

Invited Review Paper / Çağrılı Derleme Makalesi
A SECOND OPTION IN SPECIAL SEPARATION OPERATIONS:
SUPERCRITICAL FLUID PROCESSES

Salih DİNÇER*, Nil BARAN ACARALI, İpar Nimet UZUN, Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Geliş/Received: 15.04.2007

ABSTRACT

Processes using supercritical fluids constitute another special separation process option other than the membrane processes which have been presented in one of the previous issues as alternative to conventional separation processes. Separation processes that make use of either membranes or supercritical fluids are considered to be special because of the separation media or agents used which are much different than those used in conventional processes. As the separation or the separation with reaction takes place through a membrane made of materials such as polymers or ceramics in membrane processes, separation or separation with reaction takes place in a fluid above its critical temperature and pressure, in other words in a fluid medium under "supercritical" conditions in supercritical fluid processes. The fact that properties of fluids in supercritical conditions can be tuned by pressure and temperature changes rather easily enables such fluids to be quite successful and advantageous relative to conventional solvents in separation oriented applications like solid or liquid extraction (primarily in food, cosmetics, chemical and biochemical industries), purification, particle size design, pore formation, and various reactions followed by separation applications such as polymerization, modification of various oils and waste water treatment. However special separation processes are not expected to replace conventional separation processes completely, and in some applications they may even be designed to form hybrid processes with conventional processes. In this article, supercritical fluid applications as special separation processes were investigated thoroughly stressing thermodynamics, kinetics, transport phenomena, technology and economics.

Keywords: Supercritical fluid, solid or liquid extraction, food, cosmetics, reaction medium, polymerization, purification, particle size design, biotechnology, oil modification, waste water treatment.

ÖZEL AYIRMA İŞLEMLERİNDE İKİNCİ BİR SEÇENEK: SÜPERKRİTİK AKIŞKAN SÜREÇLERİ

ÖZET

Geleneksel ayırma işlemlerine alternatif olarak önceki sayıların birinde sunulan membran süreçlerinden başka bir özel ayırma seçeneği de süperkritik akışkanların kullanıldığı süreçlerdir. Gerek membranların, gerekse süperkritik akışkanların kullanıldığı ayırma süreçlerini özel yapan geleneksel süreçlerde kullanılanlardan çok farklı olan ayırma ortamları veya araçlarıdır. Membran süreçlerinde ayırma veya reaksiyonla birlikte ayırma, polimerik veya seramik malzemeden yapılmış membran aracılığıyla olurken, süperkritik akışkan süreçlerinde ise ayırma veya reaksiyonla birlikte ayırma, kritik sıcaklığı ve basıncının üstünde olan bir akışkan yani "süperkritik" koşullarda bulunan bir akışkan ortamında olur. Süperkritik koşullardaki akışkan özelliklerinin basınç ve sıcaklık değişimleriyle kolaylıkla ayarlanabilir olması, bu akışkanları (özellikle gıda, kozmetik, kimya ve biyokimya sanayine yönelik olarak) katı veya sıvılardan ekstraksiyon, saflaştırma, tanecik tasarımı, gözenek oluşturma gibi ayırma içerikli uygulamalarda ve başta polimerizasyon, yağların modifikasyonu ve atık su arıtma gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlarda ve bunu takip eden ayırma uygulamalarında oldukça başarılı ve geleneksel çözücülere göre avantajlı kılmaktadır. Ancak geleneksel ayırma süreçlerinin yerini tamamen alması beklenmeyen özel ayırma süreçleri bazı uygulamalarda geleneksel süreçlerle birlikte hibrit süreçler oluşturacak şekilde tasarlanabilir. Bu makalede özel ayırma süreci olarak süperkritik akışkan uygulamaları termodinamik, kinetik, taşıma, teknolojik ve ekonomik açıdan ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Süperkritik akışkan, katı veya sıvı ekstraksiyonu, gıda, kozmetik, reaksiyon ortamı, polimerizasyon, saflaştırma, tanecik tasarımı, biyoteknoloji, yağ modifikasyonu, atık su arıtma.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail / e-ileti:dincer@yildiz.edu.tr, tel: (212) 449 19 25

1. GİRİŞ

Geleneksel ayırma işlemlerine oranla reaksiyonsuz veya reaksiyonlu ortamdaki birçok uygulamada daha verimli ve daha az enerji yoğun olan özel ayırma işlemleri artık günümüz sanayinin vazgeçilmez unsurları olmuştur. Özel ayırma işlemlerinden en önemli ikisi membran süreçleri ve süperkritik akışkan süreçleridir. Bu süreçleri veya uygulamaları özel yapan ve konvansiyonel ayırma işlemlerinden ayıran kullanılan özel ortamlardır. Membran süreçlerinde çeşitli malzemelerden yapılmış homojen veya heterojen malzeme kullanılırken, süperkritik akışkan uygulamalarında ise kritik koşullarının üzerindeki üstün özellikleri dolayısıyla bu koşullarda bulunan bir akışkan veya karışımı kullanılır. Membran süreçleri bu derginin önceki sayılarının birinde incelenmiştir [1]. Bu makalede ise çeşitli süperkritik akışkan süreçleri veya uygulamaları ele alınacaktır.

Süperkritik akışkan (scf) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. [2-7]. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere USA ve Japonya'da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar (başta süperkritik karbon dioksit-scCO₂ olmak üzere) ayırma ve saflaştırma, kromatografi, polimerizasyon ve fraksiyonlama, tanecik tasarımı, biyoteknoloji, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Çizelge 1 ve 2) [8]. Kömürden kükürt giderilmesi, kağıt hamurunun işlenmesi gibi ek uygulama alanlarının dışında potansiyel uygulama alanları olarak plastiğin geri kazanılması, elyaf üretimi, ilaç empregnasyonu [9] ve endüstriyel plastiklerden köpük eldesi [10,11] gösterilebilir.

Çizelge 1. 1999-2000 yıllarında scCO₂'nin kullanıldığı araştırmaların alanlara göre dağılımı [8]

Uygulama Alanı	Dağılım (%)	Uygulama Alanı	Dağılım (%)
Gıda ve Ziraat	32	Çevresel Kirleticiler	7
Petrokimya	24	Metal-İyon Ekstraksiyonu	5
Analitik /Kromatografi	19	Pestisitler	4
İlaç	9		

Özellikle, doğal ürünlerin süperkritik akışkan kullanılarak ekstrakte edilmesine, fraksiyonlanmasına veya saflaştırılmasına dayalı olarak son 20 yıl içerisinde gerçekleştirilmiş araştırmalardan ve süreç geliştirme çalışmalarından elde edilen ümit verici sonuçlar [12] araştırmacıları ekstraktif olmayan uygulama alanlarında da yoğun araştırmalara yöneltmiştir. Scf uygulamaları endüstride daha çok geçmişte doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi, bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür [13,14] ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi süreçlere yoğunlaşmıştır [15,16]. YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde de doğal maddelerin ekstraksiyonuna yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır [17-27].

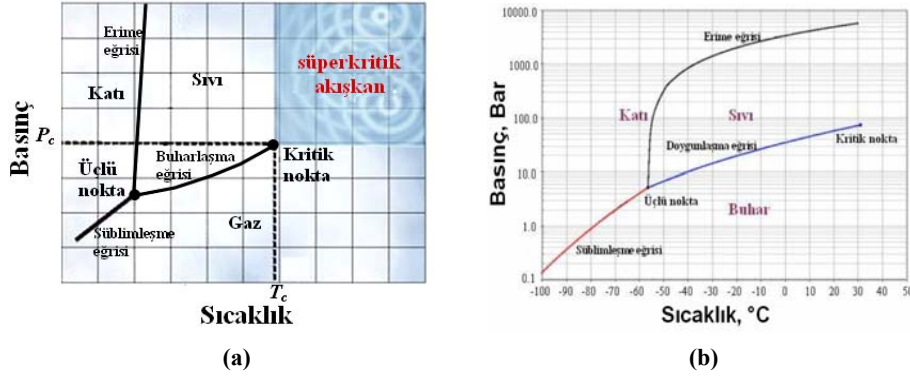
Süperkritik akışkanlar, ayırma ve saflaştırmanın dışında kromatografi, polimerizasyon ve polimer fraksiyonlanması, tanecik tasarımı, su arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda da geniş bir kullanım alanına sahiptir [8,12,28]. Üründen kolaylıkla ayrılması, atık çözücü problemini ortadan kaldırması ve ayarlanabilen özellikleri nedeniyle istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağladığı için scCO₂ ortamında ve değişik surfaktanların varlığında polimerizasyon, son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde, stiren ve metil metakrilatın scCO₂ ortamında polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği birçok çalışma yapılmıştır [29-33]. Kimya endüstrisinin insan sağlığı ve çevreye olan etkilerini en aza indirmek için, kimyasal süreçlerde ve son üründeki tehlikeli maddelerin kullanımını azaltmaya veya yok etmeye yönelik araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Özellikle atık suların bazı kirleticilerin alınmasına veya parçalanmasına yönelik süperkritik su (scH₂O) ortamında

çeşitli araştırmalar da yapılmaktadır. Suyun özellikle dielektrik veya iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve basınçla çok değişken olması scH_2O 'nun uygun bir reaksiyon ortamı oluşturmasına neden olmaktadır [34]. Scf ortamında çeşitli uygulamalar ayrıntılı olarak Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Scf ortamında çeşitli uygulamalar [8]

GIDA	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi ❖ Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması ❖ Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu ❖ Aroma ekstraktlarının hazırlanması ❖ Kolesterolün uzaklaştırılması ❖ Narenciye sularının acılığının giderilmesi ❖ Yağ ve aromaların fraksiyonlanması ❖ Şerbetçi otu ekstraktı eldesi ❖ Tütün hücresi genişmesi ❖ Reçel sterilizasyonu (Japonya)
ECZACILIK	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu ❖ Biyokimyasal karışımların ayrılması ❖ Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma (toz halinde aktif madde üretimi) : * RESS *SAS *GAS *SEDS ❖ Kristalizasyon (kaplama) ❖ Yüksek basınç sterilizasyonu
POLİMER	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama ❖ Polimerlerin fraksiyonlanması ❖ Kaplama ❖ Polimer işleme
MALZEME	<ul style="list-style-type: none"> ❖ İmplant malzemelerin tasarımı ❖ Mikro- ve nanotaniciklerin tasarımı ❖ Aerojel eldesi ❖ Otofretaj (yüksek basınç dizel yakıt enjeksiyonu borularının muamelesi) ❖ Su jetiyle kesme/temizleme
KİMYASAL İŞLEMLER	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması ❖ Seramik işleme ❖ Aktif karbon rejenerasyonu ❖ Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması
ÇEVRE	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması ❖ Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması ❖ Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
HİDROKARBON İŞLEMLERİ	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Kömür sıvılaştırma ❖ Kömürden ve bitümden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu ❖ Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması ❖ Kalıntı ekstraksiyonu ❖ Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı
YÜZEY İŞLEMLERİ	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tekstil boyama (polietilen elyafları) ❖ Tekstil temizleme ve kuru temizleme
REAKSİYON	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Fischer-Tropsch sentezi ❖ Hidrojenasyon (çeşitli sentez reaksiyonları; ilaçlar) ❖ Alkilleme ❖ Oksidasyon (scH_2O oksidasyonu) ❖ Transesterifikasyon (biyodizel) ❖ Biyoreaksiyonlar ❖ Hidroformülasyon
ANALİTİK	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Scf Kromatografisi

