

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Etil Alkol Su Aze, Kar, Ayr. Kal. Klo, Sod,
Ase, Pot. Ase, Tuz, Etk. Araşr
ve Sist, Sıvı-Buhar Den. İnc.

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevgi Saltık

1986

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİL ALKOL - SU AZEOTROPİK KARIŞIMININ
AYRILMASINDA KALSİYUM KLORÜR, SODYUM
ASETAT, POTASYUM ASETAT TUZLARININ
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE SİSTEMİN
SIVI - BUHAR DENGESİNİN İNCELENMESİ

YÜKEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. SEVGİ SALTIK

İSTANBUL 1986

Araştırma konusu vererek çalışmayı titizlikle yöneten ve hiç bir yardımı esirgemeyen, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın hocam Y.Doç.Dr. Ulvi Avcıata'ya sonsuz teşekkürü bir borç bilirim..

Çalışma için gerekli izni veren Kimya Bölüm Başkanı sayın hocam Doç.Dr. Esin Çurgunlu'ya ve ilgi, anlayışlarından dolayı Genel ve Anorganik Kimya Anabilimdalı Başkanı sayın hocam Doç.Şirin Paksoy'a , değerli fikir ve yardımlarından dolayı Kimya Mühendisliği Bölüm Başkan yardımcısı sayın Doç.Dr. Bedri Doğan Emir'e , teşekkür ederim..

Sevgi Saltık

Ocak 1986

Kimya Bölümü

Kimya Bölümü

Kimya Bölümü

Kimya Bölümü

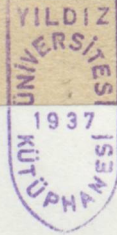
Kimya Bölümü

Kimya Bölümü

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 18
Alındığı Yer : Fen Bil.Enst.
Tarih : 7/9/1987
Fatura : -
Fiatı : 1500Tl.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44881
UDC : 54 378.242
Ek :



İÇİNDEKİLER

ii

	Sahife No
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	İii
SUMMARY	iiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE TEORİ	2
2.1 İdeal Çözeltiler ve Özellikleri	2
2.2 Fugasite - Aktivite	9
2.3 İdeal Olmayan Çözeltiler	16
2.4 İdeallikten Pozitif Sapmalar	20
2.5 İdeallikten Negatif Sapmalar	21
2.6 Minimum Kaynamalı Karışımlar ve Azeotropolar	22
2.7 Azeotropik Destilasyon	25
2.8 Ekstraktif Destilasyon	28
2.9 İndirgenmiş Basıncı Destilasyon	31
2.10 Tuz Etkisinin Kimyası	32
2.11 Ekstraktif Destilasyonda Tuz Etkisinin Tartışılması	34
2.12 Gruplaşma Teorisi	37
2.13 Buhar - Sıvı Dengesi üzerine Tuz Etkilerinde Bazı İstisnai Durumlar	40
2.14 Ayırıcı ve Ayırıcı olmayan Tuz Etkileri.	42
3. DENEL KISIM	45
3.1 Ekstraktif Destilasyon Cihazı	45
3.2 Gillespie Cihazı ve Diğer Denge Cihazları	48
3.3 Karl-Fischer Reaktifi ile Su Tayini	53
3.4 Deneysel Çalışma	56

4.	DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR	57
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
6.	SEMBOLLER	79
7.	KAYNAKLAR	83
8.	ÖZ GEÇMİŞ	87

CaCl_2 ile yapılan çalışmalar neticesinde, değişik kompozisyonlarda hazırlanan etilalkol -Su karışımları ile önce Gillespie Denge Cihazında tuz ilâvesi ile çalışılmış, tuz konsantrasyonu artırıldığında, denge durumundaki buhar fazının alkol bakımından zenginleştiği görülmüştür.

Değiştirilmiş Ekstraktif Destillasyon kolonunda azeotropik kompozisyonun, tuzun farklı konsantrasyon değerlerinde, buhar fazı bileşiminin değiştiği, artan tuz konsantrasyonu ile buhar fazının etil alkolce zenginleştiği bulundu.

Azeotropik kompozisyonun tuz ile doygunluk konsantrasyonuna da ise buhar fazının etil alkol bakımından fakirleştiği görüldü. Su ve Etil alkolün ait olan aktivite katsayılarının hesabı, Van Laar ve Margules denklemleri ile yapılmıştır. Değerlerden sistemin relatif uçuculukları tayin edilmiştir.

Değiştirilmiş Ekstraktif kolonda, CH_3COONa , CH_3COOK tuzları ile yapılan çalışmalarda, azeotrop ve tuz ilâvesi için sistemin kaynama noktasında buhar ve sıvı denge kompozisyonlarının değişimi incelenmiştir. Bu çalışmada denge noktasında sistemin kaynama noktasında tuzun etkisinin gözlemlenmesi için doygunluk konsantrasyonu esas alınmıştır. Çalışma şartlarına uygun yeni bir denkleme ile aktivite katsayıları bulunmuştur. Sistemin relatif uçuculuk değeri tuzla bağlı bulundu.

Sistemde çalışılan her bir tuz için, Tuz Sıvı Parametreleri hesaplanmıştır.

Azeotropik bir karışımı bileşenlerine ayırmak için başlıca üç metod mevcuttur. 1. Azeotropik Destilâsyon, 2. Ekstraktif Destilâsyon, 3. Vakum Destilâsyonu

Bu çalışmada, Etil alkol-Su azeotropik karışımının atmosferik basınçta, birçok bakımdan ekstraktif destilâsyona benzeyen Değiştirilmiş Ekstraktif Destilâsyon yöntemi ile ayrılmasına çalışılmıştır. Çalışmada üç farklı tuz denenmiştir: CaCl_2 , CH_3COONa , CH_3COOK .

CaCl_2 ile yapılan çalışmalar neticesinde, değişik kompozisyonlarda hazırlanan Etilalkol -Su karışımları ile önce Gillespie Denge Cihazında tuz ilâvesi ile çalışılmış, tuz konsantrasyonu arttırıldığında, denge durumundaki buhar fazının alkol bakımından zenginleştiği görülmüştür.

Değiştirilmiş Ekstraktif Destilâsyon kolonunda azeotropik kompozisyonun, tuzun farklı konsantrasyon değerlerinde, buhar fazı bileşiminin değiştiği , artan tuz konsantrasyonu ile buhar fazının etil alkolce zenginleştiği bulundu.

Azeotropik kompozisyonun tuz ile doygunluk konsantrasyonun da ise buhar fazının etil alkol bakımından fakirleştiği görüldü. Su ve Etil alkole ait olan aktivite katsayılarının hesabı, Van Laar ve Margules denklemleri ile yapılmıştır, bu değerlerden sistemin relâtif uçuculukları tayin edilmiştir.

Değiştirilmiş Ekstraktif kolonda, CH_3COONa , CH_3COOK tuzları ile yapılan çalışmalarda, azeotrop ve tuz ihtiva eden sistemin kaynama noktasında buhar ve sıvı denge kompozisyonlarının değişimi incelenmiştir. Bu kısımdaki denemelerde sistemin kaynama noktasında tuzun maksimum çözüldüğü doygunluk konsantrasyonu esas alınmıştır. Çalışma şartlarına uygun yeni bir denklem ile aktivite katsayılarnı bulunmuştur. Sistemin relâtif uçuculuk değeri tuza bağlı bulundu.

Sistemde çalışılan her bir tuz için, Tuz Etki Parametreleri hesaplanmıştır.

There are three methods to separate an azeotropic mixture to its components . 1) Azeotropic Distillation, 2) Extractive Distillation , 3) Vacuum Distillation.

In this project, the separation of ethyl alcohol-water azeotropic mixture is studied at atmospheric pressure by the method of modified extractive distillation which is similar to extractive distillation. In the study three different salts are used, CaCl_2 , NaCH_3COO , KCH_3COO .

In the experiments done with CaCl_2 , by using ethyl alcohol-water mixtures with different compositions. The Gillespie Equilibria set up is used. It is observed that the alcohol content at the equilibrium, increases with increasing salt concentration.

In the modified extractive distillation column, vapor phase composition of the azeotrope changes with the change in salt concentration, ethyl alcohol content increases with increasing salt concentration. On the other hand alcohol contents is low at the saturated concentration of salt. Calculation of activation coefficients of water and alcohol is done by using Van Laar and Margules equations, from these values, the relative volatilities of the system are determined.

In the studies done with CH_3COONa and CH_3COOK , in the modified extractive distillation column, the change in vapor and liquid equilibrium compositions at the boiling point of the system, is taken as the basis.

Activation coefficients are found with equation (67) using the experimental conditions. It is found that the relative volatility values of the system are dependent on salt.

The salt effect parameters are calculated for every salt, studied in the system.

1. GİRİŞ

Azeotrop, en az iki komponentli, maksimum veya minimum kaynama noktali, sıvı bir karışımdır.

Temperatür, kompozisyon değerlerinde ortaya çıkan maksimum veya minimum değişiklikler, sistemin Raoult Kanunundan pozitif veya negatif yönde sapmasından dolayıdır.

Bununla beraber, Raoult Kanunundan sapmalar, sıvı bir karışımın azeotrop oluşturması için yeterli bir sebep değildir. Sıvı karışımı oluşturan her bir saf komponentin kaynama noktasının, sistemdeki diğer komponentin kaynama noktasına , bir maksimum yada minimum kaynamalı karışım oluşturacak şekilde yakın olması gerekir.

Yakın kaynama noktali bileşenler,ideallikden küçük sapmalar göstererek azeotrop oluşturabilirler

Kaynama noktaları arasındaki farkı büyük olan sıvı komponentler,ideal olmayan sıvı karışımlar oldukları halde, azeotrop meydana getirmezler.

Kaynama noktaları arasındaki farkı , 20 ile 30 °C 'dan daha büyük olduğu halde azeotrop teşkil edebilen sıvılara ender rastlanır.

Minimum kaynamalı azeotropa, " Pozitif Azeotrop" Maximum kaynamalı azeotropa, " Negatif Azeotrop " denir.

Azeotropik karışımın kaynama noktasında ,sadece bir sıvı faz buhar fazı ile dengede ise böyle bir sıvı karışıma "Homo Azeotrop" , birden fazla sıvı faz ,buhar fazı ile denge halinde ise "Hetero Azeotrop" denir.

Çalışılan sistemde, Etil alkol-Su azeotropu, bir homo ve pozitif azeotropdur.

2. GENEL BİLGİLER VE TEORİ

2.1 İDEAL ÇÖZELTİLER VE ÖZELLİKLERİ

Bir sıvı çözeltisindeki ideallik kavramı , bir gaz çözeltisindeki ideallikden biraz farklıdır. Çünkü gaz çözeltisinde , gaz moleküllerinin kütlesi nokta kütle olarak kabul edildiğinden, moleküller arası kohezyon kuvvetler olmadığından $(\partial E/\partial V)_T = 0$ formülü geçerlidir . (E: iç enerji V :hacim, T : mutlak sıcaklık)(1)

Sıvı çözeltisinde, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinin varlığı her ne kadar kabul edilmişse de , ideal sıvı çözeltisinin tanımlanmasında Raoult Kanunu esas alınmıştır ./1/

$$P_{ii} = x_{ii} P'_{ii} \quad \dots(2)$$

Her iki komponentide uçucu olan ikili bir sıvı çözeltide,

P_{ii} : Buhar fazındaki (ii) komponentinin kısmi buhar basıncı

x_{ii} : Buhar fazındaki (ii) komponentinin mol kesri

P'_{ii} : Saf (ii) komponentinin buhar basıncı. (8)

Saf bir çözücü içerisinde ,uçucu olmayan bir tuz bulunduğu ,

P_{ii} : Çözeltinin buhar basıncı

x_{ii} : Çözeltideki saf çözücünün mol kesri

P'_{ii} : Saf çözücünün buhar basıncı

Bir sıvı karışımında, herhangi bir (i) komponentinin mol kesrinin (1) değerine gitmesi halinde Raoult Kanununun doğruluğu , deney sonuçlarından görülmüştür.

Çok sayıda uçucu bileşenli , bir ideal çözeltinin incelenmesine önce bileşenlerin kimyasal potansiyellerinden başlanacaktır .

Çözeltideki bir bileşen, ortamdaki gaz fazı ile dengeye bulunduğundan, genel denge şartına göre,

$$\mu(\alpha, P, T) = \mu(\beta, P, T) \quad ; \quad \mu(g, P, T, x_i) = \mu(g, P, T) \dots(3)$$

α, β : sistemdeki iki farklı fazı göstermektedir.

Gibbs-Duhem Eşitliğine göre, $n_i d\mu_i = SdT + VdP \dots (4)$

Sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı, yalnız bileşimin değiştiği hal için bu bağıntı $\sum n_i d\mu_i = 0 \dots (5)$

Buna göre, sabit sıcaklık ve basınçta, bileşim değiştiği zaman, kimyasal potansiyel bağımsız olarak değişmemektedir.

(n_i : mol sayısı, S:entropi, V:hacim, T:sıcaklık, P:basınç)

İki bileşenli sistem için, $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \dots (P, T \text{ sabit})$

$$d\mu_2 = - \frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \dots (6)$$

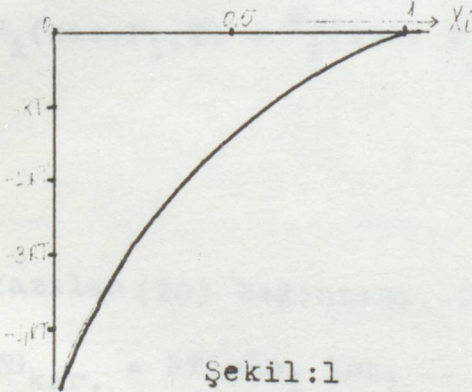
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad \text{olmasından, } d\mu_2 = - \left(\frac{x_1}{x_2} \right) d\mu_1 \dots (7)$$

Çözücüye ait olan:

$$d\mu_1 = RT \ln x_1 \dots (8)$$

(i) bileşenin çözeltideki kimyasal potansiyeli

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \dots (9)$$



μ_i : (i) bileşenin çözeltideki kimyasal potansiyeli

μ_i° : saf (i) sıvısının standart kimyasal potansiyeli

Şekil:1

Herhangibir (i) bileşenin, çözeltideki kimyasal potansiyeli (μ_i) ile, standart kimyasal potansiyeli arasındaki fark, (x_i) değerinin küçülmesi ile azalır. /2/

Daima $x_i < 1$ olduğundan

$$RT \ln x_i < 0 \dots (10)$$

$$\Delta G_{\text{kar.}} = nRT \cdot \ln \sum x_i \ln x_i \dots (11)$$

$$\Delta S_{kar.} = -nR \sum x_i \ln x_i \dots (12)$$

$$\Delta H_{kar.} = 0 \dots (13)$$

$$\Delta V_{kar.} = 0 \dots (14)$$

$$\Delta G_{kar.} = nRT \ln \sum x_i \ln x_i \quad \text{Bağıntısının Çıkarılması:}$$

$$G_i = n_i \mu_i(\text{saf}, P, T) \dots (15)$$

$$G_{ilk} = G_i = n_i \mu_i(\text{saf}, P, T) \dots (16) \quad \text{ilk haldeki sistemin serbest entalpisi}$$

$$G_{son} = n_i \mu_i(\text{kar.}, P_i, T) \dots (17) \quad \dots \text{karışımın son durumdaki serbest entalpisi}$$

$$\Delta G_{kar.} = G_{son} - G_{ilk} \dots (18) \quad \text{karışımın karışma durumundaki serbest entalpisi.}$$

$$\Delta G_{kar.} = \sum n_i \left[\mu_i(\text{kar}, P_i, T) - \mu_i(\text{saf}, P, T) \right] \dots (19)$$

$$\mu_i(\text{kar}, P_i, T) = \mu_i^\circ(\text{saf}, P, T) + RT \ln x_i \dots (20) \quad \text{kimyasal potansiyel, mol kesrinin}$$

bir fonksiyonu olarak, karışımın toplam basıncı (P) de bulunan saf maddeye göre hesaplanmaktadır.

Yazılan (20) bağıntısı, (19)uncu bağıntı ile birleştirilirse

$$\Delta G_{kar.} = RT \ln \sum n_i \ln x_i \dots (21)$$

Genellikle, karışımın miktarı, toplam mol sayısı (n) ile ve bileşim de, mol kesri (x_i) ile verildiğinden, bu bağıntıda, $n_i = x_i \cdot n$ yazılmasında yarar vardır.

$$\Delta G_{kar.} = nRT \sum x_i \ln x_i \dots (22) \quad \text{Bu bağıntıda daima } \ln x_i < 0 \text{ olacaktır.}$$

$$\Delta G_{kar.} < 0 \text{ olur.}$$

bir fonksiyondur.

Kısaca özetlemek gerekirse, ideal çözeltilerdeki bileşenler için ,Raoult Kanunu bütün konsantrasyon bölgesi için geçerli olduğu gibi , karışma entalpisi ve karışmadaki hacim değişimide sıfırdır.

Bir çözeltilde, bütün bileşenler için Raoult Kanununun bütün konsantrasyon bölgesinde geçerli olması halinde , çözelti idealdir,karışma ısısı ile karışma hacmi sıfırdır.

Ancak, karışma ısısının ve karışmadaki hacim değişiminin sıfır olması, çözeltilinin ideal olmasını gerektirmez.

Yukarıda ideal çözelti için sayılan özellikler gerçek çözeltilerde birer limit hal olarak görülür:

Çözelti çok seyreltik olduğunda, daha fazla çözücü katılması ile olan hacim veya entalpi değişimi küçüktür ve seyrelmenin artması ile daha da küçülerek , sonsuz seyrelme ile sıfır olur. /2/

İKİLİ ÇÖZELTİDE BUHAR BASINCININ BİLEŞİME BAĞLILIĞI

İkili bir çözelti, iki bileşen içerdiğine göre mol kesirleri arasında, $x_1 + x_2 = 1$ şeklinde bir bağıntı vardır. Bileşenlerden yalnız birinin mol kesri bağımsız değişkendir. Çözelti ideal ise Raoult Kanunu geçerlidir. Çözelti içindeki toplam basınç, her iki bileşenin sabit sıcaklıktaki kısmi basınçları toplamına eşittir.

$$P = x_1 P_1 + x_2 P_2 \dots (23)$$

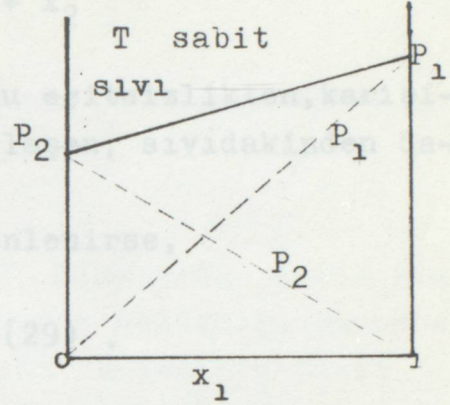
$$P = (P_1 - P_2) \cdot x_1 + P_2 \dots (24) \quad \text{toplam basıncı, (1) numaralı bileşenin mol kesrinin bir fonksiyonu olarak verir.}$$

$$P = (P_2 - P_1) \cdot x_2 + P_1 \dots (25) \quad \text{toplam basıncı, (2) numaralı bileşenin mol kesrinin bir fonksiyonu olarak verir.}$$

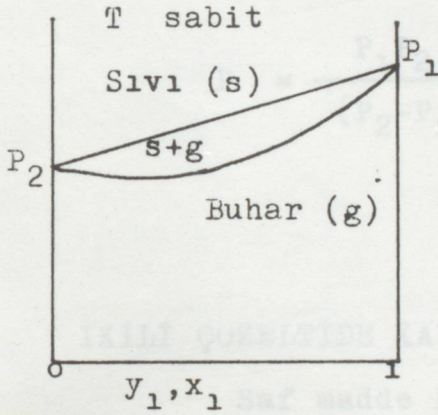
Her iki bağıntıdan da görüldüğü gibi, (P), (x)'in lineer

bir fonksiyonudur.

Sağdaki diagram, sabit sıcaklıkta buharı ile dengede bulunan ikili ideal bir sıvı karışımının bileşim basınç diagramıdır. Basıncın, denge basıncından büyük olması halinde, sistemde yalnız sıvı vardır. Doğru üzerindeki noktalarda ise buharı ile dengede bulunan sıvı vardır.



Şekil:2



Şekil:3

Belli bir bileşimdeki karışım ile dengede bulunan, sıvının bileşimi, buharın bileşiminden farklıdır?

$$y_1 = \frac{P_1}{P} \quad \dots(26) \dots (1) \text{ numaralı bileşenin}$$

buhar fazındaki mol kesri

veya bu bağıntı,

$$y_1 = \frac{x_1 P_1}{(P_1 - P_2)x_1 + P_2}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1}{x_1 P_1 + x_2 P_2} \quad \dots(27) \text{şeklinde yazılır.}$$

Buhar basıncı büyük olan bileşen (1) numaralı bileşen ise $P_1 > P_2$ olur. Yukarıdaki son eşitlikde, P_2 yerine, daha büyük olan P_1 yazılacak olursa eşitliğin sağ tarafı daha da küçülür.

$$y_1 = \frac{x_1 P_1}{x_1 P_1 + x_2 P_2} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \dots (28)$$

$y_1 > x_1$ olur. Çıkarılan bu eşitsizlikten, karışımın üzerindeki buharda uçucu olan bileşen, sıvıdakinden daha yüksek konsantrasyonda bulunur.

Son bağıntıdan (x_1) çekilir ve düzenlenirse,

$$x_1 = \frac{y_1 P_2}{(P_2 - P_1)y_1 + P_1} \dots (29)$$

$P = (P_1 - P_2)x_1 + P_2$ denkleminde yerine yazılır düzenlenirse,

$$P = \frac{P_1 P_2}{(P_2 - P_1)y_1 + P_1} \dots (30) \text{ elde edilir.}$$

Bu bağıntıya ait olan eğri Buhar eğrisidir.

