

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

139831

**YÜKSEK BASINÇLARDA CO₂-STİREN İKİLİ
SİSTEMİNİN FAZ DAVRANIŞI**

- 139831 -

Kimya Müh. S. Didem EMEL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mesut AKGÜN (YTÜ)

Salih Dinçer

Prof. Dr. Feridane Yılmaz
Y. Doç. Dr. Senra ÖZKAN

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI.....	3
2.1 Süperkritik Akışkan Özellikleri.....	3
2.2 Çeşitli Süperkritik Çözücüler	5
2.3 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları.....	7
2.3.1 Ekstraksiyon İşlemine Yönelik Bazı Uygulamalar.....	9
2.3.1.1 Esansiyel Yağların Fraksiyonlanması.....	11
2.3.1.2 Kahveden Kafein Giderilmesi	12
2.3.2 Ekstraksiyona Yönelik Olmayan Bazı Uygulamalar	13
2.3.2.1 Polimerizasyon	13
2.3.2.2 Partikül Boyutu Tasarımı	15
2.3.2.3 Reaksiyon.....	17
2.3.2.4 Süperkritik Akışkan Kromatografisi (SFC)	18
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK ve FAZ DENGESİ	21
3.1 Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerinin Ölçülmesinde Kullanılan Deneysel Teknikler	22
3.1.1 Dinamik Yöntem	22
3.1.2 Statik Yöntem.....	24
3.1.2.1 Gözleme Dayalı (Synthetic) Yöntem.....	24
3.1.2.2 Analitik Yöntem	26
3.1.3 Sirkülasyon Yöntemi.....	27
3.2 Faz Dengesi Hesaplamaları.....	28
3.2.1 Kübik Hal Denklemleri ile Faz-Denge Hesapları.....	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	36

4.1	Deneyselerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	36
4.1.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	36
4.1.2	Kullanılan Cihazlar	36
4.2	Deneyselerin Yapılışı	36
4.3	Deneysel Bulgular.....	37
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	39
5.1	Deneysel Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Hesaplamaları ile Karşılaştırılması.....	39
5.2	Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	42
KAYNAKLAR		44
INTERNET KAYNAKLARI		47
EKLER		48
Ek 1 Stiren-metanol karışımı için sıvı fazdan 75°C ve 8 MPa'da alınan numunenin kromatogramı.....		49
ÖZGEÇMİŞ.....		50

SİMGE LİSTESİ

A	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti
a	Hal eşitliği sabiti
a_{ci}	i maddesinin kritik noktadaki hal eşitliği sabiti
a_i	i maddesi için hal eşitliği sabiti
a_{ij}	i ve j bileşenli karışım hal parametresi
B	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti
b	Hal eşitliği sabiti
b_i	i maddesi için hal eşitliği sabiti
f	Fugasite
\hat{f}_i^{buh}	Bir karışımdaki i maddesinin buhar fazı fugasitesi
\hat{f}_i^{svi}	Bir karışımdaki i maddesinin sıvı fazı fugasitesi
k_{ij}	İkili etkileşim parametresi
N_x	Sıvı fazından alınan veri sayısı
N_y	Buhar fazından alınan veri sayısı
P	Basınç
P_{ci}	i maddesinin kritik basıncı
P_r	İndirgenmiş basınç
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
T_b	Kaynama sıcaklığı
T_{ci}	i maddesinin kritik sıcaklığı
T_{ri}	i maddesinin indirgenmiş sıcaklığı
x_i	Bir karışımdaki i maddesinin sıvı fazı mol kesri
V	Molar hacim
V_c	Kritik hacim
y_i	Bir karışımdaki i maddesinin buhar fazı mol kesri
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü
α_i	i maddesi için indirgenmiş sıcaklık ve merkezsizlik faktörüne bağlı sabit
κ	Merkezsizlik faktörüne bağlı sabit
ρ	Yoğunluk
ρ_c	Kritik yoğunluk
ρ_r	İndirgenmiş yoğunluk
ω_i	i maddesinin merkezsizlik faktörü
ϕ	Fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{buh}$	Bir karışımdaki i maddesinin buhar fazı fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{svi}$	Bir karışımdaki i maddesinin sıvı fazı fugasite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

AAD	Ortalama Mutlak Sapma (Average Absolute Deviation)
FID	Alev İyonlaşma Dedektörü (Flame Ionization Detector)
GAS	Gaz Karşıt-Çözücü (Gas Anti-Solvent)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
LC	Sıvı Kromatografisi (Liquid Chromatography)
OF	Amaç Fonksiyonu (Objective Function)
PCA	Sıkıştırılmış Karşıt-Çözücü Kullanarak Çöktürme (Precipitation Using Compressed Anti-Solvents)
PID	Oransal İntegral Türevsel (Proportional Integral Derivative)
PR-EOS	Peng-Robinson Hal Denklemi (Peng-Robinson Equation of State)
RESS	Süperkritik Çözeltinin Hızla Genleşmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions)
SC-CO ₂	Süperkritik Karbondioksit (Supercritical Carbon Dioxide)
SCF	Süperkritik Akışkan (Supercritical Fluid)
SCFE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (Supercritical Fluid Extraction)
SFC	Süperkritik Akışkan Kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Saf bir maddenin faz diyagramı	3
Şekil 2.2	Saf bir maddenin indirgenmiş yoğunluğunun kritik noktası civarındaki değişimi.....	4
Şekil 2.3	Saf karbondioksit faz diyagramı	7
Şekil 2.4	Bir SCFE prosesinin temel kısımları.....	9
Şekil 2.5	Genel amaçlı fraksiyonlama prosesi.....	12
Şekil 2.6	Kahve çekirdeklerinden kafeinin süperkritik ekstraksiyonu	13
Şekil 2.7	RESS prosesinin basitleştirilmiş genel blok diyagramı.....	16
Şekil 2.8	Bir SFC genel akım şeması.....	19
Şekil 3.1	Bir akışkanın süperkritik faza geçiş görüntüleri	21
Şekil 3.2	Çözünürlük verileri için dinamik akış düzeneğinin şematik diyagramı.....	22
Şekil 3.3	Gözleme dayalı statik sistem şeması	25
Şekil 3.4	Analitik yöntemeye dayalı statik sistem şeması	26
Şekil 3.5	Sirkülasyonlu sistem şeması	27
Şekil 4.1	Deney Düzeneği	37
Şekil 5.1	60°C için CO ₂ -Stiren sisteminin faz denge eğrisi.....	40
Şekil 5.2	65°C için CO ₂ -Stiren sisteminin faz denge eğrisi.....	40
Şekil 5.3	70°C için CO ₂ -Stiren sisteminin faz denge eğrisi	41
Şekil 5.4	75°C için CO ₂ -Stiren sisteminin faz denge eğrisi	41
Şekil 5.5	CO ₂ -Stiren buhar sıvı denge eğrileri	42
Şekil 5.6	CO ₂ -Stiren sistemi için 60, 65, 70 ve 75°C'deki kritik basınç (P _c) değerleri... 43	

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların tipik fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2	Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri	5
Çizelge 2.3	Süperkritik akışkan uygulama alanları	8
Çizelge 4.1	Stiren ve CO ₂ 'nin termofiziksel özellikleri	36
Çizelge 4.2	CO ₂ -Stiren ikili sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesi verileri	38
Çizelge 5.1	k_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar	39



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için gerekli olanakları sağlayan ve değerli tecrübeleri ile beni yönlendiren tez danışmanım, Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer'e, çalışmalarım esnasında yardım ve desteğini her zaman hissettiğim tez eş danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mesut Akgün'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımı finanse eden YTÜ Araştırma Fonu'na (21-YTÜAF-07-01-02) ve Devlet Planlama Teşkilatı'na (22-DPT-07-01-01), deney düzeneği ile ilgili malzemeleri titizlikle imal eden Erikman Kardeşler Ltd.'e, çalışmalarımın her aşamasında benden yardımını esirgemeyen Araştırma Görevlisi arkadaşım Nil Baran'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da desteğini her zaman arkamda hissettiğim aileme de sonsuz teşekkür ediyorum.

ÖZET

Bu tezde, karbondioksitin kritik basıncının biraz altındaki veya üstündeki yüksek basınçlarda ve kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda çalışıldığı için süperkritik akışkan özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Süperkritik akışkanlar, yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvılara, difüzyon ve viskozite gibi taşınım özellikleri bakımından gazlara benzemelerinden dolayı etkili çözücülerdir. Süperkritik akışkanların çözme gücünün sıcaklık ve basınçla ayarlanabilir olması nedeniyle süperkritik akışkanlara dayalı ayırma prosesleri, bilinen ayırma işlemlerine alternatif olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Karbondioksit, yanıcı ve zehirli olmaması, ucuz olması, kolay bulunabilen bir madde olması, çevresel problemlere sebep olmaması, düşük kritik sıcaklığa ve makul bir kritik basınca sahip olması gibi özelliklerinden dolayı, süperkritik akışkanlar içinde en çok tercih edilenidir.

Süperkritik akışkan ortamında çözünürlük ve faz davranışı hakkındaki bilgilerin elde edilmesi en uygun proses koşullarının belirlenmesi ve ilgili proseslerin tasarlanmasında oldukça önemlidir. Özellikle çözünürlüğün sıcaklık ve basınca olan bağlılığı denge çalışmalarında çok iyi anlaşılmalıdır. Süperkritik ortamda ikili sistemlere ait faz davranışları hem deneysel, hem de kuramsal olarak ayrıntılı bir şekilde incelenebilir, ancak üçlü ve çok bileşenli karışımların kuramsal denge çalışmaları gelişme halindedir.

Polimer endüstrisi için önemli bir hammadde olan stirenin karbondioksit içerisindeki çözünürlük ve faz davranışı, 60, 65, 70 ve 75°C sıcaklıklarda, 6-13.4 MPa basınç aralığında incelenmiştir. Stiren-CO₂ ikili sistemi için statik yöntem kullanılarak elde edilen deneysel bulgular ile Van der Waals karışım kuralının kullanıldığı Peng-Robinson hal denkleminde bir düzeltme parametresi kullanılarak hesaplanan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Buhar-sıvı faz denge evresine ait sonuçların hesaplanmasında Q-Basic programlama diliyle hazırlanmış ve kaynaklardan alınmış bir bilgisayar yazılımından faydalanılmıştır. Bu ikili sistemin yaklaşık kritik basınç değerleri her bir sıcaklık için deneysel olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Hal denklemi, yüksek basınç, stiren, karbondioksit, buhar-sıvı dengesi.

ABSTRACT

In this thesis, the properties of supercritical fluids are examined in detail since the experiments were carried out at high pressures just below or above the critical pressure and above the critical temperature of carbon dioxide. Supercritical fluids are effective solvents due to their liquid-like densities and solvation power, and gas-like viscosities and diffusivities. Separation processes based on supercritical fluids are used widely as alternative processes to conventional separation processes, since the solvation power of supercritical fluids vary with temperature and pressure. In supercritical separation processes, carbon dioxide is the most preferred supercritical fluid, because it is nonflammable, nontoxic, inexpensive, easily available, environmentally friendly and has a critical temperature around ambient temperatures with a moderate critical pressure.

Information about solubility and phase behaviour in the presence of supercritical fluids is very important in the determination of the most appropriate processing conditions and the design of the related processes. Especially, the dependence of solubility on pressure and temperature should be well understood in equilibrium studies. Phase behaviour of binary mixtures containing supercritical fluids can be examined both experimentally and theoretically. However, theoretical equilibrium studies of ternary and multicomponent mixtures are still in development.

The solubility and phase behavior of styrene, an important raw material in polymer industry, and carbon dioxide were studied at the temperatures 60, 65, 70 and 75°C and in the pressure range of 6-13.4 MPa. Experimental data obtained for CO₂-styrene binary by static method were compared with the results predicted by Peng-Robinson equation of state using Van der Waals mixing rule with one interaction parameter. A computer code written in Q-Basic programming language and obtained from literature was used to calculate vapor-liquid equilibrium calculations. The critical pressures of the binary at each temperature were determined experimentally.

Keywords: Equation of state, high pressure, styrene, carbon dioxide, vapor-liquid equilibria.

1. GİRİŞ

Sıcaklığı ve basıncı kendi kritik sıcaklığı ve basıncından büyük olan akışkanlar “süperkritik akışkan” olarak adlandırılırlar (Savage vd., 1995). Yapılan çalışmalarda süperkritik akışkanlar sıradan akışkanlar ile elde edilmesi mümkün olmayan ölçüde esneklik sağlamaları dolayısıyla “özellikleri ayarlanabilir çözücüler” olarak da adlandırılabilirler. Süperkritik halde, sıvı ve gaz arasındaki ayırım kaybolur ve akışkanın özellikleri sıcaklık ve basınçta yapılacak basit değişikliklerle kolayca ayarlanabilir hale gelir (Saraf ve Kiran, 1990). Bu tezde, kullanılan CO₂'nin kritik basıncının biraz altındaki veya üstündeki basınçlarda ve kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda çalışıldığı için süperkritik akışkanlara ilişkin kapsamlı bir bilgi verilmiştir.

Süperkritik akışkanlarda maddelerin çözünürlük davranışlarının incelenmesi, ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında Hannay ve Hogarth (1879) tarafından bazı inorganik tuzların süperkritik etanol içindeki çözünürlüklerinin ölçülmesiyle başlamıştır. Süperkritik çözücülerin kullanıldığı pek çok prosesin tasarımı için, süperkritik akışkanlar içinde maddelerin gösterdiği çözünürlük davranışı önemli bir özelliktir (Kraska vd., 2002).

Stiren, genellikle etilbenzenin dehidrojenasyonu ile üretilen önemli bir kimyasal maddedir. Reaksiyon tamamen tamamlanmadığı için ürün akımı yaklaşık %65 stiren ve %35 etilbenzen içerir ve bu ürünler genellikle vakum destilasyonu ile birbirinden ayrılır. Bu maddelerin birbirinden ayrılmasında, sıvıya yakın yoğunluklara ve oldukça iyi çözme gücüne sahip olan süperkritik akışkanların kullanılması, daha düşük işlem sıcaklıkları sağlama ve üründe hiç artık çözücü bırakmaması gibi sebeplerden dolayı vakum destilasyonuna tercih edilir (Tan vd., 1991). Diğer taraftan, süperkritik ortamda stirenin reaktif olarak kullanıldığı reaksiyonlar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Örneğin, Lin ve Akgerman (2001), süperkritik ortamda stirenin katalitik hidroformillendirilmesini gerçekleştirmişler ve katalizör aktivitesinin tek fazlı süperkritik bölgede daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Polimer endüstrisi için de önemli bir hammadde olan stirenin polimerizasyonu genellikle organik çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu durum aşırı çözücü tüketimine sebep olmakta ve çevresel problemler yaratmaktadır. Üründen kolayca ayrılabilmesi ve bahsedilen sebeplerden dolayı, süperkritik karbondioksit (SC-CO₂) ortamında polimerizasyon son zamanlarda oldukça önem kazanmaya başlamıştır (Combes vd., 1994).