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ÖZELLİKLERİ, TERMODİNAMİK YAKLAŞIM, ÇÖZÜNÜRLÜK VE TAŞINIM DAVRANIŞI



Şekil 1. (a) Saf bir maddenin faz diyagramı [35], (b) Saf CO_2 faz diyagramı [36]

Saf bir maddenin kritik sıcaklığının ve basıncının üstünde bulunan alana süperkritik akışkan bölgesi denir (Şekil 1-a). Süperkritik (sc) akışkanlar, geleneksel çözücülere göre birçok avantaja sahiptir. Süperkritik akışkan fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, viskozite, difüzyon hızı, dielektrik sabiti, çözünürlük parametresi, vb.), basınç ve sıcaklığının değiştirilmesiyle gaz benzeri özelliklerden sıvı benzeri özelliklere dönüşmektedir (Çizelge 3) [12]. CO_2 , kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilen akışkandır. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir. CO_2 , çevre sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta ($T_c=31.2^\circ C$) ve nispeten düşük bir basınçta ($P_c=73.8$ bar) kritik hale ulaşır (Şekil 1-b). Dolayısıyla CO_2 makul kritik özellikleri dolayısıyla değişik akışkanlara (Çizelge 4) oranla kritik özelliklerinin üzerinde çalışılması tercih edilen bir süperkritik akışkandır. Ancak değişik uygulamalar için CO_2 'den başka çözücüler veya CO_2 ile birlikte ek çözücüler (metanol, etanol, aseton gibi) kullanılabilir [2,8,12,14]. Çözücü- CO_2 karışımının kullanılması durumunda ilgili karışımın PVT özellikleriyle kritik özellikleri iyi incelenmelidir. CO_2 -etanol ve CO_2 -aseton için bu tür veriler kaynaklarda verilmiştir [37,38].

Çizelge 3. Akışkanların yoğunluk ve taşınım özelliklerinin aralıkları [12]

Akışkan hali	Yoğunluk (g/cm^3)	Viskozite ($g/cm.s$)	Difüzyon hızı (cm^2/s)
Gaz ($P=1$ bar, $T=15-30^\circ C$)	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	0.1-0.4
Süperkritik i) $P=P_c$, $T=T_c$ ii) $P=4P_c$, $T=T_c$	0.2-0.5 0.4-0.9	$(1-3) \times 10^{-4}$ $(3-9) \times 10^{-4}$	0.7×10^{-3} 0.2×10^{-3}
Sıvı ($P=1$ bar, $T=15-30^\circ C$)	0.6-1.6	$(0.2-3) \times 10^{-2}$	$(0.2-2) \times 10^{-5}$

Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon hızına sahip olması, yüksek ayırma verimliliğine sahip olduklarını gösterir. Süperkritik akışkanların bu özellikleri sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, bir katının veya sıvının ekstraksiyonunda

... Supercritical Fluid Processes

kütle aktarım hızını artırıcı bir rol oynar. Aynı zamanda süperkritik akışkanların yüzey geriliminin sıfır olması, mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabilmelerini sağlar. Difüzyon katsayısı, süperkritik akışkanlara yönelik süreçlerin modellenmesinde vazgeçilmez bir parametredir. Çeşitli organik bileşiklerin süperkritik CO₂ içindeki difüzyon katsayıları deneysel olarak ölçülerek buna bağlı olarak difüzyon katsayısı korelasyonu önerilebilir.

Hanay ve Hogarth [39] scf içinde çözünme kavramını ilk defa yüzyıldan daha fazla bir süre önce ortaya koymuş ve potasyum iyodür gibi tuzların sc etanolün içinde çözünürlüğünü incelemişlerdir. Katıdan süperkritik ekstaksiyonda yüksek basıncın çözme gücünü ifade eden çoğaltma faktörü (E_i) şöyle tanımlanır [40,41]:

$$E_i = \frac{Py_i}{P_i^{sat}} \text{ veya } y_i = \left(\frac{P_i^{sat}}{P}\right)E_i \quad (1)$$

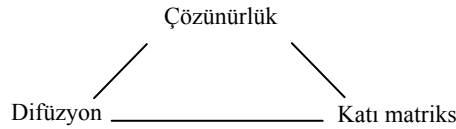
Burada, y_i süperkritik fazda çözünen i bileşeninin bileşimini, P sistem basıncını ve P_i^{sat} doygun buhar basıncını göstermektedir. E'nin değeri ideal gaz için 1'dir ve basınç arttıkça E'nin değeri de artar. Bu aşağıdaki bağıntıdan daha rahatlıkla anlaşılabilir:

$$E_i = \frac{\phi_i^{sat} \exp\left(\int \frac{V_i^s}{P_i^s RT} dP\right)}{\hat{\phi}_i} \quad (2)$$

Burada, $\hat{\phi}_i$ gaz veya scf fazındaki fugasite kesrini, ϕ_i^{sat} doygun buhar fugasite katsayısını, V_i^s ise katı hacmini göstermektedir. $\hat{\phi}_i$ ve ϕ_i^{sat} bir hal denklemi aracılığıyla hesaplanabilir.

Gözenekli katıdan scf ile ekstraksiyon süreci, katı veya sıvı bileşenin gözenekteki akışkana geçmesini veya çözünmesini, gözenekli malzemede difüzyonu ve tanecik etrafında dışsal kütle aktarımını içerir [42]. Katıdan ekstraksiyonda çeşitli model yaklaşımları vardır. Gözenekli katılardan bir maddenin süperkritik akışkana taşınım mekanizması şu adımlardan oluşur [43]: a) gözeneklerin içinde scf'de çözünme, b) gözenekten tanecik dış çapına difüzyon, c) tanecik dış çapından scf ana gövdesine taşınım. Genelde taşınım mekanizması için 2 model önerilir: a) küçük tanecik veya yatışkımsız hal modeli [44], b) içe çöken merkez gövde (shrinking core) modeli [45]. İkinci model lavanta çiçeğinden esansiyel yağ ekstraksiyonunda [26] ve kayısı posasından β-karoten eldesinde [46] başarıyla uygulanmıştır.

Ekstraksiyon sürecinde yer alan üç önemli faktör aşağıdaki üçgende ifade edilmiştir [5]:



Modelleme çalışmalarının ilk adımı olarak, akışkan içindeki katı taneciklerin aynı büyüklükteki simetrik küresel tanecikler halinde olduğu varsayılabilir. İçinden akışkanın difüzyonla geçtiği kürede bulunan ekstrakte edilecek bileşenin derişimi (c), küre merkezinden uzaklığın (r) ve zamanın (t) fonksiyonudur. Küresel koordinatlarda küre içindeki difüzyon denklemi (3) eşitliğiyle ifade edilerek çeşitli varsayımlar ile başlangıç ve sınır koşulları yardımıyla çözülebilir [5]:

$$\partial cr / \partial t = D(\partial^2 cr / \partial r^2) \quad (3)$$

Burada, D difüzyon katsayısı veya küre içindeki bileşenin etkin (efektif) difüzyon katsayısıdır ve küre boyunca sabit olduğu kabul edilebilir.

Çizelge 4. Bazı çözücülerin kritik özellikleri ve çözünürlük parametreleri [12]

Çözücü	Kritik Özellikler			Çözünürlük Parametresi δ (cal/cm ³) ^{0.5*}
	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)	
Etilen	282.4	5.04	0.218	6.078
Triflormetan	299.1	4.88	0.525	8.626
Karbondioksit	304.2	7.38	0.468	7.118
Etan	305.4	4.88	0.203	6.048
Azot oksit	309.6	7.24	0.450	10.19
Sülfür hekzaflor	318.7	3.76	0.740	6.204
Propan	369.8	4.24	0.217	6.398
1,1-Difloretan	386.6	4.50	0.365	8.494
Amonyak	405.6	11.3	0.235	14.28
n-Bütan	425.2	3.80	0.225	7.063
Metil amin	430.0	7.46	0.202	11.20
1-Hekzen	504.0	3.17	0.238	7.354
t-Bütanol	506.2	3.97	0.269	10.50
n-Hekzan	507.4	3.03	0.233	7.325
Aseton	508.1	4.70	0.278	9.664
2-Propanol	508.3	4.76	0.275	11.52
Metanol	512.6	8.09	0.272	14.43
Etanol	516.2	6.38	0.276	12.91
Toluen	591.7	4.11	0.292	8.966
p-Ksilen	616.2	3.52	0.280	8.718
Su	647.3	22.0	0.322	23.36

*Oda koşullarında sıvı olan maddeler için 25°C'de, gaz olanlar için ise normal kaynama sıcaklığındadır

Süperkritik koşullarda çözünen maddenin sıvı olması durumunda, kritik noktın altında, çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi bulunurken, kritik nokta üzerinde çözücü yoğunluğundaki ani değişimden kaynaklanan tam anlamıyla tek faz meydana gelir. Bu sebeple, kullanılan hal eşitlikleri kritik nokta altında iyi sonuç verirken, kritik nokta üzerinde ise iyi sonuç vermeyebilir.