İKİLİ ÇÖZELTİDE KAYNAMA NOKTASININ BİLEŞİME BAĞLILIĞI

Saf madde buhar basınçları Clapeyron Eşitliğine göre sıcaklığın fonksiyonudurlar.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \dots (31)$$

$$dT_{\text{denge}} = \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{S}} dP \dots (32) \text{ denge sıcaklığının basınç ile değişimi}$$

$$dP_{\text{denge}} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} dT \dots (33) \text{ denge basıncının sıcaklık ile değişimi}$$

Buhar basınçları da ,bileşim ve sıcaklığın fonksiyonudurlar

$$P = P (x,T)$$

$$P = P (y,T)$$

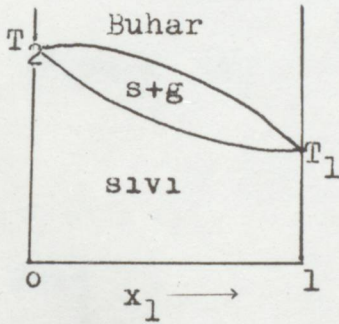
Bunun sonucu olarak kaynama sıcaklıkları da bileşimin ve basıncın fonksiyonu olurlar.

$$T = T (x,P)$$

$$T = T (y,P)$$

Sıcaklık ile buhar basıncı arasındaki Clapeyron eşitliğinden türetilen ilişki basit bir fonksiyon değildir. Bu sebeple sabit basınçdaki kaynama noktalarıda bileşimin basit fonksiyonları olamazlar . Şekil bir doğru değildir.

Belli bir sıcaklıkdaki buhar basıncı düşük olan bileşen daha yüksek sıcaklıkta kaynayacaktır.



Şekil:4

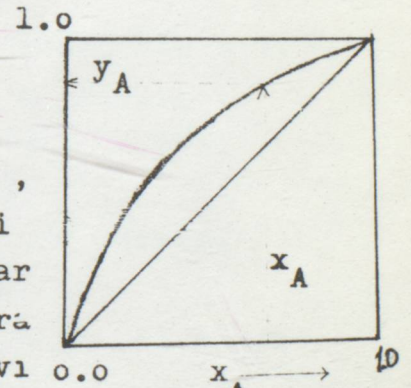
Relâtif Uçuculuk

Sağdaki diagramda da görülebileceği gibi , denge eğrisi ile köşegen çizgi arasındaki uzaklığın artması sistemdeki sıvı ile buhar kompozisyonları arasındaki farkı da arttırancağından destilasyon yöntemi ile bir sıvı karışımındaki komponentlerin ayırımıda o ölçüde mümkün olabilecektir. Burada sayısal değerler ile ifade edilen bu ayırıcı faktöre Relâtif uçuculuk denir. (α)

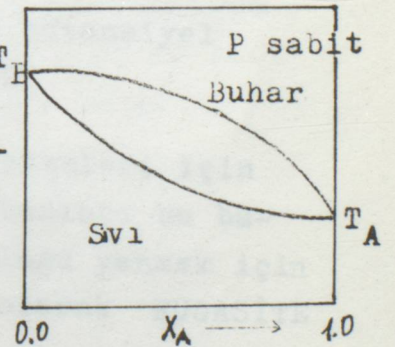
Bu faktör, bir faz içerisindeki A ve B bileşenlerine ait konsantrasyon oranı olup

$$\alpha = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \dots (34)$$

Soldaki diagram ,kaynama noktası - bileşim ilişkisini göstermektedir. İdeal çözelti durumunda bile sıvı eğrisi bir doğru değildir.



Şekil:5



Şekil:6

2.2 FUGASİTE - AKTİVİTE

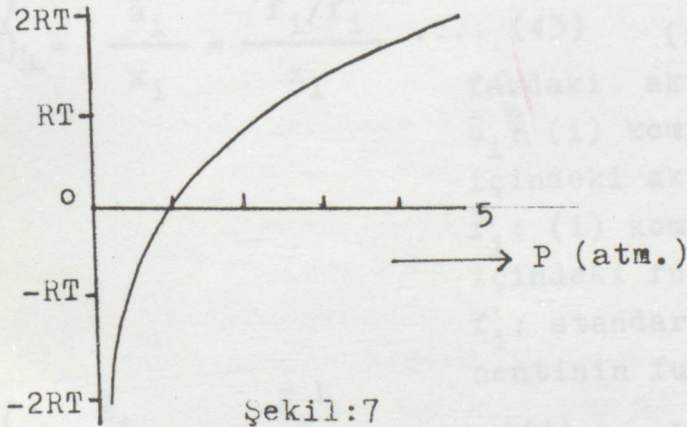
$dG = VdP - SdT \dots (35)$ Termodinamiğin dört temel denkleminde biri olup, sistemdeki temel serbest entalpi değişimini, basınç ve sıcaklık değişimleri cinsinden verir.

$$\bar{M} = \bar{G} = G/n \dots (36) \text{ Molar serbest entalpi}$$

$$G = G(T) \dots (37) \text{ Standart serbest entalpi (} P = 1 \text{ atm.) olup, sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur.}$$

$$G(P,T) = G(T) + nRT \ln P \dots (38) \text{ İdeal gazın serbest entalpisi}$$

$$(P,T) = (T) + RT \ln P \dots (39) \text{ Bu denklemden } RT \ln P \text{ terimi, sıvı ile katılarda ihmal edilebilir, gazlarda edilemez.}$$



Şekil:7

Kimyasal potansiyel ile standart kimyasal potansiyel arasındaki farkın $(\bar{M} - \bar{M}_0)$ Basınç ile değişimi

$$\bar{M} - \bar{M}_0 = RT \ln P \dots (40)$$

İdeal Gaz sistemleri için geçerlidir. Gerçek gazın basıncı bu bağıntıyı sağlamaz, bu zorluğu yenmek için yeni bir hal fonksiyonu olarak FUGASİTE

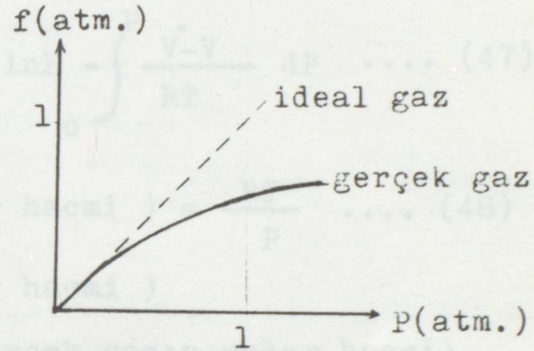
(f) tanımlanmıştır. $\mu - \mu_0 = RT \ln f$ (41)

Basınç, ideal gazın serbest entalpisini ne şekilde saptıyor ise, fugasitede gerçek bir gazın serbest entalpisini o şekilde saptar.

İdeal gazda basınç ile fugasite özdeşdir, gerçek gazda farklıdır. Gerçek gazda standart hal, gazın $f=1.00$ atmosferde ideal davrandığı hipotetik hal dir. Bu ise (a) noktasına karşı gelir. /3/

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad \dots (42)$$

$a = P$ ideal gazda
 $a = f$ gerçek gazda



Şekil:8

Karışım içerisindeki bir komponentin aktivitesi bu komponentin mol kesri ile ilgilidir.

$$\gamma_{iL} = \frac{\bar{a}_i}{x_i} = \frac{\bar{f}_i / f_i^\circ}{x_i} \quad \dots (43) \quad (i) \text{ komponentinin sıvı fazdaki aktivite katsayısı}$$

\bar{a}_i : (i) komponentinin çözelti içindeki aktivitesi

\bar{f}_i : (i) komponentinin çözelti içindeki fugasitesi

f_i° : standart durumdaki (i) komponentinin fugasitesi

$$\gamma_{iL} = \frac{\bar{a}_i}{x_i} = \frac{\bar{f}_i^L}{f_i^\circ x_i} \quad \dots (44) \quad f_{i,p}^L : \text{saf (i) sıvı komponentinin, sistem basınç ve temperaturündeki standart durum fugasitesi}$$

$$\gamma_{iV} = \frac{\bar{a}_i^V}{y_i} = \frac{\bar{f}_i^V}{f_i^\circ y_i} \quad \dots (45)$$

$$\gamma_{iv} = \frac{a_i^v}{y_i} = \frac{\bar{f}_i^v}{f_i^o y_i} = \frac{\bar{f}_i^v}{f_{i,p}^l y_i} \dots (45) \quad \text{Buhar fazındaki aktivite sabiti}$$

Gazların Fugasitesi

Saf Gazlarda, $RT \, d \ln f = V \, dP \dots (46)$

$$\ln f = \ln P - \int_0^P \frac{\bar{V} - V^*}{RT} \, dP \dots (47)$$

V^* (ideal gazın molar hacmi) = $\frac{RT}{P} \dots (48)$

V (gerçek gazın molar hacmi)

\bar{V} (bir karışımdaki gerçek gazın molar hacmi)

$V - \bar{V}$ (karışma sebebiyle gazların kinetik davranışlarındaki değişme)

$V = \bar{V}$ ise gaz karışımı idealdir, karışma etkisi yoktur.

\bar{V} genellikle kısmi molar hacim olarak tanımlanır, çünkü 1 mol gerçek gaz, fazla miktardaki bir gaz karışımına ilâve edildiğinde toplam hacimde değişme olur.

$V - V^*$ (son hacim)

Basınç sıfıra giderken, son hacim sıfıra gitmez deneysel veriler ile $(V - V^*)$ hesabı yapılamaz. Fakat ikinci virial sabitlerin değerleri bilinirse, hesaplanabilir

$V - V^* = B_i$ (ikinci virial gaz sabiti)

Fugasite , gazların P-V-T davranışları ile ilgilidir.

$$P.V = A + B_1 P = RT + B_1 P \dots (49)$$

$$V = RT/P + B_i$$

$V - V^* = B_i$ 'nin bulunması.

Gaz Karışımları

Saf gaz karışımı içindeki bir gaz komponentinin fugasitesi ile basıncı arasındaki temel bağıntı şöyledir:

$$RT \, d \ln \bar{f}_i = \bar{V}_i \, dP \quad \dots (50)$$

$$P_i = y_i \cdot P \quad \dots (51)$$

P_i değeri sıfıra giderken,

$$f_i = P_i = y_i \cdot P \quad \bar{f}_i / P = y_i \quad \text{olacağından} \\ \dots (52)$$

Bir gaz karışımı içerisindeki (i) komponentinin belirli bileşim ve sıcaklıktaki fugasitesi :

$$\ln \bar{f}_i = \ln y_i \cdot f_i + \int_0^P \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} \, dP \quad \dots (53)$$

ile verilir. Gaz karışımı ideal kabul edildiğinde (genellikle 200 psia basınç altındaki hidrokarbonlar için iyi bir varsayımdır) yukarıdaki eşitlikte $V_i = \bar{V}_i$ olacağından, bu denklem, Lewis Pandall kuralına döner:

$$\bar{f}_i = y_i \cdot f_i \quad \dots (54)$$

f_i : saf (i) komponentinin fugasitesi

\bar{f}_i : çözelti içindeki (i) komponentinin fugasitesi.

V_i : saf (i) komponentinin molar hacmi

\bar{V}_i : (i) komponentinin kısmi molar hacmi

BUHAR VE SIVI KARIŞIMLARINDA DENGE

Saf sıvılarda, sıvı ile buharının dengede bulunduğu durum için saf (i) sıvı komponentinin fugasitesi:

$$\ln f_{i,p_i}^L = \ln f_{i,p_i}^V = \ln P_i^* + \int_0^{P_i} \frac{V_i - V_i^*}{RT} dP \quad \dots (55)$$

P_i^* : saf (i) bileşenin buhar basıncı

Eğer sıvının basıncı, buharının basıncının altında bir değerde ise, sıvının fugasite değeri üzerine basınçtan dolayı bir etki olacağından bir düzeltme gerekebilir, fugasitenin temel tanımından,

$$\int_{P_i^*}^P d \ln f_i^L = 1/RT \int_{P_i^*}^P V_i^L dP \quad \dots (56)$$

$$\ln f_{i,p}^L = \ln f_{i,p_i}^L + \int_{P_i^*}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad \dots (57)$$

$$\ln f_{i,p}^L = \ln P_i^* + \int_0^{P_i} \frac{V_i - V_i^*}{RT} dP + \int_{P_i^*}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad \dots (58)$$

Karışımlarda denge durumunda, $\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L \quad \dots (59)$

$T^V = T^L$, $P_i^V = P_i^L \quad \dots (60)$

$\bar{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i \quad \dots (61)$

$$\ln \bar{f}_i = \ln y_i f_i + \int_0^P \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dp \quad \dots (53) \text{ eşitliğin-}$$

den yararlanarak,

$$y_i f_{i,p} \exp. \int_0^P \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dp = \gamma_i x_i f_i \quad \dots (62)$$

eşitliği yazılabilir. Standart sıvı komponent olarak, karışımın basınç ve temperaturündeki saf komponent seçilmiştir. Standart durumda buhara gerek yoktur, çünkü buharın aktivitesi mevcut değildir. (62) Eşitliği tekrar düzenlenirse,

$$\ln f_{i,p}^L = \ln P_i + \int_0^{P_i} \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dp + \int_{P_i}^P \frac{V_i^L}{RT} dp \quad \dots (63)$$

(63) eşitliğinin sağ tarafına f_i° yazılırsa,

$$\ln y_i + \ln f_{i,p} + \int_0^P \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dp = \quad \dots (64)$$

$$\ln \gamma_i + \ln x_i + \ln P_i + \int_0^{P_i^*} \frac{V_i - V_i^*}{RT} dp + \int_{P_i^*}^P \frac{V_i^L}{RT} dp$$

$$\ln f = \ln P - \int_0^P \frac{V - V^*}{RT} dp \quad \dots (47) \text{ denklemeden}$$

yararlanarak, (64) denkleminin sağdan 3. ve 4. terimleri yerine $\left[\ln f_{i,p_i^*} \right]$ yazılırsa,

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i f_{i,p}}{x_i f_{i,p_i^*}} + \int_0^p \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dp - \int_{p_i^*}^p \frac{V_i^L}{RT} dp \dots \quad (65)$$

$f_{i,p}$: saf (i) komponentinin toplam basıncındaki fugasite değeri (gaz için)

f_{i,p_i^*} : saf (i) komponentinin kısmi basıncındaki fugasite değeri (gaz için)

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i^P}{x_i P_i^*} + \int_{P_i^*}^P \frac{V_i - V_i^*}{RT} dP + \int_0^P \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} dP + \int_{P_i^*}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \dots \quad (66)$$

Yukarıdaki denklemin, sağdan, 2. ve 3. terimleri düzenlenirse ($V_i - V_i^*$) yerine ideal gaz davranışından sapmanın bir ölçüsü olarak ikinci virial sabit gelir. Neticede denklem,

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i^P}{x_i P_i^*} + \frac{B_i - V_i^L}{RT} (P - P_i^*) \dots \quad (67)$$

haline döner. /4/

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^* \dots \quad (68)$$

2.3 İDEAL OLMAYAN ÇÖZELTİLER

İdeal davranışlardan sapma komponentlerin polarlığı , çözücü ve çözünen moleküllerinin miktarı, iç basınçtaki değişiklikler, çözünenin çözücü içindeki dissosiasyonu gibi konulardan ileri gelir. /5,6/

A ve B gibi iki komponentten oluşan sistemlerde A ve B molekülleri arasındaki kuvvetler, A-A ve B-B arasındaki kuvvetlerden daha zayıf olursa , A-B karışımı A-A ve B-B ye göre daha az assosiyedir, karışımın kaynama noktası karışımı oluşturan maddelerin kaynama noktasından daha düşüktür. Böyle bir sistem idealden pozitif bir sapma gösterir. Bu durum özellikle polar özellikteki bir komponentle polar olmayan bir komponent karıştırıldığı zaman ortaya çıkar, moleküllerin birbirlerinden uzaklaşmalarına sebep olur. Komponentlerin fugasitesi artar, aynı zamanda bir hacim artışı gözlenir, dışarıdan ısı alınır. Hidrokarbon - Alkol karışımları böyle sistemlere örnektir.

İdeallikten sapmanın bir diğer şeklinde , A ve B gibi farklı iki komponentin molekülleri arasındaki etki A-A ve B-B molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha büyüktür. A ve B molekülleri arasındaki assosiasyon A-A ve B-B molekülleri arasındakinden büyüktür. Genellikle bu tip karışımlarda karışımın kaynama noktası karışımı oluşturan komponentlerin kaynama noktalarından daha yüksek olur. Aseton-Kloroform karışımı , Benzaldehit-Fenol karışımı böyle sistemlere örnektir. Bu tip çözelti karışımlarınının dışarıya ısı yayarak ve hacim azalması ile meydana geldikleri gözlenmiştir. /7/

İdeal çözelti denklemlerine bir düzeltme faktörü ilâve edilerek ideal çözüldüden sapmalar düzeltilebilir. Lewis ve Randall'a göre: /8/

$$\bar{f}_i = x_i f_i \gamma_i \dots (68)$$

\bar{f}_i : (i) komponentinin çö-
zelti içindeki fugasitesi

f_i : Saf (i) komponentinin
çözelti basınç ve temperatü-
ründeki fugasitesi

γ_i : (i) komponentinin akti-
vite katsayısı.

Aktivite katsayısı (γ) ideallikten sapmanın bir ölçüsüdür.

Bu denklem likid ve gaz fazları için yazılabilir.

Gaz fazındaki çözeltiler için aktivite katsayısı, yüksek ol-
mayan basınçlarda genellikle (1) değerine çok yakındır, (1)
olarak kabul edilebilir.

Bir likid faz üzerinde gaz fazı mevcut olduğu zaman
ideal gaz gibi düşünülerek fugasitenin yerine basınç yazıla-
bilir. (52) ve (62) numaralı bağıntılardan,

$$P_i = x_i P_i^0 \gamma_i \quad \dots (69)$$

Yüksek basınçlarda buhar fazı arzu edilen ideallik-
de olmaz ve aktivite katsayısı (γ) da aynı değerde bulunamaz.
Denklem sıvı faz ile denge halinde bulunan buhar fazı için
yazılırsa ,buradan buhar fazındaki mol kesri bulunabilir.

$$y_i = \frac{x_i f_i^L \gamma_{iL}}{f_i^V \gamma_{iV}} \quad \dots (70)$$

Denklemdaki (L) harfi sıvı fazı ,(v) harfi buhar fazı ifade
etmektedir. Buhar fazının ideal bir çözelti gibi kabul edi-
lebileceği göz önüne alınarak $\gamma_{iV}=1$ alınır, fugasite yeri-
ne de basınç yazılarak ($f_i^V = P$) ($f_i^L = P_i$) denklem :

$$y_i = \frac{x_i P_i \gamma_{iL}}{P} \quad \dots (71) \quad \text{şeklını alır.}$$

Aktivite katsayısı, çözeltinin bileşimiyle , basınçla ve tem-
peratürle değişir. Bu değişkenlerle aktivite katsayısı ara-
sındaki ilişkiyi tayin etmek için denklemlerin geliştirilme-
si oldukça güç bir problemdir. Bu konuda büyük gayretler sarf-
edilmesine karşın çok az başarı sağlanabilmiştir. /9/

İdeal olmayan sistemlerde relâtif uçuculuk aşağıda-
ki denklemle hesaplanabilir:

$$\alpha_{1,2} = \frac{(y_1/x_1)\delta_1}{(y_2/x_2)\delta_2} \dots (72) \quad \text{Relâtif uçuculuk } (\alpha_{1,2}),$$

sistemin özelliğine bağlı ola-
rak ,temperatürle artar, azalır,

veya değişmeden sabit kalır.

Aktivite katsayısı (δ) nın teorik olarak önceden
tayin edilebilmesi için Margules , sabit temparatürde (x)'in
artış serisine göre (δ) 'nın değişimini aşağıdaki formüller-
le ifade etmiştir:

$$\log \delta_1 = x_2^2 \left[A_{12} + 2x_1(A_{21}-A_{12}) \right] \dots (73)$$

$$\log \delta_2 = x_1^2 \left[A_{21} + 2x_2(A_{12}-A_{21}) \right] \dots (74)$$

Carlson ve Colburn tarafından Margules denklemleri
yeniden düzenlenmiştir Bu denklemler A ve B sabitlerini içe-
rir : /10/

$$\log \delta_1 = x_2^2 (2B-A) + 2x_2^3 (A-B) \dots (75)$$

$$\log \delta_2 = x_1^2 (2A-B) + 2x_1^3 (B-A) \dots (76)$$

Aktivite katsayılarının hesaplanmasında en çok uygu-
laması olan ve kullanılan denklemler Van Laar denklemleri-
dir. /11/

Van Laar probleme yaklaşırken şu kabulleri yapmıştır:

- a) Karışımdaki bir komponentin aşırı kısmi entropi değişimi yoktur,ideal olarak kabul edilir.
- b) Karışımdaki komponentlerin kısmi molar hacimlerdeki de-
ğişim sıfırdır.

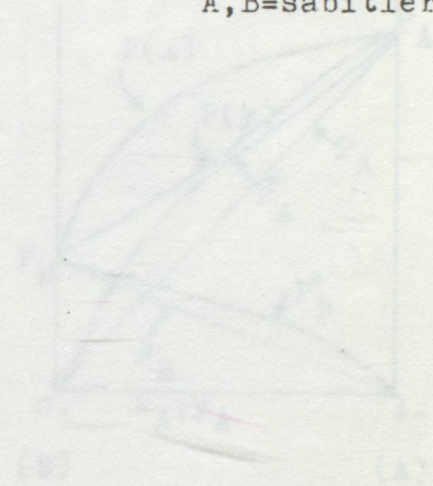
- c) Van der Walls denklemleri her iki komponente ve karışımın sıvı ve buhar fazlarına uygulanabilir.
d) Karışımın Van der Walls sabitleri saf komponentlerin sabitlerinden hesaplanabilir.

