method for manufacturing laminated film, electrooptical device, method for manufacturing electro-optical device, organic electroluminescence device, and electronic appliances, *US Patent*, Patent Number: 7025647, (2006).
- [98] Shen X.D., Yi X.B., Cui S., Method for preparing nano Fe₃O₄/SiO₂ composite aerogel granule by supercritical process, *CN Patent*, Patent Number: 101485969, (2009).
- [99] Li J., Xiong K.B., Su Y.Z., Method for obtaining solid particles from water solution by utilizing supercritical carbon dioxide, *CN Patent*, Patent Number: 101444709, (2009).
- [100] Tang Y.H., Polli A., Bilgrien C.J., Young D.R., Rhine W.E., Gould G.L., Aerogel-form composite, *US Patent*, Patent Number: 20090029147, (2009).
- [101] Yamanis J., Continuous production of fine particulate ceramics, *WO Patent*, Patent Number: 1989003365, (1989).
- [102] Ford Jr., C. E., Johnson R. E., St. Julien D. J., Method for extrusion of powder mixtures using supercritical fluids, *US Patent*, Patent Number: 5935514, (1999).
- [103] Ji W.J., Zeng L., Chen Y., Process for preparing supermicro particles of vanadium phosphorus oxide and its products, *CN Patent*, Patent Number: 1264619, (2000).
- [104] Suh D.J., Park T.J., Yoon, Y.H., Lee, K.H., Kim, I.G., Aerogel type platinum-tuthenium- carbon catalyst, method for manufacturing the same and direct methanol fuel cell comprising the same, *US Patent*, Patent Number: 20030176277, (2003).

- [105] Qiao M.H., Wang J.Q., Fan K.N., Process for preparing aluminium oxide nano fibre, *CN Patent*, Patent Number: 1473761, (2004).
- [106] Wang B.H., Yu C.Y., Zhang W.B., Zhang W., Method of preparing nanometer magnesium oxide using uniform precipitation – supercritical carbon dioxide drying method, *CN Patent*, Patent Number: 1597520, (2005).
- [107] Simpson R.L., Lee R.S., Tillotson T.M., Hrubesh L.W., Swansiger R. W., Fox G. A., Sol-gel manufactured energetic materials, *US Patent*, Patent Number: 20050092405, (2005).
- [108] Gaffney A.M., Martinez J.L., Song R., Process for preparing mixed metal oxide catalyst., *US Patent*, Patent Number: 20050107252, (2005).
- [109] Miao C.X., Zhang H.M., Xie Z.K., Chen Q.L., Preparation method of nano grade zirconium oxide crude powder, *CN Patent*, Patent Number: 1590284, (2005).
- [110] Cao Y., Chen L., Zhu J., Liu Y.M., Fan K.N., Preparation process of nanometer crystal titania aerogel with high photocatalysis activity, *CN Patent*, Patent Number: 1810356, (2006).
- [111] Yang Q.Z., Zhang B., Zhao Y.X., Spinelle ferrite aerogel and preparation method thereof, *CN Patent*, Patent Number: 101224982, (2008).
- [112] Elliott J.R., Jr. Srinivasan G., Dhanuka M., Akhaury R., Microcellular forms, *US Patent*, Patent Number: 5252620, (1993).
- [113] Takahama K., Yokoyama M., Sako T., Method of fabricating a porous clay composite including inorganic particles with metal particles deposited thereon, *US Patent*, Patent Number: 5264404, (1993).
- [114] Bouteiller L., Method for obtaining composite materials based on cross-linked polymer and fluid molecules, comprising a step of drying in supercritical phase, *US Patent*, Patent Number: 5605727, (1995).