Gaz-sıvı karışımları için faz dengesi hesaplamaları direkt yöntemle,

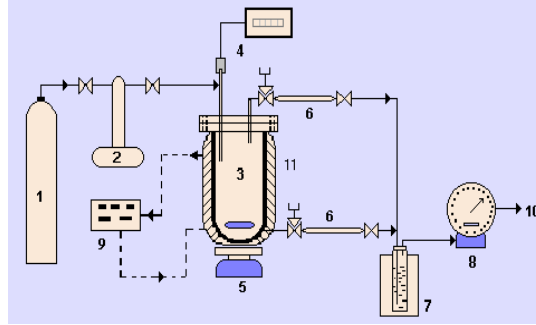
$$\hat{f}_i^{buh}(T, P, y_i) = \hat{f}_i^{sivi}(T, P, x_i) \quad (4)$$

$$\hat{\phi}_i^{buh} P y_i = \hat{\phi}_i^{sivi} P x_i \quad (5)$$

(4) ve (5) eşitlikleri kullanılarak bileşenlerin buhar ve sıvı fazındaki bileşimleri hesaplanır [40]; \hat{f}_i^{buh} ve \hat{f}_i^{sivi} , *i* bileşeninin buhar ve sıvı fazı fugasitesini, $\hat{\phi}_i^{buh}$ ve $\hat{\phi}_i^{sivi}$, *i* bileşeninin buhar ve sıvı fazı fugasite katsayılarını, x_i ve y_i , *i* bileşeninin sıvı ve buhar fazı mol kesrini ifade etmektedir. Özellikle yüksek basınçlarda \hat{f}_i^{buh} ve \hat{f}_i^{sivi} Peng-Robinson hal denklemiyle (PR-EOS) hesaplanabilir [47,48]. CO₂-çeşitli esansiyel yağ bileşenleri, CO₂-stiren ve

... Supercritical Fluid Processes

CO₂-metakrilat sistemleri için yüksek basınç faz dengesi verileri YTÜ'de yapılan çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur [25,49-51]. Bu verilerin alındığı düzenek Şekil 2'de gösterilmiştir:



Şekil 2. Faz dengesi ve çözünürlük deneyleri için düzenek [25,49-51]

- (1) CO₂ tübü, (2) Şırınga pompası, (3) Denge hücresi (115 ml),
- (4) Dijital basınç göstergesi, (5) Manyetik karıştırıcı,
- (6) Örnek alma tübü, (7) Soğuk tuzak, (8) Gaz ölçer,
- (9) PID kontrol edici, (10) CO₂ çıkışı, (11) Isıtma bandı

Termodinamik faz dengesi fazlar arasındaki ısı ve kütle taşınımının sınırlarını belirler ki bu kimya mühendisliği süreçleri açısından çok önemlidir. Son yıllarda, karmaşık sistemlerin faz dengesi hesaplamalarının geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında yapılabilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Bu nedenle, faz dengesi çalışmaları son otuz yıldır kimya mühendisliği termodinamiğinin başlıca araştırma konusu olmuştur. Faz dengesi verileri sayesinde bir sistem için en başta şu bilgiler elde edilebilir: a) dengedeki faz bileşimleri, b) kullanılan çözücünün seçiciliği, c) faz geçiş bölgeleri [52], d) çeşitli özelliklerin basınç ve sıcaklık gibi hal değişkenlerine olan bağımlılığı.

Süperkritik akışkan süreçlerinin tasarımı ve endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesi için karışımlara ait buhar-sıvı denge verilerine ihtiyaç duyulur. Son yıllarda, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik ortamda çeşitli reaksiyonlar ve homojen veya heterojen tanecik tasarımı gibi uygulamalar endüstride ilgi odağı haline gelmiştir. Bu gibi uygulamalar için uygun süreçlerin tasarımı çeşitli maddelerin (yüksek kaynama noktalı maddeler, ürünler ve katalizörler) süperkritik ortamdaki çözünürlüklerinin belirlenmesini gerektirir. Faz dengesi verilerinin alınması [25,35,49,50,51,53] ve faz davranışının modellenmesi [54], optimum süreç koşullarının belirlenerek deneysel ve endüstriyel tasarımlar için bir ön çalışma yapılmasını sağlar.

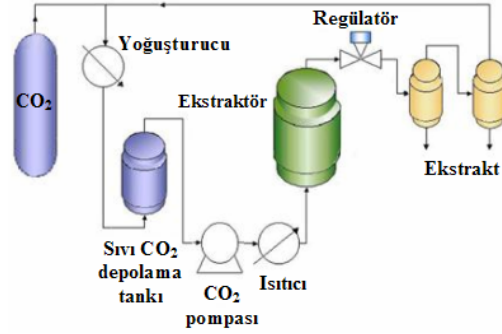
3. EKSTRAKSİYON İŞLEMİNE YÖNELİK UYGULAMALAR

İdeal bir ekstraksiyon süreci hızlı, basit ve ucuz olmalıdır. Ekstrakte edilen maddeler kayıp ve bozunmaya uğramadan elde edilmeli, ilaveten bir saflaştırma gerektirmemeli ve atık çözücü içermemelidir. Genelde çözücü ekstraksiyonu bu koşulları sağlamakta yetersiz kalmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu basit, ucuz ve kuramsal olarak yerleşmiş bir yöntemdir fakat birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Bunların en başında yüksek ısı ve çözücü tüketimi gelmektedir. Genelde çevre, sağlık ve güvenlik açısından zararlı çözücüler kullanılır. Kullanılan ısı ve çözücüler ürün kalitesini etkiler, dolayısıyla ısıl bozunmaya uğrayan hassas maddelerin ekstraksiyonu için geleneksel çözücü ekstraksiyonu uygun bir yöntem değildir. Ayrıca ekstraksiyon işleminden elde edilen alt akım seyreltiktir. Hedef ürünün çözücünden ayrılıp derişiklendirilmesi için ek bir ayırma işlemine gerek duyulur. İşlem süresi uzun ve işletme maliyeti yüksektir. Tüm bunlardan dolayı alternatif ekstraksiyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmuş

ve 1970'lerden itibaren süperkritik akışkan ekstraksiyonu (scfe) tüm bu zorlukların üstesinden gelen ve ümit verici bir yöntem olarak gelişmeye başlamıştır [2,55-58].

Süperkritik akışkanların düşük yüzey gerilimine ve viskoziteye sahip olması bu akışkanların katı matrislere daha kolayca difüzyonunu sağlayarak kütle aktarımını artırır ve hızlandırır. Bu nedenle süperkritik akışkan ekstraksiyonunda işlem süresi daha kısadır. Süperkritik akışkanların yoğunluğu dolayısıyla çözme gücü basınç ve sıcaklıkla ayarlanabildiği için ekstraksiyon işlemi daha yüksek verimlerle sonuçlanır. Çözme gücünün ayarlanabilir olması nedeniyle farklı basınç ve sıcaklıklarda çalışıldığında belli bir maddeye karşı seçilicilik artar ve çözünen maddelerin fraksiyonel olarak ayrılması sağlanır. İşlem sonunda sistemin basıncının düşürülmesiyle scf üründen tamamen ayrılır ve çözücü kalıntısı bırakmaz. Bu nedenle ürünün derişiklendirilmesi için ek bir işleme gerek duyulmaz. Böylece süreç basamakları azaltılmış olur [26,58,59,60].

Scfe sürecinin basit bir görünümü Şekil 3'de verilmiştir. Süreç, ekstraksiyon ve ayırma olarak iki temel aşamadan oluşmaktadır. Ekstraksiyon aşamasında scf (çözücü) beslemeyi içeren ekstraksiyon kolonu içerisinde akarken çözünen bileşenleri ekstrakte eder. Kolondan çıkan çözelti ayırıcıda düşük basınca genişletilir, böylece scf ve çözünen birbirinden ayrılır. Geri kazanılan scf tekrar sisteme geri beslenebilir [2,7]. Bir scfe sürecinin tasarımı ve işletilmesi; işlem basıncı, sıcaklığı, çözünen madde özellikleri (molekül ağırlığı, polarite, çözünürlük, dağılım katsayısı), tanecik boyutu ve şekli, matris yapısı ve özellikleri, nem miktarı, CO₂ akış hızı, CO₂ / besleme oranı, ekstraksiyon süresi ve sıvılar arasındaki yoğunluk farkı gibi parametrelerden etkilenir [26,56,59].



Şekil 3. Scfe süreci [61]

Scfe sürecinde düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için ısıya duyarlı maddelerin ekstraksiyonu rahatlıkla yapılabilir. İşlem sonunda ortamda atık çözücü olmaması yüksek kalitede ürün eldesini sağlar. İşletme maliyeti düşüktür ve analitik, preparatif, pilot ve endüstriyel olmak üzere farklı ölçeklerde çalışılabilir. Tüm bu avantajlarının yanı sıra CO₂'in apolar olması scfe sürecini apolar maddelerin ekstraksiyonuyla sınırlandırmaktadır. Fakat metanol, etanol, aseton, asetonitril, su, etil eter, dikolorometan gibi yardımcı çözücüler (co-solvent) kullanılarak bu durumun üstesinden gelinir [56,59,60,62]. Süperkritik akışkan kullanımıyla hem katı matrislerden, hem de sıvı karışımlardan belli maddelerin ekstraksiyonu gerçekleştirilebilir.

3.1. Katı Ekstraksiyonu

Konvansiyonel ayırma işlemlerinde daha çok katı-sıvı ekstraksiyonu olarak bilinen ve bir çözücü varlığıyla gerçekleştirilen ancak çözücü kalıntılarının elde edilen üründen zorlukla uzaklaştırıldığı süreçlere oranla süperkritik ortamda ekstraksiyon uygulaması ile üründen herhangi bir çözücü

... *Supercritical Fluid Processes*

kalıntısı olmamakta ve temiz bir ürün elde edilebilmektedir. Scfe gıdada, kozmetikte, biyoteknolojide ve çevre arıtılması gibi birçok uygulamada kullanılır. Scfe işlemine tabi tutulacak maddelerin fiziksel özelliklerine göre sisteme verilme biçimi değişir [2,7]. Katı madde kurutulup öğütüldükten sonra ekstraksiyon kolonu içerisine sabit bir yatak oluşturacak şekilde yerleştirilir. Kolon scf ile basınçlandırılır ve belli bir süre beklenir (statik ekstraksiyon). Daha sonra kolondan belli basınçta ve akış hızında scf geçirilir (dinamik ekstraksiyon). Kolon çıkışında basıncın düşürülmesiyle çözme gücünü kaybeden scf ve içinde çözünmüş olan katı birbirinden ayrılır. Gıda maddelerinden yağ, aroma ve pestisitlerin ekstraksiyonu; topraktaki pestisitlerin, organik kirleticilerin, aromatik, hidrokarbon ve fenoliklerin ekstraksiyonu; polimerlerden atık monomer, katkı maddelerinin ve oligomerlerin ekstraksiyonu bu alanda yapılan uygulamalara örnek oluşturmaktadır [63-67].

Çözücü olarak scCO₂ kullanılarak, kafeinin kahveden uzaklaştırılması oldukça yaygın olarak kullanılan bir uygulamadır. Bu süreçte önceden su ile ıslatılmış yeşil kahve çekirdekleri ekstraktöre yerleştirilir ve 16-22 MPa, 363 K'de CO₂ ile ekstrakte edilir. Kafein, kahve çekirdeklerinden süperkritik faz içine difüzyon ve 343-363 K'de suyla yıkandığı yıkama kulesine taşınır ve 10 saat sonra kafeinin tamamı çekirdeklerden yıkama suyuna geçer. Gaz yıkama suyundan uzaklaştırılır, kafein ise destilasyon işlemi ile sudan ayrılarak geri kazanılır. Scf olarak CO₂'nin kullanılmasyla, kafeinin seçici olarak uzaklaştırıldığı ve aromada bir kayıp olmadığı tespit edilmiştir [68].

3.2. Sıvı Ekstraksiyonu

Konvansiyonel ayırma işlemlerinde sıvıdan ayrılacak bir madde için sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıvıdan katı üzerine adsorpsiyon veya sıvıdan buharla sıyırma gibi işlemler kullanılır. Ancak scf'in sıvıdan bileşen ayrılmasında kullanılması katıda olduğu gibi temiz bir ürünle sonuçlanır ve herhangi bir çözücü kalıntısı oluşmaz. Sıvıdan süperkritik ekstraksiyonda inert bir dolgu maddesi içeren dolgulu kolonlar kullanılır. Bu sistemde sıvı karışımı kolona ek bir pompa yardımıyla yüklenir. CO₂ kolona alt kısımdan verilir ve tepeye doğru ilerler. Sıvı karışım ise kolona üst veya orta kısımdan beslenir. Doğal ürünlerden lipitler, esansiyel yağlar, aromalar gibi biyolojik aktif maddelerin ekstraksiyonu; hayvansal sıvılardan lipit ve proteinlerin ekstraksiyonu bu alanda yapılan uygulamalardan bazılarıdır [64,67].