Yukarıda değinilen bütün bu uygulamalarda, çalışma koşullarının belirlenebilmesi ve yüksek bir verim elde edilebilmesi için süperkritik ortamda CO₂-stiren faz davranışı verilerine ihtiyaç

duyulur. Jiang vd. (1998) stirenin SC-CO₂ içindeki çözünürlüğünü 323, 328 ve 333 K sıcaklıklarda, 8–24 MPa basınç aralığında incelemişler, dinamik yöntem kullandıklarından sadece buhar fazı için çözünürlük verileri elde etmişlerdir. Suppes ve McHugh (1989) stirenin SC-CO₂ içindeki çözünürlüğünü, 35, 55, 80 ve 100°C sıcaklıklarda, 26.9–162.4 MPa basınç aralığında gözleme dayalı yöntem ile, Tan vd. (1991) ise 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda, 14–85 atm basınç aralığında incelemişlerdir.

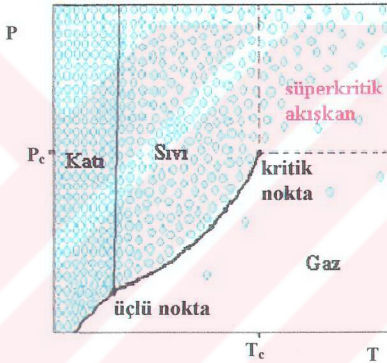
Bu çalışmada, CO₂-stiren ikili sisteminin faz davranışı, 6-13.4 MPa basınç aralığında, 60, 65, 70 ve 75 °C sıcaklıklar için statik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Deneysel bulguların Van der Waals karışım kuralının kullanıldığı Peng-Robinson hal denkleminde bir düzeltme parametresi kullanılarak hesaplanan sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.



2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI

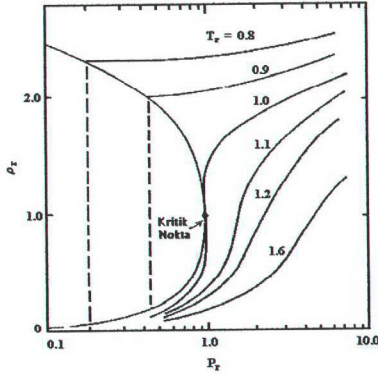
2.1 Süperkritik Akışkan Özellikleri

Saf bir maddenin sıcaklık (T) ve basıncının (P), kendi kritik sıcaklığından (T_c) ve kritik basıncından (P_c) büyük veya eşit olması halinde o madde “süperkritik akışkan” olarak tanımlanır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, süperkritik bölge, kritik nokta üzerindeki sıcaklık ve basınçlardaki bölgedir. Süperkritik akışkan, sahip olduğu yoğunluk, viskozite ve difüzyon katsayısı gibi fiziksel özellikler açısından gaz ve sıvı özellikleri arasında yer alır, ama ne tam bir gaz, ne de tam bir sıvı gibi davranır (Akgün vd., 2001).



Şekil 2.1 Saf bir maddenin faz diyagramı (Akgün vd., 2001)

Süperkritik akışkanların çözme gücü süperkritik bölgedeki yoğunlukları ile ilişkilidir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, 0.9–1.2 aralığındaki indirgenmiş sıcaklıklar (T_r) ve 1.0’den büyük indirgenmiş basınçlar (P_r) için, çözücünün indirgenmiş yoğunluğu (ρ_r), yaklaşık 0.1 olan gaza yakın yoğunluk değerinden yaklaşık 2.5 olan sıvıya yakın yoğunluk değerine kadar değiştirilebilmektedir. Sıvıya yakın yoğunluklara ulaşıldığında, süperkritik akışkan bir sıvı çözücü gibi davranmaya başlar. Yüksek indirgenmiş sıcaklık değerlerinde ($T_r = 1.6$), eğer sıvıya yakın yoğunluklara ulaşılacak isteniyorsa daha yüksek basınçlara çıkılması gerekir. Yüksek sabit basınçlarda, sıcaklık düşürülerek de benzer değişim sağlanabilir. Süperkritik bölgedeki uygulamalarda sıcaklık ve basınç, süperkritik akışkanın yoğunluğunu, dolayısıyla çözme gücünü ayarlamak için kullanılabilir (McHugh ve Krukonsis, 1986).



Şekil 2.2 Saf bir maddenin indirgenmiş yoğunluğunun kritik noktası civarındaki değişimi (McHugh ve Krukoniş, 1986).

Çizelge 2.1’de süperkritik akışkan özelliklerinin klasik sıvı ve gaz çözücülerinkilerle karşılaştırılması görülmektedir. Süperkritik akışkanların yoğunlukları sıvılarınkinden biraz düşük olmasına rağmen, viskoziteleri normal gaz haline daha yakındır. Yoğun bir gazın difüzyon katsayısı kritik nokta civarında, sıvınınkinden on kat daha fazladır. Böylece süperkritik akışkanlar, ekstrakte edilecek maddenin içine işleme ve çözünen bileşeni alıp uzaklaştırma işleminde klasik çözücülerden daha iyidir. Süperkritik akışkanların kullanılması ile kütle transferi hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Çizelge 2.1 Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların tipik fiziksel özellikleri (Hoyer,1985)

Özellik	Faz		
	Gaz	Süperkritik Akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/cm^3)	$(0.6-2.0) \times 10^{-3}$	0.2-0.9	0.6-1.6
Difüzyon katsayısı (cm^2/s)	0.1-0.4	$(0.2-0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2-2.0) \times 10^{-5}$
Viskozite (cP)	$(1-3) \times 10^{-2}$	$(1-9) \times 10^{-2}$	0.2-3.0

Süperkritik akışkanlar yüksek seçiciliğe sahiptirler. Seçicilik ve çözme kuvveti, basınç, sıcaklık ve yardımcı çözücü konsantrasyonu arasındaki hassas ilişkilerin kullanılması ile ayarlanabilir. Süperkritik akışkanların yüzey gerilimlerinin sıfır olması, mikro gözenekli maddelere kolaylıkla nüfuz etmesine ve etkin bir ekstraksiyona imkan sağlar (Hoyer, 1985).

2.2 Çeşitli Süperkritik Çözücüler

Süperkritik çözücü olarak seçilen madde, karışımdan istenen türünü çözebilmesi, hammaddeye göre inert olmalı ve basınçlandırma maliyetini en aza indirmek için uygun kritik basınca sahip olmalıdır. Aynı zamanda, işlemden sonra uzaklaştırılmasının kolay olması için düşük kaynama noktasına sahip olmalı, zehirli ve yanıcı olmamalı, yüksek saflıkta elde edilebilir olmalıdır (Rizvi vd., 1986). Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri Çizelge 2.2'de listelenmiştir:

Çizelge 2.2 Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri (Rizvi vd., 1986; Hoyer, 1985)

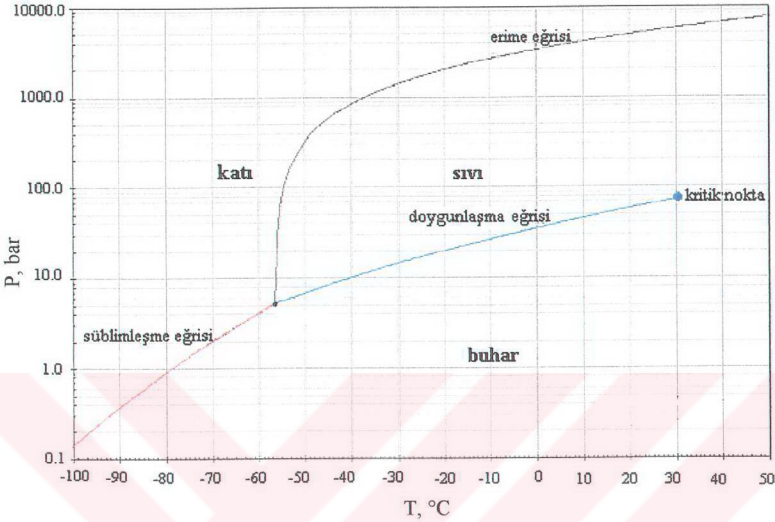
Çözücü	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)
Metan	190.6	4.60	0.162
Etilen	282.4	5.03	0.218
Klortriflor metan	302.0	3.92	0.579
Karbon dioksit	304.2	7.38	0.468
Etan	305.4	4.88	0.203
Propilen	365.0	4.62	0.233
Propan	369.8	4.24	0.217
Amonyak	405.6	11.3	0.235
Azot oksit	309.2	7.15	0.450
Dietil eter	467.7	3.64	0.265
n-Pentan	469.6	3.37	0.237
n-Hekzan	507.2	2.93	0.230
Aseton	508.1	4.70	0.278
Metanol	512.6	8.09	0.272
Etanol	516.2	6.30	0.280
Benzen	562.1	4.89	0.302
Toluen	591.7	4.11	0.292
Piridin	620.0	5.63	0.312
Su	647.3	22.0	0.322

Çizelge 2.2’de listelenen bazı maddeler geniş çaplı uygulamalar için uygun değildir. Saf hidrokarbonlar, özellikle etan ve propan yanıcı olmalarına ve hava ile patlayıcı karışımlar oluşturmalarına rağmen bazı uygulamalar için elverişlidir. Bazı aromatikler, ısıya karşı duyarlı bileşikler için uygun olmayan yüksek kritik sıcaklıklara sahiptirler. Amonyak güçlü kokusu nedeniyle çalışmalarda pek tercih edilmez. Su, oldukça yüksek kritik sıcaklık ve kritik basınca sahip olmasının yanında, pek çok mühendislik materyalleri için oldukça koroziv olduğundan işlemler için uygun değildir. Uygun kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olan azot oksit, polar bir maddedir ve süperkritik akışkan olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. Fakat bununla beraber azot oksit ve yağlar arasında patlayıcı reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.

Süperkritik akışkan olarak karbondioksit, özellikle gıda endüstrisindeki uygulamalar için oldukça caziptir ve aşağıda belirtilen sebeplerden dolayı en geniş uygulama alanına sahip çözücüdür.

- Zehirli değildir ve gıda maddelerinin ekstraksiyonunda kullanılabilir.
- Çevresel problemlere sebep olmaz. Gaz, su ve kullanılmamış çözücü gibi atık ürünler oluşturmaz.
- Yanıcı olmadığı için patlamaya ve ateşe karşı koruyucu ekipmanlar gerektirmez.
- Ulaşılması kolay değerlerde kritik sıcaklığa (31.2°C) ve kritik basınca (73.8 atm) sahiptir.
- Düşük viskozite ve yüksek difüzyon hızına sahiptir.
- Yüksek derecede uçuculuğu sayesinde çözünen maddeden kolaylıkla ayrılabilir.
- Kolaylıkla elde edilebilir.

CO₂, polar olmayan çözücü sınıfındadır. Ancak geniş moleküler quadropolü nedeniyle polar maddeler ile biraz yakınlığa sahiptir. Bundan dolayı, saf CO₂ polar olmamasına rağmen çok sayıda organik çözünen madde molekülü için süperkritik akışkan olarak kullanılabilir. Daha polar moleküllerin ekstraksiyonu için karbondioksite az miktarda yardımcı madde katılması yaygın bir uygulamadır (Ahunbay, 1996). Şekil 2.3’te saf CO₂’ye ait faz diyagramı görülmektedir:



Şekil 2.3 Saf karbondioksit faz diyagramı [1]

2.3 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Son on yıl boyunca, süperkritik akışkan teknolojisinde oldukça fazla ilerleme kaydedilmiştir. Çizelge 2.3'de uygulama alanları görülmektedir. Eşsiz karakteristik özelliklerinden dolayı süperkritik akışkanlar, pek çok önemli bilimsel alanda ilgi odağı haline gelmişlerdir. Süperkritik akışkanların diğer sistemlere tercih edilmesinin birçok sebebi vardır fakat şu şekilde genelleştirilebilir:

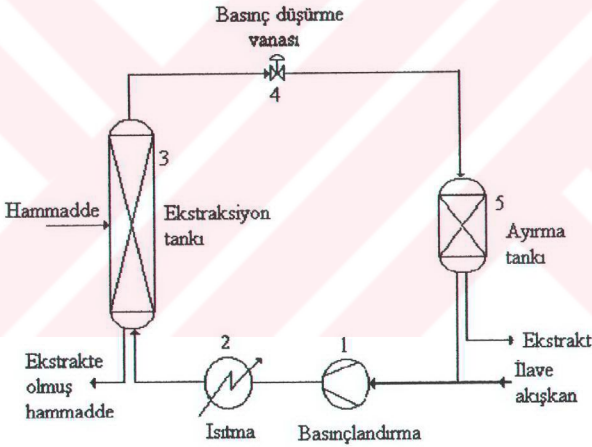
- İyi bir çözme gücü ve elverişli kütle taşınım özellikleri.
- Sistem basıncı ve/veya sıcaklığındaki ayarlamalar ile kimyasal potansiyelinin değiştirilebilme kolaylığı (McNally ve Bright, 1992).

Çizelge 2.3 Süperkritik akışkan uygulama alanları (Dinçer vd., 1998)

Gıda	Koku, esans ve kozmetik	Eczacılık	Kimya, malzeme ve polimer
Kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi	Esansiyel yağların ekstraksiyonu	Bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonu	Düşük buhar basınçlarına sahip yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması
Yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu	Doğal esans ve aromaların hazırlanması	Biyoteknolojiye dayalı karışımların fraksiyonlanması	Polimer ve monomerlerin fraksiyonlanması
Bitkisel yağların fraksiyonlanması	Ağır yağların fraksiyonlanması ve ayrılması	Yüksek molekül ağırlıklı ilaçların fraksiyonlanması	Yüksek basınç polimerizasyonu
Baharat konsantrlerinin hazırlanması	Renk ve tat maddelerinin ekstraksiyonu	Etki süresi uzun ilaç üretimi	Biyokütle işleme
Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması		İlaç sanayine yönelik katı partiküllerin, kristallerin ve kapsüllerin üretimi	Atık selüloz ve polimer işleme
		Sentetik kemik kompozitlerinin üretimi	Seramiklerin işlenmesi
			Kaplama işlemi
			Yapay yarı iletken elmas eldesi
Hidrokarbon prosesleri	Kirlilik kontrolü	Analitik kullanım	Kimyasal reaksiyon
Kömür sıvılaştırma	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması	Süperkritik akışkan kromatografisi	Tekstil ve kumaş boyama
Kömürden gazlaşabilir maddelerin ve yağların ekstraksiyonu	Proses akımlarından toksinlerin ayrılması		Aero ve silika jellerin hazırlanması, kurutulması
Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması			Gözenekli maddeler ve katalizör hazırlanması
Kalıntı ekstraksiyonu			Kristalizasyon
Katranlı kumlardan yağların ekstraksiyonu			Uranyum ve palladyum oksit ekstraksiyonu

2.3.1 Ekstraksiyon İşlemine Yönelik Bazı Uygulamalar

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SCFE) kavramı, ilk olarak Hannay ve Hogarth (1879) tarafından tanıtılmıştır. Aynı kişiler, çeşitli inorganik tuzların süperkritik etanol içindeki çözünürlüğü üzerine çalışmışlardır. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı tarafından karbondioksit, azotoksit ve hafif hidrokarbonlar gibi pek çok süperkritik akışkan içinde alifatikler, aromatikler ve organik bileşikler gibi birçok maddenin çözünürlüğü ölçülmüştür (McHugh ve Krukonis, 1986). Süperkritik bir akışkanın yoğunluğu, dolayısıyla çözme gücü, sıcaklık ve basınçta yapılacak ayarlamalar ile geniş bir aralıkta değiştirilebilir. SCFE prosesi, karışımların ekstrakte edilmesinde veya fraksiyonlanmasında, kritik sıcaklık ve basıncının üstündeki gazların eşsiz özelliklerinden yararlanır (Ramsay vd., 1991). SCFE prosesinin temel kısımları Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Bir SCFE prosesinin temel kısımları (Dinçer vd., 1998)

Yeniden kullanılmak üzere sirküle edilen akışkan, süperkritik hale gelmesi için bir pompa veya kompresörle basınçlandırılır {1} ve sonra da ısıtılır {2}. Daha sonra, ekstraksiyon tankındaki {3} hammadde ile temas geçerek bileşenlerden biri yada daha fazlasını seçici olarak ekstrakte eder. İstenen bileşen yada bileşenleri içeren çözücünün basıncı düşürülür {4} (aynı zamanda sıcaklık düşüşünün meydana geldiği noktada). Bu değişimlerin sonucu olarak, ayırma tankında {5} çözünen madde çöker ve çözücü uzaklaşır. Ayrılan çözücü prosese geri

döndürülür ve çözünen madde ayırma tankından ekstrakt olarak alınır. Fraksiyonel ayırma için birden fazla ayırma tankı ve çok kademeli ekstraksiyon için de birden fazla ekstraksiyon ünitesi kullanılabilir. Sistemde kullanılan akışkan CO₂ gibi saf bir akışkan yada ekstraksiyon verimliliğini arttırmak veya özel bir bileşeni seçici olarak ekstrakte edebilmek için belirli bileşimde yardımcı çözücü içeren bir akışkan olabilir.