Van Laar denklemleri aşağıdaki gibidir : /12/

$$T \ln \gamma_1 = \frac{B}{(1 + x_1/x_2 A)^2} \dots (77)$$

$$T \ln \gamma_2 = \frac{AB}{(A + x_2/x_1)^2} \dots (78)$$

T= temperatur
(K)
A,B=sabitler



2.4 İDEALLIKDEN POZİTİF SAPMALAR

Bir karışımın toplam basıncı ideal durum için hesaplanan,

$$P = P_A + P_B = P_A x + P_B (1-x)$$

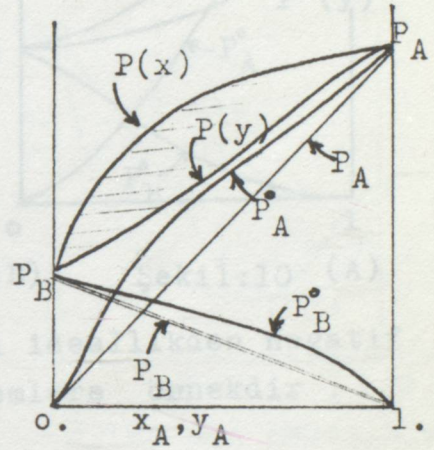
değerinden daha büyük ise, sistem Raoult Kanunundan pozitif yönde sapıyor, demektir. Çok sayıda karışım bu kategoriye girer. Her bir komponentin kısmi basıncı ideal durumdaki değerinden daha büyüktür.

Saf bir komponentin aktivite katsayısı (79) denklemi ile tanımlanır:

$$\gamma = \frac{P^\circ}{P_x} \quad \dots(79)$$

P° : komponentin denge durumundaki kısmi basıncı. P_A°, P_B°

P_x : (x) komponentinin ideal durumdaki kısmi basıncı. P_A, P_B



(B) (A)

Şekil:9

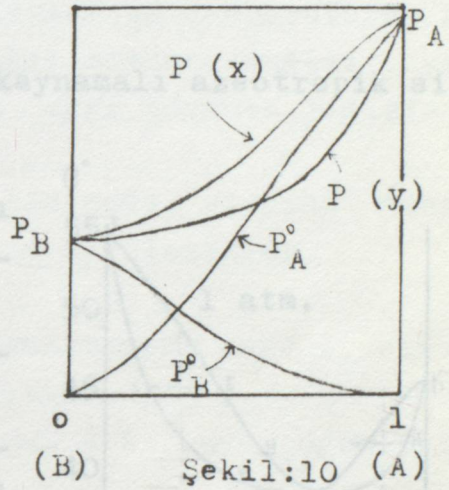
Aktivite katsayısının logaritması pozitif bir değer ise, sistem Raoult Kanunundan, pozitif yönde sapıyor demektir.

Şekil: 9 da görüldüğü gibi, herbir komponentin kısmi basıncı, komponentler yüksek konsantrasyonlarda iken ideal duruma teğet olarak yaklaşır.

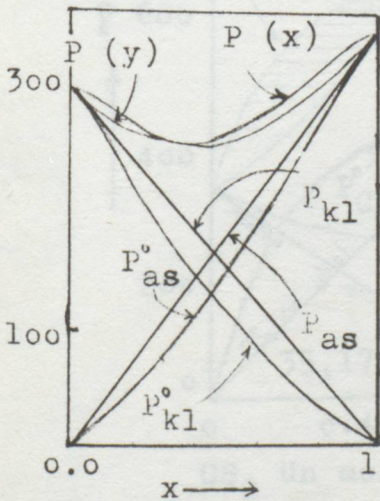
2.5 İDEALLİKDEN NEGATİF SAPMALAR

Denge durumundaki bir sistemin toplam basıncı, ideal değerinden daha küçük ise böyle bir sistem için Raoult kanunundan negatif yönde sapıyor denir. Bu durum için, sabit sıcaklıktaki basınç - mol kesri diagramı aşağıda görüldüğü gibidir :

Burada dikkat edilecek bir husus, ideallikten pozitif sapma durumlarında da olduğu gibi, negatif sapma durumlarında da sistemde ne buhar asosiasyonu ne de sıvı dissosiasyonu olayı vardır, azeotropik sistemi oluşturan her bir bileşenin kompozisyonu ağırlıkça % 100 e yaklaştıkça kısmi basınç değerleride ideale yaklaşır.

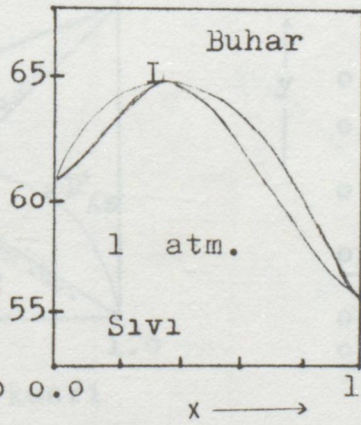


Aseton - kloroform sistemi ideallikten negatif yönde sapan pozitif azeotropik sistemlere örnektir :

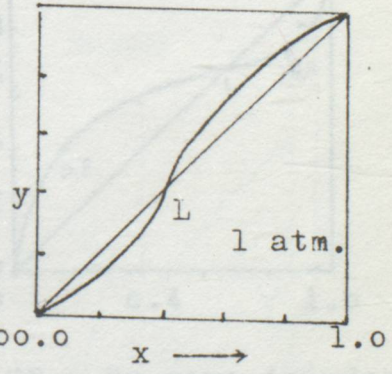


Asetonun sıvı içindeki mol kesri

Şekil:11



Şekil:12



Aseton'un sıvı içindeki mol kesri

Şekil:13

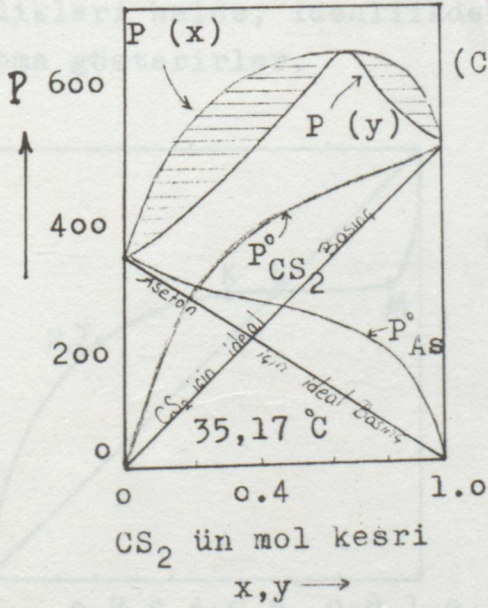
2.6 MINIMUM KAYNAMALI KARIŞIMLAR VE AZEOTROPLAR

İdeallikten oldukça büyük pozitif sapma olduğunda ve iki komponentin buhar basınçları arasındaki fark çok fazla değilse, sabit sıcaklıkta toplam basınç eğrisi bazı konsantrasyon değerlerinde bir maksimum değerden geçebilir, böyle bir karışıma, sabit kaynamalı karışım, yada AZEOTROPİK KARIŞIM denir.

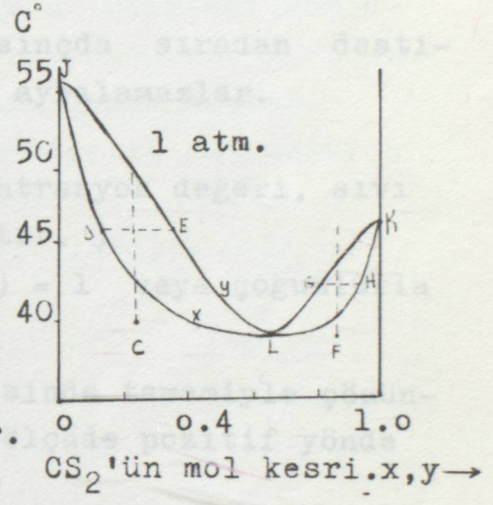
CS_2 - Aseton minimum kaynamalı azeotropik sisteme iyi bir örnektir :

Sabit basınçta, minimum kaynamalı azeotropik noktanın, sıvı ile buhar bileşim değerlerini, denge eğrilerinin, L noktasındaki tangent değerleri tayin eder. L değerinden daha düşük kompozisyon değerleri için denge durumdaki buhar, az uçucu komponentce daha

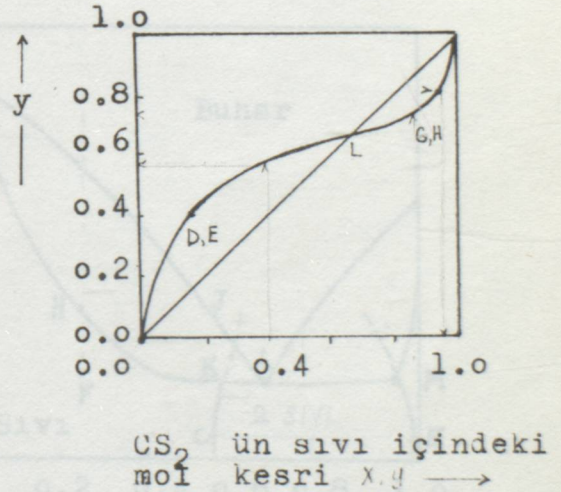
zengindir. (C noktası)



Şekil:15



Şekil:14



Şekil:16

F noktası, L noktasına göre, dengedeki buhar fazı uçucu komponent bakımından zengindir. G noktasındaki denge buharı, uçucu komponent bakımından H noktasındaki sıvıdan daha fakirdir.

L kompozisyonundaki bir karışım, bileşimini değiştirmeksizin, sabit sıcaklıkta kaynar.

Eğer, H veya D noktasındaki bir karışım açık bir kapta, buharları sürekli uçurulacak şekilde kaynatılırsa, kapta kalan sıvının bileşimi ve sıcaklığı H noktasından, K noktasına doğru eğri boyunca değişir, yada D noktasından J noktasına doğru eğri boyunca değişim gösterir.

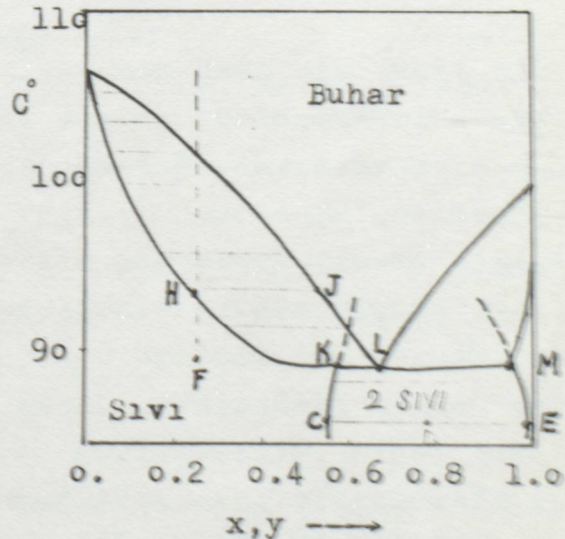
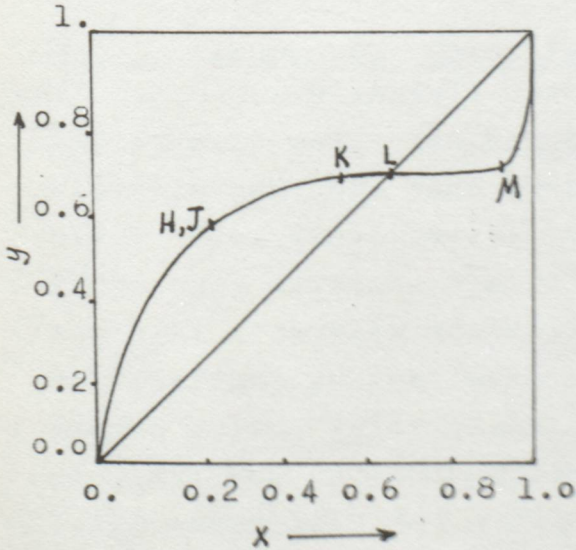
Bunun gibi çözeltiler, atmosferik basınçta sıradan destilasyon metodları ile bileşenlerine ayrılamazlar.

Azeotropik bileşimde, $x = y$ dir.

(Bir bileşenin buhar fazındaki konsantrasyon değeri, sıvı fazdaki konsantrasyon değerine eşittir.)

Sistemin relâtif uçuculuk değeri (α) = 1 veya çoğunlukla bu değerin altındadır.

Bazı maddeler sıvı içerisinde tamamiyle çözünmedikleri halde, ideallikten önemli ölçüde pozitif yönde sapma gösterirler.



Laboratuvar ayırucularında, uçucu sıvı karışımları ile çal-
karişimi oluşturan bileşenlerden her birinin çözünürlük
limitini, C ve E noktalarının üzerinde görüldüğü eğ-
riler gösterir. Artan sıcaklık ile çözünürlük artar.
Homojen sıvılarda, F noktasındaki bileşimi belirli sıvı,
H noktasında ilk buhar habbesini vererek kaynar.
Bu noktada buhar kompozisyonunun değerini J noktası
belirler. M den daha zengin kompozisyonlar içinde aynı
gerçek mevcuttur. İki fazlı sıvı karışımında, kompozisyon
değişimi K M eğrisi boyunca olup sıvı karışım sabit bir
sıcacıkta kaynar. Eğer basınç buharlaşmanın olamayacağı
kadar yüksek ise sıvı çözünürlük eğrileri şekildeki gibi
kırılır. L noktasındaki sıvı karışımın ortalama kompo-
zisyonu ile ortamdaki buhar aynı kompozisyondadır.
Bütün bu özellikler hetero azeotropalarda gözlenmiştir.
Sayısı sınırlı olan bazı durumlarda azeotropik kompozisyon
çözünmezlik limitinin dışındadır.
Örneğin, Metil etil keton - Su sistemi böyledir. /13/

Laboratuvar ayırmalarında , uçucu sıvı karışımları ile çalışılırken , karışımdaki en az bir komponentin saf olarak elde edilebilmesi amaçlanır. İlk yöntem, fraksiyonlu destilasyondur, bu yöntemin kullanılabilmesi ancak sıvı karışımı oluşturan bileşenlerin farklı relâtif uçuculuğa sahip olabilmesi ile mümkündür. /14/

Bir homolog seride maddeler kimyasal yapı bakımından birbirine benzemekle birlikte, farklı moleküler ağırlıklara sahip olduklarından kaynama noktaları da farklıdır. Bir bileşenin uçuculuğu ise , o bileşenin molekül ağırlığının ve kaynama noktasının büyüklüğü ile ters orantılıdır. Aynı temperatürde kaynayan komponentler, birbirlerinden farklı serilerde ve farklı moleküler yapı içerisindedirler. Sıvı karışımındaki komponentlerin birbirlerinden ayrılabilmeleri için, çalışılan sisteme ilâve edilen bir çözücü yada madde , moleküler yapı bakımından birbirine benzemeyen, yakın kaynamalı her bir bileşen ile farklı reaksiyonlar verecektir. Bu şekilde yakın kaynama noktalı komponentleri ayırabilmek mümkün olacaktır.

Bu ayırma işlemi AZEOTROPİK yada EXTRAKTİF DESTİLASYON yöntemi ile yapılır. /15/

Bir diğer yöntem ise İNDİRGENMİŞ BASINÇ etkisi altında destilasyon ile ayırmadır.

2.7 AZEOTROPİK DESTİLASYON /16/

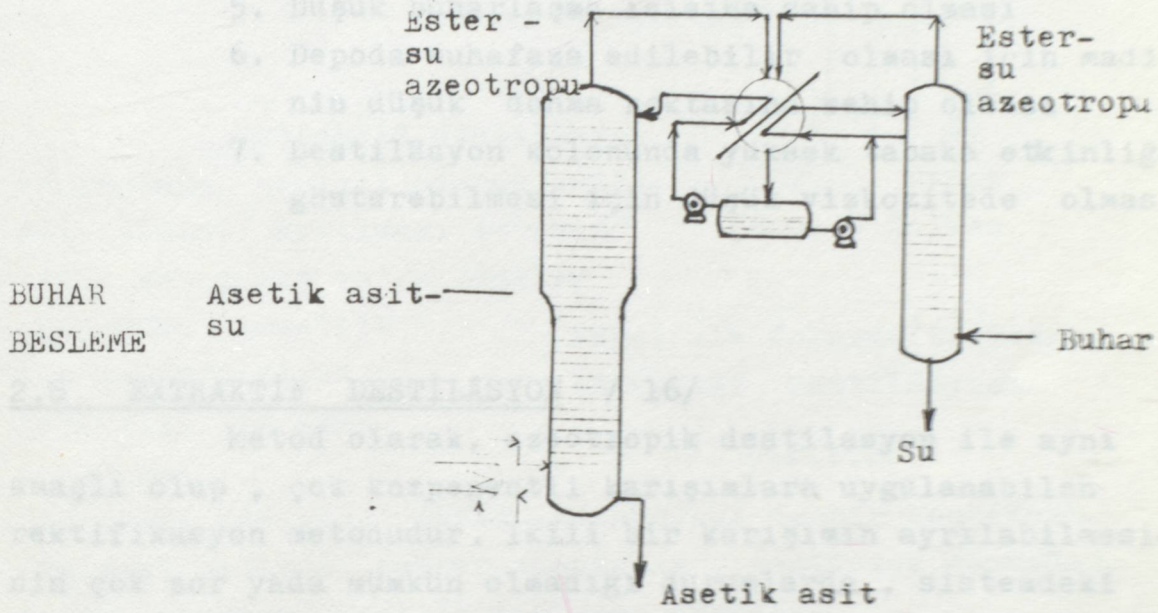
Çok bileşenli destilasyonun özel bir şekli olup , ikili karışımları fraksiyonel olarak bileşenlerine ayırabilmenin çok zor yada mümkün olmadığı durumlar için kullanılır. Eğer ikili karışımın relâtif uçuculuğu çok düşük ise azeotropik karışımdan safa yakın kompozisyonlarda bileşenlerin ayrı ayrı elde edilebilmesi için yüksek oranda reflux'a ve yeterince yüksek ısıya gerek olacaktır, bu durumda destilasyon kulesi kolon çapının geniş , kolondaki plato sayısının ihtiyaca göre hesaplanması gerekecektir. Diğer taraftan, ikili azeotropik bir karışımı fraksiyonel olarak safa yakın bir şekilde bileşenlerine ayırabilmek mümkün değildir.

Bu şartlarda sisteme (ikili karışıma) üçüncü bir komponent in (entrainer) ilâvesi ile yeni düşük kaynama noktalı azeotrop meydana getirmesi yoluna gidilir. Burada oluşan yeni azeotrop, başlangıçtaki ikili karışımın bir komponenti ile, sisteme ilâve edilen üçüncü komponent arasında meydana gelir. Üçüncü komponent ile azeotrop teşkil etmeyen bileşenin uçuculuğu ortamdaki diğer esas komponentlerden ayrılabilmeyi temin edecek değerde olduğundan, serbest haldeki komponent diğerlerinden ayrılır.

Örneğin, Asetik asit -Su ikili karışımı; Bütil asetat (üçüncü komponent) ilâvesi ile ayrılabilir. Asetik asit, sudan sıradan yöntemler ile ayrılabilir, çünkü asetik asit 118.1°C de, su ise 100°C da kaynar, yani atmosferik basınçta kaynama noktaları arasındaki fark büyüktür. Fakat relâtif uçuculuğun küçük olması ayırma işleminin maliyetini çok yükseltecektir. Bütil asetat su içinde çok az çözünen bir maddedir, su ile $90,2^{\circ}\text{C}$ da hetero azeotrop teşkil eder. Destilâsyon kolonunun üzerinden yeterli miktarda bütil asetat ilâvesi ile ikili karışım içerisindeki tüm su, bütil asetat ile azeotrop oluşturacak ve yüksek kaynama temperaturünde olan asetik asit destilâsyon ile ayrılacaktır. Bütil asetat ile suyun oluşturdukları hetero azeotrop birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı sıvı tabakası halindedir. Bu fazlardan birinde saf yakın bileşimde su vardır ve su ester ile doygundur. Diğer sıvı fazda ise saf yakın ester, su ile doygun haldedir. Kolondaki ester kaynağı bir başka küçük kolonda ayrılan esterın refluxı ile sağlanır. Hetero azeotropdan asetik asitin ayrıldığı ilk kolonda ısıtma ve kolondaki plâto sayısı yeterli olabilmelidir. İlk kolondan sadece su değil, su ile birlikte ester de üst destilat halinde ayrılır. Destilâsyon, kesikli düzende besleme ile yapılır.

Bazı durumlarda ise oluşan yeni azeotrop, üç komponentden de meydana gelebilir. Örneğin, etil alkolün suyundan uzaklaştırılmasında, üçüncü komponent olarak sisteme ilâve olarak benzen katılır.

% 53.9 Benzen , % 23.3 Su ,% 22.8 Etilalkol kompozisyonunda-
ki azeotrop ,64.9 °C da kaynar. Etil alkol 78.4 °C da ayrılır.
Bu durumda azeotropik üst ürün iki sıvı tabakası halinde ayrılır.
Üst tabaka benzence zengindir reflux ile kolonun üzerine verilir.
Su bakımından zengin diğer tabaka ise kolonun altından ayrılır.



Asetik asit - Su Sisteminin Bütil
asetat ile azeotropik destilasyonu

Şekil:19

Diğer bazı durumlarda ise , üçüncü komponent ilâvesi ile oluşan yeni azeotrop birbiri içinde çözünmeyen iki faza ayrılmayabilir. Böyle durumlarda,sıvı ekstraksiyonuna gidilir. Açıkça görüldüğü gibi üçüncü komponentin seçimi çok önemli olmaktadır. Üçüncü komponent, ikili azeotropun sadece bir komponenti ile tercihen düşük kaynama noktalı azeotrop teşkil edebilmelidir., mümkün olduğu kadar az miktarda üçüncü madde kullanarak sistemdeki yeni azeotropun relâtif uçuculuğunun yüksek, proses ısısının az olması istenir.