Oksijen içeren bileşenlerden ve terpenlerden oluşan esansiyel yağlar, karmaşık karışımlardır. Kimyasal yapılarının yanı sıra molekül ağırlıklarının, kaynama noktalarının ve buhar basınçlarının benzerlik göstermesi nedeni ile birbirinden ayrılmaları zor olmaktadır. Günümüzde genelde esansiyel yağ bileşenlerinin birbirinden ayrılması, yüksek ısı gerektiren destilasyon yöntemi ile sağlanmaktadır. Isıya çok duyarlı olan bu bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda yapıları kolaylıkla bozularak istenmeyen özellikte ürünler vermekte ve orijinal kokularını kaybetmektedirler. Scfe, düşük sıcaklıklar gerektiren bir süreç olması nedeniyle esansiyel yağ bileşenlerinin birbirinden fraksiyonel olarak ayrılmasında tercih edilebilecek bir seçenektir.

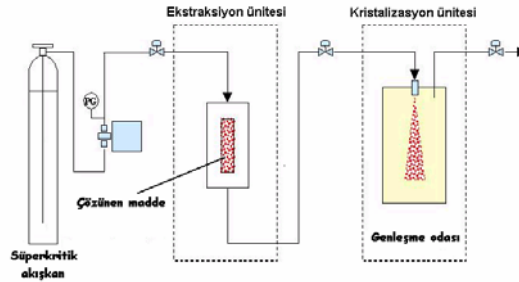
4. TANECİK BOYUTU TASARIMI

Son yıllarda ilaç tedavisinde kullanılan tanecikli sistemler gün geçtikçe artan beklentilere cevap verememekte ve tedavi performansını arttırmaya yönelik yeni gelişmelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun nedeni geleneksel tanecik hazırlama yöntemlerinin kısıtlı ve yetersiz oluşudur. Bu bağlamda, scf teknolojisi, belirlenen fizikokimyasal özelliklerde ve morfolojide ilaç taneciklerinin mikronizasyonunu ve üretimini mümkün kılarak ilaç tedavisi açısından büyük umutlar vaat etmektedir [69,70]. Son yıllarda çeşitli hastalıklar için önerilen kontrollü salım ilaçlarının [71] üretimine yönelik araştırmalar scf uygulamalarının bu alanda [72] yaygınlaşacağını göstermektedir.

ScCO₂'nin ilaç tanecik mikronizasyonunda kullanılmasının başlıca iki nedeni vardır. İlk olarak, belli bir bileşeni seçici olarak çözdüğü için çok bileşenli sistemlerde ayırma işlemlerini kolaylaştırır. İkinci neden ise, üstün taşınım özellikleri ve yüksek çözme gücü sayesinde hızlı ve verimli bir şekilde ilaç mikrotaneciklerinin hazırlanmasına olanak vermesidir. Ayrıca, süperkritik koşullarda bakteriyel organizmalar aktivitelerini kaybettiklerinden steril ürünler elde edilir [73].

Bu yöntemlerden biri olan ve RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) olarak adlandırılan süreç (Şekil 4), süperkritik akışkan içerisinde çözünen maddeler için kullanılır. İlgili maddeyi içeren doygun süperkritik çözeltinin yüksek basınçtan daha düşük basınçlı ortama bir nozülünden püskürtülmesi esasına dayanır [74]. Bir çözücüde çözülmüş ilaç/ilaç+polimerin scCO₂ içinde basınçlandırıldıktan sonra genişletilmesiyle ilgili modifiye RESS süreci de başka bir seçenek oluşturur [75]. Basınç kaybıyla scf'in çözme gücü azalır, aşırı doygunluğa erişen çözeltideki katı, kristallenerek tanecik oluşumunu sağlar. RESS süreci, iki aşamadan oluşan oldukça basit bir süreçtir. İlk aşama olan ekstraksiyonda süperkritik akışkanın üstün çözme gücünden yararlanılarak maddenin yüksek basınç altında süperkritik ortamda çözünmesi sağlanır. İkinci aşamada ise çözülmüş olan madde basıncın azaltılmasıyla çözme gücünü kaybeden akışkandan ayrılarak çöker. Bu süreç farklı konfigürasyonlarda olabilir. Eğer süperkritik çözücü oda koşullarında sıvı haldeyse herhangi bir karıştırıcı vasıtasıyla çözünen madde ve süperkritik çözücü karıştırılarak çözelti hazırlanır. Bu çözelti süperkritik koşullara getirildikten sonra genişletilerek kristallenme sağlanır. Eğer süperkritik çözücü oda koşullarında gaz halindeyse bir pompa vasıtasıyla çözünen maddeyi içeren dolgu bir kolon bulunan ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Çözünen madde çözücü tarafından ekstrakte edildikten sonra çözelti genişletilir ve kristallenme sağlanır.

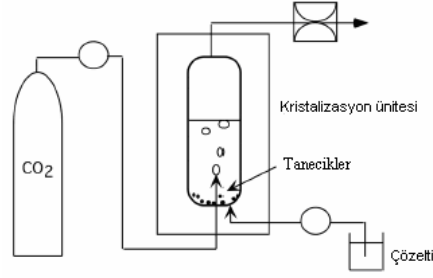
Diğer scf süreçleri; GAS, SAS, SEDS gibi süperkritik akışkanın karşıt çözücü olarak kullanıldığı süreçlerdir. Bu süreçler genelde scf'de çok az çözünen veya çözünmeyen maddeler için kullanılır. Birbirlerine çok benzemelerine karşın, ilgili çözeltinin scf'le karıştırılmasında farklı yöntemler kullanılması bu süreçlerdeki temel farklılığı yaratmıştır.



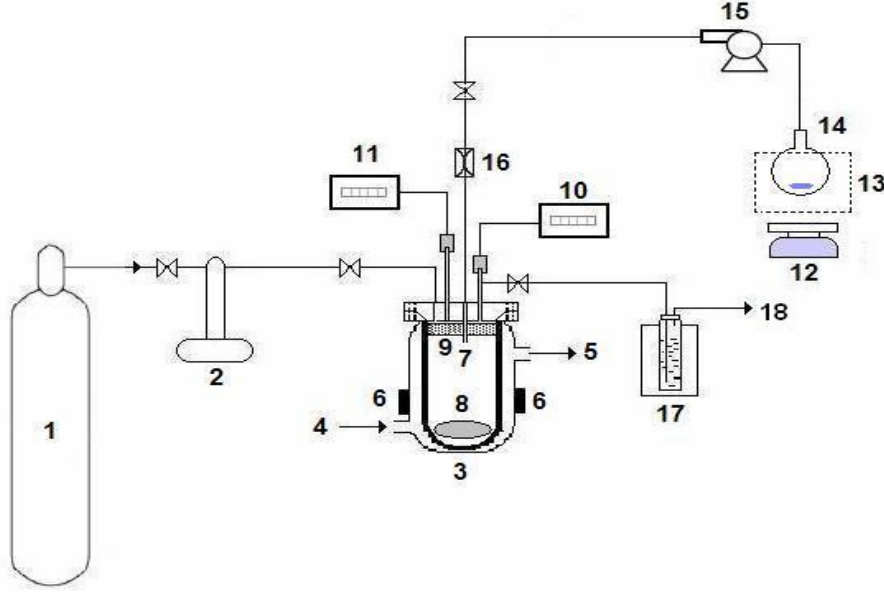
Şekil 4. RESS Süreci [76]

GAS (Gas Antisolvent) sürecinde (Şekil 5) ilgili maddenin organik bir çözücüde hazırlanmış çözeltisi içerisinde scf geçirilir. Organik çözücücülle karışan scf, çözelti hacminin artmasına ve aşırı doygunluğa neden olur. Organik çözücünün çözme gücünü kaybetmesinden dolayı kristallenme ve tanecik oluşumu gözlenir.

SAS (Supercritical Antisolvent Process) ilaç veya ilaç + polimer içeren çözelti bir nozül aracılığıyla scCO₂ ile doldurulmuş bir hücreye püskürtülür (Şekil 6). scCO₂, organik çözücü ile karışır ve çözünen madde için karşıt çözücü davranışı göstererek püskürtülen çözeltiyi aşırı doygunluğa eriştirip içindeki maddenin çökmesini sağlar.



Şekil 5. GAS süreci [73]



Şekil 6. SAS süreci [77-79]

(1) CO₂ tüpü, (2) Şırınga pompası, (3) Yüksek basınç hücresi, (4) Isıtma suyu girişi, (5) Isıtma suyu çıkışı, (6) Gözetleme pencereleri, (7) Nozül, (8) Toplama plakası, (9) Filtre, (10) Basınç göstergesi, (11) Sıcaklık göstergesi, (12) Manyetik karıştırıcı, (13) Su banyosu, (14) İlaç + polimer çözeltisi, (15) Dozaj pompası, (16) Çek valf, (17) Soğuk tuzak, (18) Çıkış

SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids) sürecinde ilgili maddeyi içeren çözelti yine scf ortamına püskürtülür. Burada özellikle iç içe iki veya üç kapiler borudan oluşan nozüller kullanılır. Çözeltideki organik çözücünün scf tarafından ekstraksiyonu mikrotaneciklerin oluşmasını sağlar [73]. Burada bahsedilenlerden başka PCA, ASES gibi süreçler de kullanılmaktadır [80].

5. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA REAKSİYON

Scf özelliklerinin basınç ve sıcaklıkla ayarlanabilir olması, bu akışkanların ekstraksiyon ve tanecik tasarımı gibi uygulamalardan başka reaksiyonlarda da kullanılmasını cazip hale

getirmektedir. Süperkritik akışkanlar reaksiyonlarda ya reaktif, ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılırlar. Scf, reaktan ve katalizörleri tek bir fazda çözer. Böylece fazlar arası kütle aktarımında meydana gelebilecek dirençler ortadan kaldırılmış olur ve reaksiyon hızı artar. Örneğin, katılma polimerizasyonları difüzyon limitlidir. Bu da reaksiyon hızını ve dönüşümü azaltır. Süperkritik akışkanların difüzyon hızı yüksek olduğundan bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızını artırırlar. Bunun yanı sıra düşük viskoziteye ve yüksek çözme gücüne sahip oldukları için başlatıcının etkinliğini de artırırlar. Katalizör gözeneklerinde gerçekleşen difüzyon dolayısıyla taşınımı hızlandırılırlar. Katalizörlerin ömrünü uzatır ve yenilenmesini kolaylaştırılırlar [4,81].