Bir SCFE prosesinin sermaye ve işletme maliyetleri, çözücü içinde ekstrakte olacak maddelerin çözünürlüğü ve dağılım katsayısı gibi ekstraksiyon parametrelerinden etkilenmesinin yanısıra işletme basıncı ve ekstrakte edilen madde miktarı gibi parametrelerden de etkilenir (Dinçer vd., 1998).

SCFE prosesleri, gittikçe artan bir kullanıma sahip olmaktadır. SCFE'nin avantajları şöyle sıralanabilir:

- SCFE yönteminde organik kimyasal çözücüler kullanılmamakta, çözücü olarak karbondioksit, azot vb. inert gazlar kullanılmaktadır. Bu gazlar yanıcı, patlayıcı gazlar olmadığı gibi kimyasal reaksiyona da yol açmazlar.
- Sistemde oksijen bulunmadığı için herhangi bir oksidasyon işlemi gerçekleşmez.
- Aynı gaz tekrar tekrar kullanıldığı için ekonomiktir.
- Çevre kirliliğine yol açmaz.
- Süperkritik fazda karbondioksit gazının viskozitesi çok düşüktür. Bu sayede difüzyon daha hızlı olur. Yani karbondioksit, katı hammaddelerin dokusuna çok hızlı nüfuz eder ve verimliliği artırır.
- Düşük sıcaklıkta çalışıldığı için aroma ve vitaminler zarar görmez.
- Sistemin basıncı ve sıcaklığı kontrol edilebilir. Böylece çözünürlük özellikleri de kontrol edilmiş olur.
- Viskozite, difüzyon katsayısı, dielektrik sabiti ve süperkritik gaz yoğunluğunu ürüne göre ayarlamak gerekir. Klasik yöntemde bu mümkün değildir.
- SCFE sistemini çalıştırmak için kullanılan enerji sadece elektrik enerjisidir.
- Karbondioksit gazından başka bir atık gaz söz konusu değildir.

SCFE teknolojisinin diğer bir adı yüksek basınç ekstraksiyonudur. Ekstraktör basıncı 100-200 bar düzeyindedir. Bu nedenle oldukça pahalı bir teknolojidir. Aynı işi yapan geleneksel tesislerle karşılaştırılınca hacim olarak daha az yer kaplar, daha az işçilik gerektirir (Sulu, 2001).

SCFE'nin destilasyona göre avantajı, işlemin uygun sıcaklıklarda yapılabilmesi ve bu sayede ısıya duyarlı maddelerin geri kazanımı için uygulanabilir olmasıdır. Sıvı ekstraksiyonuna göre avantajı ise, daha hızlı bir ekstraksiyona ve faz ayırma izin vermesidir. Ayrıca SCFE işlemi sonunda akışkan, yüksek derecede uçuculuğu sayesinde ekstraktan kolaylıkla ayrılıp geri kazanılabilir. Bu sayede, daha saf ürünler elde edilebilir ve sıvı ekstraksiyondaki gibi üründen kalan çözücü problemi ortadan kaldırılmış olur (Williams, 1981).

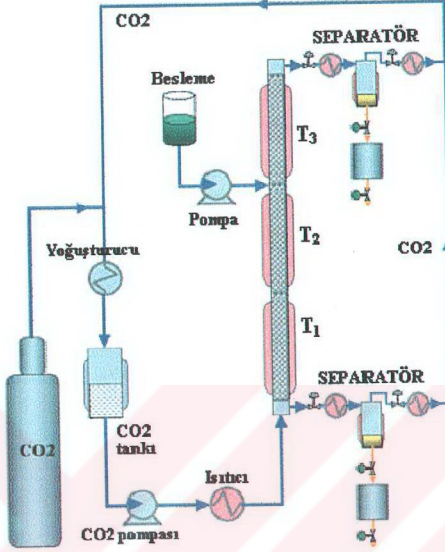
2.3.1.1 Esansiyel Yağların Fraksiyonlanması

Oksijen içeren bileşenlerden ve terpenlerden oluşan esansiyel yağlar, kompleks karışımlardır. Kimyasal yapılarının yanı sıra molekül ağırlıklarının, kaynama noktalarının ve buhar basınçlarının benzerlik göstermesi nedeni ile birbirlerinden ayrılmaları zor olmaktadır. Günümüzde esansiyel yağ bileşenlerinin birbirinden ayrılması, yüksek ısı gerektiren destilasyon yöntemi ile sağlanmaktadır. Isıya çok duyarlı olan bu bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda yapıları kolaylıkla bozularak istenmeyen özellikte ürünler vermekte ve orijinal kokularını kaybetmektedir.

Süperkritik akışkan ortamında fraksiyonlama, düşük sıcaklıklar gerektiren bir proses olması nedeniyle esansiyel yağ bileşenlerinin birbirlerinden ayrıştırılmasında alternatif bir prostestir. Bileşenlerine ayrıştırılacak olan esansiyel yağ ve akışkan, sisteme sürekli beslenir veya yağ kolonun alt kısmında yer alan bir hazneye konularak akışkan sürekli olarak bu kısımdan geçirilir (Şekil 2.5). Yağ ile temas halinde olan süperkritik akışkan, kolon boyunca ilerlerken bileşenlerden birini veya birkaçını seçimli olarak çözer. Kolonun çıkışında yer alan separatör veya genişleme vanası yardımıyla da çözünen bileşen(ler) ve CO₂ birbirinden ayrılır. Genellikle kolon sıcaklığı, iç riflaksın sağlanabilmesi, verimin arttırılabilmesi için alttan üst tarafa doğru kademeli olarak arttırılır ($T_1 < T_2 < T_3$). İşlemin verimliliği, birbirinden ayrılacak olan bileşenlerin birbirlerine olan seçiciliği ile tanımlanır. Seçicilik, α_{ij} , (2.1) eşitliği ile tanımlanır :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (2.1)$$

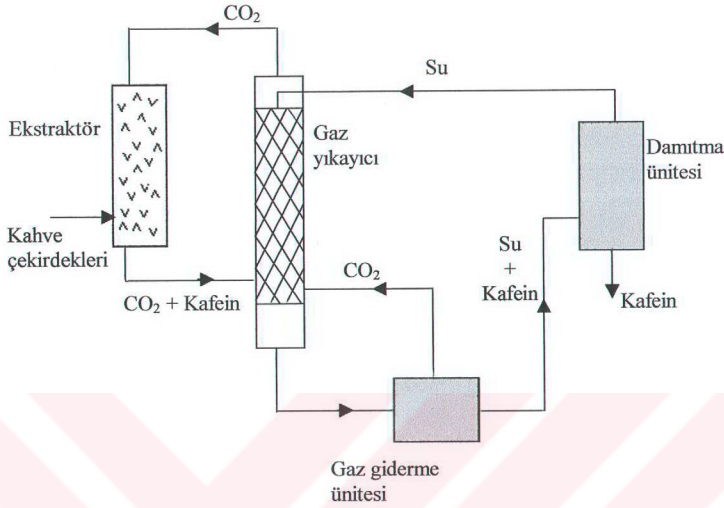
Burada y_i ve y_j , kolonun üstünden alınan üründeki i ve j bileşenin mol kesrini; x_i ve x_j , kolonun altında kalan veya kolonun altından alınan üründeki i ve j bileşenin mol kesrini gösterir. Seçicilik değerinin 1'den yüksek çıkması, işlem sırasında bileşenlerin birbirlerinden ayrıldığını gösterir. Seçicilik değeri ne kadar yüksek çıkarsa bileşenlerin birbirlerinden ayrılma oranı da o kadar yüksek demektir (Akgün vd., 2001).



Şekil 2.5 Genel amaçlı fraksiyonlama prosesi (Akgün vd., 2001)

2.3.1.2 Kahveden Kafein Giderilmesi

Çözücü olarak SC-CO₂ kullanılarak, kahveden kafeinin uzaklaştırılması için bir endüstriyel proses Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Ekstraksiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmektedir: Önceden su ile ıslatılmış yeşil kahve çekirdekleri basınç hücresine (ekstraktör) yerleştirilir ve 16-22 MPa, 363 K'de ($\rho \approx 0.4-0.65 \text{ gcm}^{-3}$) CO₂ ile ekstrakte edilir. Şekil 2.6'de görüldüğü gibi CO₂ sürekli olarak yeniden kullanılmak üzere sirküle edilir. Kafein, kahve çekirdeklerinden süperkritik faz içine difüzyon ve 343-363 K'de suyla yıkandığı yıkama kulesine taşınır. 10 saat sonra kafeinin tamamı çekirdeklerden yıkama suyuna geçer. Gaz, yıkama suyundan uzaklaştırılır, kafein ise destilasyon işlemi ile sudan ayrılarak geri kazanılır. Çekirdeklerin kafein içeriği %3 ve %0.7 arasında değişen ilk değerinden %0.02'ye kadar azalır. Süperkritik akışkan olarak CO₂'nin kullanılmasıyla, kafeinin seçici olarak uzaklaştırıldığı ve aromada bir kayıp olmadığı tespit edilmiştir (Williams, 1981).



Şekil 2.6 Kahve çekirdeklerinden kafeinin süperkritik ekstraksiyonu (Williams, 1981)

2.3.2 Ekstraksiyona Yönelik Olmayan Bazı Uygulamalar

2.3.2.1 Polimerizasyon

Klasik polimerizasyon aşamalarında yer alan ve yüksek maliyete neden olan kurutmaya, toksik ve zararlı organik çözücü kullanımına, atık su işlemlerine, reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırıldığı işlemlere gerek kalmadığı için süperkritik akışkanların kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonları son yıllarda dikkatleri üzerine toplamaya başlamıştır (Akgün vd., 2001). Ayrıca süperkritik akışkanların özelliklerinin ayarlanabilir olması süperkritik çözücü ortamında polimerlerin işlenmesi ve sentezlenmesi için oldukça cazip bir özelliktir. Bu akışkanların kullanılması polimerlerin saflaştırılması, fraksiyonlanması ve modifikasyonu için de alternatif yollar sunar (Saraf ve Kiran, 1990). Örneğin, Scholsky vd. (1987) tarafından süperkritik akışkan prosesinin sentetik polimerlerin saflaştırılması ve fraksiyonlanmasında etkili bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Çok bileşenli polimer karışımlarının saflaştırılması ve fraksiyonlanması ile, molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak meydana gelen fiziksel ve bileşimsel değişiklikleri daha geniş bir ayrıntıyla analiz etmek mümkündür.

Bu da polimerizasyon prosesi boyunca meydana gelen olayların daha iyi anlaşılmasına imkan sağlar (Scholsky vd., 1987).

Süperkritik akışkan ortamında polimerizasyon reaksiyonları yüksek basınçlarda sürdürüldüğünden polimerizasyon reaksiyonları üzerine yüksek basıncın genel etkilerini incelemek yararlı olacaktır (Scholsky, 1993). Basınç altında polimerizasyon ilk olarak 20. yüzyılın başlarında bazı araştırmacılar tarafından, 300-400 MPa'da butadienin polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Basınç uygulaması;

- Atmosferik basınç altında polimerleşmeyen monomerlerin polimerizasyonuna,
- Atmosferik koşullar ile karşılaştırıldığında, aynı reaksiyon hızları için, daha büyük moleküler kütleli polimerlerin üretilmesine,
- Aynı sıcaklıklar için, polimerizasyon hızı ve dönüşüm derecesindeki artışa imkan sağlar.

Monomere basınç uygulandığında aşağıdaki etkiler meydana gelir:

- Reaksiyona giren moleküllerin hacmindeki azalıştan dolayı, konsantrasyonundaki artış,
- Reaksiyon sistemi daha yoğun hale gelir ve viskozitesi artar. Bu sebeple moleküllerin difüzyon hızları değişir.
- Yüksek basınçlarda, moleküllerde şekil değişimi, elektron bulutlarının şeklindeki değişiklik, yönelme etkisinin görülmesi ve sterik engellerin üstesinden gelinmesi mümkündür.
- Basıncın yükseltilmesiyle bileşenlerin çözünürlüğü ve faz durumları değişir (Sivergin, 1994).

SC-CO₂, homojen ve heterojen radikal polimerizasyonlarında, reaksiyon ortamı olarak oldukça dikkat çekici bir alternatif haline gelmektedir. CO₂, çevreye zararlı olmayan bir çözücü olup, polimer reaksiyonda ortamdaki kolaylıkla ayrılabilir, tekrar kullanılabilir ve serbest radikal reaksiyonlarında tepkimeye girmez. SC-CO₂ küçük molekülleri çözmeye yeteneği açısından hidrokarbon çözücü gibi davranır ve böylece bir çok monomer SC-CO₂'de yüksek çözünürlük gösterir (Canelas vd., 1996). Çözünmesi gereken maddelerin çözünürlüğü sisteme yardımcı çözücülerin eklenmesi ile artırılabilir (Dobbs ve Johnston, 1987). DeSimone vd. SC-CO₂'nin hem heterojen (Romack vd., 1995; Shaffer vd., 1996) hem de homojen (Combes vd., 1994) polimerizasyonlar için elverişli bir çözücü olduğunu göstermişlerdir ve akrilik asidin SC-CO₂ ortamında çöktürme polimerizasyonunu başarılı bir şekilde ortaya koymuşlardır (Xu vd., 2001).