Azeotropik destilasyonda kullanılacak üçüncü komponentde aranılacak başlıca vasıflar :

1. Ucuz ve hemen temin edilebilir olması
2. Kimyasal bakımdan dayanıklı ve ayrılması istenen çözeltiye karşı inaktif olması
3. Laboratuvar cihazında korozyona neden olmaması
4. Zehirli olmaması
5. Düşük buharlaşma ısısına sahip olması
6. Depoda muhafaza edilebilir olması için madde-1. nin düşük donma noktasına sahip olması
7. Destilasyon kolonunda yüksek tabaka etkinliği gösterebilmesi için düşük vizkozitede olması.

2.8 EXTRAKTİF DESTİLASYON / 16/ if Destilasyon

Metod olarak, azeotropik destilasyon ile aynı amaçlı olup , çok komponentli karışımlara uygulanabilen rektifikasyon metodudur. İkili bir karışımın ayrılabilmesi- nin çok zor yada mümkün olmadığı durumlarda , sistemdeki orijinal bileşenlerin relâtif uçuculuğunu değiştirmek suretiyle bileşen ayrımını olanaklı kılan üçüncü bir sıvı maddenin yada çözücünün sisteme katılması ile ekstraktif destilasyon gerçekleştirilir. Çözücünün düşük uçuculukta olması istenir.

Parafin hidrokarbonlarından , Toluen'in ayrılması (kaynama noktası: 110.8°C) bileşenlerin molekül ağırlıklarının hemen hemen aynı olması ve karışımın azeotropik olması sebebiyle çok zordur.

İzooktan (kaynama noktası: 99.3°C) bir parafin hidro karbon dur, izooktanın toluen ile birlikte meydana getirdiği karışımındaki uçuculuğu yüksektir, fakat ayrımı çok zordur.

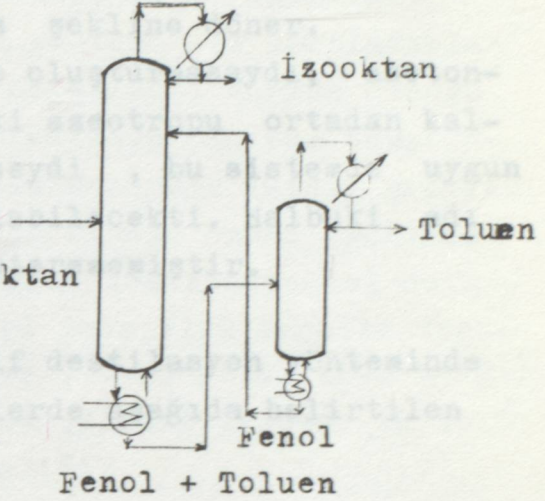
Fenol (kaynama noktası: 181.4°C) varlığında ise izooktanın relâtif uçuculuğu daha da büyüyecektir. Fenol konsantrasyonu sıvı karışımı içerisinde molce %83 olduğunda ise toluenin

karişimdan ayrılabilmesi mümkün olacaktır. Ekstraktif destilasyon kolonunun üst yanından fenol çözücü olarak ortama verilir.

Bu şartlarda izooktan kolonun üzerinden destillenirken, toluen ve fenol alttan alınır.

Bu karişım ikinci destilasyon kulesinde ayrılır.

BESLEME
Toluen + İzooktan



Ekstraktif destilasyon yönteminin, verimli olarak kullanılabilmesi, ayrılması istenen ikili karişımın ve kullanılan çözücünün ideallik den gösterdikleri farklılık ile oranlıdır.

Fenol ile Toluen-İzooktanın Ekstraktif Destilasyonu

Şekil:20

Bir başka deyişle, ikili karişımdaki herbir komponent kimyasal bakımdan benzer olduğunda ,seçilecek çözücünün farklı kimyasal özellikte olması gerekir.

Örneğin, Büten-2 ile n-Bütan hidrokarbon karişımını ayırmak amacıyla , ekstraktif destilasyonda çözücü olarak Aseton (kaynama noktası: 56.4 °C) ve Furfural bu bakımdan uygundur. Birönceki örnekte , toluen ve izooktan ,fenol yardımı ile ayrılırken ideal olmayan sıvı çözeltiler halindedirler. Fakat izooktanın ideallikten sapması toluen'e göre daha büyüktür.Bu sebeple , her üç madde de ortamda mevcut iken izooktan ve toluen ideal olmayan karişım gibi davranırlar, relâtif uçuculuk değeri yükselmeye başlar.

Aseton (kaynama noktası:56.4 °C) ve Metil alkol (kaynama noktası:64.7°C) ikili azeotropik karişımını ayırmada ekstraktif destilasyon yöntemi ile çalışılırken . uygun çözücü olarak aynı homolog seriden alifatik alkollerden Bütanol (kaynama noktası :117.8°C) seçildiğini düşünelim...

Bütanol, metanol ile ideal çözelti oluşturur, bu sebeple hemen ayrılırlar. Bütanol'ün aseton ile yaptığı çözelti ideallikten pozitif yönde sapar ; aseton-metanol buhar - sıvı dengesi, üç bileşenli karışım şekline döner. Eğer, bütanol aseton ile azeotrop oluşturmasaydı, aseton-metanol sıvı dengesini sistemdeki azeotropu ortadan kaldıracak şekilde değiştirebilseydi , bu sistemde uygun bir çözücü olarak Bütanol kullanılabilirdi. Halbuki adı geçen çözücü bu özellikleri gösterememiştir.

Genel olarak Ekstraktif destilasyon yönteminde çözücü olarak kullanılacak maddelerde aşağıda belirtilen özellikler aranır:

1. Yüksek Seçimlilik

Orijinal karışımı komponentlerine kolayca ayırabilmek için , sistemin buhar - sıvı dengesini değiştirebilme kabiliyeti

2. Yüksek Kapasite

Karışımın komponentleri içinde çözünme kabiliyeti. Bu çözünme tamamiyle olmasa bile hemen olmuşsa çözücü epey seçimlidir.

3. Düşük Uçuculuk

Sıvı fazda yüksek konsantrasyonda bulunan çözücünün, kolonda buharlaşma ile üst ürün halinde ayrılmasını önlemek için gereklidir.

4. Ayrılabilirlik

Karışımındaki orijinal bileşenler ile azeotrop oluşturmamalıdır.

5. Ucuzluk

6. Düşük Vizkozite

7. Düşük Donma Noktası

8. Zehirli olmaması

9. Korozyif olmaması

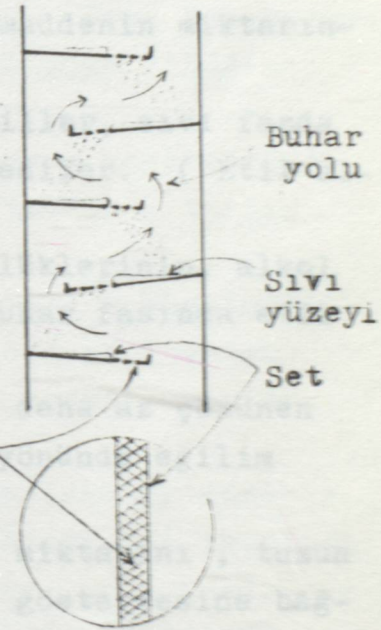
2.9 İNDİRGENMİŞ BASINÇTA DESTİLASYON

Bir çok organik madde, kaynama noktasına kadar ısıtılmadan bile , kimyasal yönden bozunmaya uğrarlar. Böyle organik maddeler destilasyon yöntemi ile ayrılacaklar ise , ortamın sıcaklık ve basınç değerleri mümkün olduğu kadar küçük olabilmelidir. Destilasyonun minimum sıcaklıkta yapılması durumunda , organik maddenin ısısal şartlardan etkilenerek bozunmasının da bir ölçüde önüne geçilmiş olunur. Düşük basınç altında yapılan destilasyonda; dolgu destilasyon kulesi , fincan tipi yada elek tepsili destilasyon kulesi kullanılabilir. Ancak , 0.05 psia. (2.6 mmHg.) değerlerine kadar düşük basınçlarda çalışıldığında bu şartlara uygun tepsi sayısı hesaplanmalıdır.

Yanda şekli görülen, duş tipi tepsili (shower tray) destilasyon kulesi, 0.015psia (0.75mmHg) basınçta kullanılır, Mekanik karıştırıcı spreyl ve ıslak duvarlı kolonlarda daha düşük basınç değerleri ile çalışmak mümkündür.

Düşük basınçta destilasyon , birçok doğal maddelerin ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir.

(Hayvanlardan bazı vitaminlerin eldesinde , balık yağından plastikleştirici gibi birçok sentetik endüstriyel maddenin eldesinde.)



Şekil:21

2.10 TUZ ETKİSİNİN KİMYASI

Ayırıcı komponent ile , ekstraktif destilâsyon yapıldığında; sıvı faz içinde ayrılması istenen bileşenlerden biri ile , seçici moleküler assosiasyon başarılabilirse komponentler arasındaki sıvı - buhar dengesi değiştirilebilir. Sıvı ayırıcı komponent molekülleri ya da tuz iyonları besleme komponentlerinden biri ile moleküler assosiasyon kompleksleri haline gelme eğiliminde olduklarından, diğer komponent moleküllerinden ayrılırlar.

Sistemin relâtif uçuculuğu değişir, ayrılma işlemi kolaylaşırken, azeotrop kaydırılır.

Eğer ilâve edilen ayırıcı maddenin , ikili sistemde her iki komponent ile de kompleks yapma durumu olursa , relâtif uçuculuk düşme eğilimi gösterebilir. Fakat bu konuda ayırıcı maddenin seçici üstünlüğü , ayırıcı maddenin miktarında gizlidir.

1891 de. Kablukov, 1897 de Miller, sıvı fazda çözünmüş değişik tuzların etkisini incelediler. (Etil alkol - Su ikilisi için)

Neticede , bütün tuzların sudaki çözünürlüklerinin, alkol den daha fazla olduğunu gösterdiler. Buhar fazında etil alkolü zenginleştirdiler.

Her iki araştırmacı , sıvı fazda tuz ile daha az çözünen komponentin , buhar fazında zenginleşme yönünde eğilim gösterdiğini kabul ettiler.

Sistemde buhar kompozisyonundaki değişme miktarını , tuzun saf su ve etil alkolde farklı çözünürlük göstermesine bağladılar. Tuzun miktarı, sıvı faz içerisindeki tuzun çözünürlüğü ile sınırlanıyordu.

Bu temel gözlemler doğrultusunda daha birçok sistem ile (Etilen glikol -Su , Fenol - Su , Asetik asit - Su , Metil alkol - Su , Aseton - Metil alkol , Formik asit - Su, 1 ve 2Propanol - Su) çalışılmıştır.

Kimyacılar , son yıllara kadar, çözünmüş tuzların ayırıcı etkilerini tamamiyle anlayamamışlardır.

Bunun en önemli sebebi, tuz etkisinin açıklanabilmesinin çok kompleks oluşundandır.

Sadece sistemden sisteme değişmekle kalmaz, sistemdeki komponentlerin konsantrasyonları ile de çok anlamlı bir değişme gösterir.

Önce basit bir sistem belirlenirse, bu sistemin iki uçucu komponent ile bir çözünen tuzdan ibaret olduğunu düşünelim. Tuz teorik olarak her iki komponent içinde tamamiyle dissosiye olmuş kabul edilsin.

(Sistemde , dissosiye olmamış tuz, dissosiye olmuş iki tip tuz iyonu ile beraber aslında üç tür tuz molekülü mevcuttur.) Her bir uçucu komponent üzerine (aktivitesine) bu üç türün etkisi vardır. Dolayısıyla sistemdeki tuzun etkisi, tuzun dissosiyasyon derecesinin önemli bir fonksiyonu olduğundan sıvı faz bileşimini etkiler. Sıvı faz kompozisyonu rektifikasyon kolonunda bir noktadan diğerine farklılık göstererek değişir.

Sıvı faz içerisindeki assosiasyon kompleksleri oluşumunu sağlayan kuvvetler sistemden sisteme , tuzdan tuza farklı olabilirler.

Başlıca kuvvetler : Van der Waals kuvvetleri , Elektrostatik etkileşimlerden dolayı çekim kuvvetleri ve itmeler , Hidrojen bağları ; ya da bu kuvvetlerin kombinasyonları halindedirler.

Besleme komponentlerinin birbirleri ile moleküler düzeyde yaptıkları assosiasyon kompleksleri içindeki tuz iyonları da assosiye olmaya eğilim içerisindedirler, bu durumda besleme komponentlerinin uçuculuk değerlerinin değişmesi yanında bir de ortaya , bir uçucu besleme komponentinin diğeri içerisinde çözünmesindeki azalma eğilimi çıktığından olaydaki etkiler iyice karışır..

Tuz , çözeltili molekülleri ile kompleks oluşturmaktan başka (assosiasyon kompleksleri), uçucu komponent moleküllerinin birbirleri ile yaptığı etkileşimleri de değiştirir.

Örneğin, az miktarda alkol içeren sıvı su içindeki assosiye yapı /17/ böyledir.

2.11 EXTRAKTİF DESTİLASYONDA TUZ ETKİSİNİN TARTIŞILMASI

İki sıvı komponentin oluşturduğu sabit kaynama noktasına sahip bir çözeltide tuz çözüldüğünde, bu çözünme sisteminde birçok etkiler yaratır. Bu etkiler, sistemin kaynama noktasında değişme, iki sıvı komponentin birbirini içindeki çözünürlüklerinin değişmesi ve dengedeki buhar fazı bileşim değerlerinin değişmesi şeklinde kendini gösterir.

Ayırma komponenti olarak ekstraktif destilasyonda sıvı yerine tuz kullanılması yeni değildir, fakat geniş bir uygulaması yapılmamıştır. Teknolojisi ve kimyası özel olup, çok iyi anlaşılamamıştır.

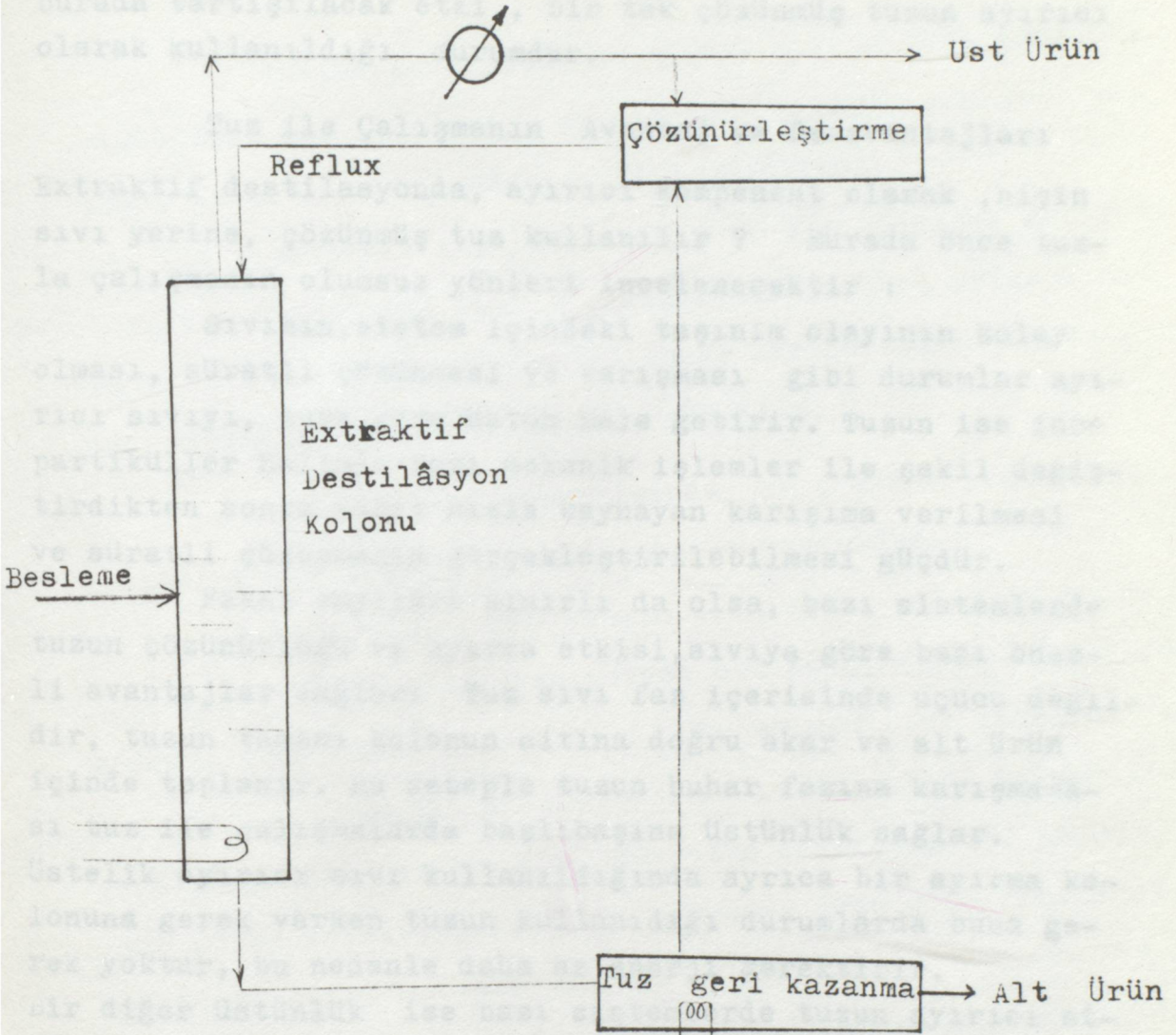
Çözünmüş katının ayırıcı fonksiyon olarak kullanılabilmesi çözünürlük şartları ile sınırlandırılmıştır. Bu sebeple bu teknik ile çalışmak büyük dikkat gerektirir.

Bu prosesin akım şeması temelde ekstraktif destilasyon ile aynıdır. Tek farklılık, sıvı yerine ayırıcı maddenin tuz olarak seçilmesidir. Sıvı faz içerisindeki çözünmüş tuzun uçucu olmaması ve tamamıyla kolon içerisinde aşağıya doğru akması söz konusudur. (Şekil:22) Tuz her iki sıvı içinde de çözünmelidir. Yatışgın hız ile çalışan sıcak geri döngülü akıma tuzun beslenmesi kolona girmeden önce yapılır, sonra tuz tekrar kullanılmak üzere kolonun altında ayrılır.

Tuzun geri kazanılması buharlaştırma, kuruma ile sağlanır. Tuzun ayırıcı olarak kullanılması, geri kazanılması, sisteme geri döndürülmesi vb. özellikleri sebebiyle tuz, sıvı solvente benzer, sisteme bir üçüncü kompenet olarak ilâve edilen tuz, uçucu komponentlerin birbirinden ayrılmasını temin eder. Endüstriyel proseslerde etil alkol-su karışımlarının azeotropik destilasyon yöntemi ile ayrılmasında ayırıcı madde olarak, Benzen, Toluen, n Pentan kullanılır. Ekstraktif destilasyonda ise Etilen glikol kullanılır.

Etil alkol-Su azeotropunun, tuzlu çalışma (çeşitli tuzlar) ekstraktif yöntem ile ayırımında birden fazla tuzun da birarada kullanılabileceği^(x) öngörülmekle beraber

(x): inert bir sıvı içerisinde çözüldükten sonra..



Ayırıcı madde olarak tuz kullanıldığında,
Ekstraktif Destilasyon ile ayırmayı gösteren
Akım Şeması

Şekil:22

burada tartışılacak etki , bir tek çözünmüş tuzun ayırıcı olarak kullanıldığı durumdur.

Tuz ile Çalışmanın Avantaj ve Dezavantajları

Ekstraktif destilasyonda, ayırıcı komponent olarak ,niçin sıvı yerine, çözünmüş tuz kullanılır ? Burada önce tuzla çalışmanın olumsuz yönleri incelenecektir :

Sıvının,sistem içindeki taşınım olayının kolay olması, süratli çözünmesi ve karışması gibi durumlar ayırıcı sıvıyı, tuza göre üstün hale getirir. Tuzun ise ince partiküller halinde bazı mekanik işlemler ile şekil değiştirdikten sonra sabit hızla kaynayan karışıma verilmesi ve süratli çözünmenin gerçekleştirilebilmesi güçtür.

Fakat sayıları sınırlı da olsa, bazı sistemlerde tuzun çözünürlüğü ve ayırma etkisi,sıvıya göre bazı önemli avantajlar sağlar: Tuz sıvı faz içerisinde uçucu değildir, tuzun tamamı kolonun altına doğru akar ve alt ürün içinde toplanır. Bu sebeple tuzun buhar fazına karışmaması tuz ile çalışmalarda başlıbaşına üstünlük sağlar.

Üstelik ayırıcı sıvı kullanıldığında ayrıca bir ayırma kolonuna gerek varken tuzun kullanıldığı durumlarda buna gerek yoktur, bu nedenle daha az enerji gerektirir.

Bir diğer üstünlük ise bazı sistemlerde tuzun ayırıcı etkisinin sıvıya göre daha yüksek olmasındandır. Bunun sebebi, tuz iyonlarının sistem molekülleri ile karşılaştıklarında güçlü assosiasyon gösterebilmelerindedir.

Tuzun assosiasyon kuvveti, sıvıya göre daha büyüktür.

Neticede tuzla ayırmada daha az ayırıcı maddeye gerek duyulur. Örneğin,ekstraktif destilasyonda sıvı fazın %50,%90 kadarının ayırıcı sıvı olması gerekirken, tuzla çalışmada bu oranın çok altında ayırıcı tuz yeterli olabilir.