Kimyasal reaksiyonları yatışkın hal süreçleri olarak ele alan geçiş hali (transition state) kuramsal yaklaşımına göre aktivasyon hacmi, dolayısıyla kısmi molar hacimler, süperkritik akışkanlardaki reaksiyonlar için önemlidir. Mol kesirleri temelinde yazılan hız katsayısı (k_x) aktivasyon hacmiyle şöyle ilişkilendirilir [5]:

$$RT[\partial \ln k_x / \partial p]_{T,x} = -\Delta V^+ \quad (6)$$

(6) denkleminde ΔV^+ , aktive edilmiş kompleksin (son üründen önceki ara ürün) kısmi molar hacmiyle reaktanların kısmi molar hacimleri arasındaki farkı gösteren aktivasyon hacmidir. Bu hacim süperkritik akışkanlarda oldukça büyük negatif değerler almaktadır. Bu da ortamın yoğunluğunun basınçla çok hızlı değiştiğini ve bunun sonucunda da hız katsayısının gaz benzeri değerinden sıvı benzeri değerine doğru hızla arttığını göstermektedir. Scf ortamında hız katsayılarına olan etkiler, hız katsayılarının dengedeki oranlarını gösteren mol kesirleri temelinde yazılan denge sabiti K_x için de geçerlidir ve geçiş hal yaklaşımından şu ifade yazılır [5]:

$$[\partial \ln K_x / \partial p]_{T,x} = -\Delta V \quad (7)$$

Burada, ΔV ürünlerin kısmi molar hacimlerinden reaktanların kısmi molar hacimlerinin çıkartılıp stokiometrik katsayılarıyla çarpılmış bir hacim farkını göstermektedir.

5.1. Homojen Katalitik Reaksiyonlar

scCO₂ ortamında hidrojenasyon reaksiyonları, yüksek seçiciliğe ve hızla sahiptir. scCO₂' nin çözücü özelliklerinin ayarlanabilir olması saflaştırma sürecini daha kolay bir hale getirir. Bu uygulama; eczacılık, tarım kimyasallarının üretimi gibi pek çok endüstri dalında önemli bir yer oluşturmaktadır. Hidrojenasyon sürecinde yardımcı katalizör kullanılmasının sebebi, homojen sıvı bir faz elde etmek ve sıvı fazdaki reaktanların istenen molaritede bulunmasını sağlamaktır. CO₂, yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbon substratlar için iyi bir çözücü değildir. Bu açıdan bakıldığında, reaksiyon karışımı içinde homojenlik sağlanması için CO₂, yalnızca düşük molekül ağırlıklı substratlarda gerçekleştirilmektedir [82].

5.2. Heterojen Katalitik Reaksiyonlar

Bu reaksiyonlardan en önemlilerinden bir tanesi Fischer-Tropsch sentezidir. Bu sentez, katı katalizör eşliğinde gaz fazdaki reaksiyon sistemlerinde yürütülür. Süperkritik fazdaki Fischer-Tropsch reaksiyonları, gazın hızlı difüzyonunu, reaksiyon ısısının hızlı taşınımını ve molekül ağırlığı yüksek olan hidrokarbonların ekstraksiyonunu sağlar [7].

5.3. Gıda ve Biyoteknoloji Dışında Reaksiyonlu Scf Uygulamaları için Bazı Örnekler

5.3.1. Polimerizasyon

ScCO₂ sahip olduğu bu özellikler nedeniyle, polimer sentezi, saflaştırılması ve modifikasyonu gibi süreçlerde organik çözücülerin yerini almaktadır. Bunun yanı sıra, daha dar molekül ağırlığına sahip ürünlerin eldesi için polidispers polimerlerin fraksiyonlanması, polimer morfolojisinin değiştirilmesi, oldukça gözenekli polimerik malzemelerin üretimi ve dar molekül

... *Supercritical Fluid Processes*

ağırlığı dağılımlı polimerlerin sentezinde de bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır [2]. Polimerizasyon scCO₂ ortamında gerçekleştirildiğinde, polimer reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir ve reaksiyon karışımının basit bir şekilde atmosfer şartlarına genleştirilmesiyle polimer toz şeklinde elde edilir. Birçok endüstriyel önem taşıyan hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de nispeten çözünmezler. Bundan dolayı, hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de üretileceği zaman heterojen polimerizasyon tekniklerinin kullanılması gerekir. Bu alanda ilk olarak yapılan çalışmaların çoğu çöktürme polimerizasyonlarına odaklanmıştır ve floreakrilat monomerler ile siloksanların polimerizasyonu yapılabilmektedir. Süperkritik şartlarda çözelti polimerizasyonu, polimerlerin scF'lerde çözünürlüğünün az olması nedeniyle floropolimerler ve siloksanlar ile sınırlıdır [83]. Polimer ürünlerin molekül ağırlığı ile verimini artırmak için, scCO₂'de büyüyen toz halindeki polimer ürünlerin dispersiyonunu stabilize etmek amacıyla flor ve siloksan içeren surfaktanların kullanımının gerekli olduğu saptanmıştır [30-32,84-86]. YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde de polimerizasyonda bu tür surfaktanların kullanımına yönelik tez çalışması yapılmaktadır [33]. Ancak kullanılan surfaktanların büyük oranlarda flor içermeleri ve blok kopolimer türü olmaları bu maddelerin bilinen çözücülerde çözünmesini ve dolayısıyla analizini imkansız hale getirmektedir. Flor içeren polimerlerle (random) kopolimer oluşturarak flor oranını azaltıp, bilinen çözücülerde çözünebilecek ve karakterize edilebilecek surfaktanların kullanılması için çalışmalar yapılmaktadır [87].

5.3.2 Süperkritik Su Uygulamaları

Scf süreçlerinde en fazla kullanılan CO₂'nin dışında gelecekte daha fazla kullanılacak akışkanlardan bir tanesi de sudur. Ancak suyun korozif özellikleri ile kritik sıcaklığının ve basıncının yüksek olması (Çizelge 4) bu maddenin kullanımını sınırlamaktadır.

5.3.2.1 Süperkritik Su Oksidasyonu (scwo)

Süperkritik su oksidasyonunda organik bileşiklerin oksijenle reaksiyonu tek fazda gerçekleşir. Oksidasyon reaksiyonlarının hızlarının hesaplanması süreç tasarımı için gereklidir. Kinetik hesaplar için farklı reaksiyon koşulları altında fazla sayıda deneysel veri toplanıp istatistiksel olarak analiz edilir. Oksidasyon kinetiği genel olarak şöyle ifade edilir:

$$d[MO]/dt=k[M]^a[O_2]^b \quad (8)$$

(8) eşitliğinde MO, oksitlenmiş olan bileşiğin derişimini, k ise hız sabitini göstermektedir.

5.3.2.2 Hidroliz Reaksiyonları

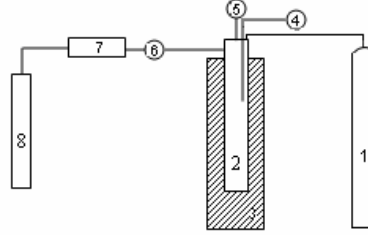
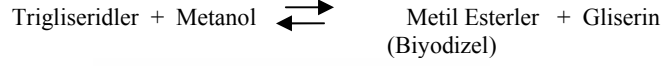
ScH₂O ortamında gerçekleşen hidroliz büyük bir öneme sahiptir. Ester hidrolizi buna bir örnektir [88]. Birçok çalışmada yüksek sıcaklıktaki suyun hidroliz mekanizması üzerinde durulmaktadır. Bu çalışmalardan biri, benzenitrilin katalitik olmayan hidroliz mekanizması üzerinedir. ScH₂O'da, basıncın hidroliz hızına bağlılığı hesaplanarak asit veya baz katalizörlüğünde gerçekleşen hidroliz hızının, [H⁺] veya [OH⁻] derişimleri ile lineer olarak orantılı olduğu sonucuna varılmıştır [7].

5.3.3. Biyodizel Üretimi

Petrolün fosil yakıt olarak rezervlerinin azalması ve fosil yakıtların karbon emisyonlarının iklim değişimini hızlandırması, yağların transesterifikasyonu ile elde edilen biyodizel çalışmalarını hızlandırmış ve çeşitli yöntemlerle biyodizel yakıtının üretilerek yenilenebilir bir yakıt kaynağı seçeneği olmasını sağlamıştır [89]. Dizel yakıtına alternatif olarak, bitkisel yağ metil esteri olan biyodizel [90,91], bugün birçok ülkede yenilenebilir yakıt olarak üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Petrolden elde edilen dizel yakıtına belli oranlarda (%5, 20, 50 gibi) karıştırılabilen

biyodizel karışım oranları temelinde adlandırılır (B5, B20, B50 veya B100 (%100)). Biyodizelin kaynağını kanola (kolza), soya, ayçiçeği, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen ham yağ, kızartma veya atık yağlar oluşturur.

Süperkritik alkollerle transesterifikasyon [92,93], bitkisel yağlardan biyodizel eldesinde kullanılan ve katalizör olmadan da uygulanabilen bir yöntemdir. Değişik alkollerle sc ortamında yapılan çalışmalar [94] metanolün uygun bir akışkan olduğunu göstermiştir. Katalizörsüz transesterifikasyon reaksiyonu da aşağıdaki gibi oluşur ve ilgili sürecin basit bir şeması ise Şekil 7’de gösterilmiştir. Bu süreçte sıcaklık 512 K, basınç ise 8 MPa değerlerinin üstündedir [92].



Şekil 7. Süperkritik ortamda biyodizel eldesi [92]

- (1) CO₂ tübü, (2) Reaktör, (3) Elektrikli Fırın,
- (4) Sıcaklık Kontrol Cihazı, (5) Basınç Kontrol Cihazı,
- (6) Ürün Çıkış Vanası, (7) Yoğuşturucu,
- (8) Ürün Toplama Kabı

6. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARIN GIDA VE BİYOTEKNOLOJİDE BAZI UYGULAMALARI

Seffe, dünyada gıda bilimi ve teknolojisi açısından birçok uygulama alanı bulmuştur [95]. Süperkritik CO₂'nin kullanıldığı gıdayla ilgili uygulamalar örneğin esansiyel yağ üretimi, çeşitli bitkisel yağların üretimi ve fraksiyonel ayrılması, kolesterolün uzaklaştırılması, acılık giderme, kafein giderme, pektinesteras inaktivasyonu ve yağ giderme gösterilebilir [51,25]. Scf'ler, reaksiyonlarda hız, kütle ve ısı aktarımı, verim ve seçiciliği artırması ve reaktör boyutunu küçültmesinin yanı sıra reaksiyon ürünlerini izole ederek reaktan, enzim ve yan ürünlerden kolayca ayrılmasını ve daha yüksek saflıkta ürünler elde edilmesini sağlar. Bu özellikleri nedeniyle scf'ler, gıdalar ve biyoteknolojik uygulamalar için uygun bir reaksiyon ortamı oluşturur (Çizelge 5).