2.3.2.2 Partikül Boyutu Tasarımı

Klasik ilaç kullanımına ait uygulamalarda ilacın aktif bileşeni, kontrolsüz olarak tamamen ve hızla verilir. Vücut tarafından faydalanılan miktarı çevre kapasitesine (ilacın vücut tarafından kullanımı ve ilaç konsantrasyonundaki azalma) bağlıdır. Bu nedenle son yıllarda eczacılık sektöründe kontrollü ilaç verilmesi sistemleri bir hayli ilgi görmektedir (Kikic ve Sist, 2000). Kontrollü ilaç verilmesi, polimerik bir taşıyıcıda (kapsül vb.) bulunan ilacın kontrollü bir hızda hastaya verilmesi esasına dayanır. İlacın aktif bileşeninin doku yada kanda sabit konsantrasyonda kalmasını sağlamak için ilacın verilme işlemi iki aşamada gerçekleştirilir: Tedavi amaçlı doza ulaşmak için gerekli miktardaki ilaç hızla verilir, daha sonra korumayı sağlayacak dozaj, sabit hızla verilir. Böylece, ilacın verilmesi ve metabolik olarak uzaklaştırılması aynı hızda gerçekleştirilmiş olur. Bu arada hastaya kontrollü ilaç verilmesini sağlayacak polimer sisteminden istenen 3 önemli özellik vardır:

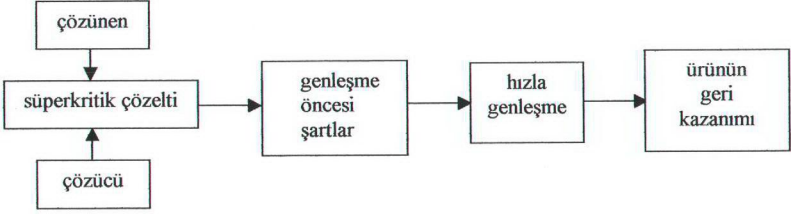
- Polimerin biyolojik olarak uyumlu ve bozulabilir olması, yani enzimler sayesinde daha küçük partiküller halinde vücuttan uzaklaştırılması.
- Polimerin bozunma ürünlerinin zehirli olmaması.
- Polimerin biyolojik olarak absorplanabilmesi, yani vücuttaki kimyasallar sayesinde istenilen zaman içerisinde kullanılması.

Bu özellikleri sağlamak için temel olarak kullanılacak 3 teknoloji vardır (Akgün vd., 2001).

- Süperkritik Çözeltilerin Hızla Genleşmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS): Çözünmüş madde içeren süperkritik çözelti bir mikro-orifis boyunca geliştirildiğinde, çözücü yoğunluğu çok büyük bir oranda düşer. Bu da, çözücünün çözme kapasitesinde ani düşüşe ve çözünen maddenin çökmesine neden olur. Bu proses, süperkritik çözeltilerin hızla genleşmesi yada kısaca RESS olarak adlandırılmıştır. Çünkü genleşmenin karakteristik hızı ses hızındadır yani proses oldukça hızlıdır. Genleşme nozülünden hızla basınç düşüşü uniform şartlar ve genleşmeden sonraki çevre şartlarında oldukça yüksek aşırı doygunluk oranlarına sebep olur. Bu iki nitelik, RESS'in karakteristik özellikleridir. RESS işleminde seçilen parametrelere bağlı olarak mikro düzeyin altında partiküller, ince filmler ve ince polimer liflerini içeren ürünler ele geçer. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, RESS prosesinin dört basamaktan oluştuğu düşünülebilir (Weber ve Thies, 2002):

- Tipik olarak çözünen maddenin süperkritik çözücü içerisinde çözüldürülmesi şeklinde süperkritik çözeltilerin hazırlanması.

- Genleşme öncesi şartların sağlanması.
- Süperkritik çözeltinin kapiler boru veya mikro-orifis boyunca genleşme öncesi şartlardan çevre yada çevre şartlarına yakın koşullara hızla genleşmesi.
- Genleşme odasında ürünün geri kazanılması.



Şekil 2.7 RESS prosesinin basitleştirilmiş genel blok diyagramı (Weber ve Thies, 2002)

RESS işlemi oldukça dar bir aralıkta partikül boyutu dağılımı sağlar. Çok hızlı gerçekleşen bir proses olduğundan çözünen maddenin kristallenmesi ve kurutulması anlık olarak gerçekleşir ve üründe hiç çözücü kalmaz. RESS prosesi bu avantajlarının yanında bazı dezavantajlara da sahiptir. Örneğin, sadece süperkritik akışkanlar içerisinde çözünebilir maddelere uygulanabilir. Pek çok maddenin süperkritik akışkanlarda çözünürlüğü düşük olduğundan az miktarda çözünen partikülleri hazırlamak için oldukça fazla miktarda akışkana gereksinim duyulur. Bu sebeple RESS, akışkan kullanımı açısından pahalı bir tekniktir ve sadece oldukça değerli ürünlerin elde edileceği proseslere uygulanabilir (Arai vd., 2001).

- Gaz Karşıt-Çözücü (Gas Anti-Solvent, GAS): Bu yöntem yine son derece ince partiküllerin eldesi için kullanılır. Karşıt-çözücü varlığında çözeltinin hacmi oldukça artar, yoğunluktaki azalıştan dolayı orijinal çözücünün çözme gücü düşer ve çözünen madde mikro partiküller halinde çökmeye yada kristallenmeye zorlanır (Kikic ve Sist, 1998). Karşıt-çözücü olarak genellikle CO₂ kullanılır. CO₂'nin karşıt-çözücü olarak kullanıldığı GAS yönteminin belirleyici özellikleri; kristallenme hızının karşıt çözücünün düşük sıcaklıkta basınçlandırılması ile kontrol edilebilmesi, karşıt çözücünün kristalizasyondan sonra ayrılmasının klasik yöntemlere göre oldukça kolay olması ve CO₂'nin zehirliliğinin diğer organik çözücülerden farklı olarak oldukça düşük olması şeklinde sıralanabilir. GAS prosesinde basınçlandırma hızı oldukça önemli bir faktördür. Kristallenme davranışı ve kristal boyutundaki farklılıklar basınçlandırma hızıyla alakalıdır (Arai vd., 2001).

- Sıkıştırılmış Karşıt-Çözücü Kullanarak Çöktürme (Precipitation Using Compressed Anti-Solvent; PCA): Polimer kaplı partiküllerin eldesi için ilaçların polimer ile birlikte çöktürülmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Bu tip partiküller genelde 50 µm çaplı delikler kullanılarak elde edilir. Her ne kadar istenilen konfigürasyonda partikül oluşumu, farklı basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve delik geometrileri ile elde edilse de şartların detaylı olarak araştırılması gerekmektedir (Akgün vd., 2001).

2.3.2.3 Reaksiyon

Bir reaksiyonun seçiciliği ve hızı genellikle bir süperkritik akışkanın (SCF) reaktant ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılması ile arttırılır. SCF ortamındaki reaksiyonlar sıvı içinde gerçekleşene göre daha hızlıdır. Bunun sebebi, taşınım özelliklerinin gelişmiş olmasıdır (Saito, 1995). Süperkritik akışkan ortamdaki reaksiyonların pek çok avantajları vardır (Johnston, 1989):

1. Süperkritik akışkanların çözme gücü, basınç ve/veya sıcaklıktaki değişikliklerle ayarlanabilir. Bu özellik sayesinde hız ve denge sabitleri yada reaktantların ve ürünlerin konsantrasyonları değiştirilerek reaksiyon hızları ayarlanabilir. Süperkritik akışkanın basıncındaki küçük bir değişiklik, çözme gücünde büyük bir değişikliğe sebep olur. Bu olay SCF'lere özgüdür.
2. Basınç veya sıcaklık kullanılarak belli ürünler için seçicilik ayarlanabilir.
3. Reaksiyonlar, yüksek saflıkta ürünler üretebilmek için süperkritik akışkanların kullanıldığı ayırma prosesleri ile birleştirilebilir. Reaksiyon ürünleri SCF fazından çökerek ayrılır. Moleküler ağırlık dağılımı, polimerlerin süperkritik akışkan fazından çökerek ayrılması için sıcaklık ve basıncın uygun bir şekilde seçilmesi ile kontrol edilebilir.
4. Süperkritik akışkanların kullanılması çok fazlı reaksiyon yerine tek fazlı homojen reaksiyonun gerçekleştirilmesi için bir yol sağlayabilir. Bu sayede kütle transferi problemi asgariye indirilerek, verim ve enerji tasarrufunun artması sağlanır.
5. Sıvılarınkine oranla difüzyivite daha yüksek, viskozite daha düşük olduğundan taşınım özellikleri gelişmiştir.
6. SCF'ler katı katalizör kullanan reaksiyonlarda pek çok fayda sağlar. Gözeneklerdeki tıkanmayı azaltarak katalizörlerdeki taşınımı arttırmak için bir vasıta gibi davranabilirler. SCF'ler, reaktantları yada ürünleri katı fazdan uzaklaştırarak, gaz katı reaksiyonlarını hızlandırmak için kullanılmaktadırlar.

7. Süperkritik akışkanlar, bir reaksiyon hakkında bilgi elde etmek için araç olarak kullanılabilir. Çözücü polaritesi veya viskozitesindeki küçük değişikliklerle reaksiyon ortamında karışım rahatlıkla sağlanabilir. Bir SCF'nin kullanılması ile, farklı moleküller özelliklere sahip sıvı çözücüler yerine tek bir çözücü içinde reaksiyon gerçekleştirilebilir.

Süperkritik ortamda reaksiyon uygulamalarına yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Sigman vd. (1987) bu konuda çalışmalar yapmışlar, çözücünün yapısında bir değişiklik yaratmadan özelliklerini ayarlamaya imkan verdiği için SC-CO₂'yi kullanmışlardır. Sonuçların diğer sıvı çözücüler kullanıldığında ortaya çıkan sonuçlarla karşılaştırılması ve bütünleştirilmesi ile olayın işleyişi hakkında karar verebilmişlerdir. Bazı araştırmacılar da süperkritik akışkan ortamında çeşitli reaksiyonların kinetiği ve dinamiğini inceleyerek bu reaksiyonların kimyasal dengesi üzerine yoğunluğun etkilerini belirtmişlerdir. Texas Üniversitesinde, Johnston ve grubu süperkritik akışkan ortamında reaksiyonlar hakkında pek çok temel çalışmaları yayınlamışlardır (Savage vd., 1995).

Kimyasal denge ve faz dengesi, işletim koşullarına bağlı olduğundan, bunların sıcaklık ve basınçla nasıl değiştiği hakkındaki bilgi, deneysel kinetik dataların uygun bir şekilde yorumlanması ve süperkritik koşullardaki reaksiyonların yürütülmesi için gerekli uygun proseslerin tasarlanmasında faydalı olacaktır.

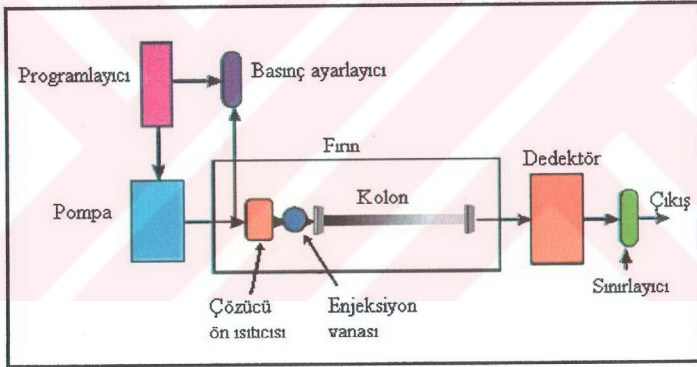
SCF ortamında reaksiyonlar üzerine araştırmalar, yapılan pratik uygulamalarla geliştirilmektedir. Bu uygulamalardan bazıları, Diels-Alder reaksiyonları, organometalik reaksiyonlar, heterojen katalizörlü reaksiyonlar, yakıt prosesleri, elektrokimya ve polimerizasyon alanlarındadır (Savage vd., 1995).

2.3.2.4 Süperkritik Akışkan Kromatografisi (SFC)

Süperkritik akışkanların taşıyıcı faz olarak kullanıldığı kromatograflar 20 yıldan daha uzun zamandan beri bilinmesine rağmen, SFC'nin avantajları son zamanlarda daha fazla farkına varılmaya başlanmıştır (Bartle, 1988). SFC için taşıyıcı faz süperkritik akışkan, durucu faz ise dolgu kolonda dolgu maddesi, kapiler kolonlarda kolon duvarına kaplı ince katmandır. Gazların yüksek difüzyon katsayısı, gaz kromatografisinde (GC) görüldüğü gibi oldukça dar kromatografik piklerin elde edilmesine sebep olur. Bununla beraber, sıvıların gazlara göre çok daha düşük olan difüzyon katsayısı, sıvı kromatografisinde (LC) görüldüğü gibi geniş kromatografik bantların oluşmasına sebep olur. Bir süperkritik akışkan içindeki difüzyon katsayısı gaz ve sıvı için olan değerlerin arasındadır. Aynı zamanda bir süperkritik akışkan

düşük uçuculuktaki bileşikleri içeren pek çok maddeyi çözebilir. Yani, SFC pek çok bileşiğin ayrılması hususunda yararlı bir seçenek sunar. SFC'de GC ile ayırlamayan düşük uçuculuktaki bileşikler ile de çalışılabilir. SFC, analitik hız ve kolon etkinliği açısından LC'ye göre üstündür (Arai vd., 2002). Görüldüğü gibi SFC hem gaz hem de sıvı kromatografisinin karakteristik özelliklerini birleştirir. Düşük viskozite ve yüksek difüzyon hızı, LC'de olduğundan daha hızlı bir ayırmaya imkan sağlar. Ayrıca yüksek çözme gücü sayesinde ısıya duyarlı, uçucu olmayan bileşiklerle çalışılmasına GC'de olduğundan daha fazla olanak sağlar (Hoyer, 1985).

Süperkritik akışkanların çözme gücü yoğunluğa oldukça bağlı olduğundan ve yoğunluğun da sıcaklık ve basınçta yapılacak değişikliklerle ayarlanabilmesinden dolayı, GC'de sıcaklık programlaması ve LC'de çözücü programlaması gibi SFC'de de izotermal basınç programlaması (yoğunluk programlaması) metodu kullanılabilir (Arai vd., 2002). Bir SFC'nin temel kısımları Şekil 2.8'de gösterilmektedir:



Şekil 2.8 Bir SFC genel akım şeması [2]

Dolgu kolonlu SFC, LC, kapiler kolonlu SFC ise GC temellidir. Fakat aynı zamanda kendilerine özgü özelliklere de sahiptirler. Bunlardan en önemlileri, basınç programlaması için gerekli olan basınç kontrollü pompalama sistemi ve kolon sonundaki akış ya da basınç azaltıcıdır (Arai vd., 2002).

SFC uygulamasının sadece süperkritik akışkanlar (genellikle CO₂) içinde çözünebilir maddelerin sınırlı olmasına karşın, çeşitli alanlarda pek çok ilginç ayırmalar rapor edilmiştir. Polimer analizi kesinlikle bunlar içinde önemli olanlarındandır. Petrol endüstrisinde, SFC

fosil yakıtlarda bulunan hidrokarbonların ve kanser yapıcı polisiklik aromatik bileşiklerin analizi için gittikçe daha da önemli olmaya başlamıştır. Dolgulu ve kapiler kolonlu SFC için diğer tipik uygulamalar, patlayıcıların, pestisitlerin, ilaçların ve farmasotiklerin ayrılmasıdır.

Dolgulu ve kapiler kolonlu SFC'nin tüm uygulamalarına değinmek mümkün değildir. Gelecekte bu uygulamalar özellikle gıda ve ecza endüstrileri için çok daha ilgi çekici olacaktır. Çünkü, oldukça saf ekstraktları herhangi bir zehirli organik çözücü ile temas ettirmeden elde etmek mümkündür.