Ayırıcı maddenin miktarı azaltılmakla,kolon çapı küçülür,ayırıcı maddenin geri döngü kapasitesi, geri kazanılması azalırken işlemler için gerekli enerji de azalır.

2.12 GRUPLAŞMA TEORİSİ

Tuzlar, genellikle su içinde alkole göre daha çok çözünürler. Tuz iyonları , su ile daha kararlı kompleks yapılar, gruplar teşkil etmeye eğilimlidirler.

Sıvı faz içerisinde tuz iyonlarının su ile meydana getirdiği yüksek aktiviteli iyonik alanlarından, alkol molekülleri (ayırıcı tuz etkisi sebebiyle) buhar fazına doğru çekildiğinden, sistemin relâtif uçuculuğu yükselir.

Tuz ilâvesi olmaksızında, su , alkol , su-alkol sistemlerinde ayrı ayrı gruplaşmalar mevcuttur. Su molekülleri bakımından zengin alanlarda, polar su moleküllerini bir araya çeken kuvvet etkindir, düşük konsantrasyondaki etil alkol molekülleri , su molekülleri arasında dağılırlar, bu esnada su molekülleri , etil alkol moleküllerine göre birbirlerini daha kuvvetle çekerler, bir ölçüde etil alkol moleküllerinin bir araya gelerek grup teşkilini önlerler. Alkol molekülleri bakımından zengin bölgede ise ters etkiler söz konusudur. Bunun sebebi alkolün daha düşük polarlıkta olmasındandır.

Alkol molekülleri bakımından zengin alanlarda , alkol molekülleri ya birbirleri ile yada su molekülleri gruplaşma teşkil ederler, serbest olup gruplaşmalara iştirak etmemiş su molekülleri ile, etil alkol-su gruplaşmaları oluştururlar. Etil alkol-Su azeotropunun oluşumu böyle iki mukayeseli alanda belirli bir bileşimde mümkün olmaktadır.

Aynı olay, Metil alkol-Su sisteminde daha farklıdır, bunun sebebi, her iki komponentin moleküler yapı bakımından birbirine (etil alkol-su sistemine göre) daha çok benzesinden kaynaklanır. Böylece ,metil alkol ve su molekülleri birlikte oluşturdukları gruplar içerisinde yer değiştirebilirler. Moleküller arası bu hareketlilik , Etil alkol-Su sistemine oranla fazladır.

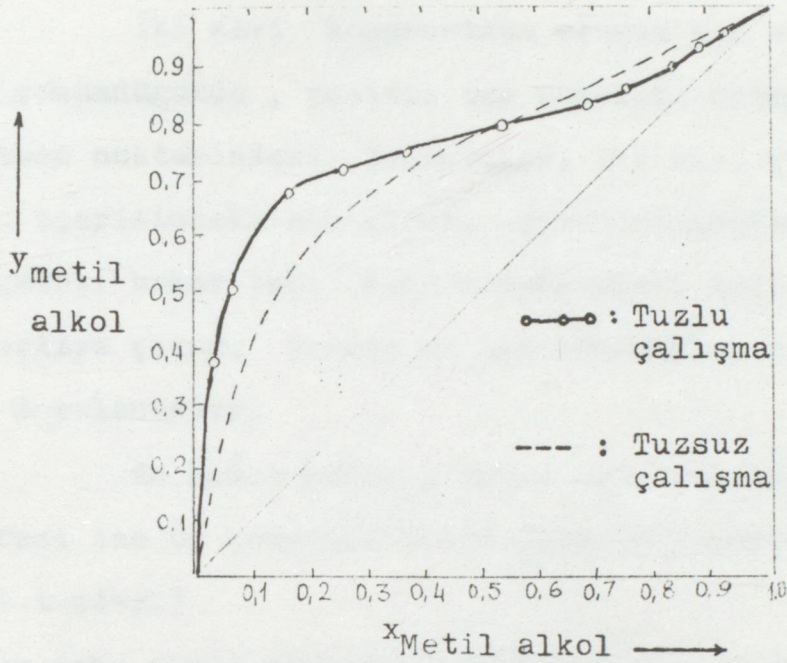
Bu postülât, Metil alkol-Su sistemindeki zayıf azeotrop oluşumunu doğrular.

Sıvı faza tuz ilâve edildiğinde ise gruplaşma modeli daha karmaşık bir hal alır:

Bunun sebebi, tuz iyonlarının kısa aralıklarla birbirleri ile ve sistemdeki polar moleküller ile birlikte oluşturdukları elektrostatik alanlar ve bu alanların karşılıklı etkileşimlerinden dir.

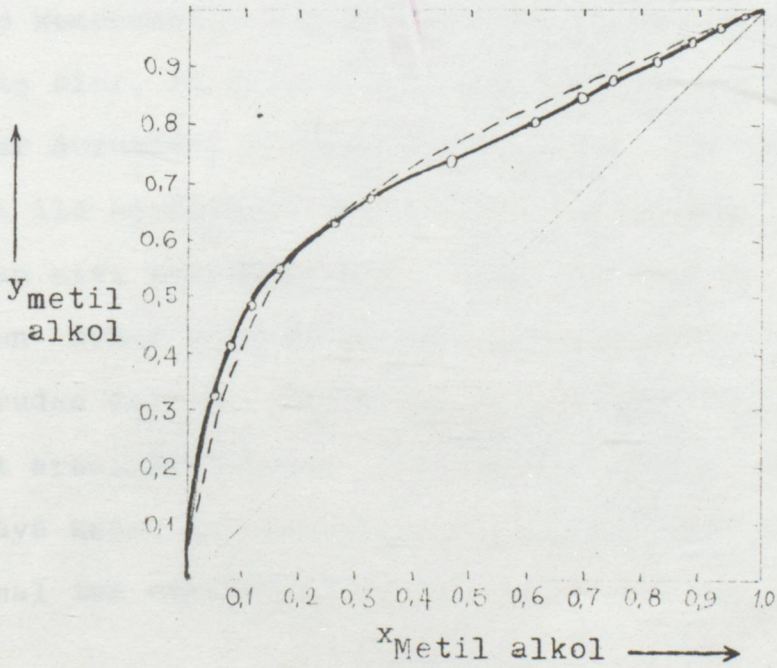
Tuz iyonlarının, polarlığı yüksek komponentin molekülleri arasındaki gruplaşmaları arttırdıklarına inanılmaktadır. Bununla birlikte buradaki etki ayrıca sistemdeki iki komponentin relâtif miktarlarının da bir fonksiyonu dur, bir komponentin konsantrasyonunun , diğerine göre artması ile bu etki tersine dönebilir.

Örneğin, Metil alkol-Su-KNO₃ , Metil alkol-Su-Na₂SO₄ sistemlerinde, birinci sınıf kural dışı tuz etkisi mevcut olup, buradaki tuz etkisinin bir noktadan sonra ters yöne dönmesi (ayırıcı nitelikteki tuz etkisi, ayırıcı olmayan yöne dönüyor) olayı böyle açıklanır.



Metil alkol-Su- KNO_3 (doymun) sistemi

Şekil:23



Metil alkol-Su- K_2SO_4 (doymun) sistemi

Şekil:24

2.13 BUHAR-SIVI DENGESİ ÜZERİNE TUZ ETKİLERİNDE

BAZI İSTİSNAİ DURUMLAR

İki sıvı kompenetden oluşan bir sıvı karışımında, tuz çözüldüğünde , çeşitli tuz etkileri ortaya çıkar.

Kaynama noktasındaki değişimler, iki sıvı komponentin bir-biri içerisindeki karşılıklı çözünürlüğündeki değişimler, dengedeki buhar fazı kompozisyonundaki değişimler şeklinde ortaya çıkar. Burada en son bahsedilen değişim üzerinde durulacaktır.

En basit halde , buhar fazı iki komponentli, sıvı fazı ise üç komponentlidir.(buradaki komponentlerden birisi tuzdur.)

Tuzun daha fazla çözüldüğü komponentin buhar fazındaki konsantrasyonunda bir azalma olurken, tuzun daha az çözüldüğü komponentin buhar fazındaki denge konsantrasyonunda artış olur. Bu netice ise, tuz iyonlarının tercihen daha polar durumdaki komponent molekülleri ile gruplaşma eğilimleri ile açıklanır. Böylece tuz molekülleri ile gruplaşma yapan sıvı komponentinin uçuculuğu azalır.

Tuzun buhar kompozisyonunda meydana getirdiği değişiklik doğrudan doğruya , tuzun cinsine, miktarına, iki sıvı komponent arasındaki tuzun çözünürlük farkına bağlı olur.

Buraya kadar anlatılanlar, ikili bir sıvı karışımındaki normal tuz etkileridir./18/

Kural Dışı Tuz etkileri, başlıca üç kategoride incelenir:

1. Tuzun bir komponent içerisinde daha çok çözüldüğü durumlarda bile, sıvı fazın kompozisyon değişiminde, ayırıcı tuz etkisi (Salting out), ayırıcı olmayan tuz etkisi (Salting in) ile birbirine bağlıdır.

2. Tuzun daha çok çözüldüğü komponentin buhar fazında zenginleşmesi durumu

3. Tuzun, her iki komponent arasındaki çözünürlük farkının çok az olduğu durumlarda bile, buhar kompozisyonunun bir komponent bakımından zenginleşerek, önemli ölçüde değişmesi

Bu etkiler, Metil alkol-Su, Etil alkol-Su gibi polar sistemlerin buhar-sıvı dengesi üzerinde bazı tuzların etkisi ile görülür. Sistemde görülen bu değişimler, şüphesiz tuzsuz haldeki sıvı assosiasyon yapıların, tuz ilâvesi ile bozulması ve üç komponentli yeni sistemde oluşan yeni moleküler düzeydeki gruplaşmalar ile ilgili olmalıdır. Burada, en azından 1. durum için söylenebilecek olan, alkol-su çözeltilerinde bazı fiziksel özelliklerin de bir maksimum ile bir minimum değer arasında değişim göstermeleridir.

Bu değişimler, sıvı kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak çalşılan sisteme yansır. (Karışma etkisi ile hacim değişimi, karışma ısısında ve ses absorpsiyonunda değişim vb..)

2.14 AYIRICI VE AYIRICI OLMAYAN TUZ ETKİLERİ

Çözünmüş tuz molekülleri, iyonları (yada her iki si) ikili sıvı komponentlerinden birisi tarafından daha kuvvedice çekilir, assosiye kompleksler oluşturmaya doğru bir eğilim vardır. Bu çekilme ve kompleks oluşturma , daha çok birbirine kimyasal yapı bakımından benzeyen yapılarca olur, böylece iki orijinal komponentin uçuculuk değeri değışir.

Tuz iyonları, iki komponentli sıvı karışımın , daha fazla polar olan bileşeni ile etkili bir elektrostatik çekim alanı oluşturur, bazı durumlarda tuz her iki komponent ile de kompleks yapar, her ikisininde uçuculukları düşebilir. Fakat bu düşme farklı miktarlarda olabilir, bu sebeplerden dolayı tuzun nasıl seçileceği önemlidir.

Tuz, daha az uçucu komponent ile kompleks yapmayı tercih ediyorsa ve az uçucu komponentin miktarı, uçucu komponentin miktarından daha büyük ise, az uçucu komponentin uçuculuğu azalır. Neticede , relâtif uçuculuk değeri artar, buhar daha uçucu komponentce zenginleşir .

Benzer şekilde, tuz eğer uçucu komponent ile kompleks yapmayı tercih ederse , sistemdeki relâtif uçuculuk değeri azalır, buhar daha az uçucu komponent ile zenginleşecektir.

"Benzer benzeri çözer " de olduğu gibi , benzer benzer ile kompleks yapma veya assosiye olma eğilimindedir. Tuz etki teorisinin empirik sonuçları, tuzun daha az çözüldüğü sıvı komponentce buhar fazının zenginleştiği

düşüncesini doğrular. Diğer bir deyişle, tuz az uçucu komponent içinde daha fazla çözünüyorsa, sistemin relâtif uçuculuğu artar. (AYIRICI TUZ ETKİSİ)

Tersine , daha uçucu komponentde fazla çözünüyorsa, relâtif uçuculuk azalacaktır. (AYIRICI OLMAYAN TUZ ETKİSİ)

1958 yılında Prausnitz ve Targovnik isimlerindeki Rus araştırmacılar, ilk kural dışı tuz etki kategorisine giren aşağıda belirtilen sistemleri incâlemiştirler: İzopropanol-Su-NaCl , Piridin-Su-NaI , Dioxan-Su-NaCl -- Potasyum benzoat , Dioxan-Su-NaCH₃COO ,

1958 yılında Proszt ve Kollar ile Meranstanda adlı araştırmacılar , Aseton - Metanol sisteminde, LiCl , LiI , NaI tuzları ile çalışırken, ilk kural dışı tuz etkisini gözlemlediler.

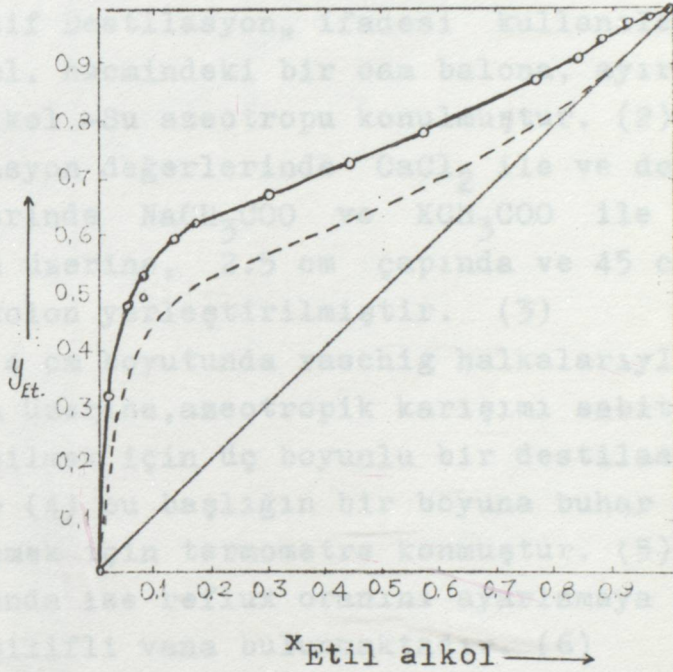
1971 yılında, Kanadalı araştırmacılardan Meranda ve Furter Metil alkol-Su-Ca(CH₃COO)₂ sisteminde , tuzun suda daha çok çözüldüğü halde buhar fazının su bakımından zenginleştiğini gördüler. Aynı durum, Etilalkol-SU-Ca(CH₃COO)₂ sistemi içinde mevcuttu. Her iki sistemde ikinci kural dışı tuz etkisi sınıfına girmekteydiler.

1972 yılında yine Kanadalı araştırmacılar, Metil alkol-Su karışımı üzerine, NaBr , KBr , KI tuzları ile bu tuzların karışımlarının etkilerini incelemiştirler. Bu sistemlerinde ilk kural dışı tuz etkisi sınıfına girdiklerini bulmuşlardır.

Ayırıcı Tuz Etkisi ne örnek olarak, Etil Alkol-SU-CuCl₂ (doğun) sistemi alınabilir.

1952 yılında Costa ve Moragues isimli iki araştırmacı (İspanyol), bu sistem ile çalışarak aşağıdaki denge diagrafini çizmişlerdir. Burada, noktalı çizgiler ile gösterilen eğri, saf Etil alkol-Su sisteminin denge durumundaki, buhar sıvı (Etil alkole göre) denge verileridir.

Kesiksiz çizgiler ise, sisteme doğun konsantrasyon da CuCl₂ ilâvesinden sonraki, durumda Etil alkolün buhar fazında ne denli zenginleşebileceğini göstermektedir.



Etil alkol-Su-CuCl₂ (doğun) sistemi

Şekil:25

Bu çalışmada, Etil alkol-Su-CaCl₂, Etil alkol-Su-KCH₃COO, Etil alkol-Su-NaCH₃COO v sistemleri ile çalışmalar yapılmış olup, her bir sistemde, tuzların etil alkolü buhar fazında zenginleştirici yönde davrandığı gözlenmiştir.

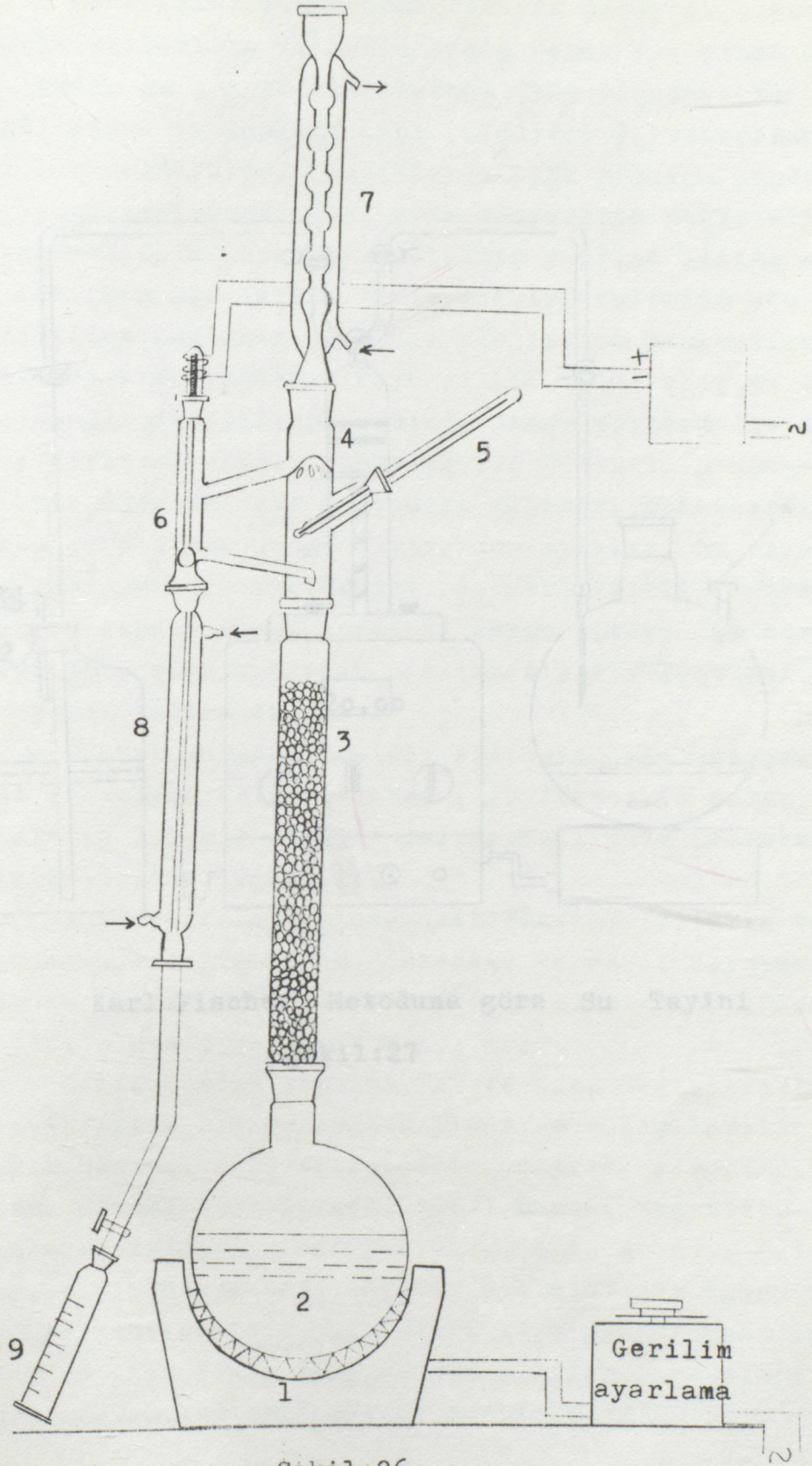
3. DENEYELER KISIM

3.1 EXTRAKTİF DESTİLASYON CİHAZI /19/

Denemelerde kullanılan cihazlardan biri Ekstraktif Destilasyon Cihazıdır. (Azeotropik karışımı ayırma amacıyla kullanılan komponent sıvı çözücü olmayıp, katı bir madde -tuz- olduğundan, ayırma yönteminden bahsedilirken, "Değiştirilmiş Ekstraktif Destilasyon" ifadesi kullanılacaktır.) Cihazda, 250 ml. hacmindeki bir cam balona, ayrılması istenen Etil alkol -Su azeotropu konulmuştur. (2) Değişik Tuz konsantrasyon değerlerinde $CaCl_2$ ile ve doygün konsantrasyon değerlerinde $NaCH_3COO$ ve KCH_3COO ile çalışılmıştır. Balon üzerine, 2.5 cm çapında ve 45 cm. uzunluğunda bir cam kolon yerleştirilmiştir. (3) Kolonun içi 0.25 x 4 cm boyutunda raschig halkalarıyla doldurulmuştur. Kolon üzerine, azeotropik karışımı sabit bir reflux değerinde alabilmek için üç boyunlu bir destilasyon başlığı yerleştirilip (4) bu başlığın bir boyuna buhar fazının temperaturünü ölçmek için termometre konmuştur. (5) Başlığın ikinci boynunda ise reflux oranını ayarlamaya mahsus elektromanyetik şilifli vana bulunmaktadır. (6) Bu vananın akış yolu üzerine düz bir soğutucu ve bu soğutucuyada numune toplayabilmek amacıyla toplama kabı yerleştirilmiştir. (8,9) Şekil:26

Buhar fazı (9) ve (2) sıvı faz numunelerinin bileşimleri Otomatik Titrasyon cihazı ile Karl-Fischer Su Tayini yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Şekil:27 Titrasyon göz ile yapılmış olup, titrasyon çözeltisi sarfiyatı ± 0.01 hassasiyetle kontrol edilmiştir.