Biyoteknolojik alanda süperkritik akışkanların kullanıldığı diğer bir uygulama, sterilizasyon işlemidir. Mikrobiyal inaktivasyonda kullanılan buhar sterilizasyonu, UHT (ultra high temperature), toksik kimyasallar (etilen oksit) ve ışınım (γ ışınları) gibi geleneksel yöntemlerin birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Isıl işlem veya toksik kimyasalların kullanımını gerektiren bu yöntemler ısıya duyarlı maddeler, gıda ve ilaçlar için pek uygun değildir. Bu yöntemler, tıbbi malzemeler, ilaçlar ve gıdalarda kullanıldıklarında aroma kaybına, denatürasyona ve oluşturdukları yan reaksiyonlarla işleme tabi tutulan maddelerin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerinin değişmesine neden olurlar.

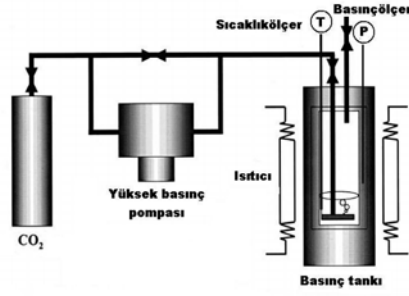
Yüksek basınçta CO₂ kullanımıyla mikroorganizma inaktivasyonu, katı ve sıvı maddelerin soğuk pastörizasyonu ve/veya sterilizasyonunu mümkün kılarak yaygın olarak kullanılan mevcut süreçlerin yerini alabilecek bir yöntemdir. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda çalışılması (20-50°C), işlemin kısa sürmesi, zehirli

... Supercritical Fluid Processes

çözücülerin kullanılmaması, aroma kayıplarının önlenmesi, besin maddelerin denature olmasının engellenmesi, yan ve toksik reaksiyonların gerçekleşmemesi, maddenin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerindeki değişimlerin önlenmesi, maddenin kalitesinin artırılarak raf ömrünün uzatılması gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenlerden dolayı scCO₂ ortamında mikrobiyal inaktivasyon son yıllarda önemli bir seçenek ve ekonomik bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır [100-102]. Şekil 8'de scCO₂ ortamında çalışan bir sterilizasyon sistemi görülmektedir. Böyle bir süreçte sterilizasyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilir: 1. Sterilizasyon/pastörizasyon işlemine tabi tutulacak maddenin yüksek basınç hücreğine yerleştirilmesi, 2. Sıcaklık biriminin çalıştırılarak sistemin belirlenen çalışma sıcaklığına getirilmesi, 3. İstenilen çalışma basıncına ulaşılan kadar sisteme CO₂ basılması, 4. Çalışma basıncı ve sıcaklığında maddenin belirli süre bekletilmesi, 5. Hücrenin basıncının boşaltılması ve maddenin uzaklaştırılmasıdır. Bu süreçte dikkat edilmesi gereken önemli parametreler basınç, sıcaklık, karıştırma niteliği ve nemdir. Mikrobiyal inaktivasyon tamamıyla scCO₂'nin mikroorganizma içine taşınım hızına bağlıdır ve sürecin verimliliği basınç ve sıcaklıkla artar. Taşınım hızının artırılması için iyi bir karıştırma da gerekir. Kurutulmuş hücreler scCO₂'nin antimikrobiyal etkisine karşı daha dirençli olduklarından inaktivasyon verimi açısından nem de önemli bir rol oynamaktadır [7,27].

Çizelge 5. Süperkritik akışkanların gıda ve biyoteknolojiye yönelik uygulamalarından örnekler [6, 68, 96-99]

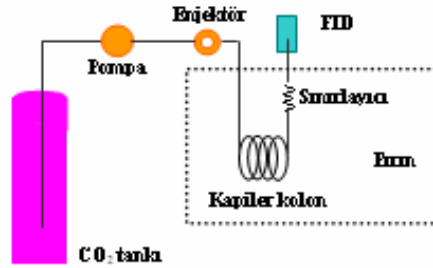
UYGULAMA	ÖRNEK
Doğal maddelerin işlenmesi	<ul style="list-style-type: none">❖ Kahveden kafeinin giderilmesi❖ Yağlı bitkilerden ve tohumlarından yağ ekstraksiyonu❖ Doğal birçok yağdan (balık yağı) yağ asitlerinin ekstraksiyonu❖ Yumurta sarısından, tereyağından ve donyağından kolesterolün uzaklaştırılması❖ Zencefil, adaçayı gibi doğal maddelerdeki ve gıdalardaki aromaların, pigmentlerin ve esansiyel yağların ekstraksiyonu
İlaç ve biyolojik materyallerin hazırlanması	<ul style="list-style-type: none">❖ Biyopolimerik taneciklerin (polisakkarid) hazırlanması❖ Protein ve DNA yüklü taneciklerin hazırlanması❖ Protein saflaştırma
Enzimatik reaksiyonlar (biyoreaksiyonlar)	<ul style="list-style-type: none">❖ Kolesterolün kolesterol oksidaz enzimiyle oksidasyonu❖ Rasemik glisidil bütiratın enzimatik hidrolizi❖ İbuprofenin lipazla esterifikasyonu❖ Transesterifikasyon reaksiyonları
Atık arıtımı	<ul style="list-style-type: none">❖ Atık sularındaki klorlu bifenillerin, dioksan, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve diğer toksik maddelerin uzaklaştırılması
Fermentasyon çözeltilerinin işlenmesi	<ul style="list-style-type: none">❖ Ekstraktif fermentasyon
Mikrobiyal inaktivasyon	<ul style="list-style-type: none">❖ Gıdaların, hassas biokimyasalların, ısıya duyarlı ürünlerin (lipozomlar vb.), implantların, cerrahi ve endoskopik malzemelerin, kanın sterilizasyonu



Şekil 8. ScCO₂ ortamında çalışan bir sterilizasyon sistemi [103]

7. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN KROMATOĞRAFİSİ (scfc): ÖZEL BİR ANALİTİK YÖNTEM

Scfc [5,104] hem gaz, hem de sıvı kromatografisinin karakteristik özelliklerini birleştirir. Scfc ile GC ile ayıramayan düşük uçuculuktaki bileşiklerle çalışılabilir. Scfc, analitik hız ve kolon etkinliği açısından LC'ye göre daha üstündür ve CO₂ akışkanı kullanan basit bir şeması Şekil 9'da gösterilmiştir. Scfc, analiz için kullanılabilirliği gibi çözünürlük ve termofiziksel özellik ölçümleri için de kullanılabilir [105,106].



Şekil 9. Süperkritik akışkan (CO₂) kromatografisi [7]

8. EKONOMİK İNCELEME

Scf teknolojisi, yatırım maliyeti yüksek, işletme maliyeti düşük bir teknolojidir. Başta süreç seçimi olmak üzere, hammadde, enerji, sabit giderler, emek gereksinimleri, patent hakları gibi etkenler maliyeti değiştirebilmektedir. Kurulan sistemde bulunan ekipmanlar, yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış reaktör ve maliyeti oldukça yüksek pompalardan oluştuğundan, ekonomik analizi, süreç tasarımı yapmadan önce irdelemek ve maliyeti minimumda tutacak tasarımı yapmak gereklidir.

Süperkritik akışkan teknolojisi, sürekli gelişmekte olan özel bir uygulama olup gelecekte de önemli ölçüde uygulama alanları bulacaktır. Dolayısıyla, bu alanda verilecek endüstriyel projelerin öncelikli olarak desteklenmesi gerekmektedir.

9. İRDELEME

Scf süreçlerinde kullanılan yüksek basınçlar dolayısıyla endüstriyel boyuttaki tasarımın [107] özel bir itina ile yapılması gerekir. Her ne kadar bazı akışkanlar için (CO₂ gibi) yüksek sıcaklıklar

... *Supercritical Fluid Processes*

gerekmiyorsa da, su gibi yüksek kritik sıcaklığı olan ve korozif özelliklere sahip akışkanlar için çok özel itina gösterilmesi gerekmektedir. Konvansiyonel ekstraksiyonun gerektirdiği yüksek sıcaklıklarda bozulan veya içinde geleneksel çözücülerin çok eser miktarına dahi tahammül edemeyen ürünler için rakipsiz olan scf süreçleri, birçok uygulamada kullanılan geleneksel rekasyonlu veya reaksiyonsuz ayırma işlemlerine oranla ekonomik açıdan daha dezavantajlıdır. Yüksek basınç malzemelerinin pahalı olması, yüksek basınçlar dolayısıyla ilgili tesislerin bakım onarım giderlerinin yüksek olması ve işletme emniyet önlemlerinin üst düzeyde olması gereği yüzünden sanayicinin ihtiyatla yaklaştığı scf süreçleri, özellikle çevre kirlenmesine karşı ve birçok uygulamada, kullanılan düşük sıcaklıklar ve dolayısıyla düşük enerji ihtiyacı yüzünden, gelecekte birçok uygulamada reaksiyonlu veya reaksiyonsuz ortamda geleneksel ayırma işlemlerinin yerini tek başına veya geleneksel ve membran prosesleri ile birlikte hibrit süreç olarak alabilecek potansiyele sahiptir. Dolayısıyla ilgili endüstriyel tesislerin kurulabilmesi için gerekli araştırma çalışmalarıyla birlikte modelleme ve tasarım çalışmalarının yapılması zorunludur. Ancak tanecik tasarımı gibi laboratuvar boyutunda göreceli olarak kolaylıkla uygulanan bazı scf süreçlerinin sanayi boyutunda ve sürekli çalışan bir sistem olarak uygulanması üst düzeyde bir teknolojik inovasyon ve rekabet içermekte ve üzerinde çok çalışma gerektirmektedir.

10. SONUÇ

Scf süreçlerinde endüstriyel açıdan çevre dostu ve ekonomik olan, kolay ve bol bulunabilen çözücülerle çalışılabilmesi araştırmacıları ve sanayicileri bu konu üzerinde daha çok araştırmaya ve yatırıma yöneltmiştir. Bunun sonucunda geleneksel yöntemlerle yapılan birçok ayırma işleminin yerini scf uygulamalarının aldığı görülmektedir. Bunu özellikle gıda ve kozmetik alanlarında görmekteyiz. Bunların yanında eczacılık alanında scf yöntemiyle ilaçlara yönelik yapılan çalışmalar büyük umutlar vaad etmekte, yapılan projeler, araştırmalar ve uygulamalar önümüzdeki 10 yıl içerisinde toplumların ihtiyaçlarının daha da fazla karşılanabilir duruma geleceğini göstermektedir. Ayrıca çeşitli yağlara yönelik uygulamalarda da scf yöntemlerinin ön planda olacağı anlaşılmaktadır. Reaksiyon oluşan veya oluşmayan birçok uygulamada scf süreçlerinin özel ayırma işlemi olarak membran süreçlerinin yanında başka bir önemli seçenek olmaya başladığı görülmektedir. Ülkemizde daha çok araştırma safhasında görülen scf süreçlerinin sanayi tarafından da uygulanmaya başlanmasının zamanının geldiği görüşünderiz.