- [115] Blaney C.A., Brotin J., McIntire T.M., Minerath III, B.J., Absorbent structure comprising a microbial polysaccharide and a process of making the same, *US Patent*, Patent Number: 5580348, (1996).
- [116] Ganham L.T., Absorbent structure comprising a microbial polysaccharide and a process of making the same, *US Patent*, Patent Number: 5914183, (1999).
- [117] Michel P., Eric F., Process and equipment for drying a polymeric aerogel in the presence of a supercritical fluid, *US Patent*, Patent Number: 5962539, (1999).
- [118] Liu L., Li X.K., Shen S.D., Ling L.C., Preparation method of nanometer silicon carbide whisker, *CN Patent*, Patent Number: 1281910, (2001).
- [119] Baumann T.F., Satcher J.H., Gash A.E. Preparation of hydrophobic organic aeorgels, *US Patent*, Patent Number: 20050027027, (2005).
- [120] Tokunaga E., Method for manufacturing resin porous product, *JP Patent*, Patent Number: 2003055496, (2003).
- [121] Franich R.A., Gallagher S.S., Kroese H.W., Improvements relating to wood drying, *WO Patent*, Patent Number: 2008091163, (2008).
- [122] Douglas M.A., Wallace R.M., Method of unsticking components of micro-mechanical devices, *US Patent*, Patent Number: 5482564, (1996).
- [123] Farmer R.B., Jones B.D., Gupta K.P., Jafri I.H., Dispensa D.M., Supercritical phase wafer drying/cleaning system, *US Patent*, Patent Number: 6067728, (2000).
- [124] Bergman E.J., Sharp I., Meuchel C.P., Woods, H.F. Method and apparatus for high-pressure wafer processing and drying, *WO Patent*, Patent Number: 2001051866, (2001).
- [125] Inoue Y., Sakashita Y., Watanabe K., Kawakami N., Ishii T., Muraoka Y., Saito K., Iwata T., Mizobata I., Miyake T., Kitakado R., Method and system for processing substrate, *US Patent*, Patent Number: 6703316, (2004).

- [126] Gorrell J.F., Nielsen G.S. Micromachined component and method of manufacture, *US Patent*, Patent Number: 6811714, (2004).
- [127] Biberger M.A., Schilling P.E., Method of depositing metal film and metal deposition cluster tool including supercritical drying/cleaning module, *US Patent*, Patent Number: 20040229449, (2004).
- [128] Takasu H., Iwatani T., Miyazawa K., Takahori S. Microstructure drying treatment method and its apparatus and its high pressure vessel, *US Patent*, Patent Number: 6920703, (2005).
- [129] Shigeru T., Method of processing microstructure and apparatus thereof, *JP Patent*, Patent Number: 2006332215, (2006).
- [130] Ulrich G., Process for degerminating and drying, *WO Patent*, Patent Number: 1995012325, (1995).
- [131] Sievers R.E., Karst U., Methods for fine particle formation, *EP Patent*, Patent Number: 0677332, (1995).
- [132] Vu T.L., Binh P., Preservation of bioactive materials by spray drying, *WO Patent*, Patent Number: 2003087335, (2003).
- [133] Gupta R.B., Chattopadhyay P., Method of forming nanoparticles and microparticles of controllable size using supercritical fluids with enhanced mass transfer, *US Patent*, Patent Number: 6620351, (2003).
- [134] Reverchon E., Micronized pharmaceuticals, *EP Patent*, Patent Number: 1263412, (2002).
- [135] Rodrigues M.A., Li J., Matos H., de Azevedo E.G., Particles from AIS antisolvent induced suspension, *PT Patent*, Patent Number: 103819, (2007).
- [136] Westhoff G.M., Ten K.M.V., Poortinga A.T., Preparing dried particles using a supercritical medium, *WO Patent*, Patent Number: 2007097626, (2007).

- [137] Li J., Xiong K.B., Su Y.Z., Method for obtaining solid particles from water solution by utilizing supercritical carbon dioxide, *CN Patent*, Patent Number: 101444709, (2009).
- [138] Huang L.X., Wang C.Z., Liao C.H., Method for preparing ginkgo leaf extract powder using supercritical liquid desiccation and device thereof, *CN Patent*, Patent Number: 101433562, (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :KILINÇEL Mert
Uyruğu :TC
Doğum Tarihi ve Yeri :1986 Konya
Telefon :0380 542 10 36
Cep Telefon :0505 396 49 68
Faks :0380 542 10 37
E-posta :mertkilincel@duzce.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Karatay Anadolu Lisesi	2005
Lisans	Selçuk Üniversitesi Makine Müh.	2011
Yüksek Lisans	Düzce Üniversitesi Müh. Fak.

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011	Konçuy Gayrimenkul D.	Gayrimenkul Eksperti
2011-2012	Gazi Üniversitesi Atatürk M.Y.O.	Öğretim Görevlisi
2012-....	Düzce Üniversitesi Mühendislik F.	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce (KPDS: 67,75)

Yayınlar

1. SARUHAN H., KILINÇEL M., POLAT F. “Experimental vibration analysis of simulated shaft crack” International Journal of Design Engineering
2. SARUHAN H. , POLAT F. , KILINÇEL M. “Dynamics behavior analysis of cracked shaft in rotating machinery.” International Journal of Design Engineering