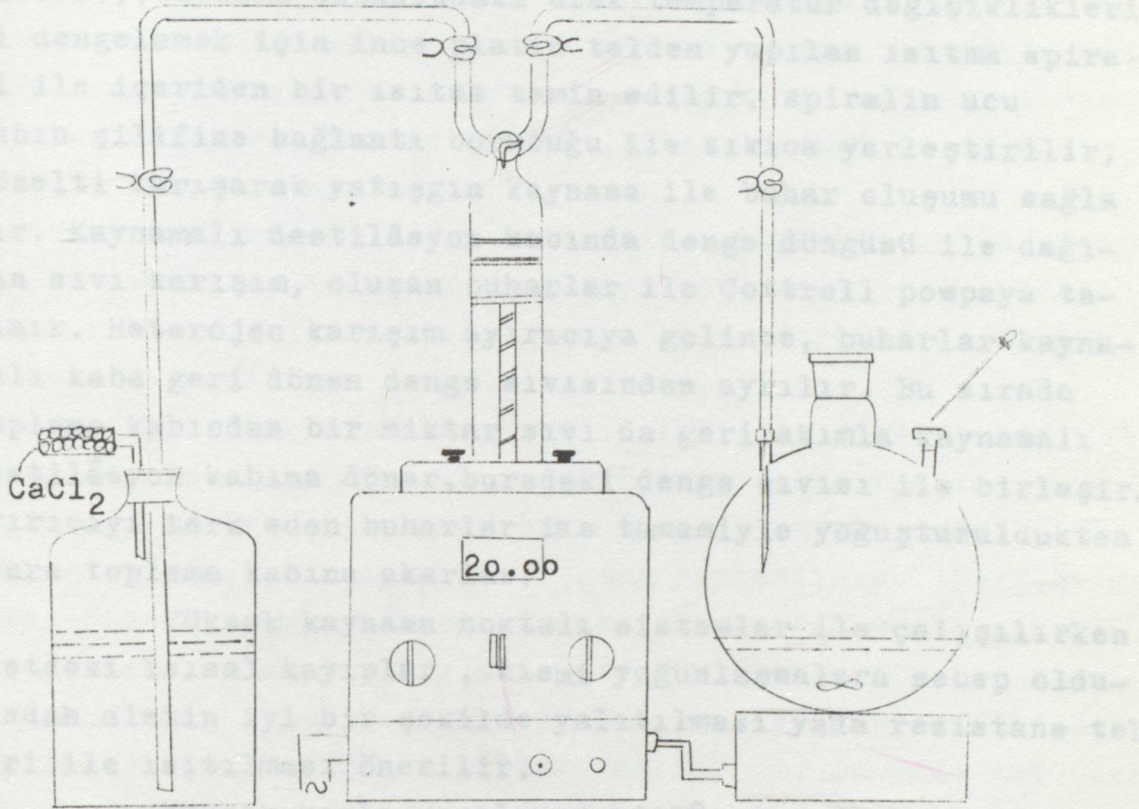
Azeotropik karışım ile ve değişik bileşimlerde Alkol-Su karışımları ile tuzlu, tuzsuz denge değerleri ölçümü için GILLESPIE Cihazı kullanılmıştır.



Şekil:26

3.2. SİLİSEFİR CİHAZI VE DİĞER DENGİ CİHAZLARI /25/

Buhar, sıvı denge değerlerinin deneysel olarak alınmasında kullanılır ve kesin sonuç veren ilk cihazdır. Şekil : 28'de de görülebileceği gibi bağlantıda, destillasyon ve toplama kabı (receiver), çalışılacak çözelti ile doldurulur. Destillasyon kabı oldukça küçüktür (100ml.), vakumda tutulabilir ufak temperatur değişiklikleri



Karl Fischer Metoduna göre Su Tayini

Şekil:27

Cihaz candan yapılıdır ve ufak değişiklikler ile ölçme veya yüksek basınç değerlerinde de çalışabilir. Basınçlı basınç da çalışabilir. Kontrollü pompasının iç çapının 5mm. olması gerekir, yüksek basınç değerleri için 10 mm. olması iyidir. Her iki durumda da cihazın çalışması basittir, basitçe anlatılır. Çözeltinin doğru bir şekilde ölçülebilir. Cihazdaki kısmi yoğunlaşma ihtimali, buhar ve sıvı denge dengesinde ayrılık birbiriyle ilgili olarak değerlendirilmelidir.

3.2 GILLESPIE CİHAZI VE DİĞER DENGE CİHAZLARI /20/

Buhar, sıvı denge değerlerinin deneysel olarak alınmasında kullanılan ve kesin sonuç veren ilk cihazdır. Şekil : 28'de de , görülebileceği gibi başlangıçta , destilâsyon ve toplama kabı (receiver) , çalışılacak çözelti ile doldurulur. Destilâsyon kabı oldukça küçüktür (100ml.), kaynama esnasındaki ufak temperatur değişikliklerini dengelemek için ince platin telden yapılan ısıtma spirali ile içeriden bir ısıtma temin edilir, spiralin ucu kabın şilifine bağlantı borucuğu ile sıkıca yerleştirilir, çözelti karışarak yatışgın kaynama ile buhar oluşumu sağlar. Kaynamalı destilâsyon kabında denge döngüsü ile dağılan sıvı karışım, oluşan buharlar ile Cottrell pompaya taşınır. Heterojen karışım ayırıcıya gelince, buharlar kaynamalı kaba geri dönen denge sıvısından ayrılır. Bu sırada toplama kabından bir miktar sıvı da geri akımla kaynamalı destilâsyon kabına döner, buradaki denge sıvısı ile birleşir. Ayırıcıyı terk eden buharlar ise tamamıyla yoğunlaştırıldıktan sonra toplama kabına akarlar.

Yüksek kaynama noktalı sistemler ile çalışılırken aletdeki ısısız kayıplar , kısmi yoğunlaşmalara sebep olduğundan aletin iyi bir şekilde yalıtılması yada rezistans telleri ile ısıtılması önerilir.

Yüksek hızla yapılan destilâsyon, fazların yetersiz ayırımına sebep olurken, düzensiz ve zayıf kaynama ile çalışmak da, buharların yeterince sıvı akımını taşıyamamaları ile yine olumsuz neticelere yol açar.

Cihaz camdan yapılmıştır ve ufak değişiklikler ile düşük veya yüksek basınç değerlerinde de çalışılabilir. Atmosferik basınç da çalışıldığında ,Cottrell pompanın iç çapının 8mm. olması önerilirken, düşük basınç değerleri için 10 mm. olması iyidir. Her iki durumda da cihazın çalışması basittir, başlıca avantajı kaynama noktalarının doğru bir şekilde ölçülebilmesidir. Cihazdaki kısmi yoğunlaşma ihtimali, buhar ve sıvı denge döngüsünden ayrılıp birbirleri ile temaslarını sürdürdükleri sürece zayıftır.

Damlalıkli ayırıcıdan gelen sıcak artık sıvı ,kaynamalı destilâsyon kabına girmeden önce toplama kabından gelen soğuk yoğunluk ile karışır, üstelik ısıtıcı üzerindeki buhar habbecikleri ile iyi bir karışma temin edilir, bu sebeplerden muhtemel konsantrasyon farklılıkları ortadan kaldırılmış olur.

Cihazın yatışgın duruma erişebilmesi için geçmesi gereken zaman periyodunun çok uzun olması alet için bir dez avantajdır. Othmer, Fowler, bu sürenin 40 saat olmasını önerirlerken, Rieder ,Brown ,2 veya 3 saat sonra ölçüm almayı uygun görmüşlerdir.

Erdös ve Pouchly 'nin de teorik hesaplamaları bu sürenin 2 veya 3 saat olması gerektiği şeklindeydi. Bu süre toplama kabının içine yaklaşık denge kompozisyonunda çözelti konulması suretiyle kısaltılabilir .

Gillespie'nin gözlemlerine göre cihazda sürekli bir hata kaynağı mevcuttu : Ayırıcıdan çıkan buharın,gerçekte denge halinde bulunduğu sıvı ile, kaynamalı destilâsyon kabından çekilen numune birbirine benzemiyordu. Yani ayırıcıdan akan sıvının bileşimi, destilâsyon kabındaki sıvının kompozisyonundan farklıydı.. Öyleyse Cottrell pompa içerisindeki sıvı miktarında bir azalma, uçucu kompenetdeki kısmi buharlaşma sebebiyle meydana geliyordu. Bu hata ise özellikle relâtif uçuculuğun büyük olduğu sistemler ile çalışıldığında büyüyordu,

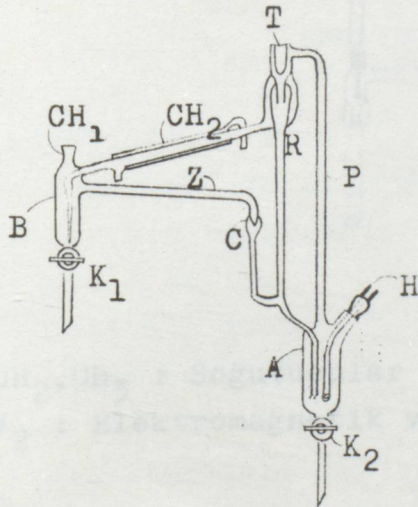
Fowler ve Fowler-Norris , cihazda bazı değişiklikler yaptılar, daha ileri derecedeki geliştirmeler ise, Otsuki ve Williams tarafından gerçekleştirildi. Fowler-Norris cihazındaki ana farklılık, ayırıcıdan dönen sıvının, özel bir toplayıcıda toplanmasıdır.

Dvora'k - Boublik 'in birlikte geliştirdikleri cihaz da Şekil:31 de görüldüğü gibidir. Özellikle relâtif uçuculuğun büyük olduğu sistemler için

uygundur.

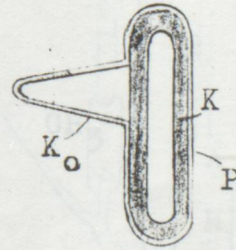
Brown'ın cihazı, elektrikli kontrol valflerinin cihazdaki sirkülasyonu bozmaksızın, sıvı örnek alabilmesi bakımından üstündür. Bu şekilde, cihaz durdurulduğunda, dış atmosfer ile olan bağlantı neticesinde cam cidarlardan sıvının akarak toplama kabı içindeki bileşimi bozması ve yoğunlaşmış kısmi buharlaşması gibi durumlardan ileri gelebilecek hatalar minimuma indirilmiştir. Küçük bir soğutucu (CH_3) damlalıklı ayırıcıdan dönen sıvıyı, toplama kabından dönen sıvı (yoğuşmuş buhar) ile birleştirmeden önce soğutur. Neticede destilasyon kabındaki dengesiz buharlaşma ihtimali de tamamen ortadan kaldırılmıştır. Bu cihaz, özellikle yüksek relâtif uçuculuk gösteren sistemler ile çalışıldığında çok kesin sonuçlar verir.

Bu çalışmada, denge sıvı-buhar verileri Gillespie cihazı ile çalışılarak alınmıştır. Özellikle destilasyon kabında kirlilik yaratmadığı için dışarıdan elektrikle ısıtma sistemi uygulanmıştır.



Gillespie Cihazı

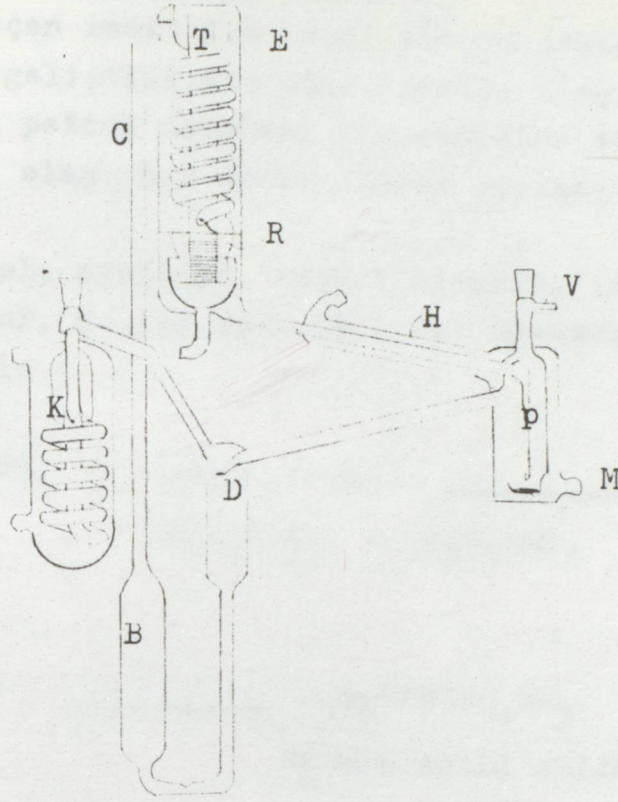
Şekil:28



Gillespie Cihazı

Sirkülasyonu

Şekil:29



Dvorak-Boublik Cihazı

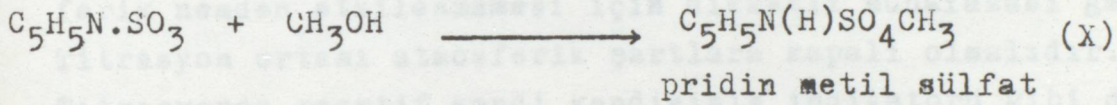
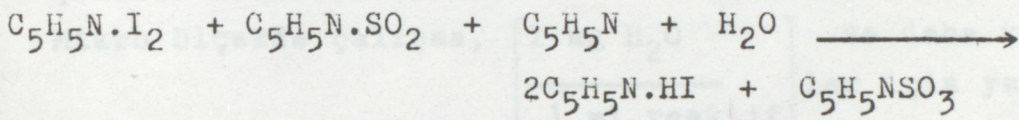
Şekil:31

- B :Destilâsyon kabı
- P : Yoğuşmuş maddenin rezervuarı
- K : Sıvının rezervuarı
- D : Damlâ sayıcı
- C : Cottrell tübü
- R : Denge hücresi
- T : Termometre şilifi
- V : Dış atmosfere bağlantı
- M : Mağnetik karıştırıcı
- H : Soğutucu

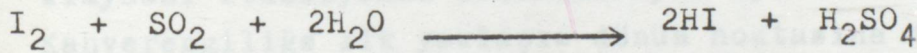
3.3 KARL FİSCHER REAKTİFİ İLE SU TAYİNİ /21/

1935 yılında, adı geçen reaktifin keşfi ile su tayininde güvenilir bir metod geliştirilmiş oldu. Besin, ilaç, tekstil, plastik, sabun, petrol ürünleri vb..endüstri dallarında ,KFR ticari önemi olan bir madde olarak kullanılmaktadır.

KFR; methanol, pyridine, kükürt dioksit, iyod içeren bir kompozisyonudur, su ile aşağıdaki iki basamaklı kimyasal reaksiyonu verir :



Karl Fischer, yukarıdaki reaksiyonu , Bunsen' nin aşağıdaki reaksiyonuna benzetir:



Reaktifin, etkin gücü iyod konsantrasyonu ile ilgili olmaktadır. En yaygın olarak kullanılan methanolik KFR çözeltisindeki komponentlerin oranı : $1\text{I}_2 + 3\text{SO}_2 + 10\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ şeklindedir.

Johanson tarafından önerilen tarz çalışmada, pyridin, methanol, kükürt dioksit içeren ilk kısım çözeltide analiz edilecek sulu numune çözülür ve ikinci kısmı oluşturan iyodlu methanol çözeltisi ile titre edilir. Bu şekilde reaktifin kısa sürede bozunmasının önüne geçilebilir.

Methanol yerine daha farklı maddelerin kullanılabileceği önerilmiştir, Metil Cellosolve , Peters, Jungnickel tarafından teklif edilmiştir

Blomgren ve Jenner , methanollü reaktifin stabil halde tutulabilmesi için I_2/ I^- oranınının 3.2 olması ve sırasıyla , kükürt dioksit ve pyridin konsantrasyonlarının 1.2 ve 3.5 mol/lit. olması gerektiğini ileri sürmüştür. ()

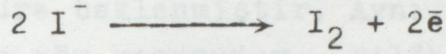
Göz ile takip ederek veya elektrometrik titrasyon yöntemi ile KFR ile çalışmak mümkündür, her iki yöntem de makro analizler için uygundur. Fakat mikro analizlerde elektrometrik yöntem daha uygundur. Makro titrasyon için kullanılacak reaktifin konsantrasyonu: $\left(\frac{3-6 \text{ mg H}_2\text{O}}{1 \text{ ml reaktif}} \right)$ olacak şekilde hazırlanmalıdır.

Mikro ölçekte çalışma, $\left[\frac{1 \text{ mg H}_2\text{O}}{1 \text{ ml.reaktif}} \right]$ ve daha küçük değerler için yapılır.

Su tayini yapılacak numunenin ve reaktifin atmosferik nenden etkilenmemesi için dikkatli muhafazası gerekir Titrasyon ortamı atmosferik şartlara kapalı olmalıdır. Titrasyonda reaktif kendi kendisinin indikatorü gibi davranır, ortamda su mevcut iken , çözelti kanarya sarısı rengini korur, dönüm noktasına doğru kromat sarısına döner, ortamın renginin kahverengileşmesi, aşırı reaktif ilavesi ile kimyasal reaksiyonda kullanılmayan iyoddan ileri gelir. Kahverengiliğe ilk yaklaşım dönüm noktasına tekabül eder. Bu noktada , methanoldeki iyodür konsantrasyonu 0.01 N.dir. Göz ile yapılan titrasyonlarda pratik olarak $\left[\frac{0.5 \text{ mg.H}_2\text{O}}{0.2 \text{ ml reaktif}} \right]$ -veya daha az reaktife karşı gelecek- şekilde hesaplanmalıdır. Yöntem, renksiz veya çok az renkli çözeltiler için uygundur.

Elektrometrik titrasyon ile çalışma hassas netice verir,"ölü nokta tekniği ile çalışırken çoğunlukla platin elektrodlar kullanılır. Bu teknik, elektrometrik titrasyonun bir özel şekli olup öyle sistemlere uygulanabilirki böyle sistemlerde elektrodun polarizasyondan depolarizasyona geçmesi (veya tersi) belirgin bir geçiş olup titrasyonun dönüm noktasına karşılık gelir. Bu , ortamda indirgen /yükseltgen bir çift gerektirirki bu çift KFR içinde daima

mevcut olan iyodür, iyodur. Pratik olarak, inert metalik elektrodlar arasında doğan düşük bir potansiyel farklılık polarizasyonun elektrik akımına dönmesi ile dengelenir. Bu şartlarda ortamda su olduğu sürece akım yoktur, dönüm noktasında, az miktardaki iyodun katodda depolarize olması ile ani bir akım yükselmesi olur. Bu amaçla cihaz ticari olarak "ölü nokta tekniği" ile çalışır, el ile yada otomatik titrasyon metodları ile makro veya mikro ölçekte denemelerde uygundur. Kolorimetrik olarak su tayini yapılırken otomatik titratör ile KFR sarfiyatı kontrol edilir.



reaksiyonuna göre KFR sarfiyatı ile biriken iyodür iyonları iyoda döner, bu maddenin ise elektriksel iletkenliği 100 %'e yakındır.

Bu çalışmada, Etil alkol-Su ikilisine ait sıvı ve buhar fazlarındaki su tayinleri otomatik titrasyon cihazı ile ve gözle yapılmıştır.

3.4 DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel Kısımda ayrıntıları ile anlatılan başlıca üç cihaz ile denemeler yapılmıştır.

1. Gillespie Cihazı , 2. Otomatik Titrator ile Karl Fischer Yöntemi ile Su tayini

3. Değiştirilmiş Ekstraktif Destilasyon Kolonu.

Gillespie Denge Cihazı ile çalışma yapılırken, önce çalışılacak sıvı kompozisyon ile aletin denge durumuna gelebilmesi için takriben her defasında bir saat kadar bir süre beklenmiştir. Aynı durum, Kolon çalışmaları için de söz konusudur. Bilâhare aletten alınan sıvı ve buhar fazındaki sıvı kompozisyonlar, küçük numune şişelerine (ortalama 16 gramlık) alınmıştır.

Karl Fischer Reaktifi, çalışma koşullarında , standardize edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle reaktifin, 1 ml.'sinin kaç mgr. suya kaşılık geldiği hesaplanmıştır. Bu işlem çalışma şartlarının uzunluğuna göre, günde en az bir defa olacak şekilde yapılmıştır. Bu temel bilgi doğrultusunda, Şekil (27)'de görülen balonun içerisine tayin edilecek sıvıdan ince kapiler bir damlalıkla, birkaç damla konur. Balonun içerisinde , K.F.R den etkilenmeyen bir çözücü olduğu için, CCl_4 daimi olarak bulundurulmuştur. Bu ortamda titrasyon, göz ile dönüm noktası rengi kontrol edilerek yapılmıştır.

4. DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR

Gillespie Cihazı ile Etil alkol-Su ikili sıvı karışımı için alınan denge verileri iki bölüm halinde (tuzsuz ve tuzlu çalışmalar olmak üzere), tablo 1 de gösterilmiştir.

Sadece azeotropik karışım için Gillespie denge cihazı ve D. Ekstraktif Kolonda alınan deneysel bulgular karşılaştırmalı olarak Tablo 2 de verilmiştir. Bu tabloda, artan CaCl_2 konsantrasyonunun sistem üzerine etkisi görülmektedir.