TEŞEKKÜR

Scf konusunda son 18 yıllık bir süre içinde Prof. Dr.Salih Dinçer'in yöneticiliğini yaptığı ve çeşitli araştırmacıların görev aldığı birçok yüksek lisans veya doktora tezinin tamamlanmasına ve bu review makale için gerekli bilgi birikimine katkıda bulunan, sonuçlanmış YTÜAF 90-A-04-08-07 ve 95-A-07-01-02, Nato Collaborative Research Project CRG 950216 (Prof. A.Akgerman'la birlikte), DPT 96-07-01-01 ve 22-07-01-01, YTÜBAPK 21-07-01-02, 22-07-01-04 ve devam eden YTÜBAPK 25-07-01-02 ile TÜBİTAK 104M187 proje desteklerine teşekkürü bir borç biliriz.

KISALTMA LİSTESİ

GAS	Gas Antisolvent
GC	Gaz Kromatografisi
LC	Sıvı Kromatografisi
PAH	Poliaromatik Hidrokarbonlar
RESS	“Rapid Expansion of Supercritical Solutions”
SAS	“Supercritical Antisolvent Process”
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit

scf	Süperkritik Akışkan
scfc	Süperkritik Akışkan Kromatografisi
scfe	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
scH ₂ O	Süperkritik Su
scwo	Süperkritik Su Oksidasyonu
SEDS	“Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids”
UHT	“Ultra High Temperature”

SİMGE LİSTESİ

c	Tanecikte bulunan ve scf içinde çözünen bir bileşen derişimi
D	Difüzyon katsayısı veya etkin difüzyon katsayısı
E _i	Çoğaltma faktörü
\hat{f}_i^{buh}	i bileşenin buhar fazı fugasitesi
$\hat{f}_i^{sıvı}$	i bileşenin sıvı fazı fugasitesi
K _x	Mol kesirleri temelinde denge sabiti
k _x	Mol kesirleri temelinde hız sabiti
MO	Oksitlenmiş olan bileşenin derişimi
P	Sistem basıncı
P _c	Kritik basınç
P _i ^{sat}	Doygun buhar basıncı
r	Tanecik yarı çapı
T _c	Kritik sıcaklık
t	Zaman
V _i ^s	Katı hacmi
x _i	i bileşenin sıvı fazı mol kesri
y _i	i bileşenin buhar fazı mol kesri

GreK Simgeleri

ΔV	Ürünlerin kısmi molar hacimlerinden reaktanların kısmi molar hacimlerinin çıkartılıp stokiometrik katsayılarıyla çarpılmış bir hacim farkı
ΔV ⁺	Aktive edilmiş kompleksin (son üründen önceki ara ürün) kısmi molar hacmiyle, reaktanların kısmi molar hacimleri arasındaki farkı gösteren aktivasyon hacmi
δ	Çözünürlük parametresi
$\hat{\phi}_i$	Gaz veya scf fazındaki fugasite kesri
$\hat{\phi}_i^{buh}$	i bileşenin buhar fazı fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{sat}$	Doygun buhar fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{sıvı}$	i bileşenin sıvı fazı fugasite katsayısı
ρ _c	Kritik yoğunluk

KAYNAKLAR

- [1] Salt, Y., Dinçer, S., “Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri”, Çağrılı Derleme Makale, Sigma, 4, 1-23, 2006.
- [2] McHugh, M.A., Krukoniş, V.J., “Supercritical Fluid Extraction”, Butterworths, Boston/USA, 1986.

... *Supercritical Fluid Processes*

- [3] Penninger, J.M.L., Radosz, M., McHugh, M.A., Krukoniş, V.J., "Supercritical Fluid Technology", Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [4] McKetta, J.J., Weismante, G.E., "Supercritical Fluid Technology: Theory and Application to Technology Forecasting, Encyclopedia of Chemical Processing and Design", 56, 1-45, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [5] Clifford, T., "Fundamentals of Supercritical Fluids", Oxford University Pres Inc., New York, 1999.
- [6] Sun, Y.P., "Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering", Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- [7] Arai, Y., Sako, T., Takebayashi, Y., "Supercritical Fluids, Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications", Springer-Verlag, New York, 2002.
- [8] Dinçer, S., Akgün, M., Akgün, N., Deniz, S., Baran, N., Emel, S.D., Uzun, N., "Süperkritik Akışkan Uygulamaları", Çağrılı tebliğ, 17. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, 8-11 Eylül 2003.
- [9] Fried, J.R., "Polymer Science and Technology", 2ed., Prentice Hall Professional Technical Reference, New Jersey, 2003.
- [10] Jacobs, M.A., Kemere, M.F. Keurentjes, J.T.F., "Foam Processing of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide", Polymer, 45, 22, 7539-7547, 2004.
- [11] Ema, Y., Ikeya, M., Okamoto, M., "Foam Processing and Cellular Structure of Polylactide-Based Nanocomposites", Polymer, 47, 15, 5350-5359, 2006.
- [12] Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M., Akgerman, A., "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", Proc., World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible Oils Processing: Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues, 235-242, Illinois, USA, 1998.
- [13] Aktas, Z., Olcay A., "Supercritical Toluene Extraction of a Reduced Turkish Lignite", Fuel Processing Technology, 48, 1, 61-72, 1996.
- [14] Sunol, A.K., Beyer, G.H., "Mechanism of Supercritical Extraction of Coal", Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 5, 842-849, 1990.
- [15] Lepilleur, C., Beckman, E.J., Schonemann, H., Krukoniş V.J., "Effect of Molecular Architecture on the Phase Behavior of Fluoroether-Functional Graft Copolymers in Supercritical CO₂", Fluid Phase Equilibria, 134, 285-305, 1997.
- [16] Cansel, F., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., "Review on Materials Science and Supercritical Fluids", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7, 331-340, 2003.
- [17] Ayaşlı, A., "Süperkritik Akışkanlar, Özellikleri ve Bir Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Uygulaması", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.
- [18] Söyler, M., "Anason Tohumlarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1992.
- [19] Karaca, F., "Defne Yapraklarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1992.
- [20] Söyler, M., Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Kuyulu, A., Bolat, E., "Anason Tohumundan Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Gıda Sanayi, 6, 1, 38-43, 1992.
- [21] Adaşoğlu, N., Karaca, F., Bolat, E., Dinçer, S., "Defne Yapraklarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Gıda Sanayi, 6, 4, 65-69, 1992.
- [22] Adaşoğlu, N., "Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu", Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.
- [23] Adaşođlu, N., Dinçer, S., Bolat, E., "Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil From Turkish Lavender Flowers", J.Supercritical Fluids, 7, 93-99, 1994.
- [24] Ünal, M., "Gıda Sanayinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları", Y.Lisans

- Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1995.
- [25] Akgün, M., “Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [26] Akgün, M., Akgün, N.A., Dinçer, S., “Extraction and Modelling of Lavender Flower Essential Oil Using Supercritical Carbon Dioxide”, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 39, 473-477, 2000.
- [27] Akgün, N.A., Akgün, M., Dinçer, S., Supercritical Fluid Extraction of Lavandula stoechas L. Ssp. Cariensis (Boiss.) Rozeria”, *J.Essential Oil Res.*, 13, 143-148, 2001.
- [28] Akgün, M., Akgün, N., Baran, N., Deniz, S., Dinçer, S., “Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları”, *Kimya Teknolojileri*, 3, 58-67, 2001.
- [29] Baran, N., “Stirenin Çözelti ve Süperkritik CO₂ Koşullarında Polimerizasyonu”, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, 2003.
- [30] Akgün, M., Deniz, S., Baran, N., Uzun, N.I., Akgün, N.A., Dinçer, S., “Synthesis of Polydimethylsiloxane-block-polystyrene-block-polydimethylsiloxane via Polysiloxane-based Macroazoinitiator in Supercritical CO₂”, *Polymer International*, 54, 374-380, 2005.
- [31] Baran, N., Deniz, S., Akgün, M., Uzun, N.I., Dinçer, S., “Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide Using Monofunctional Perfluoropolyether and Silicone-containing Fluoroacrylate Stabilizers”, *European Polymer Journal*, 41, 5, 1159-1167, 2005.
- [32] Deniz, S., Baran, N., Akgün, M., Uzun, N., Dinçer, S., “Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Silicone-Containing Fluoroacrylate Stabilizer”, *Polymer International*, 54, 1660-1668, 2005.
- [33] Baran Acaralı, N., “Süperkritik CO₂ Ortamında Yapılan Stiren ve Metil Metakrilat Polimerizasyonuna Çeşitli Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Y.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, devam ediyor.
- [34] Saito, S., “Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan-A Review”, *J.Supercritical Fluids*, 8, 177-204, 1995.
- [35] Uzun, N., “Yüksek Basınlarda CO₂-Metil Metakrilat İkili Sisteminin Faz Davranışı”, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, 2005.
- [36] http://www.chemicalogic.com/download/co2_phase_diagram.pdf, ChemicaLogic Corporation, Erişim tarihi: 4 Temmuz 2007.
- [37] Pöhler, H. ve Kiran, E., “Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at High Pressures”, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 384-388, 1997.
- [38] Pöhler, H. ve Kiran, E., “Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Acetone at High Pressures”, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 379-383, 1997.
- [39] Hanay, J.B., Hogarth, J., “On the Solubility of Solids in Gases”, *Proc.Roy.Soc.*, A 29, 324, 1978.
- [40] Dinçer, S., “Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği”, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, 319, 209 s., 1984.
- [41] Baughman, G.L., Westoff, S.P., Dinçer, S., Duston, D.D., Kidnay, A.J., “The Solid+Vapor Phase Equilibrium and the Interaction Second Virial Coefficients for Argon+, Nitrogen +, Methane +, and Helium + Neopentane, Part I. Experimental”, *J.Chem.Thermodynamics*, 6, 1121-1132, 1974.
- [42] Hortaçcu, Ö., “Modeling of Natural Materials Extraction”, in E.Kiran, .P.G.Debenetti, C.J.Peters (eds.), “Supercritical Fluids Fundamentals and Applications”, NATO Science Series E: Applied Sciences, 366, 499-516, 1998.
- [43] King, M.B., Bott, T.R., “Extraction of Natural Products Using Near Critical Solvents” Chapman and Hall, United Kingdom, 1-13, 1993.
- [44] Catchpole, O.J., King, M.B., Grey, J.B., O'Malley, P.J.R., Proceedings of the 21st Australian Chemical Engineering Conference, CHEMECA 92, Royal Australian