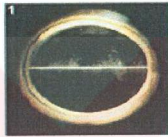
Genel olarak, SFC için taşıyıcı faz aşağıdaki karakteristik özellikleri göstermelidir:

- Kritik parametreler (sıcaklık ve basınç) ticari teçhizat ile ulaşılabilir olmalıdır.
- Akışkan, yüksek saflıkta elde edilebilir olmalı ve çok pahalı olmamalıdır.
- Akışkan, örnek ve SFC ekipmanları ile kimyasal olarak uygunluk içinde olmalıdır.
- Akışkan pek çok organik çözücü ile karışabilmelidir.

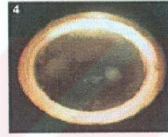
Karbondioksitin düşük kritik sıcaklık ve basınca sahip olması, pek çok ekipmana uygunluk göstermesi (özellikle alev iyonlaşma dedektörü ile) gibi sebeplerden dolayı SC-CO₂, SFC'de en çok kullanılan akışkandır (Elvers vd., 1994).

3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK ve FAZ DENGESİ

Saf maddelerin faz davranışları, hem uygulamalarda hem de teorik bakış açısından önemlidir. Benzer olmayan moleküller arasındaki etkileşimler, saf akışkanlarda gözlenenden farklı olarak, geniş çeşitlilikte faz geçişlerine sebep olur. Yüksek basınç çalışmaları, moleküller arasındaki itici etkileşimlerin rolünün aydınlatılması açısından da yararlı olmaktadır. Deneysel ve teorik çalışmaların pek çoğu ikili karışımlar üzerine yoğunlaşmıştır. İkili karışımlar üzerine çalışmalar, çok bileşenli karışımların davranışlarının anlaşılabilmesi açısından önemlidir. Çünkü bu çalışmalar, benzer olmayan moleküller arasındaki etkileşimlere açıklık getirir (Sadus, 1992). Şekil 3.1'de buhar ve sıvı fazlardan süperkritik faza geçiş ve tersine süreçte sistemin aldığı şekiller görülmektedir:



1) Kritik nokta altında iki ayrı faz mevcuttur.



4) Yeni bir süperkritik faz oluşuyor.



2) Sıcaklığın artmasıyla sıvı genişler.



5) Sistemin soğuması nedeniyle proses tersine gelişir.



3) İki faz daha az ayrılabilir hale gelir.



6) Faz ayrımı sıvı ve buhar olmak üzere gözlenir.

Şekil 3.1 Bir akışkanın süperkritik faza geçiş görüntüleri [3]

Süperkritik akışkanlarla ayırma proseslerinin değerlendirilmesi ve tasarımı büyük oranda faz davranışının modellenmesi becerisine dayanır. Süperkritik akışkanların faz dengesinin

modellenmesine özgü çok sayıda büyük zorluklar mevcuttur. Bu zorluklar, sistemin asimetrisini, yüksek sıkıştırılabilirliği ve kritik noktanın matematiksel olarak tekil yapısını içerir.

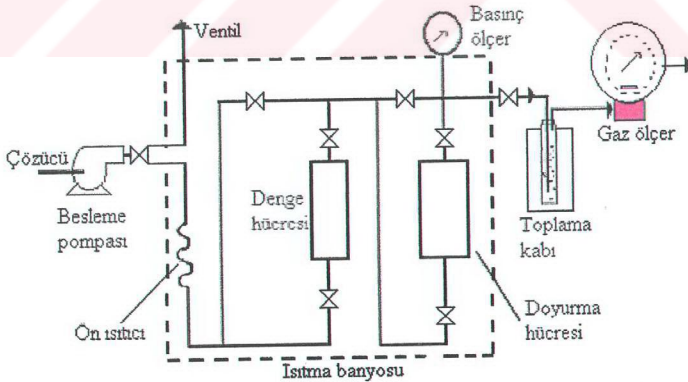
Modelleme gayretlerindeki amaçlar, deneysel sonuçların elde edilemediği bölgelerde, mevcut datalar ve faz dengesi tahmini arasında ilişki kurmaktır. Süperkritik faz dengesi için modeller pek çok kategoriye ayrılır. En yaygın yöntemde, süperkritik akışkan fazına yoğun bir gaz gibi davranılır ve akışkan fazındaki çözünen maddenin fugasite katsayısı hesaplamada hal denklemi kullanılır (Brennecke ve Eckert, 1989).

3.1 Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerinin Ölçülmesinde Kullanılan Deneysel Teknikler

Süperkritik akışkanlar içindeki bir maddenin çözünürlüğü, bir ekstraksiyon prosesinin tasarlanmasında ya da bir ayırma prosesi için en uygun koşulların elde edilmesinde oldukça önemli bir özelliktir (Jiang vd., 1998). Belirli şartlar altında uygun faz denge bileşimlerinin belirlenmesi için literatürde çeşitli tiplerde ekipmanlar tanıtılmıştır. Bunlar içerisinde dinamik (akışlı), statik ve sirkülasyonlu yöntemler en çok kullanılanlarıdır (King ve Catchpole, 1993).

3.1.1 Dinamik Yöntem

Bir süperkritik akışkan içerisinde, sıvının veya katının çözünürlüğünün belirlenmesinde kullanılan dinamik yöntemi temsil eden akış düzeneği Şekil 3.2'de gösterilmektedir:



Şekil 3.2 Çözünürlük verileri için dinamik akış düzeneğinin şematik diyagramı (Akgün,1999)

Bu sistem için düzeneğin ve prosedürün tarifi Van Leer ve Paulaitis (McHugh ve Krukoniş, 1986) tarafından 1980 yılında yapılmıştır. Literatürde diğer akış yöntemleri tarif edilmiş olmasına rağmen Van Leer tekniği, çözünürlük hakkındaki bilgilerin elde edilmesi için, tipik bir akış yönteminin sahip olabileceği bütün ana özellikleri bir araya getirir. Genellikle CO₂ kullanılsa da deneysel teknikler herhangi bir süperkritik akışkana uygulanabilir.

Bu yöntemde, çevre sıcaklığında bulunan CO₂, yüksek basınç pompası ile sisteme yüklenir ve arzu edilen işlem basıncına sıkıştırılır. Bu aşamada kullanılan pompa, bir yüksek basınç sıvı kromatografik pompa veya küçük bir diyaframlı kompresör olabilir. Yüksek basınç pompası, CO₂ ve çözünen madde arasındaki dengeyi sağlayacak yeterli derecede yavaş akış hızlarında (60-500 cm³/dk) CO₂'yi, sistemden sürekli olarak geçirmek için kullanılır. CO₂, çalışma koşullarını sağlamak için, çözünen madde ile temas etmeden önce sabit sıcaklık banyosu içindeki bir boru bölümünden geçirilir. Isıl dengeye ulaşıldıktan sonra CO₂, çözünen madde ile doldurulmuş yüksek basınç denge hücresine beslenir. CO₂, kolon boyunca yavaş bir şekilde akarak çözünen maddeyi sürekli olarak süpürür ve çıkıştaki ikinci kolona girmeden önce çözünen madde ile doyurulmuş olur. Doygun ve CO₂ bakımından zengin faz ikinci hücreden çıktıktan sonra ısıtılmış ölçme (metering) vanasından atmosfer basıncına genişir. Bu durumda ağır bileşen (çözünen), çözültiden ayrılıp çöker ve soğuk tuzakta toplanır. Soğuk tuzağın sıcaklığı çözünen maddenin (ağır madde) buhar veya süblimasyon basıncı ile belirlenir. Tıkanmadan kaçınmak amacıyla, ölçme vanası yüksek sıcaklıkta tutulur. Bu sayede CO₂'nin genişmesi sırasında kuru buz oluşumundan kaçınılmış olur. Sistemin basıncı, CO₂'nin pompalanma hızı ve ölçme vanasının ayarlanması vasıtasıyla belirlendiğinden, vanada tıkanmayı en az düzeye indirmek, sabit bir akış hızı ve basınç elde etmek için oldukça önemlidir. Belirli bir zamanda soğuk tuzakta toplanan çözünen madde miktarı ağırlıkça hesaplanır ve CO₂'nin hacmi, wet-test veya dry-test meter ile ölçülür. Genleşen CO₂'nin anlık akış hızı basit rotametre veya kabarcık-akış metre ile ölçülür.

Bu tipteki akış sisteminin avantajları şöyle sıralanabilir:

- Açık bir örnek alma yönteminin kullanılması.
- Uygun çözünürlük datalarının hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde elde edilebilmesi.
- Denge, sıyırma ve fraksiyonlama verilerinin elde edilebilmesi.

Dezavantajları:

- Çözünen madde (katı veya sıvı), ölçme vanasını tıkayabilir ve çözünen madde geçişini engelleme durumu ortaya çıkabilir. Bu da çözünürlük hesaplamalarında hatalara

sebepler olur.

- Kolonlarda belirlenemeyen faz değişiklikleri meydana gelebilir (örneğin katıdan sıvıya, sıvıdan iki tip sıvıya geçiş).
- Yüksek basınçlar, süperkritik akışkanca zengin fazın yoğunluğunun çözünen maddece zengin sıvı fazın yoğunluğundan daha büyük olmasına sebep olabilir.
- Çok bileşenli karışımlar ile yapılan denge deneyleri, bileşenlerden bir veya birkaçının tamamen bitmesinden kaçınmak için dikkatli bir şekilde tasarlanmalıdır.
- Sadece hafif fazdan örnek alınabildiği için sıvı fazda (kolon içinde yoğun ortam) süperkritik akışkanın çözünürlüğü ölçülemez.

Bütün bu dezavantajlarına rağmen dinamik akış tekniği halen geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Cihazda değişiklikler yapmak suretiyle her bir dezavantajın üstesinden gelmek mümkündür. Bu cihazda yapılacak en basit ve en kestirme değişiklik, sisteme örnekleme vanasının (süperkritik faz, ısıtılmış ölçme vanasından akıp geçmeden önce bu fazdan bir örnek elde etmek amacıyla) eklenmesidir. Bu sayede ölçme vanası probleminde bir çözüm getirilmiş olur, fakat hala deneyi yapan kişinin bilgisi olmaksızın kolonlar içerisinde faz değişimlerinin meydana gelmesi mümkündür. Bazı araştırmacılar, çözünen madde yüklü kolonlara yüksek basınçta dayanıklı cam monte ederek bu sorunun üstesinden gelmişlerdir. Bu yolla deney boyunca gerçekleştirilecek faz geçişleri gözlemlenebilir (McHugh ve Krukoniş, 1986).

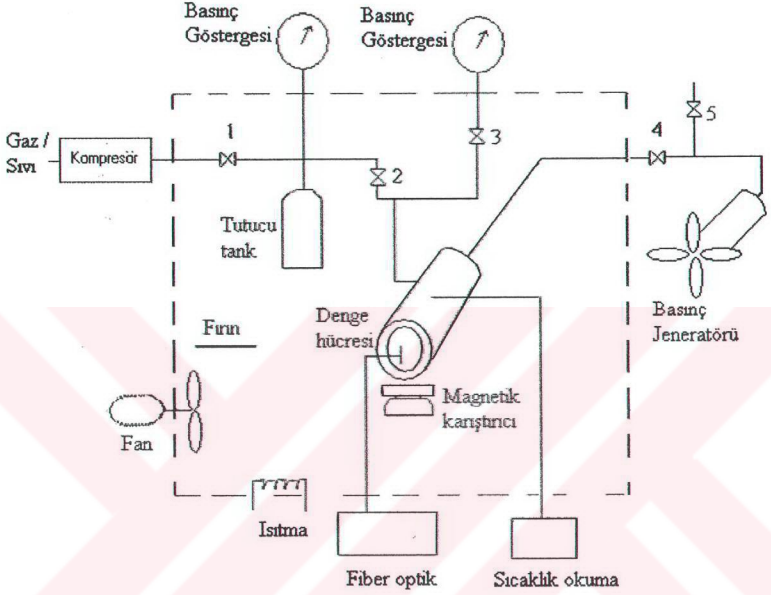
3.1.2 Statik Yöntem

Bu yöntemde çözünen ve çözücü madde hücreye birlikte yüklenir. Statik yöntemler, hem basınç-sıcaklık ($P-T$) bölgesindeki faz-sınır eğrilerinin yerini hem de süperkritik akışkan içindeki bir maddenin çözünürlüğünü belirlemek için kullanılır. Statik yöntem, gözleme dayalı yöntem (synthetic method) ve analitik yöntem olarak iki başlık altında incelenebilir.

3.1.2.1 Gözleme Dayalı (Synthetic) Yöntem

Bu tip bir sistem Şekil 3.3'de görülmektedir. Sistemin ana parçası değişebilir hacme sahip, yüksek basınç hücresidir. Bu hücre, dengede mevcut olan fazların görsel olarak belirlenmesine izin veren bir gözetleme hücresidir. CO_2 , yüksek basınç pompası yada gaz-sıvı kompresörüne oda sıcaklığında beslenir. Burada sıkıştırılır ve zorlanmış konveksiyon hava banyosu içinde yer alan bir tanka salıverilir. Gözetleme hücresinin çevreleyen havanın sıcaklığı $\pm 1^\circ C$ hassasiyetindeki platin bir direnç elemanı ile ölçülür. Toplama tankı içindeki gaz

miktarı, uygun bir eşitlikten elde edilen gaz yoğunluğundan ve toplama tankının hacminden hesaplanır.



Şekil 3.3 Gözleme dayalı statik sistem şeması (McHugh ve Krukoniş, 1986)

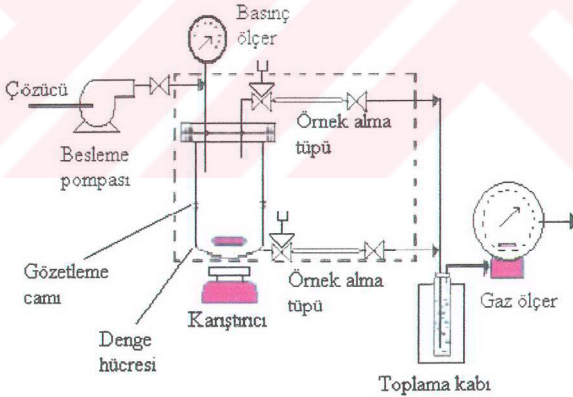
Süperkritik CO₂ içindeki bir katının çözünürlüğü ise şu şekilde hesaplanır: Katı-CO₂ karışımının basıncı, bütün katı CO₂ içinde çözülene kadar izotermal olarak artırılır. Bu noktada, tek fazlı akışkan, gözetleme hücresinde bulunmaktadır. Katı, çözeliden çökerek ayrılanaya kadar, yavaş bir şekilde basınç düşürülür. Böylece, gerçek çözünürlük noktası, bu ikili faz hali ve tekli akışkan faz hali arasındaki basınç aralığında olacaktır. Bu basınç aralığında katı çözünürlüğü, CO₂ ve gözetleme hücresine yüklenen katının miktarından bulunur.