Gillespie Cihazı denge verilerine göre Carlson ve Colburn tarafından yeniden düzenlenen iki sabitli Margules denklemleri ile önce sisteme uygun sabit değerler hesaplanmış , sonra Su ve Etil alkol için aktivite katsayıları bulunmuştur. Su ve Etil alkole ait buhar basınçları altı sabitli ANTOİNE Bağıntısından her defasında , sistemin denge durumundaki temperatur değerine göre hesaplanmıştır, Margules Denklemi Sabitlerinin hesabında kullanılan denk-

lemeler : /22/

$$A = \left[\frac{(x_2 - x_1) \log \gamma_1}{x_2^2} + \frac{2 \log \gamma_2}{x_1} \right] \quad B = \left[\frac{(x_1 - x_2) \log \gamma_2}{x_1^2} + \frac{2 \log \gamma_1}{x_2} \right] \dots (80)$$

Antoine Bağıntısı : /23/

$$\ln P (\text{atm.}) = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \dots (81)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$: sabitler
T : temperatur
(°K)

Etil alkol için Antoine Sabitleri :

$$\begin{aligned} C_1 &= 123.912035 & C_2 &= -8754.0896 & C_3 &= 0 \\ C_4 &= 0.020198435 & C_5 &= 0 & C_6 &= -18.1 \end{aligned}$$

Su için Antoine Sabitleri :

$$\begin{aligned} C_1 &= 70.4346943 & C_2 &= -7362.6981 & C_3 &= 0 \\ C_4 &= 0.006952085 & C_5 &= 0 & C_6 &= -9.0 \end{aligned}$$

Margules Denklemi sabitleri hesaplanmasında kullanılan aktivite katsayıları için, çalışılan sistemde buhar fazının ideal bir çözelti gibi davrandığı kabul edildiğinden, (71) numaralı bağıntı kullanılmıştır.

$$y_i = \frac{x_i P_i^L}{P_T} \quad \dots (71)$$

x , y değerleri, her iki bileşen için ayrı ayrı denge durumundaki, sırasıyla sıvı ve buharın mol yüzdeleri cinsindedir, deneysel verilerdir. P_T değeri olarak 760 mm Hg esas alınmış, P_i değerleri Antoine Bağıntısından hesaplanmıştır.

Toplu sonuçlar (Aktivite katsayıları), Tablo 3 de gösterilmiştir.

Tablo 4, Tablo 2 nin devamı gibi düşünülebilir: Tablo 4 de , her iki cihaz ile alınan denge verilerine iki farklı denklem sistemi uygulanmıştır. Etil alkol ve su için aktivite katsayıları hesaplandıktan sonra, relâtif uçuculuğa geçilmiştir. Relâtif uçuculuk ($\alpha_{1,2}$), (72) bağıntısı ile hesaplanmıştır. Van Laar denklemi sabitleri de , Margules denklemleri sabitlerinin bulunuşunda olduğu gibi aynı metod ile hesaplanmıştır.

Gillespie Cihazında Margules Denklemi ile hesaplanan Aktivite Katsayılarının Değerleri

Tablo:3

		Kompozisyon %mol Etil alkol			
Tuz etkisi		3.00	23.55	50.00	87.00
Tuzsuz çalışma	γ_{su}	1.0548	1.0370	1.2690	2.3432
	γ_{al}	4.2643	2.1100	1.6280	1.0117
0.09 M. $CaCl_2$	γ_{su}	1.0525	1.0369	1.3900	2.3305
	γ_{al}	4.6070	2.1106	1.4420	1.0125
0.18 M. $CaCl_2$	γ_{su}	1.0524	1.0367	1.2569	2.3250
	γ_{al}	4.6073	2.1119	1.6523	1.0129
0.27 M. $CaCl_2$	γ_{su}	1.0502	1.0369	1.2634	2.3247
	γ_{al}	4.9896	2.1125	1.6388	1.0131
0.32 M. $CaCl_2$	γ_{su}	1.0510	1.0364	1.2548	2.3192
	γ_{al}	4.8510	2.1130	1.6568	1.0131
0.45 M. $CaCl_2$	γ_{su}	1.0487	1.0359	1.2663	2.3192
	γ_{al}	5.2424	2.148	1.6329	1.0131

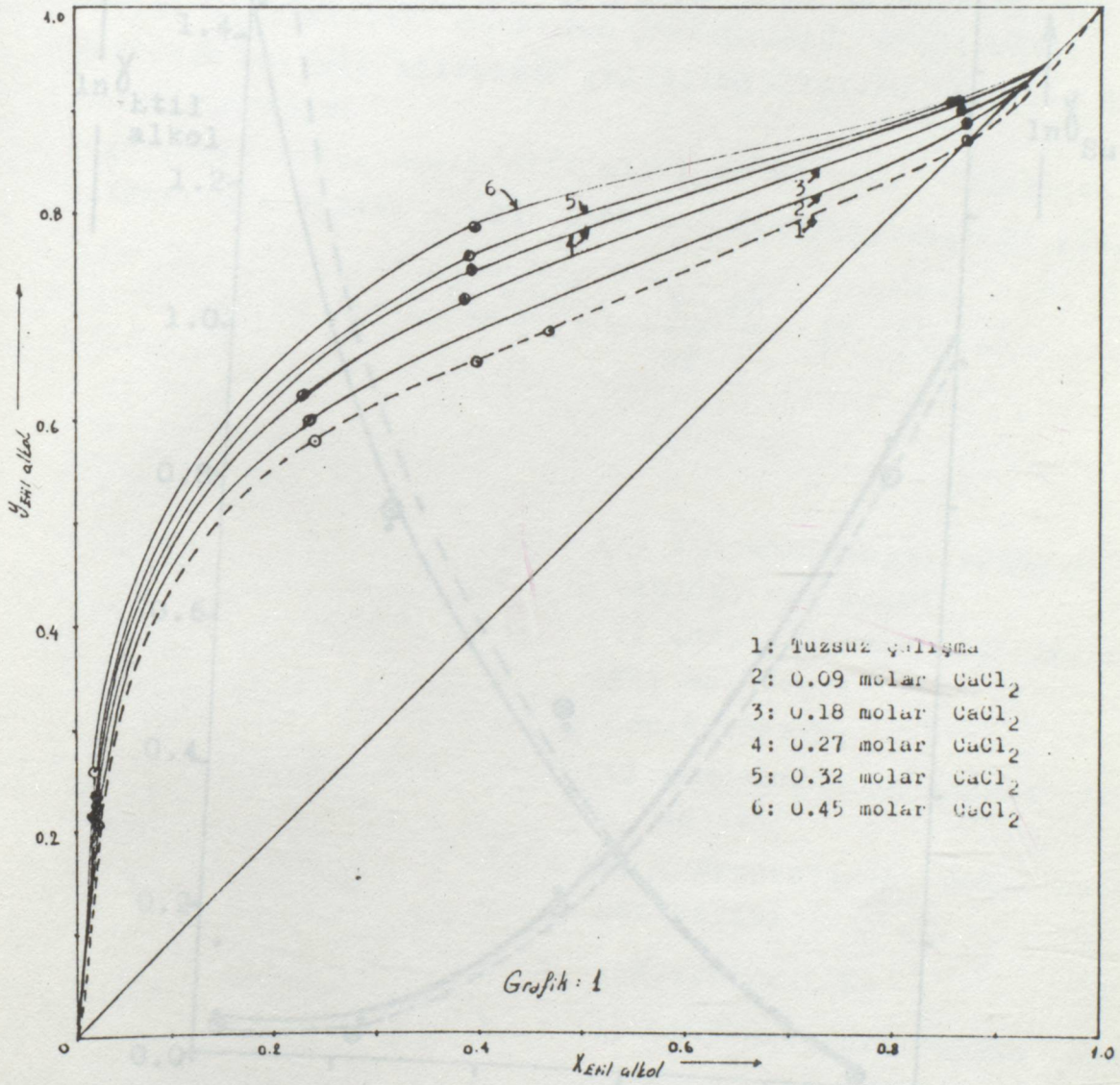
Tablo:4

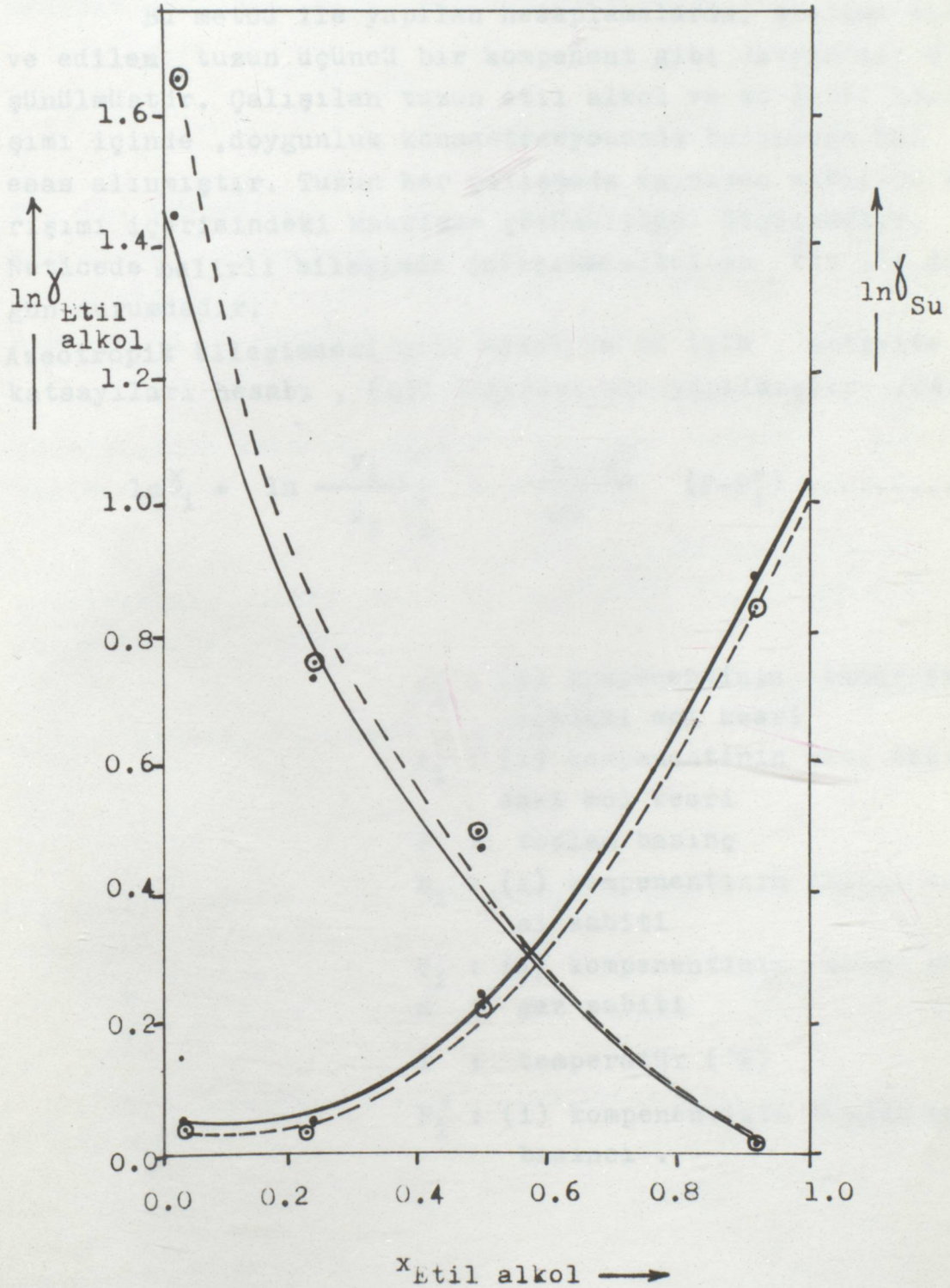
Gillespie Cihazında Azeotropik Sisteme tuz ilâvesi (CaCl ₂) ile									
Kullanılan Denklem	İndis	0.00 mol	0.09 mol	0.18 mol	0.27 mol	0.32 mol	0.45 mol		
VAN LAAR Denklemi Sabitler: A = 0.6142284 E = 319.78696	δ_{H_2O}	2.5330	2.3302	2.3249	2.3219	2.3226	2.3226	2.3226	2.3226
	$\delta_{C_2H_5OH}$	1.0117	1.0126	1.0129	1.0131	1.0131	1.0131	1.0131	1.0131
	$\infty_{1,2}$	0.399	0.540	0.617	0.645	0.647	0.647	0.647	0.647
Gillespie Cihazında Azeotropik Sisteme tuz ilâvesi(CaCl ₂) ile									
MARGULES Denklemi Sabitler: A = 0.4393125 B = 0.6288176	δ_{H_2O}	2.3432	2.3305	2.3250	2.3247	2.3192	2.3192	2.3192	2.3192
	$\delta_{C_2H_5OH}$	1.0117	1.0125	1.0229	1.0131	1.0131	1.0131	1.0131	1.0131
	$\infty_{1,2}$	0.432	0.541	0.617	0.645	0.648	0.648	0.648	0.648
D. Extr. Kolon Destilasyon Cihazında Azeotropik Sisteme Tuz ilâvesi (CaCl ₂)									
VAN LAAR Denklemi Sabitler: A = 0.2723948 B = 301.06929	δ_{H_2O}	2.4159	2.3091	2.3194	2.3219	2.3237	2.3237	2.3237	2.3237
	$\delta_{C_2H_5OH}$	1.0054	1.0145	1.0136	1.0131	1.0129	1.0129	1.0129	1.0129
	$\infty_{1,2}$	0.416	1.053	1.113	1.456	1.476	1.476	1.476	1.476
D. Extr. Kolon Destilasyon Cihazında Azeotropik Sisteme Tuz ilâvesi (CaCl ₂)									
MARGULES Denklemi Sabitler: A = 0.4039046 B = 0.8120262	δ_{H_2O}	2.4324	2.3049	2.3159	2.3218	2.3242	2.3242	2.3242	2.3242
	$\delta_{C_2H_5OH}$	1.0040	1.0149	1.0137	1.0131	1.0128	1.0128	1.0128	1.0128
	$\infty_{1,2}$	0.413	1.055	1.114	1.455	1.476	1.476	1.476	1.476

Sabit tuz konsantrasyonunda ($\text{CaCl}_2 = 0.45$ molar),
Margules Denklemi ile Aktivite Katsayılarının Değerleri

Tablo : 5

Kompozisyon. %mol Etil al.	3.00		23.55		50.00		87.00	
Çalışma Şekli	tuzsuz	tuzlu	tuzsuz	tuzlu	tuzsuz	tuzlu	tuzsuz	tuzlu
Temperatür C°	93.0	93.0	83.0	83.0	79.0	79.0	78.2	78.2
γ_{Et}	4.264	5.242	2.110	2.115	1.628	1.633	1.004	1.013
$\ln \gamma_{\text{Et}}$	1.450	1.657	0.747	0.749	0.487	0.490	0.004	0.004
γ_{Su}	1.055	1.049	1.037	1.036	1.269	1.266	2.432	2.319
$\ln \gamma_{\text{Su}}$	0.05	0.048	0.04	0.035	0.238	0.236	0.889	0.841





Grafik:2

Sabit Basıncda , Tuz verileri ile Etil alkol ve Suyu
ait Aktivite Katsayılarının Hesabı

Bu metod ile yapılan hesaplamalarda, sisteme ilâ-
ve edilen tuzun üçüncü bir komponent gibi davrandığı dü-
şünülmüştür. Çalışılan tuzun etil alkol ve su ikili karı-
şımı içinde ,doygunluk konsantrasyonunda bulunduğu hal
esas alınmıştır. Tuzun her çalışmada kaynak olan alkol-su ka-
rışımı içerisindeki maksimum çözünürlüğü ölçülmüştür.
Neticede belirli bileşimde çalışılan alkol-su , tuz ile doy-
gun durumdadır.

Azeotropik bileşimdeki etil alkol ve su için , aktivite
katsayıları hesabı , (67) denklemleri ile yapılmıştır: /24/

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^*} + \frac{B_i - V_i^L}{RT} (P - P_i^*) \dots \dots \dots (67)$$

- y_i : (i) komponentinin buhar fa-
zındaki mol kesri
- x_i : (i) komponentinin sıvı fazın-
daki mol kesri
- P : toplam basınç
- B_i : (i) komponentinin ikinci viri-
al sabiti
- V_i : (i) komponentinin molar hacmi
- R : gaz sabiti
- T : temperatur (°K)
- P_i^* : (i) komponentinin doygun buhar
basıncı .

(67) Denklemi, çalışılan sisteme bir değişiklik ile uygulanabilir:

Etil alkol-Su çözeltisi tuz komponenti ile doygun olduğundan (P_i^*) 'ın bu denklemde kullanılması uygun değildir, bu nedenle yeni bir değer (P_i^{**}) tanımlanmıştır .

$$P_i^{**} = P_i^* \cdot E \quad \dots\dots\dots(82)$$

$$E: \text{düzeltme faktörü} = \frac{\Pi_T}{\Pi_{Ti}} \quad \dots\dots (83)$$

Tuz ile doyurulmuş her bir komponentin kaynama noktası , her bir saf komponentin kaynama noktası değerine göre yükseleceğinden, komponentin buhar basıncı değeride değişecektir. E parametresi bu değişimin bir ölçüsüdür.

$\Pi_T =$ Alkol-tuz, veya Su-tuz doygun çözeltisinin kaynama noktası değerinde sistemin toplam basıncı .

$\Pi_{Ti} =$ Alkol-tuz veya Su-tuz doygun çözeltisinin kaynama noktası değerinde, (i) bileşenin buhar basıncı değeri.

$P_i^{**} =$ Alkol-tuz veya Su-tuz doygun çözeltisindeki çözücünün buhar basıncı.

(67) Denklemide V_i^* değeri olarak V_i hesaplandı.

B_i : (i) komponentinin ikinci virial gaz sabitinin hesabı: /25/

$$\frac{B_i}{V_c} = 0.430 - 0.866 \left(\frac{T_c}{T}\right) - 0.694 \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \dots\dots(84)$$

(84) Denklemnin kullanılabilmesi için ön şart:

$$0.55 \leq \left(\frac{T}{T_c}\right) \leq 6.0 \quad \dots\dots\dots(85)$$

T_c : (i) komponentinin kritik temperaturü (°K)

T : Çalışma temperaturü (K)

V_c : (i) komponentinin kritik molar hacmi (cm^3 / mol)

Sabitlerin Değerleri /25/

Madde	P_c MN/m ²	V_c cm ³ /mol	T_c °K
Etil alkol	6.14	167	513.9
Su	22.12	59.1	647.3

P_c : kritik basınç

Birim değıştirme /26/

$$1 \text{ N/m}^2 = 9.869 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

$$1 \text{ MN/m}^2 = 9.869 \text{ atm.}$$

$$(P_c)_{\text{Et.al.}} = 6.14 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2} \frac{9.869 \text{ atm.}}{1 \text{ MN/m}^2} = 60.59566 \text{ atm.}$$

$$(P_c)_{\text{Su}} = 218.30228 \text{ atm.}$$

(67) Denkleminde , V_i^L değeri olarak , V_b hesaplandı.

Benson Eşitliğı ile bir sıvının kaynama noktasındaki molar hacminin hesaplanması : /27/

$$V_c = \bar{V}_b (0.422 \log P_c + 1.981) \dots\dots(86)$$

\bar{V}_b = kaynama noktasındaki molar hacim. (cm^3 / mol)

P_c = kritik basınç (atm.)

(67) Denkleminde kullanılmak amacıyla, (84) denkleminden hesaplanan B_1 değeri, alkol-tuz veya su-tuz doygun çözeltisinin kaynama noktası değeri için bulundu.

Açıklama: Saf etil alkol ve saf su, CaCl_2 , CH_3COONa , CH_3COOK ile doyurulmuş halde iken, normal kaynama noktalarının üzerindeki bir temperatur değerinde kaynarlar. Bir sıvı, bir de katı komponent içeren sistemin kaynama noktası yükselmesi, /28/

$$k_B = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{i \cdot \Delta t_B}{x_s} \dots (87)$$

(87) Denklemi ile hesaplanmıştır.

k_B = Saf çözücüye ait sabit değer

x_s = Katının mol kesri

Δt_B = Atmosferik basınçdaki kaynama noktası yükselmesi.

i = İyon sayısı

Tablo : 5

Sistem	k_B	x_s	Δt_B
H_2O -Doygun CaCl_2	28.9	0.192	1.846
H_2O -Doygun CH_3COONa	28.9	0.355	5.13
H_2O -Doygun CH_3COOK	28.9	0.490	7.080
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Doygun CaCl_2	26.0	0.327	2.837
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Doygun CH_3COONa	26.0	0.020	0.26
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Doygun CH_3COOK	26.0	0.110	1.430

Azeotropik Kompozisyon üzerine değişik tuz etkileri
Tablo :6

Sistem	Sıvı faz		Buhar fazı	
	% Ağ.(al)	%Mol(al)	%Ağ.(al)	%Mol(al)
Doygun CaCl_2 - Azeotropik kar.	95.50	89.25	92.50	82.84
Doygun CH_3COONa Azeotropik kar.	94.20	86.40	95.47	89.2
Doygun CH_3COOK Azeotropik kar.	90.84	79.51	97.96	94.90

Tablo : 6 da, Değiştirilmiş Extraktif Kolonda, değişik tuzlarla yapılan çalışmaların neticeleri verilmiştir.

(67) Denklemi ile ilgili bilgiler

Tablo : 7

Sistem	Bil.	P_i^{**}	B_i	V_b	P	γ_i
Doy. CaCl_2 - Azeotropik Karışım	Al.	680.1	-387	61.1	771	1.113
	Su	312.8	-189	19.9	771	3.133
Doy. CH_3COONa Azeotropik Karışım	Al.	749.1	-387	61.1	769	1.060
	Su	277.7	-182	19.9	769	2.190
Doy. CH_3COOK Azeotropik Karışım	Al.	715.9	-384	61.1	769	1.280
	Su	254.6	-180.	19.9	769	0.755

Tablo :7 de, (67) Denklemi ile yapılan hesaplamalarda kullanılan sayısal değerler gösterilmiştir. En sağdaki sütunda verilen değerler, sisteme göre, her bir bileşen için neticede bulunan aktivite katsayılarıdır.

(67) ve (68) Denklemlerine ait bilgiler

Tablo : 8

Bağıntı No :	(67) Bağıntısı		(88) Bağıntısı		
	İndis	Değer	α	N_3	k_3
Doygun CaCl_2 - Azeotropik Karışım	$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	1.113	0.581	0.312	-1.74
	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	3.133			
	$\alpha_{1,2}$	0.260			
	α_i	0.274			
Doygun CH_3COONa - Azeotropik Karışım	$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	1.060	1.300	0.05	5.25
	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	2.190			
	$\alpha_{1,2}$	0.737			
	α_i	0.630			
Doygun CH_3COOK - Azeotropik Karışım	$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	1.280	4.795	0.183	8.56
	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	0.755			
	$\alpha_{1,2}$	10.030			
	α_i	8.13			
0.32 M CaCl_2 - Azeotropik Karışım	$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	—	3.386	0.018	69.20
	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	—			
	$\alpha_{1,2}$	5.02			
	α_i	—			

Tuz Etki Parametrelerinin Hesaplanması : /29/

Her bir buhar sistem için bulunmuş olup, aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

α_s sembolü ile ifade edilen relatif uçuculuk değeri (72) de kullanılan, aktivite katsayıları hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{\alpha_s}{\alpha} = k_3 \cdot N_3 \quad \dots (88)$$

k_3 : Tuz etki parametresi

N_3 : Sıvı fazdaki tuzun mol fraksiyonu.

$$N_3 = \frac{\text{tuzun mol sayısı}}{\text{tuzun mol sayısı} + \text{alkolün mol sayısı} + \text{suyun mol sayısı}}$$

α : Sistemde tuz kullanılmadığı durumda, relâtif uçuculuk değeri.

α_s : Alkol-Su-Tuz sistemindeki, Alkol-Suyun relâtif uçuculuk değeri.

Tuz ile çalışılan ve çalışılmayan durumlarda, relâtif uçuculuk değerleri

$$\alpha = \frac{y_1 (1-x_1)}{x_1 (1-y_1)} \quad \dots (34) \quad \text{eşitliğinden}$$

hesaplanmıştır.

$\frac{\alpha_s}{\alpha}$: Ekstraktif Destilasyon için düzeltme faktörü.

(71) Denkleminden hesaplanan aktivite katsayıları değerleri için, (72) denklemi ile hesaplanan $\alpha_{1,2}$ değerleri her bir tuzlu sistem için bulunmuş olup, Tablo : 8 'de gösterilmiştir.

α_i sembolü ile ifade edilen relâtif uçuculuk değerleri yine (72) denklemi ile hesaplanmıştır, fakat bu denklikde kullanılan , aktivite katsayıları, (67) bağıntısından hesaplanmıştır..

Tablo :8'in ikinci kısmında ise , (88) Bağıntısında kullanılan değerler, adı geçen eşitlikler ile hesaplandıktan sonra, netice (k_3) değerleri ile birlikte görülmektedir..

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Su ve etil alkol, saf halde ve 760 mmHg basıncında, sırasıyla, 100°C da ve 78.4°C da kaynayan iki sıvı madde-
dir. Bu iki sıvı birbirleriyle değişik bileşimlerde karış-
tırılırsa, karışım farklı temperatur değerlerinde kaynar,
fakat Gillespie Denge Cihazı ile komponentlerine tam olarak
ayrılmaz, yalnızca etil alkol bakımından buhar fazı belirli
bir değere kadar zenginleşebilir.

Eğer bu ikili karışım, molce %87 etil alkol içeriyorsa,
denge cihazından veya destilasyon kolonundan tek bir madde
imiş gibi geçer, yani sıvı fazın bileşimi ile buhar fazının
bileşimi denge durumunda birbirine eşit olur.

Alkol-su karışımının bu kompozisyon değerindeki ve 760 mmHg
basınç altındaki kaynama noktası : 78.2'dir.

Azeotrop bu özelliği dolayısıyla minimum kaynamalı bir karış-
ımdır. Her bir komponentin aktivite katsayısı (1) değerinden
büyüktür, bu sebeple ideallikten pozitif yönde sapma gös-
terir. Deneysel veriler ve hesaplamalar bu teoriyi doğrula-
maktadır.

Bu araştırmada, önce Gillespie Denge Cihazı ile de-
ğişik kompozisyonlardaki alkol-su karışımları için, sıvı-
buhar denge verileri alınmıştır.

Artan CaCl_2 konsantrasyonu ile, sıvı-buhar denge eğrisinin,
buhar fazının alkol komponenti bakımından zenginleştiği gö-
rülmüştür. Bu değişim en fazla 0.45 molar CaCl_2 ile çalış-
mada gözlenmiştir, Tablo:1 ve Grafik:1'de bu çalışmaların
neticeleri gösterilmiştir.

Değiştirilmiş Ekstraktif Destilasyon kolonunda aynı
şartlarda azeotropik kompozisyon ile yapılan çalışmalar,
Tablo:2 'de Gillespie Cihazı verileri ile mukayese edilir-
se, ilk bakışta kolonun ayırıcı etkisinin Gillespie Cihazına
göre yüksek olduğu söylenebilir, bunun başlıca sebebi kolon-
daki buhar ve sıvı akımlarının temas mesafesinin geniş, kar-
şılaşma yüzey alanlarının büyük olmasındandır.

Çalışma şartlarında, CaCl_2 molekülleri , su molekülleri ile gruplaşma molekülleri oluşturma eğiliminde olmalıdır. Literatür araştırmaları, CaCl_2 'ün kolon temperaturünde, iki molekül su ile kararlı bir kompleks yapı oluşturabileceğini göstermiştir. /31/

Kolon denge durumuna geldiğinde, buhar fazının alkolce zenginleşmiş olduğu, sıvı fazın ise tuz ve düşük konsantrasyonda alkol, yüksek konsantrasyonda su ihtiva ettiği bulundu. Serbest halde bir süre bırakılan sıvı karışımda, dipde toplanan yoğun madde $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve düşük konsantrasyonda alkol içerir. Burada bir faz ayrılması söz konusu olmamakla birlikte, sıvı karışımın bileşimin her noktada aynı homojenlikde olmadığı su tayini ile tespit edilmiştir. Sıvı kompozisyonun bileşimini belirlemek amacıyla numune, sıvı karışımın üst kısmından alınmıştır. Bu yöntem tüm tuzlu sistem çalışmaları için uygulanmıştır.

Tablo:3'deki aktivite katsayıları, Gillespie Denge cihazı verileri ile, Margules Denklemi uygulanmak suretiyle hesaplanmıştır. Her bir karışım için , sistemdeki tuz miktarının, karışımın kaynama noktasını değiştirmedeği varsayıldı. Çalışma şartlarında atmosferik basınç 760 mmHg alındı.

Tablo:4 ve Tablo:5 aynı varsayımlar ile hazırlanmıştır. Bu yaklaşımlar neticesinde, Antoine Bağıntısı ile hesaplanan her bir komponente ait buhar basınç değerleri gerçek değerlerinden biraz farklı olabilir.

Margules ve Van Laar denklemleri ile iki bileşenli sistem için hesap yapılmıştır. Tuzun üçüncü bir komponent olarak etkisi dolaylı olarak , denge durumundaki buhar, sıvı kompozisyon değerlerinin değişimine sebep olmuştur.

Bahsedilen yaklaşımlar ile, Margules Denklemi ile hesaplanan aktivite katsayılarından, Grafik:2 çizilmiştir.

Kesiksiz çizgi ile belirlenen eğri , tuzsuz çalışmalar ile Gillespie Cihazında alınan veriler ile düzenlenmiştir.

Kesikli çizgilerin belirlediği eğrinin hazırlanmasında ise sabit konsantrasyonda (0.45 molar) CaCl_2 ile aynı cihazda alınan veriler temel kabul edilmiştir.

Saf etil alkol-su karışımları için çizilen $\ln \gamma$ - Bileşim grafiğinin literatüre uygun olduğu görülmüştür.

Bu da cihazın bu çalışmada uygunluğunu ortaya koymaktadır. CaCl_2 - etil alkol -su sistemi için, çalışma şartlarına uygun veya yakın herhangi bir $\ln \gamma$ - Bileşim grafiğine rastlanmamıştır..

Tuzun, çalışılan sistemde üçüncü bir komponent olarak düşünüldüğü durum için , aktivite katsayılarının hesaplanması (67) denklemi ile yapılmıştır.

Bu denklemde, her bir alkol ve su komponentinin, tuz ile doyurulduğu durumda bazı fizikokimyasal şartlarının değiştiği hesaba katılmıştır.

Bu çalışmada, (67) denklemi sadece azeotropik kompozisyon ile çalışma şartlarına uygun olarak kullanılmıştır.

Fakat, bu formül doymuş konsantrasyonda tuz ile olmak şartıyla ,değişik bileşimlerdeki ikili bir sıvı karışımının her bileşenine ait aktivite katsayılarının hesaplanmasında kullanılabilir.

Azeotropik kompozisyon ile Değiştirilmiş Ekstraktif kolonda, doymuş konsantrasyon değerlerinde CaCl_2 , CH_3COONa , ve CH_3COOK ile çalışmalar neticesinde ,denge durumunda sıvı ve buhar fazlarının bileşim değerleri Tablo: 6 'da gösterilmiştir. CH_3COONa ve CH_3COOK 'ı sistemdeki davranışı, buhar fazını uçucu komponentce zenginleştirme şeklindedir.

Bu özellikleri itibariyle bahsedilen iki tuzun çalışma şartlarında ayırıcı etkisi vardır denebilir. Bu ayırıcı etki rakamsal olarak en fazla CH_3COOK 'da görülmüştür.

CaCl_2 'ün doymuş konsantrasyonunda azeotropik sistemdeki davranışı, aynı tuz ile fakat değişik tuz konsantrasyonlarındaki davranışından farklıdır. Seyreltik konsantrasyonlarda ayırıcı yöndeki tuz etkisi ,doymuş konsantrasyonda değişerek ayırıcı olmayan yönde tuz etkisine dönmektedir.

Esasen olayın açıklaması zor olmakla birlikte, literatür taramaları esnasında değişik tuz ve sistemler ile yapılan çalışmalarda benzeri durumlar ile karşılaşılmıştır.. /32/

(Şekil:23,24)

Tuz Etkisinin Kimyası bölümünde kullanılan tuzun cinsinin yanında miktarının ve sisteme uygunluğunun önemi üzerinde durulmuştur. Tüm sistemde CaCl_2 ile yapılan çalışmalar bu bakımdan ilginçtir..

Azeotropik sistemde , 0.32 molar CaCl_2 ile çalışmada , tuzun ayırma etkisinin maksimum olduğu görülür, tuz molekülleri , su molekülleri ile en kararlı assosiasyon komplekslerini tuzun bu konsantrasyon değerinde gerçekleştirmiş olmaktadır, alkol-su molekülleri arasındaki gruplaşma moleküller düzeyde bozulmuş olmaktadır.

CaCl_2 'ün azeotropik sistemde , doygunluk konsantrasyonundaki davranışı, çalışma temperaturünde tuzun alkoldeki çözünürlüğünün diğer tuzlara göre yüksek olması sebebiyle , tuzun her iki komponent molekülleri ile de moleküller düzeyde gruplaşmalar teşkil edebileceğini düşündürmektedir..

CaCl_2 - Su arasındaki assosiasyon kompleksleri, CaCl_2 - Etil alkol assosiasyon komplekslerine göre daha kuvvetli olmalıdır. Çünkü suyun polarlığı, alkole göre daha yüksektir: Su için dipol momentin değeri= 1.84 D dir.

Etil alkol için dipol momentin değeri= 1.70D olarak bulunmuştur. /33/

Üç tuzu birbirleri ile mukayese edersek, polarlığı yüksek olan su molekülleri arasındaki gruplaşmaları arttıran su-alkol molekülleri arasındaki gruplaşmaları minimum değere indirerek, buhar fazında alkolü maksimum zenginleştirebilen ayırıcı etkisi olan tuz CH_3COOK 'dır.

Bu maddeyi, 0.32 molar CaCl_2 ve CH_3COONa sırasıyla izler..

Tuzların özelliklerine göre , her birisi için çalışma şartlarına uygun olarak, tuz etki parametreleri tayin edilmiştir. (88) Denklemine göre, en az miktarda tuz ile, azeotropu kaydırarak buhar fazında en fazla alkolü zenginleştirme 0.32 molar CaCl_2 ile sağlanmıştır.

CH_3COOK , buhar fazında alkol komponenti bakımından en yüksek zenginleşmeyi sağlamakla birlikte, tuzun sudaki çözünürlüğü çok yüksek olduğundan, bağlı olarak parametre değeri daha küçük bulunmuştur.

6. SEMBOLLER

A : Carlson ve Colburn tarafından düzenlenen Margules sabiti.(75) ve (76) denklemi için geçerlidir.

$A_{1,2}$, A_{21} : Margules sabitleri.

a : Aktivite sabiti.

\bar{a}_i : (i) komponentinin,çözelti içindeki aktivitesi.

\bar{a}_i^v : Buhar fazındaki (i) komponentinin sistemdeki aktivitesi

a_i^v : Buhar fazındaki (i) komponentinin,standart durumdaki fugasitesi.

B : Carlson ve Colburn tarafından düzenlenen Margules sabiti.

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$: Antoine Denklemi sabitleri.

ϕ : Çözelti.

E : Düzeltme faktörü.

f : Fugasite.

f_i : (i) komponentinin saf durumdaki fugasitesi.

f_i° : Saf (i) komponentinin ideal durum fugasitesi.

f_i^L : Saf (i) komponentinin, sıvı fazdaki fugasitesi.

\bar{f}_i^L : Çözelti içindeki (i) komponentinin, sıvı fazdaki fugasitesi.

- G_i : İlk haldeki sistemin serbest entalpisi.
- G : Standart serbest entalpi.
- \bar{G}° : Molar serbest entalpi.
- ΔG_{kar} : Karışımın, karışma durumundaki serbest entalpisi.
- k_3 : Tuz etki parametresi.
- N_3 : Sıvı fazdaki tuzun mol fraksiyonu.
- n_i : (i) komponentinin mol sayısı.
- n_1 : uçucu bileşenin mol sayısı.
- n_2 : az uçucu bileşenin mol sayısı.
- P : Toplam basınç
- P_1 : Uçucu bileşenin buhar basıncı.
- P_2 : Az uçucu bileşenin buhar basıncı
- P° : Komponentin denge durumundaki kısmi basıncı.
- P_x : (x)komponentinin ideal durumdaki kısmi basıncı.
- P_A : A komponentinin ideal durumdaki kısmi basıncı.
- P_B : B komponentinin ideal durumdaki kısmi basıncı.
- P_{ii} : Her iki komponentide uçucu olan ikili bir sıvı çözeltide, buhar fazındaki (i) komponentinin kısmi buhar basıncı.
- P'_{ii} : Her iki komponentide uçucu olan ikili bir sıvı çözeltide, saf (ii) komponentinin buhar basıncı.

- P_i^V : Karışımlarda denge durumunda, (i) komponentinin buhar fazındaki kısmi basıncı.
- P_i^L : Karışımlarda denge durumunda, (i) komponentinin sıvı fazındaki kısmi basıncı.
- P_i^* : Saf (i) bileşenin denge durumundaki doygun buhar basıncı.
- P_i : Saf gaz karışımı içindeki bir gaz komponentinin kısmi buhar basıncı.
- P_i^{**} : Alkol-tuz, veya Su-tuz doygun çözeltisindeki çözücünün buhar basıncı.
- R : İdeal gaz sabiti.
- S : Entropi.
- $\Delta \bar{S}$: Molar entropi değişimi.
- T : Temperatur
- T_c : Kritik temperatur.
- \bar{V} : Bir karışımdaki, gerçek gazın molar hacmi
- V^* : İdeal gazın molar hacmi.
- \bar{V}_b : Kaynama noktasındaki molar hacim.
- V_c : Kritik hacim
- \bar{V}_i : Bir karışımdaki, (i) komponentinin, kısmi molar hacmi
- V_i : Saf (i) komponentinin, molar hacmi.

V_i^L : Saf (i) komponentinin, sıvı fazdaki molar hacmi.

y_1 : Uçucu komponentin, buhar fazındaki mol kesri.

y_2 : Az uçucu komponentin, buhar fazındaki mol kesri.

x_1 : Uçucu komponentin, sıvı fazdaki mol kesri.

x_2 : Az uçucu komponentin, sıvı fazdaki mol kesri.

x_i : Bir çözeltideki (i) bileşenin mol kesri.

x_{ii} : Her iki komponenti de uçucu olan, ikili bir sıvı çözeltide, buhar fazındaki, (ii) komponentinin mol kesri.

α : Sistemde tuz kullanılmadığı durumda, relâtif uçuculuk değeri, (34) bağıntısı ile hesaplanır.

$\alpha_{1,2}$: Relâtif uçuculuk, (72) bağıntısı ile hesaplanır.

α_s : Alkol-Su-Tuz sistemindeki, alkol-suyun relâtif uçuculuk değeri.

α', β : Bir sistemde iki farklı fazı gösterir.

γ_{iL} : (i) komponentinin sıvı fazdaki aktivite katsayısı.

γ_{iv} : (i) komponentinin buhar fazdaki aktivite katsayısı.

γ_i : (i) komponentinin aktivite katsayısı.

γ_1 : Suyun aktivite katsayısı.

γ_2 : Etil alkolün aktivite katsayısı.

M : Kimyasal potansiyel

7. KAYNAKLAR

- /1/ : J.Thewlis
Encyclopaedic Dictionary of Physics
Pergamon Press. London 6(1962)373
- /2/ : J.M.Smith and H.C.Van Ness
Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic
Mc.Graw-Hill Series in Chemical Engineering.
Kogakusha Company Ltd. Tokyo (1959)341-350
- /3/ : K.J.Laidler and J.H.Meiser
Physical Chemistry
The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc.
California (1982)190-191
- /4/ : B.D.Smith
Design of Equilibrium Stage Processes
Mc.Graw-Hill Book Company
New York (1968) 6,12
- /5/ : D.Smith
Design of Equilibrium Processes
Mc.Graw-Hill Book Company
New York (1963)29
- /6/ : M.Van Winkle
Distillation
Mc.Graw-Hill Book Company
New York (1967)14
- /7/ : D.Plazzo
The Effect of Pressure on Azeotropes
University Microfilms International
Michigan (1955)

- /8/ : Lewis G.N and Randall
J.American Soc. 43(1921)233
- /9/ : Chem. Eng. Progress , 49(1953)218
Washington D.C. (1972)35-45
- /10/ : Carlson and Colburn
Ind. Eng. Chem. 34(1942)581
A.I.Ch.E. Journal 1 20(1974)103-108
- /11/ : Van Laar
Z.Phys.Chem. 35(1929)185
- /12/ : Tougberg , Fenske , Wrowski.
Ind. Eng. Chem. 29(1937)953
- /13/ : R.E. Treybal
Mass Transfer Operations.
Mc.Graw-Hill Book Company.
New York (1968)288-296
- /14/ : C.S.Carlson
Extraktive and Azeotropic Destilation
Standart Oil Company
Technique of Organic Chemistry Interscience
Publishers New York 4.(1951)
- /15/ : B.D.Smith
Design of Equilibrium Stage Processes
Mc.Graw-Hill Book Company (1963)358
- /16/ : R.E. Treybol
Mass Transfer Operations.
Mc.Graw-Hill Book Company
New York (1968)391-396
A.I.Ch.E. Journal 2 19(1972)343

- /17/ : W.F.Furter
Extractive and Azeotropic Distillation
Advances in Chemistry Series 115
American Chemical Soc.
Washington D.C. (1972)35-45
- /18/ : D.Meranda and W.F.Furter
A.I.Ch.E. Journal 1 , 20(1974)103-108
- /19/ : U.Avcıata
Doktora Tezi
İstanbul (1981)35-36
- /20/ : Gillespie D.T.C
Ind. Engineering Chemistry Analytical Education
18(1946)575
- /21/ : Snell-Hilton
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis
Interscience Publisher Newyork 1(1966)142-157
- /22/ : E.Hala, J.Pick, V.Fried, O.Vilim
Vapour-Liquid Equilibrium
Pergamon Press. London (1967)37
- /23/ : TRC Tables . Selected Values of Properties of
Chemical Constans.
Assosiation Research Project.
Carnegie Institue Technology . (1960) Table 2.3,
2.1 (1-1200) -k paper.
- /24/ : D.Jaques and W.F. Furter
A.I.Ch.E. Journal 2 , 18(1972)343

- /25/ : G.W.C. Kaye and T.H. Laby
Tables of Physical and Chemical Constants and
Some Mathematical Functions
New York (1982)184-186
- /26/ : Resnic, Holliday
Physics.
Wiley International Edition.
New York (1966)Appendix.B.18,30
- /27/ : R.H.Perry and C.H.Chilton
Chemical Engineers' Handbook
International Student Edition 3(1973)229
- /28/ : International Critical Tables
Mc.Graw-Hill Book Company.
New York 3(1929)300-337
- /29/ : D.Meranda and W.Furter
AIChE Journal 1 17(1971)38-42
- /30/ : D.Jaques and W.Furter
Ind. Eng.Chem.,Fundam., 3 13(1974)238-241
- /31/ : J.W.Mellor
A Comprehensive Treatise on Inorganic and
Theoretical Chemistry
New York 3(1952)703
- /32/ : D.Meranda and W.Furter
AIChE Journal 1 18(1972)111-115
- /33/ : F.Daniels and R.A.Alberty
Physical Chemistry
New York (1975)483

8. ÖZ GEÇMİŞ

Sevgi Saltık, 1958 yılında İstanbul'da doğdu. Balıkesir Altıeylül ilk okulu, Karesi Orta Okulu ve Muharrem Hasbi Koray Lisesini bitirdikten sonra, 1977 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne girmiştir. Bir yıl İngilizce Hazırlık Sınıfından sonra başladığı yüksek öğrenimini 1982 yılında tamamlamıştır. 1983 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Genel-Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamış olup, halen bu görevini sürdürmektedir.