- Chemical Institute, Parkville, Victoria, Australia, 317-324, 1992.
- [45] Bhupest, C.R., Goto, M., Hirose, T., "Extraction of Ginger Oil with Supercritical CO₂: Experiments and Modelling", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35, 607-612, 1996.
- [46] Döker, O., Salgın, U., Şanlı, İ., Mehmetoğlu, Ü., Çalımlı, A., "Modeling of Extraction of β -Carotene from Apricot Bagasse Using Supercritical CO₂ in Packed Bed Reactor", *J.Supercritical Fluids*, 28, 1, 11-19, 2004.
- [47] Peng, D., Robinson, D.B., "A New Two-Constant Equation of State", Mc Graw Hill, New York, 1976.
- [48] Smith, J.M., Van Ness, H., Abbott, M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 7.ed., Mc Graw Hill, New York, 2005.
- [49] Akgün, M., Akgün, N.A., Dinçer, S., "Phase Behaviour of Essential Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide", *J.Supercritical Fluids*, 15, 117-125, 1999.
- [50] Akgün, M., Emel, D., Baran, N., Akgün, N.A., Deniz, S., Dinçer, S., "Styrene-Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", *J.Supercritical Fluids*, 31,1,27-32, 2004.
- [51] Uzun, N.I., Akgün, M., Baran, N., Deniz, S., Dinçer, S., "Methyl Methacrylate+Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", *J.Chem.Eng.Data*, 50, 1144-1147, 2005.
- [52] Sadas, R.J., "Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs Experiment", *AIChEJ*, 40, 1376-1403, 1994.
- [53] Emel, D., "Yüksek Basınçlarda CO₂-Stiren İkili Sisteminin Faz Davranışı", Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, 2003.
- [54] Şaylıman, E.C., "Süperkritik Koşullarda Bazı Esansiyel Yağ Bileşenlerinin Çözünürlük ve Faz Davranışlarının İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, 1998.
- [55] Castro, M.D.L., Jimenez-Carmona, M. M., "Where is Supercritical Fluid Extraction Going?", *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 4, 223-228, 2000.
- [56] Marr, R., Gamse, T., "Use of Supercritical Fluids for Different Processes Including New Developments-A Review", *Chemical Engineering and Processing*, 39, 19-28, 2000.
- [57] Araujo, M.E., Machado, N.T., Meireles, M.A.A., "Modeling the Phase Equilibrium of Soybean Oil Deodorizer Distillates + Supercritical Carbon Dioxide Using the Peng-Robinson EOS", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 40, 1239-1243, 2001.
- [58] Wang, L., Weller, C.L., "Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants", *Trends in Food Science&Technology*, 17, 300-312, 2006.
- [59] Lang, Q., Wai, C.M., "Supercritical Fluid Extraction in Herbal and Natural Product Studies-A Practical Review", *Talanta*, 53, 771-782, 2001.
- [60] Raynie, D.E., "Modern Extraction Techniques", *Anal.Chem.*, 76, 4659-4664, 2004.
- [61] www.supercriticalconsulting.com/SC3_fichiers/, A.L. Consulting – The supercritical expertise, Erişim tarihi: 4 Temmuz 2007.
- [62] Smith, R.M., "Supercritical Fluids in Separation Science – The Dreams, The Reality and The Future", *Journal of Chromatography A*, 856, 83-115, 1999.
- [63] Lehotay, S. J., "Supercritical Fluid Extraction of Pesticides in Foods", *Journal of Chromatography A*, 785, 289-312, 1997.
- [64] Chester, T.L., Pinkston, J. D., Raynie, D. E., "Supercritical Fluid Chromatography and Extraction", *Anal.Chem.*, 70, 301R-319R, 1998.
- [65] Herrero, M., Cifuentes, A., Ibanez, E., "Sub-and Supercritical Fluid Extraction of Functional Ingredients from Different Natural Sources: Plants, Food-By-Products, Algae And Microalgae A Review", *Food Chemistry*, 98, 136-148, 2006.
- [66] Anitescu, G., Tavlarides, L.L., "Supercritical Extraction of Contaminants from Soils and Sediments", *J.Supercritical Fluids*, 38, 167-180, 2006.
- [67] Reverchon, E., De Marco, I., "Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Natural Matter", *J.Supercritical Fluids*, 38, 146-166, 2006.
- [68] Williams, D.F., "Extraction with Supercritical Gases", *Chemical Engineering Science*,

- 36, 11, 1769-1788, 1981.
- [69] Reverchon, E., De Marco, I., Caputo, G., Della Porta, G., "Process Parameters and Morphology in Amoxicillin Micro and Submicro Particles Generation by Supercritical Antisolvent Precipitation", *J. Supercritical Fluids*, 17, 239-248, 2000.
- [70] York, P., "Crystal Engineering and Particle Design for Drug Delivery", *Proceedings 30th Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society*, 19-23, 2003.
- [71] Mishima, K., Matsuyama, K., Tanabe, D., Yamauchi, S., Young, T.J., Johnston, K.P., "Microencapsulation of Proteins by Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Nonsolvent", *AIChE Journal*, 46, 4, 857-864, 2000.
- [72] Güneş, O., Akgerman, A., "Synthesis of Controlled-Release Products in Supercritical Medium", *AIChEJ*, 48, 4, 856-866, 2002.
- [73] Ghaderi, R.A., "Supercritical Fluids Extraction Process for the Production of Drug Loaded Biodegradable Microparticles", PhD Dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2000.
- [74] Kayrak, D., Akman, U., Hortaçsu, Ö., "Micronization of Ibuprofen by Res", *J. Supercritical Fluids*, 26, 1, 17-31, 2003.
- [75] Dinçer, S., Baran, N., Uzun, N., Deniz, S., Sipahigil, O., "ScCO₂ Ortamında İlaç Yüklü Polimerik Partiküllerin Mikronizasyonla Hazırlanması", YTÜBAPK 25-07-01-02 nolu proje (2005).
- [76] www.thartech.com/news/pressrelease/pdf/whatsohotsft.pdf, *Supercritical Fluids – Thar Technologies*, Erişim tarihi: 4 Temmuz 2007.
- [77] Dinçer, S., Baran, N., Uzun, N., Deniz, S., Sipahigil, O., "ScCO₂ Ortamında İlaç Yüklü Polimerik Partiküllerin Mikronizasyonla Hazırlanması", TÜBİTAK 104M187 nolu proje (2005).
- [78] Baran Acaralı, N., Uzun, İ.N., Deniz, S., Sipahigil, O., Dinçer, S., "Süperkritik CO₂ Ortamında İlaç Yüklü Polimerik Mikropartiküllerin Hazırlanmasına Yönelik Bir Araştırma", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
- [79] Uzun, İ.N., Baran Acaralı, N., Deniz, S., Sipahigil, O., Dinçer, S., "Süperkritik CO₂ Ortamında İlaç Mikronizasyonu", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
- [80] Bahrami, M., Ranjbarian, S., "Production of Micro- and Nano-Composite Particles by Supercritical Carbon Dioxide", *J. Supercritical Fluids*, 40, 263-283, 2007.
- [81] Subramaniam, B., McHugh, M.A., "Reactions in Supercritical Fluids-A Review", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 1-12, 1986.
- [82] Pereda, S., Bottini, S.B., Brignole, E.A., "Gas-liquid Reactions Under Supercritical Conditions-Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 493-497, 2002.
- [83] Ajzenberg, N., Trabelsi, F., Recasens, F., "What's New in Industrial Polymerization with Supercritical Solvents? A Short Review", *Chem. Eng. Technol.*, 23, 10, 829-839, 2000.
- [84] DeSimone, J.M., Maury, E.E., Menciloğlu, Y.Z., McClain, J.B., Romack, T.R., Combes, J.R., "Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", *Science*, 265, 356-359, 1994.
- [85] DeSimone, J.M., Keiper, J., "Surfactants and Self-Assembly in Carbon Dioxide", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 333-341, 2001.
- [86] Wood, C.D., Cooper, A.I., DeSimone, J.M., "Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 325-331, 2004.
- [87] Hwang, H.S., Gal, Y.S., Johnston, K.P., Lim, K.T., "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of Random

- Copolymers”, *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 121-125, 2006.
- [88] Krammer, P., Vogel, H., “Hydrolysis of Esters in Subcritical and Supercritical Water”, *J. Supercritical Fluids*, 16, 189-206, 2000.
- [89] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., “Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils”, *J. Bioscience and Bioengineering*, 92, 5, 405-416, 2001.
- [90] Karaosmanoğlu, F., “Vegetable Oil Fuels: A Review”, *Energy Sources*, 21, 221-231, 1999.
- [91] Bala, B.K., “Studies on Biodiesels from Transportation of Vegetable Oils for Diesel Engines”, *Energy Education Science and Technology*, 15, 1-45, 2005.
- [92] Demirbaş, A., “Biodiesel from Vegetable Oils Via Transesterification in Supercritical Methanol”, *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356, 2002.
- [93] Demirbaş, A., “Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Noncatalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey”, *Energy Conversion and Management*, 44, 2093-2109, 2003.
- [94] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., “Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols”, *Bioresource Technology*, 91, 283-287, 2004.
- [95] Navaro, O., Akman, U., Hortaçsu, Ö., “Separation Factor Maximization for a SC-CO₂ / Fatty Acid methyl Ester Mixture”, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2, Strasbourg, France, 254-262, 1994.
- [96] Ratledge, C., Kristiansson, B., “Basic Biotechnology”, Cambridge University Press Publication, May 2001.
- [97] Dekker, M., “Biotechnology and Food Process Engineering”, 1, 1990.
- [98] Nathan, E.V., Gutierrez-lopez, G.F., Barbosa-canovas, G.V., “Food Science and Food Biotechnology”, CRC Press, 2003.
- [99] Finkelstein, M., Davison, B.H., “Twenty-fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals”, Humana Press, 2004.
- [100] Spilimbergo, S., Bertucco, A., “Non-Thermal Bacteria Inactivation with Dense CO₂”, *Biotechnology and Bioengineering*, 84, 6, December 20, 2003.
- [101] Spilimbergo, S., Dehghani, F., Bertucco, A., “Inactivation of Bacteria and Spores by Pulse Electric Field and High Pressure CO₂ at Low Temperature”, *Biotechnology and Bioengineering*, 82, 1, April 5, 2003.
- [102] Shimoda, M., Kago, H., Kojima, N., “Accelerated Death Kinetics of *Aspergillus Niger* Spores under High-Pressure Carbonation”, *Applied And Environmental Microbiology*, 68, 8, 4162-4167, 2002.
- [103] Watanabe, T., Furukawa, S., Hirata, J., Koyama, T., Ogihara, H., Yamasaki, M., “Inactivation of *Geobacillus Stearothermophilus* Spores by High-Pressure Carbon Dioxide Treatment”, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 12, 7124-7129, 2003.
- [104] Bartle, K.D., Clifford, A.A., Myers, P., Robson, M.M., Seale, K., Tong, D., Batchelder, D.N., “Packed Capillary Column Chromatography with Gas, Supercritical, and Liquid Mobile Phases”, *ACS Symposium Series*, 748, 142-167, 2000.
- [105] Gonenc, Z.S., Akman, U., Sunol, A.K., “Analysis of Retention in Supercritical Fluid Chromatography and its Relation to Solubility”, *Turkish Journal of Chemistry*, 20, 1, 9-26, 1996.
- [106] Sunol, S.G., Sunol, A.K., Mierau, B., Serifoglu, I., “Estimation of Thermophysical Properties Using Supercritical Fluid Chromatography”, *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 211, 146-IEC Part 1, 24, 1996.
- [107] Erbil, A.B., “Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Bir Tasarım Çalışması”, *Y. Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2001.