Eğer sıvı bir çözünen madde ile çalışılıyorsa, buhar-sıvı faz geçişi benzer şekilde hesaplanır. Piston, sistem basıncını iki faz bölgesine düşürmek için yavaşça ayarlanır. Bu basınç azaltma basamağı yavaş bir şekilde yapılır. Katı çözünen madde durumunda olduğu gibi, sıvı çözünen madde için de gerçek faz geçişi, bu iki faz ve önceki tek akışkan faz hali arasındaki ara

basıncıdır. Sistem sıcaklığı azaltılıp artırılarak ve bütün işlemler hücreye yeniden yükleme yapılmaksızın daha fazla buhar-sıvı denge verisi elde etmek için tekrarlanır. Tek faz ve iki faz bölgesi arasında, bir kabarcık noktası, bir yoğuşma noktası veya karışımın kritik noktası gözle görülür bir şekilde izlenir. Kabarcık noktası, basıncın düşürülmesiyle hücre içinde küçük bir kabarcığın gözüktüğü andaki şartlar olarak belirlenir. Yoğuşma noktası (çığ noktası) basıncın daha da düşürülmesiyle hücre içinde küçük bir miktarda yoğuşmanın (veya sis) oluştuğu andaki şartlar olarak belirlenir. Karışımın kritik noktası, basınç ya da sıcaklıktaki çok küçük bir değişim için kritik geçişin gözlemlendiği basınç ve sıcaklık olarak tanımlanır. Karışım kritik noktasında sıcaklık ve basınçtaki bu çok küçük değişim, gözetleme hücresinde bulunan süperkritik akışkan faz veya sıvı fazın miktarında hızlı bir değişime neden olur (McHugh ve Krukoniş, 1986).

3.1.2.2 Analitik Yöntem

Bu yöntemde sabit hacimli ya da hacmi değişebilir bir denge hücresi kullanılır (Şekil 3.4). Sistemde faz geçişlerini gözlemleyebilmek için yüksek basınca dayanıklı gözetleme camı bulunabilir. Gözetleme camı olarak genellikle safir kullanılır.



Şekil 3.4 Analitik yöntemeye dayalı statik sistem şeması (Akgün, 1999)

Hücre çözünen bir madde ile doldurulur. CO₂, yüksek basınç pompasıyla eşsıcaklıklı bir ortamda bulunan denge hücresine pompalanır. Belli bir basınç ve sıcaklıkta, sistemin dengeye ulaşması için belli bir süre beklenir. Bu yaklaşık olarak 30 dakikadır. Fazlar arasında denge

oluştığı zaman, gaz ve sıvı fazlardan ayrı ayrı örnek alma tüplerine numune alınır. Örnek alma tüpleri içindeki numune atmosfer koşullarına genişletilirken çözünen madde toplama kabında toplanır. CO₂ miktarı gazölçer ile tespit edilir. Çözücü ve çözünen madde miktarları nicel olarak tayin edilir.

Statik yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir:

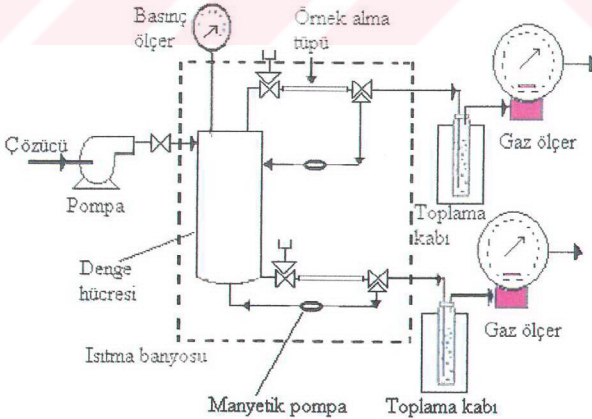
- Denge fazları ve faz geçişleri görsel olarak belirlenebilir.
- İkili karışımlarda katıların ve sıvıların çözünürlük verileri örnek almaksızın elde edilebilir.
- Ağır katılar, sıvılar ve polimerler ile de çalışılabilir.
- Çözünenler ve süperkritik akışkanlar minimum miktarda harcanırlar.
- Sabit bileşim ve sıcaklık için karışımın basıncı sürekli olarak ayarlanabilir.
- Çok bileşenli karışımların da denge fazlarından örnek alınabilir.

Dezavantajları:

- Süperkritik akışkan sıyırma verileri kolaylıkla elde edilemez.
- Gözetleme penceresi yüksek basınçlara dayanamayabilir (pencerenin bu dayanıksızlığı, gerekli olandan biraz daha kalın olanları kullanılarak minimize edilebilir).

3.1.3 Sirkülasyon Yöntemi

Yüksek basınç buhar-sıvı dengesini ölçmek için kullanılan diğer bir yöntem sirkülasyon yöntemidir. Bu sistemin şematik bir gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir:



Şekil 3.5 Sirkülasyonlu sistem şeması (Akgün, 1999)

Ağır bileşen (çözünen madde) denge hücresine yüklenir ve sisteme SC-CO₂ beslenir (Iwai vd., 1994). Buhar fazı, buhar örnek alma tüpü boyunca tekrar sirküle edilir, denge hücresine geri döner. Sıvı faz da aynı şekilde, sıvı örnek alma tüpünden geçerek tekrar tekrar sirküle edilir. Dengeye ulaşıldığı zaman basınç not edilir, buhar ve sıvı fazlardan statik sistemdeki gibi örnek alınır.

3.2 Faz Dengesi Hesaplamaları

Faz dengesi için ilk koşul, çok fazlı sistemlerde her bir maddenin fugasitesinin aynı sıcaklık ve basınçlarda sistem boyunca değişmemesidir.

Gaz-sıvı karışımları için faz dengesi hesaplamaları,

$$\hat{f}_i^{\text{buh}}(T, P, y_i) = \hat{f}_i^{\text{sıvı}}(T, P, x_i) \quad (3.1)$$

$$\hat{\phi}_i^{\text{buh}} P y_i = \hat{\phi}_i^{\text{sıvı}} P x_i \quad \text{veya} \quad \hat{\phi}_i^{\text{buh}} y_i = \hat{\phi}_i^{\text{sıvı}} x_i \quad (3.2)$$

eşitlikleri ile gerçekleştirilir (McHugh ve Krukoniş, 1986). Buradan, çözünen madde ve CO₂'nin gaz ve sıvı fazlarındaki bileşimleri hesaplanır. Eşitlik (3.1) ve eşitlik (3.2)'de; \hat{f}_i^{buh} ve $\hat{f}_i^{\text{sıvı}}$ sırasıyla *i* bileşeninin buhar ve sıvı fugasitesini; $\hat{\phi}_i^{\text{buh}}$ ve $\hat{\phi}_i^{\text{sıvı}}$, sırasıyla *i* bileşeninin buhar ve sıvı fazı fugasite katsayısını; *y_i* ve *x_i*, sırasıyla *i* bileşeninin buhar ve sıvı fazı mol kesrini; *T*, sıcaklığı; *P*, basıncı ifade etmektedir.

3.2.1 Kübik Hal Denklemleri ile Faz-Denge Hesapları

Hal denklemleri, son derece basittir ve SCF-faz davranışı modellenmesi alanında oldukça başarılıdır. Ayrıca deneysel dataların analizinde en geniş kullanıma sahiplerdir (Brennecke ve Eckert, 1989). Kübik hal denklemlerinin, fugasite katsayılarının ve bunu takiben sıvıların SCF'ler içindeki çözünürlüklerinin tahmininde kullanılabileceği yapılan çalışmalarda tatmin edici bir şekilde kanıtlanmıştır (Liong vd., 1992).

Buhar ve sıvı fazların, faz geçişlerinin ve kritik davranışın nitel tanımını veren ilk hal denklemi 1873 yılında öne sürülen Van der Waals kübik hal denklemidir:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (3.3)$$

veya

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \quad (3.4)$$

Burada; Z sıkıştırılabilirlik faktörüdür. “ b ” sabiti ise moleküllerin belli bir hacminin olduğunu hesaba katmak için kullanılır. Bu terimin varlığı ile, basınç, aynı yoğunluk ve sıcaklıkta ideal gaz için olandan daha yüksek değerlere çıkar. Sağ taraftaki, sıcaklıktan bağımsız olan ikinci terim çekici kuvvetleri hesaba katan bir düzeltme terimidir ve basıncı düşürür (Sandler, 1994).

Van der Waals denklemindeki iki sabit herhangi küçük bir P - V - T aralığında deneysel verilerden hesaplanabilir. Fakat burada sadece iki sabit olduğundan bu denklemin büyük bir P - V - T aralığında deneysel verileri temsil etmesi beklenemez. Bununla beraber Van der Waals denklemi ideal gaz denkleminde daha doğru sonuçlar verir. Van der Waals denkleminin a ve b sabitleri P - V - T verilerine başvurulmadan kritik koşulda (T_c, P_c) bütün diğer hal denklemlerince sağlanması gereken şu bağıntıdan:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (T = T_c, P = P_c) \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V} \right)_T = 0 \quad (T = T_c, P = P_c) \quad (3.6)$$

yararlanılarak aşağıda verildiği gibi hesaplanır:

$$a = \frac{9}{8} RT_c P_c \quad (3.7)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (3.8)$$

Ayrıca,

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = Z_c = \frac{3}{8} \quad (3.9)$$

olarak bulunur. Burada c alt simgesi kritik koşuldaki özellikleri tanımlamaktadır (Dinçer, 1982).

Van der Waals hal denklemi ile uzun yıllar boyunca ilgilenilmiş olmasına rağmen, kalitatif olarak kesin bir doğrulukta değildir. Örneğin, bütün akışkanlar için kritik sıkıştırılabilirliğin $Z_c = 0.375$ olduğu düşünülmektedir. Halbuki, farklı hidrokarbonlar için bu değer 0.24 ile

0.29 arasında değişmektedir. Hidrokarbon olmayanlar düşünülecek olursa bu aralık daha da geniş olacaktır (Sandler, 1994).

Van der Waals denklemi üzerine önemli bir modifikasyon 1949 yılında Redlich ve Kwong tarafından yapılmıştır. Bu denklem şöyle ifade edilir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (3.10)$$

Burada a ve b Redlich-Kwong sabitleri olarak tanımlanır. (3.5) ve (3.6) eşitliklerinin (3.10) denklemine uygulanması ile a ve b için şu eşitlikler yazılır:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.11)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.12)$$

Redlich-Kwong hal denklemi genellikle diğer iki sabitli denklemlere oranla daha doğru sonuçlar verir. Bu sebeple bu hal denklemi bir çok araştırmacının ilgisini çekmiş ve bu denklemi geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat Redlich-Kwong hal denklemini geliştirmek için yapılan çalışmalardan en başarılıları a ve b 'yi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alanlardır (Chaudron vd., 1973; Soave, 1972). Örneğin, Soave (1972), $a/T^{0.5}$ terimini sıcaklık açısından genelleştiren $a(T)$ terimi ile değiştirerek bir modifikasyon yapmıştır:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (3.13)$$

Burada; V , molar hacmi; $a(T)$, sıcaklığa bağlı hal eşitliği sabitini; b , hal eşitliği sabitini göstermektedir.

$$V = Z \frac{RT}{P} \quad (3.14)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.15)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.16)$$

olmak üzere (3.13) eşitliği aynı zamanda şu şekilde yazılabilir:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (3.17)$$

Saf maddeler için, kritik noktada basıncın hacme göre birinci ve ikinci türevleri alınıp sıfıra eşitlenirse,

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (3.18)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.19)$$

elde edilir, kritik noktadan farklı sıcaklıklarda ise:

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (3.20)$$

$\alpha_i(T)$, $T = T_{ci}$ olduğu zaman bire yaklaşan boyutsuz bir faktördür:

$$\alpha_i = \left[1 + (0.48 + 1.57\omega_i - 0.176\omega_i^2)(1 - T_n^{0.5}) \right]^2 \quad (3.21)$$

(3.18) - (3.20) eşitlikleri kullanılarak (3.15) ve (3.16) eşitlikleri yeniden düzenlendiğinde,

$$A = 0.42747 \alpha_i(T) \frac{P/P_{ci}}{(T/T_{ci})^2} \quad (3.22)$$

$$B = 0.08664 \frac{P/P_{ci}}{T/T_{ci}} \quad (3.23)$$

elde edilir. Saf madde için fugasite katsayısı eşitlik (3.17) den hesaplanan Z değeri yardımıyla (3.24) denkleminde bulunur:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (3.24)$$

Eşitlik (3.17)'den bir veya üç gerçek kök bulmak mümkündür. Üç gerçek kök bulunması durumunda en küçük kök sıvı faz, en büyük olanı ise buhar faz için alınmalıdır.

Herhangi bir saf madde için belli bir sıcaklıkta belli bir $a(T)$ için doygunluk durumunu gösteren tek bir P değeri mevcuttur ve bu da deneme yanılma yoluyla bulunur. Bu nedenle (3.17) eşitliği bir kez sıvı bir kez de gaz için çözülür ve doğru basınç her iki hesaplanan f/P değerinin eşit olduğu basınçtır.

Karışımlar söz konusu olduğunda,

$$a = \left(\sum x_i \alpha_i^{0.5} \right)^2 \quad (3.25)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (3.26)$$

(3.25) ve (3.26) eşitlikleri kullanılarak (3.15), (3.16), (3.18) ve (3.19) çözümlirse,

$$A = 0.42747 \frac{P}{T^2} \left(\sum x_i \frac{T_{ci} \alpha_i^{0.5}}{P_{ci}^{0.5}} \right) \quad (3.27)$$

$$B = 0.086664 \frac{P}{T} \sum x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.28)$$

elde edilir.

Karışımdaki bir bileşenin fugasite katsayısı,

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{P x_i} = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} \right] dV - \ln Z \quad (3.29)$$

buradan da,

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{P x_i} = \frac{b}{b_i} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(2 \frac{\alpha_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3.30)$$

elde edilir. Bu eşitlikte yer alan b_i/b ve α_i/a oranları ise,

$$\frac{\alpha_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{\alpha_i^{0.5} T_{ci} / P_{ci}^{0.5}}{\sum x_i \alpha_i^{0.5} T_{ci} / P_{ci}^{0.5}} \quad (3.31)$$

ve

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum x_i T_{ci} / P_{ci}} \quad (3.32)$$

eşitliklerinden yararlanılarak bulunabilir. Z sıkıştırılabilirlik faktörü (3.17) eşitliği kullanılarak bulunur (Soave, 1972).

Bu çalışmada, karışımların fugasite katsayılarının hesabında Van der Waals karışım kuralı kullanılarak orijinal Peng-Robinson hal eşitliğinden (PR-EOS) yararlanılmıştır (Peng ve Robinson, 1976):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.33)$$

Bu ifade aşağıdaki gibi yazılabilir ;

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.34)$$

A , B ve Z değerleri aşağıda verildiği gibi tanımlanır:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.35)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.36)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3.37)$$

Her bileşene ait $a(T_c)$ ve $b(T_c)$ şöyle bulunur :

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.38)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.39)$$

Bu eşitliklerde; T_c ve P_c , sırasıyla saf bir maddenin kritik sıcaklığını ve kritik basıncını göstermektedir.

(3.33) eşitliğindeki $a(T)$ ve b aşağıdaki gibi bulunur. Burada $a(T)$ sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.40)$$

$$b = b(T_c) \quad (3.41)$$

Eşitlik (3.40)'da boyutsuz bir sabit olan $\alpha(T_r, \omega)$ indirgenmiş sıcaklık ve merkez-sizlik faktörünün (ω) bir fonksiyonu olarak şöyle verilir:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}) \quad (3.42)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2692\omega^2 \quad (3.43)$$

Bütün bu parametreler hesaplanarak eşitlik (3.34)'den sıkıştırılabilirlik faktörü Z hesaplanır. Bu eşitliğin doğal olarak üç kökü bulunur. Bunlardan biri sanal, diğer ikisi gerçek pozitif köktür. Köklerden küçük olanı sıvı faza, büyük olanı da buhar fazına karşılık gelir.

Termodinamik açıdan saf bir maddenin fugasite katsayısı PR hal denklemi için aşağıdaki gibi bulunur:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (3.44)$$

Burada; ϕ , fugasite katsayısıdır ve fugasitenin basınca oranını göstermektedir.

Eğer birden fazla maddenin karışımı söz konusu ise, karışımdaki herhangi bir bileşenin fugasite katsayısı şöyle ifade edilir:

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (3.45)$$

Burada fugasite katsayısı $\hat{\phi}_k = \hat{f}_k / x_k P$ şeklinde ifade edilir ve k alt sembolü, karışımdaki herhangi bir bileşeni gösterir.

İkili ve üçlü karışımlarda karışıma ait a ve b değerleri karışım kurallarıyla belirlenir:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.46)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.47)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.48)$$

Burada, k_{ij} , i ve j bileşenleri arasındaki ikili etkileşim parametresi olup aşağıda (3.49) denklemiyle verilen ortalama mutlak sapmayı (AAD) (Sheng vd., 1992) veya (3.50) denklemiyle verilen amaç fonksiyonunu (OF) (Iwai vd., 1996) minimize etmek suretiyle bulunur:

$$AAD = \frac{1}{N_x} \sum_i^N \left| \frac{x^{\text{deneysel}} - x^{\text{model}}}{x^{\text{deneysel}}} \right| + \frac{1}{N_y} \sum_j^N \left| \frac{y^{\text{deneysel}} - y^{\text{model}}}{y^{\text{deneysel}}} \right| \quad (3.49)$$

$$OF = \frac{\sum_i^N |x^{\text{model}} - x^{\text{deneysel}}|}{N_x} + \frac{\sum_j^N |y^{\text{model}} - y^{\text{deneysel}}|}{N_y} \quad (3.50)$$

k_{ij} , temelde basınç, sıcaklık ve bileşimden bağımsız bir parametredir. Diğer taraftan bazı yazarlar k_{ij} 'nin akışkan yoğunluğunun bir fonksiyonu (Lee ve Lin, 1992), bazıları da sıcaklığın bir fonksiyonu (Navaro vd., 1994) olduğunu öne sürmüşler ve bu parametreleri içeren denklemler önermişlerdir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan stiren (%99 saflıkta) ACROS'tan temin edilmiş, ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı biçimde kullanılmıştır. CO₂ ise HABAŞ A.Ş.'den temin edilmiştir. Çözünen stireni tutmak amacıyla J.T.Baker marka HPLC kalitede metanol kullanılmıştır. Stiren ve CO₂'ye ait termodinamik özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Stiren ve CO₂'nin termodinamik özellikleri (Reid vd., 1997)

Bileşen	T _c , °C	P _c , MPa	ω	T _b , °C
CO ₂	31.1	7.38	0.225	-78.4
Stiren	373.9	3.99	0.257	145.3

4.1.2 Kullanılan Cihazlar

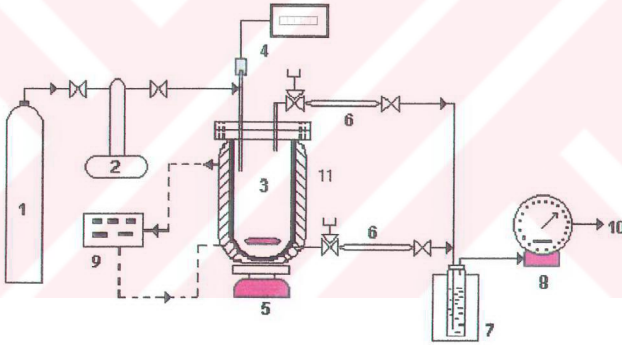
Karbondioksitin hücreye beslenmesi ve sistemin istenilen basınçlara sıkıştırılmasında ±0.01 MPa hassasiyetle çalışan ISCO – 260 D model bir şırınga pompası kullanılmıştır. Bu cihaz, basınç yüklenmesi işleminin mümkün olduğu kadar hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Stiren konsantrasyonunun analizinde, Unicam Model 610 GC kullanılmıştır. GC'de ayırma EC-WAX Carbowax, 30 m uzunluğunda 0.32 mm iç çapa ve 0.25 µm film kalınlığına sahip bir kapiler kolon kullanılarak FID dedektörü ile yapılmıştır. GC'de taşıyıcı gaz olarak Argon kullanılmıştır. Cihazda kullanılan sıcaklık programı şu şekildedir:

Dedektör sıcaklığı, 230°C, enjektör sıcaklığı, 220°C de sabit tutulmuş, kolon, dakikada 5°C'lik artışla 60°C'den 150°C'ye kadar ısıtılmıştır.

4.2 Deneylerin Yapılışı

CO₂-Stiren sistemi için buhar-sıvı denge verileri statik yöntem (Akgün vd., 1999) kullanılarak elde edilmiştir. Deneyler 60, 65, 70 ve 75°C sıcaklıklarda ve 6-13.4 MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu yöntemle, 115 ml sabit iç hacimli denge hücresine, her deney için 30 ml stiren beslenmiş denge hücresi PID kontrol edici (±1°C) kullanılarak ısıtma bantı ile ısıtılmıştır.

Karbondioksit, şırınga pompası vasıtasıyla hücreye beslenerek istenilen basınçlara sıkıştırılmıştır. Hücre içi basıncının hassas olarak izlenmesinde dijital bir manometre kullanılmıştır. Hücre manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılarak belli bir basınç ve sıcaklıkta, sistemin dengeye ulaşması için belli bir süre (yaklaşık 30 dk) beklenmiştir. Daha sonra sıvı ve buhar fazlardan ayrı ayrı örnekler alınmış ve herbiri buz banyosuna daldırılmış içinde metanol bulunan yıkama şişesinden geçirilmiştir. Çözünmüş madde (stiren), metanol tarafından tutulurken bu arada çıkan CO₂ miktarı da bir gazölçer (wet-test meter) aracılığıyla tespit edilmiştir. Her örnek almadan sonra, örnek alma tüpleri ve genişleme vanası 2-3 kez metanol ile yıkanmış ve bu miktar toplama kabına eklenmiştir. Buhar ve sıvı fazları için ayrı ayrı metanolde yakalanan stiren, gaz kromatografisinde (GC) analiz edilmiştir. Stirenin konsantrasyonu, daha önceden stiren-metanol karışımı için çizdirilmiş olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak kromatogram pik alanından hesaplanmıştır (Örnek bir kromatogram Ek 1'de verilmiştir).



Şekil 4.1 Dency Düzeneği

- 1- CO₂ tüpü, 2- Şırınga pompası, 3- Denge hücresi, 4- Dijital basınç göstergesi,
5- Manyetik karıştırıcı, 6- Örnek alma tüpü, 7- Toplama kabı, 8- Gaz ölçer, 9- PID sıcaklık kontrol edici, 10- CO₂ çıkışı, 11- Isıtma bantı

4.3 Deneysel Bulgular

Sıvı ve buhar fazlarında her bir koşul için kromatografik analizden elde edilen stiren miktarı ve gaz ölçerde ölçülen CO₂ miktarı, gerekli hesaplamalardan sonra mol kesri şeklinde ifade edilmiştir. CO₂-Stiren sistemi için deneylerden elde edilen bulgular Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 CO₂-Stiren ikili sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesi verileri

60°C					65°C				
<i>P</i> , MPa	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>x</i> ^{model}	<i>y</i> ^{deneysel}	<i>y</i> ^{model}	<i>P</i> , MPa	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>x</i> ^{model}	<i>y</i> ^{deneysel}	<i>y</i> ^{model}
6.03	0.508	0.506	0.998	0.996	6.24	0.470	0.482	0.994	0.996
7.58	0.632	0.619	0.996	0.995	7.42	0.560	0.561	0.995	0.995
9.02	0.714	0.723	0.993	0.993	7.75	0.579	0.583	0.995	0.994
9.84	0.783	0.785	0.991	0.990	9.42	0.717	0.693	0.993	0.992
10.32	0.818	0.824	0.989	0.988	10.28	0.778	0.751	0.989	0.989
10.65	0.859	0.854	0.987	0.984	11.23	0.812	0.820	0.984	0.982
11.00	0.906	0.888	0.983	0.979	11.57	0.874	0.848	0.981	0.977
11.10	0.918	0.900	0.977	0.976	11.84	0.895	0.873	0.967	0.971
11.20	0.930	0.912	0.900	0.971	11.90	0.932	0.879	0.895	0.969
70°C					75°C				
<i>P</i> , MPa	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>x</i> ^{model}	<i>y</i> ^{deneysel}	<i>y</i> ^{model}	<i>P</i> , MPa	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>x</i> ^{model}	<i>y</i> ^{deneysel}	<i>y</i> ^{model}
6.00	0.435	0.441	0.996	0.995	6.29	0.428	0.447	0.996	0.994
7.82	0.562	0.555	0.995	0.994	6.96	0.484	0.488	0.995	0.994
8.72	0.627	0.609	0.995	0.992	7.98	0.553	0.548	0.994	0.993
9.56	0.660	0.660	0.994	0.991	9.05	0.612	0.609	0.993	0.991
10.54	0.720	0.719	0.992	0.988	10.11	0.667	0.668	0.991	0.989
11.46	0.770	0.777	0.984	0.983	11.20	0.754	0.729	0.986	0.985
11.80	0.830	0.800	0.979	0.980	12.70	0.827	0.818	0.977	0.973
12.70	0.890	0.869	0.967	0.963	13.42	0.864	0.869	0.954	0.958
12.93	0.924		0.960						
13.10	0.930		0.912						

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

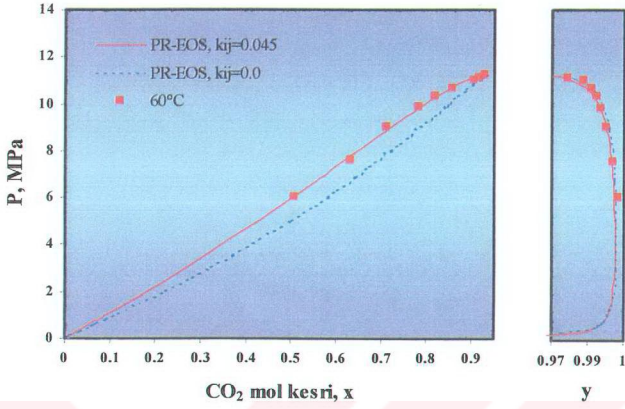
5.1 Deneysel Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Hesaplamaları ile Karşılaştırılması

Buhar-sıvı denge hesaplamalarında her bir fazın bileşimi eşitlik (3.2)'den, fugasite katsayıları ise eşitlik (3.45)'ten yararlanılarak bulunur. Hesaplamalar için gerekli olan, CO₂ ve stirenin termofiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

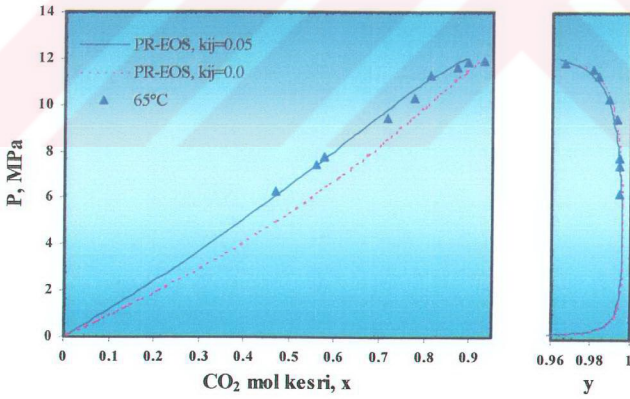
“i” ve “j” bileşenleri arasındaki ikili etkileşim parametresini simgeleyen k_{ij} , (3.49) denklemi ile verilen ortalama mutlak sapmanın (AAD) veya (3.50) denklemi ile verilen amaç fonksiyonunun (OF) minimize edilmesi suretiyle bulunmuştur. Peng-Robinson hal denklemi ile çözümden kullanılan bu ikili etkileşim parametresi (k_{ij}) değerleri AAD ve OF değerleri ile birlikte Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla $k_{ij}=0$ için hesaplanan AAD ve OF değerleri de ilgili çizelgede gösterilmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi $k_{ij}=0$ olması durumunda sapma artmaktadır. Her bir koşuldaki faz bileşimlerinin bulunması için çok sayıda iterasyon yapmak gerekir. Bu sebeple bilgisayar yardımı olmaksızın sonuca ulaşmak oldukça zordur. Bu çalışmada, buhar-sıvı denge hesaplamalarında Q-Basic programlama diliyle hazırlanmış ve kaynaklardan alınmış bir bilgisayar yazılımından faydalanılmıştır (Sandler, 1987). Karşılaştırma amacıyla deneysel değerler, Peng-Robinson hal denklemi kullanılarak bulunan faz dengesi eğrileri ile birlikte sırasıyla 60, 65, 70 ve 75°C için Şekil 5.1-4'de gösterilmiştir. k_{ij} değeri sıfır alınarak hesaplanan model sonuçları kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 k_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar

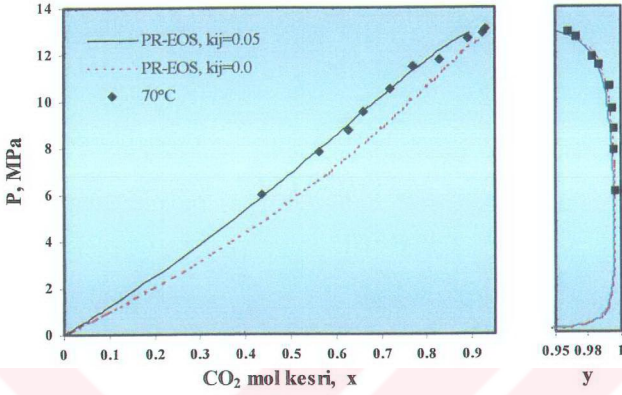
	60°C		65°C		70°C		75°C	
k_{ij}	0.045	0.0	0.05	0.0	0.05	0.0	0.043	0.0
AAD	0.014	0.066	0.026	0.092	0.018	0.110	0.017	0.109
OF	0.011	0.045	0.021	0.058	0.013	0.070	0.011	0.065



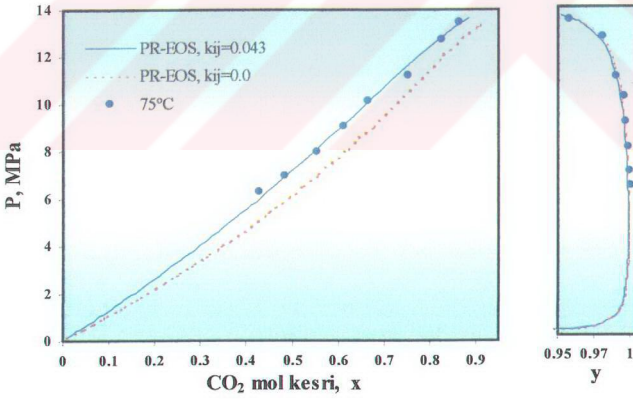
Şekil 5.1 60°C için CO₂-Stiren sisteminin faz denge eğrisi



Şekil 5.2 65°C için CO₂-Stiren sisteminin faz denge eğrisi

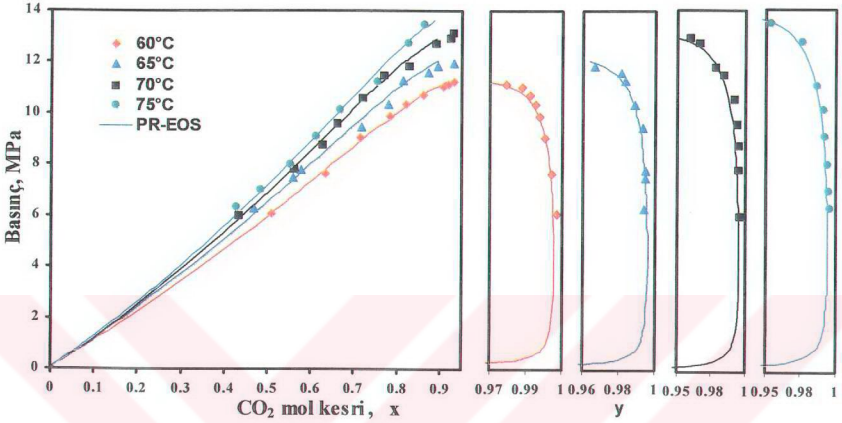


Şekil 5.3 70°C için CO₂-Stiren sisteminin faz denge eğrisi



Şekil 5.4 75°C için CO₂-Stiren sisteminin faz denge eğrisi

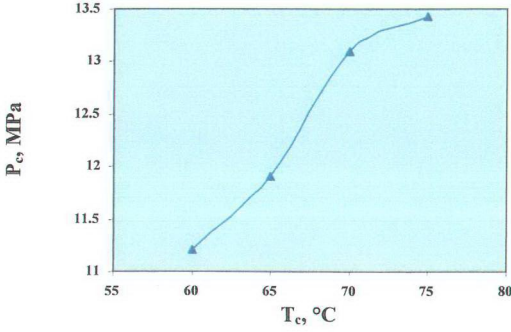
Bu sıcaklıkların faz denge eğrileri aralarındaki ilişki toplu olarak Şekil 5.5'te verilmiştir. Literatürde, CO₂-stiren sisteminin buhar sıvı dengesi için, bu çalışma ile aynı sıcaklıklarda elde edilmiş sonuçlar olmadığından bir karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 5.5 CO₂-Stiren buhar sıvı denge eğrileri

5.2 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

CO₂-stiren sistemi için, 60, 65, 70 ve 75°C sıcaklıklarda buhar-sıvı denge verileri ölçülmüştür. Deneysel bulgular Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Belirli bir sıcaklıkta çözünen maddenin buhar fazı bileşimi basınç arttıkça artarken sıvı fazı bileşimi artan basınçla azalır. Çünkü akışkanın sıvı faz içindeki çözünürlüğü artar. Belirli bir sabit sıcaklıkta, basınç artırılırken çözücü ve çözünen madde karışımının kritik basınç noktasına ulaşılır. Bu basıncın üstündeki basınçlarda, çözünen madde çözücü içinde tamamen çözünür ve tam anlamıyla tek bir faz oluşur. Belirli bir sıcaklıkta ulaşılan bu noktaya "karışımın kritik noktası" denir. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında karışımın kritik noktası da daha yüksek basınçlara kayar. Deneysel verilerden, CO₂-Stiren ikili sistemi için kritik basınç değerleri 60, 65, 70 ve 75°C için yaklaşık olarak sırasıyla 11.2, 11.9, 13.1 ve 13.42 MPa olarak bulunmuştur.



Şekil 5.6 CO₂-Stiren sistemi için 60, 65, 70 ve 75°C'deki kritik basınç (P_c) değerleri

Karışımın kritik noktasının altında çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi bulunurken kritik nokta üzerinde çözücü yoğunluğundaki ani değişmeden kaynaklanan tam anlamıyla tek bir faz meydana gelir. Bu noktadan sonra artık ne bir sıvı fazdan ne de bir buhar fazından bahsetmek mümkündür. Dolayısıyla kullanılan hal eşitlikleri kritik nokta altında iyi sonuç verirken üzerinde vermeyebilir. Sistem içinde oluşan tek faz hali, fiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz fazı arasında yer alır. Faz yoğunluğu sıcaklık ve basıncın değerine göre değişkenlik gösterir.

KAYNAKLAR

- Ahunbay, H., (1996), Development and Evaluation of a Supercritical Fluid Fractionation System: Preliminary Studies on Fatty Acid Methyl Esters of Tomato Seed Oil, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Ün., İstanbul.
- Akgün, M., (1999), Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Ün., İstanbul.
- Akgün, M., Akgün, N., Baran, N., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2001), "Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları", Kimya Teknolojileri, 3:58-67.
- Akgün, M., Akgün, N. ve Dinçer, S., (1999), "Phase Behaviour of Essential Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide", J. Supercritical Fluids, 15:117-125.
- Arai, Y., Sako, T. ve Takebayashi Y. (2002), Supercritical Fluids, Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications, Springer-Verlag, New York.
- Bartle, K.D., (1988), "Theory and Principles of Supercritical Fluid Chromatography", 1-28, Supercritical Fluid Chromatography, R.M.Smith (Derl.), Royal Society of Chemistry, Loughborough/Great Britain.
- Brennecke, J.F. ve Eckert, C.A., (1989), "Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design", AIChE Journal, 35(9):1409-1427.
- Canelas, D.A., Betts, D.E. ve DeSimone J.M., (1996), "Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide: Importance of Effective Surfactants", Macromolecules, 29:2818-2821.
- Chaudron, J., Asselineau, L. ve Renon, H., (1973), "A New Modification of the Redlich-Kwong Equation of State Based on the Analysis of A Large Set of Pure Component Data", Chemical Engineering Science, 28:839-846.
- Combes, J.R., Guan, Z. ve DeSimone, J.M., (1994), "Homogeneous Free-Radical Polymerizations in Carbon Dioxide. 3. Telomerization of 1,1-Difluoroethylene in Supercritical Carbon Dioxide", Macromolecules, 27:865-867.
- Dinçer, S., (1982), Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, 319, İstanbul.
- Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M. ve Akgerman, A., (1998), "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", 235-242, Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues in Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, S.S. Köseoğlu, K.C. Rhee ve R.F. Wilson (Derl.), AOCS Press, Illinois/USA.
- Dobbs, J.M. ve Johnston, K.P., (1987), "Selectivities in Pure and Mixed Supercritical Fluid Solvents", Ind. Eng. Chem. Res., 26:1476-1482.
- Elvers, B., Hawkins, S. ve Russey, W., (1994), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Analytical Methods, Wiley-VCH Verlag, Hamburg.
- Hannay, J.B. ve Hogarth, J., (1879), "On the Solubility of Solids in Gases", Proc.Roy.Soc., A29:324.
- Hoyer, G.G., (1985), "Extraction with Supercritical Fluids: Why, How, and so What", Chem. Tech., 15:440-448.
- Iwai, Y., Hosotani, N., Morotomi, T., Koga, Y. ve Arai, Y., (1994), "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide+Linalool", J. Chem. Eng. Data, 39:900-902.

- Iwai, Y., Morotomi, T., Sakamoto, K., Koga, Y. ve Arai, Y., (1996), "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide+Limonene", *J. Chem. Eng. Data*, 41:951-952.
- Jiang, C., Pan, Q. ve Pan, Z., (1998), "Solubility Behavior of Solids and Liquids in Compressed Gases", *Journal of Supercritical Fluids*, 12:1-9.
- Johnston, K.P., (1989), "New Directions in Supercritical Fluid Science and Technology", 1-12, *Supercritical Fluid Science and Technology*, K.P. Johnston ve J.M.L. Penninger (Derl.), American Chemical Society, 27 November - 2 December 1988, Washington DC/USA.
- Kikic, I. ve Sist, P., (2000), "Applications of Supercritical Fluids to Pharmaceuticals: Controlled Drug Release Systems", *Supercritical Fluids Fundamentals and Applications*, E. Kiran, P.G. Debenedetti ve C. J. Peters (Derl.), NATO ASI Series 366:291-306, KLUWER Academic Publisher, Dordrecht/Holland.
- King, M.B. ve Catchpole, O., (1993), "Physico-Chemical Data Required for the Design of Near-Critical Fluid Extraction Process", 184-225, *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, M.B. King ve T.R. Bott (Derl.), Chapman and Hall, Birmingham/Great Britain.
- Kraska, T., Leonhard, K.O., Tuma, D. ve Schneider, G.M., (2002), "Correlation of the Solubility of Low-Volatile Organic Compounds in Near and Supercritical Fluids Part II. Applications to Disperse Red 60 and Two Disubstituted Anthraquinones", *Fluid Phase Eq.*, 194-197:469-482.
- Lee, M.J., Lin, M.D., (1992), "Calculation of k_{a12} for SVE Systems Containing a Supercritical Fluid", *J. Chemical Engineering of Japan*, 25 (3):263-269.
- Lin, B. ve Akgerman, A., (2001), "Styrene Hydroformylation in Supercritical Carbon Dioxide: Rate and Selectivity Control", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:1113-1118.
- Liong, K.K., Foster, N.R. ve Ting, S.S.T., (1992), "Solubility of Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31:400-404.
- McHugh, M.A. ve Krukonis, V.J., (1986), *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston.
- McNally, M.E.P. ve Bright, F.V., (1992), "Fundamental Studies and Applications of Supercritical Fluids", 1-15, *Supercritical Fluid Technology Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, M.E.P. McNally ve F.V. Bright (Derl), ACS Symposium Series 488, Washington/USA.
- Navaro, O., Akman, U. ve Hortaçsu, Ö., (1994), "Separation Factor Maximization for a SC-CO₂/Fatty Acid/Fatty Acid Methyl Ester Mixture", *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2, Strasbourg, France, 254-262.
- Peng, D.Y. ve Robinson, D.B., (1976), "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 15(1): 59-64.
- Ramsay, M.E., Hsu, J.T., Novak, R.A. ve Reightler, W.J., (1991), "Processing Rice Bran by Supercritical Fluid Extraction", *Food Technology*, 45(11):98-104.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K., (1997), *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York.
- Rizvi, S.S.H., Benado, A.L., Zollweg, J.A. ve Daniels, J.A., (1986), "Supercritical Fluid Extraction: Fundamental Principles and Modeling Methods", *Food Technology*, 40(6):55-65.
- Rizvi, S.S.H., Daniels, J.A., Benado, A.L. ve Zollweg, J.A. (1986), "Supercritical Fluid Extraction: Operating Principles and Food Applications", *Food Technology*, 40(7):57-64.

Romack, T.J., Maury, E.E. ve DeSimone, J.M., (1995), "Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 28:912-915.

Sadus, R.J., (1992), *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Saito, S., (1995), "Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan – A Review", *Journal of Supercritical Fluids*, 8:177-204.

Sandler, S.I., (1987), *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, NY.

Sandler, S.I., (1994), "Equations of State for Phase Equilibrium Computations", 147-176, *Supercritical Fluids Fundamental for Applications*, E. Kiran ve L. Sengers (Derl.), NATO ASI Series 273, KLUWER Academic Publisher, Dordrecht/Holland.

Saraf, V.P. ve Kiran, E., (1990), "Free Radical Polymerization of Styrene in Supercritical Fluids", *Polymer Preprints*, 31(1):687-688.

Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. ve Brock, E.E., (1995), "Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals", *AIChE Journal*, 41(7):1723-1778.

Scholsky, K.M., (1993), "Polymerization Reactions at High Pressure and Supercritical Conditions", *Journal of Supercritical Fluids*, 6:103-127.

Scholsky, K.M., O'Connor, K.M. ve Weiss, C.S., (1987), "Characterization of Copolymers Fractionated Using Supercritical Fluids", *Journal of Applied Polymer Science*, 33:2925-2934.

Shaffer, K.A., Jones, T.A., Canelas, D.A. ve DeSimone J.M., (1996), "Dispersion Polymerizations in Carbon Dioxide Using Siloxane-Based Stabilizers", *Macromolecules*, 29:2704-2706.

Sheng, Y.J., Chen, P.C., Chen, Y.P. ve Wong, D.S.H., (1992), "Calculations of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31:967-973.

Sigman, M.E., Barbas, J.T. ve Leffler, J.E., (1987), "Supercritical Carbon Dioxide.5. Carboxyinverson Reactions of Diacyl Peroxides. Alkyl Group Rearrangement and CO₂ Exchange", *J. Org. Chem.*, 52:1754-1757.

Sivergin Y.M., (1994), "Polymerization Under Pressure", 196-252, *High Pressure Chemistry and Physics of Polymers*, A.L.Kovarskii (Derl.), CRC Press, Boca Raton/USA.

Soave, G., (1972), "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chemical Engineering Science*, 27:1197-1203.

Sulu, M., (2001), "Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu", *Kimya Teknolojileri*, 5:52-55.

Suppes, G.J. ve McHugh, M.A., (1989), "Phase Behavior of the Carbon Dioxide-Styrene System", *J. Chem. Eng. Data*, 34:310-312.

Tan, C.S., Yarn, S.J. ve Hsu, J.H., (1991), "Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Carbon Dioxide-Ethylbenzene and Carbon Dioxide-Styrene", *J. Chem. Eng. Data.*, 36:23-25.

Xu, Q., Han, B. ve Yan, H., (2001), "Effect of Cosolvents on the Precipitation of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide", *Polymer*, 42:1369-1373.

Weber, M. ve Thies, M.C., (2002), "Understanding the RESS Process", 387-437, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Y.P. Sun (Derl.), Marcel Dekker, New York/USA.

Williams, D.F., (1981), "Extraction With Supercritical Gases", *Chemical Engineering Science*, 36(11):1769-1788.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.chemicallogic.com/download/co2-phase-diagram.pdf>
- [2] <http://www.isopro.net/web8.htm>
- [3] <http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/scintro.html>



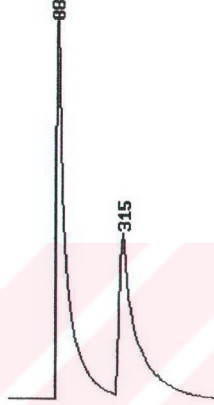
EKLER

Ek 1 Stiren-metanol karışımı için sıvı fazdan 75°C ve 8 MPa'da alınan numunenin kromatogramı



Ek 1 Stiren-metanol karışımı için sıvı fazdan 75°C ve 8 MPa'da alınan numunenin kromatogramı

88. sn'de gelen ilk pik metanole, 315. sn'de gelen ikinci pik ise stirene aittir (Şekil Ek 1.1).



Şekil Ek 1.1 Stiren-metanol karışımı için sıvı fazdan 75°C ve 8 MPa'da alınan numunenin kromatogramı

GC'de ayırma EC-WAX Carbowax, 30 m uzunluğunda 0.32 mm iç çapa ve 0.25 µm film kalınlığına sahip bir kapiler kolon kullanılarak FID dedektörü ile yapılmıştır. Kullanılan sıcaklık programı şu şekildedir:

Dedektör sıcaklığı: 230°C

Enjektör sıcaklığı : 220°C'de sabit tutulmuş,

Kolon: Dakikada 5 °C'lik artışla 60°C'den 150°C'ye kadar ısıtılmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.04.1978	
Doğum yeri	Samsun	
Lise	1992-1995	Yalova Lisesi
Lisans Hazırlık	1995-1996	Osmangazi Üniversitesi (İngilizce)
Lisans	1996-2000	Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

Çalıştığı kurum

2001-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi