



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İkili azeot. basınç etkisi

Yüksek Lisans Tezi

Nergis Akolsun

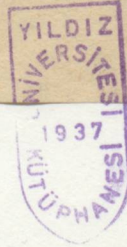
Ref  
KMH  
17  
1988



YILDIZ UNİVERSİTESİ  
GENEL KİTAPLIĞI

R 361  
15

Kot : .....  
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst. ....  
Tarih : 7/9/1987 .....  
Fatura : .....  
Fiatı : 1500TL .....  
Ayniyat No : 1/6 .....  
Kayıt No : 44877 .....  
UDC : 54 378.242 .....  
Ek : .....





YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Comp

İKİLİ AZEOTROPLARA  
BASINÇ ETKİSİ

15

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. Nergis AKOLSUN

İSTANBUL - 1986



## İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

İÇİNDEKİLER.....	
ÖZET.....	
ABSTRACT.....	
İÇİNDEKİLER.....	
İÇİNDEKİLER.....	
İKİLİ AZEOTROPLARA	
İKİLİ AZEOTROPLARA	
BASINÇ ETKİSİ	
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KAVRANIMLAR VE İZODERMLERİN BAĞINTILARI	4
2.1. Dengesiz Tutarlar.....	5
2.2. Evreler Kuralları.....	5
2.3. İdeal Çözeltiler.....	8
2.4. İdeal Çözgen Çözeltiler.....	10
2.5. İyini-İyini ve İyini-İyini	
Çözeltileri.....	11
2.6. Düşük Basıncı ve Yüksek Basıncı	
2.7. Düşük Basıncı.....	19
2.8. Düşük Basıncı.....	20
2.9. Düşük Basıncı.....	20
2.10. Düşük Basıncı.....	21
2.11. Düşük Basıncı.....	21
2.12. Düşük Basıncı.....	21
2.13. Düşük Basıncı.....	21
2.14. Düşük Basıncı.....	21
2.15. Düşük Basıncı.....	21
2.16. Düşük Basıncı.....	21
2.17. Düşük Basıncı.....	21
2.18. Düşük Basıncı.....	21
2.19. Düşük Basıncı.....	21
2.20. Düşük Basıncı.....	21
2.21. Düşük Basıncı.....	21
2.22. Düşük Basıncı.....	21
2.23. Düşük Basıncı.....	21
2.24. Düşük Basıncı.....	21
2.25. Düşük Basıncı.....	21
2.26. Düşük Basıncı.....	21
2.27. Düşük Basıncı.....	21
2.28. Düşük Basıncı.....	21
2.29. Düşük Basıncı.....	21
2.30. Düşük Basıncı.....	21
2.31. Düşük Basıncı.....	21
2.32. Düşük Basıncı.....	21
2.33. Düşük Basıncı.....	21
2.34. Düşük Basıncı.....	21
2.35. Düşük Basıncı.....	21
2.36. Düşük Basıncı.....	21
2.37. Düşük Basıncı.....	21
2.38. Düşük Basıncı.....	21
2.39. Düşük Basıncı.....	21
2.40. Düşük Basıncı.....	21
2.41. Düşük Basıncı.....	21
2.42. Düşük Basıncı.....	21
2.43. Düşük Basıncı.....	21
2.44. Düşük Basıncı.....	21
2.45. Düşük Basıncı.....	21
2.46. Düşük Basıncı.....	21
2.47. Düşük Basıncı.....	21
2.48. Düşük Basıncı.....	21
2.49. Düşük Basıncı.....	21
2.50. Düşük Basıncı.....	21
2.51. Düşük Basıncı.....	21
2.52. Düşük Basıncı.....	21
2.53. Düşük Basıncı.....	21
2.54. Düşük Basıncı.....	21
2.55. Düşük Basıncı.....	21
2.56. Düşük Basıncı.....	21
2.57. Düşük Basıncı.....	21
2.58. Düşük Basıncı.....	21
2.59. Düşük Basıncı.....	21
2.60. Düşük Basıncı.....	21
2.61. Düşük Basıncı.....	21
2.62. Düşük Basıncı.....	21
2.63. Düşük Basıncı.....	21
2.64. Düşük Basıncı.....	21
2.65. Düşük Basıncı.....	21
2.66. Düşük Basıncı.....	21
2.67. Düşük Basıncı.....	21
2.68. Düşük Basıncı.....	21
2.69. Düşük Basıncı.....	21
2.70. Düşük Basıncı.....	21
2.71. Düşük Basıncı.....	21
2.72. Düşük Basıncı.....	21
2.73. Düşük Basıncı.....	21
2.74. Düşük Basıncı.....	21
2.75. Düşük Basıncı.....	21
2.76. Düşük Basıncı.....	21
2.77. Düşük Basıncı.....	21
2.78. Düşük Basıncı.....	21
2.79. Düşük Basıncı.....	21
2.80. Düşük Basıncı.....	21
2.81. Düşük Basıncı.....	21
2.82. Düşük Basıncı.....	21
2.83. Düşük Basıncı.....	21
2.84. Düşük Basıncı.....	21
2.85. Düşük Basıncı.....	21
2.86. Düşük Basıncı.....	21
2.87. Düşük Basıncı.....	21
2.88. Düşük Basıncı.....	21
2.89. Düşük Basıncı.....	21
2.90. Düşük Basıncı.....	21
2.91. Düşük Basıncı.....	21
2.92. Düşük Basıncı.....	21
2.93. Düşük Basıncı.....	21
2.94. Düşük Basıncı.....	21
2.95. Düşük Basıncı.....	21
2.96. Düşük Basıncı.....	21
2.97. Düşük Basıncı.....	21
2.98. Düşük Basıncı.....	21
2.99. Düşük Basıncı.....	21
2.100. Düşük Basıncı.....	21

JÜRİ ÜYELERİ



## İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	26
ÖZET.....	27
ABSTRACT.....	30
TABLO LİSTESİ.....	1
ŞEKİL LİSTESİ.....	11
SEMBOL LİSTESİ.....	111
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KAVRAMLAR ve TERMODİNAMİK BAĞINTILAR	4
2.1. Dengenin Tanımı.....	5
2.2. Evreler Kuralı.....	5
2.3. İdeal Çözelti.....	8
2.4. İdeal Olmayan Çözeltiler.....	10
2.5. Basınç-Bileşim ve Sıcaklık-Bileşim Grafikleri.....	13
2.6. Evre Dengelerine Basıncın Etkisi.....	19
2.7. Evre Dengeleri.....	20
2.7.1. Buhar-sıvı dengeleri.....	20
2.7.2. Buhar-sıvı denge bağıntıları..	21
2.8. Termodinamik Bağıntılar.....	23
2.8.1. Buhar-basıncı-sıcaklık bağıntı- ları.....	23
2.8.2. Clapeyron eşitliği.....	24



2.8.3. Clausius-Clapeyron denklemi..	26
2.9. Aktivite Katsayısı.....	27
2.9.1. İdeal çözeltilerde aktiviteden giderek aktivite katsayısının çıkarımı.....	28
2.9.2. Basıncın aktivite ve aktivite katsayısı üzerine etkisi.....	30
2.9.3. Bağlı uçuculuk.....	31
2.9.4. Aktivite katsayısının derişimle değişimi.....	32
2.9.4.1. Serbest enerjiye etki eden faktörler.....	32
2.9.4.2. Gibbs-duhem eşitliği	34
2.9.4.3. İdeal olmayan bir sıvı çözeltilinin aktivite katsayısı ve bileşimi arasındaki bağıntı..	36
2.9.4.4. Aktivite katsayısı ile karışımın aşırı serbest enerjisi arasındaki bağıntı.....	36
2.9.5. Aktivite katsayısının saptanması.....	37
2.9.5.1. Bir sabitli Margules denklemleri(9).....	38
2.9.5.2. İki sabitli Margules denklemleri(9).....	40



2.9.5.3. Van Laar eşitlikleri.....	41
2.9.6. Carlson ve Colburn denklemleri.....	43
2.9.7. Düzenli çözeltiler....	45
3. AZEOTROPLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	47
3.1. Azeotropolar.....	48
3.2. İdeallikten Sapmalar.....	49
3.3. İkili Azeotropolar.....	54
3.3.1. Minimum kaynamalı azeotropolar.....	57
3.3.2. Maksimum kaynamalı azeotropolar.....	57
3.4. Azeotropik Bileşimlere Basıncın Etkisini Saptama Yöntemleri..	58
3.5. Azeotropik Bileşim-Basınç-Sıcaklık Arasındaki Matematiksel Eşitlikler ve Yöntemler.....	59
3.6. Azeotropik Karışımların Basınç ve Sıcaklıkla Değişim-Bağıntıları.....	72
3.7. Basıncın Fonksiyonu Olarak Alkol Keton Azeotropolarınının Buhar-Sıvı Denge Diyagramları.....	82
4. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR.....	85
4.1. Aygıt.....	86
4.2. Maddeler.....	88
4.3. Analitik Yöntem.....	91
4.4. Deneyler ve Deneysel Bulgular	92
4.5. Hesaplamalar.....	93



4.5.1. En küçük kareler yöntemi(31)	93
5. SONUÇLAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	117
5.1. Basınç-Bileşim Eğrileri.....	118
5.2. LogP-Bileşim Doğruları.....	118
5.3. Basınç-Sıcaklık Doğrusu.....	119
5.4. Sıcaklık-Bileşim Doğruları.....	119
5.5. $\text{LogP}-\frac{1}{t+230}$ Bağıntıları.....	120
5.6. Azeotropluğun Yok Olduğu Basınç ve Sıcaklık Değerinin Saptanması.....	121
KAYNAKLAR.....	123
EKLER.....	127
EK-1-.....	128
EK-2-.....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	140



## TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
TABLO 3.1. Raoult Kanunundan Sapmaların Özeti..	53
TABLO 4.1. Asetik Asit ve Toluen'in Özellikleri	90
TABLO 4.2. Asetik Asit Toluen Azeotropunun Buhar Evresi Değerleri.....	94
TABLO 4.3. Asetik Asit-Toluen Azeotropunun Sıvı Evresi Değerleri.....	99
TABLO 4.4. Sıvı ve Buhar Evresindeki Toluen'in Ağırlıkça Derişimi.....	102
TABLO 4.5. Sıvı ve Buhar Evresindeki Asetik Asit-in Ağırlıkça Derişimi.....	103
TABLO 4.6. Asetik Asit-Toluen Azeotropunun Basınç Sıcaklık Değerleri.....	104
TABLO 4.7. Asetik-Asit'in $\log P \frac{1}{t+230}$ Değerleri...	108
TABLO 4.8. Toluen'in $\log P - \frac{1}{t+230}$ Değerleri.....	1010
TABLO 4.9. Asetik-Asit Toluen Azeotropunun..... $\log P - \frac{1}{t+230}$ Değerleri.....	113
TABLO 5.0. Doğrusal Eğri Uydurma Sonucunda $y=A_0+A_1x$ Doğru Sabitleri ve Korelasyon Kat-sayıları.....	116



ŞEKİL 3.1. İdeallikten Pozitif Sapmaların P-x Diyagramında Gösterimi.....	52
ŞEKİL 3.2. İdeallikten Negatif Sapmaların P-x Diyagramında Gösterimi.....	53
ŞEKİL 3.3. İzoulc Karışımdan Pozitif Sapma Gösteren Kloroform-Metanol Sistemi.....	54
ŞEKİL 3.4. İzoulc Karışımdan Negatif Sapma Gösteren Aseton-Kloroform Sistemi.....	54
ŞEKİL 3.5. Minimum Kaynamalı Azeotrop (Aseton-Metanol).....	55
ŞEKİL 3.6. Maksimum Kaynamalı Azeotrop (Aseton-Kloroform).....	55

## ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL 2.1. Suyun P-t Arasındaki Evre Diyagramı.....	7
ŞEKİL 2.2. $\text{CH}_3\text{Cl}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ Azeotropunun P-x Diyagramı	11
ŞEKİL 2.3. $\text{CH}_3\text{Cl}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ Azeotropunun T-x Diyagramı	11
ŞEKİL 2.4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ azeotropunun P-x Diyagramı.....	12
ŞEKİL 2.5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ Azeotropunun T-x Diyagramı.....	12
ŞEKİL 2.6. İki Bileşenli İdeal Bir Sistem İçin P-x ve P-y eğrileri.....	16
ŞEKİL 2.7. İki Bileşenli İdeal Bir Sistem İçin T-x ve T-y Eğrileri.....	17
ŞEKİL 2.8. İkili Sistemlerin Çeşitli Tiplerde Evre Diyagramları.....	18
ŞEKİL 2.9. Çeşitli Basınlarda İki Evreli Diyagramlar.	19
ŞEKİL 2.10. Pozitif Sapmalarda Aktivite Katsayısının Bileşimle Değişimi.....	30
ŞEKİL 2.11. Negatif Sapmalarda Aktivite Katsayısının Bileşimle Değişimi.....	30
ŞEKİL 2.12. İki Bileşenli Bir Sistemde Bir Sabitli Margules Denklemiyle İfade Edilen Aktivite Katsayıları.....	39



ŞEKİL 3.1.	İdeallikten Pozitif Sapmaların P-x Diyagramında Gösterimi.....	52
ŞEKİL 3.2.	İdeallikten Negatif Sapmaların P-x Diyagramında Gösterimi.....	52
ŞEKİL 3.3.	Raoult Kanunundan Pozitif Sapma Gösteren Kloroform-Metanol Sistemi.....	54
ŞEKİL 3.4.	Raoult Kanunundan Negatif Sapma Gösteren Aseton-Kloroform Sistemi.....	54
ŞEKİL 3.5.	Minimum Kaynamalı Azeotrop (Kloroform Metanol).....	55
ŞEKİL 3.6.	Maksimum Kaynamalı Azeotrop (Aseton-Kloroform).....	55
ŞEKİL 3.7.	Bir Heterojen Azeotrop Diyagramı (n-Butanol-Su).....	56
ŞEKİL 3.8.	Saf Bileşenlerin Arasındaki Kaynama Noktaları Farklarının Bir Fonksiyonu Olarak Metanol-Hidrokarbon Sistemlerinin Kaynama Noktaları ve Azeotropik Bileşim Grafikleri.....	61
ŞEKİL 3.9.	Aromatikler İle Azeotropun Veya Parafinin Kaynama Noktası Grafiği...	63
ŞEKİL 3.10.	İkili Sistemlerin Buhar-Basınç Eğrilerinin Şematik Diyagramı.....	66
ŞEKİL 3.11.	Etil Alkol-Etil Asetat Sisteminin Buhar-Basınç Eğrilerinin Şematik Diyagramı.....	78
ŞEKİL 3.12.	Düşük Basınlarda Etil Alkol-Su Sistemi Diyagramı.....	79



ŞEKİL 3.13. Yüksek Basınçlarda Etil Alkol-Su Diyagramı.....	80
ŞEKİL 3.14. Azot ve Oksijenin T-x Diyagramı....	81
ŞEKİL 3.15. Amonyak ve Suyun T-x Diyagramı.....	81
ŞEKİL 3.16. İkili Sistemlerin Buhar basınç Eğrileri	82
ŞEKİL 3.17. Değişik Basınçlarda Alkol-Keton Sis- temlerinin Buhar-Sıvı Denge Diyagramları	83
ŞEKİL 4.1. Aygıt.....	87
FOTOĞRAF 4.1. Aygıt.....	88

Grafik-1a : Buhar evresindeki toluen'e ait P-y grafığı .....	95
Grafik-1b : Buhar evresindeki asetik asit'e ait P-y grafığı .....	96
Grafik-2a : Buhar evresindeki asetik asit'e ait logP-y grafığı .....	97
Grafik-2b : Buhar evresindeki toluen'e ait logP-y grafığı .....	98
Grafik-3a : Sıvı evredeki asetik asit'e ait P-x grafığı .....	100
Grafik-3b : Sıvı evredeki toluen'e ait P-x grafığı...	101
Grafik-4 : Asetik Asit - Toluen azeotropunun basınç - sıcaklık grafığı .....	105
Grafik-5a : Buhar evredeki asetik asitin t-y grafığı .....	106
Grafik-5b : Buhar evredeki toluenin t-y grafığı .....	107



Grafik-5c :  $\log P_{AS} - \frac{1}{t+230}$  grafiği ..... 109

Grafik-5d : Toluen için  $\log P - \frac{1}{t+230}$  grafiği .... 111

Grafik-5e : Asetik Asit - Toluen azeotropu için  
 $\log P - \frac{1}{t+230}$  grafiği ..... 113

## GRAFİK LİSTESİ

Grafik-1a : Buhar evresindeki toluene ait P-y grafiği ..... 95

Grafik-1b : Buhar evresindeki asetik asit'e ait P-y grafiği ..... 96

Grafik-2a : Buhar evresindeki asetik asit'e ait logP-y grafiği ..... 97

Grafik-2b : Buhar evresindeki toluene ait logP-y grafiği ..... 98

Grafik-3a : Sıvı evredeki asetik asit'e ait P-x grafiği ..... 100

Grafik-3b : Sıvı evredeki toluen'e ait P-x grafiği... 101

Grafik-4 : Asetik Asit - Toluen azeotropunun basınç - sıcaklık grafiği ..... 105

Grafik-5a : Buhar evredeki asetik asitin t-y grafiği ..... 106

Grafik-5b : Buhar evredeki toluen'in t-y grafiği ..... 107



Grafik-5c :  $\log P_{AS} - \frac{1}{t_{AS} + 230}$  grafiği ..... 109

Grafik-5d : Toluen için  $\log P - \frac{1}{t + 230}$  grafiği .... 111

Grafik-5e : Asetik Asit - Toluen azeotropu için

$\log P - \frac{1}{t + 230}$  grafiği ..... 113



## SEMBOLLER LİSTESİ

$P_i$	: i bileşeninin kısmi basıncı
$P_i^0$	: i bileşeninin buhar basıncı
$x_i$	: i bileşeninin mol kesri
A, B, C	: Antoine sabitleri
t	: °C olarak sıcaklık
$f_i$	: i bileşeninin fugasitesi
$f_i^0$	: standart durumda i bileşeninin fugasitesi
$f_i^v$	: Buhar evredeki i bileşeninin fugasitesi
$f_i^l$	: Sıvı evredeki i bileşeninin fugasitesi
$\phi$	: Fugasite katsayısı
$\gamma$	: Aktivite katsayısı
$\Delta G^E$	: Aşırı serbest enerji farkı
U	: Molar iç enerji
P	: Toplam basınç
a, b	: Vander - Waals sabitleri
B, A	: Van - Laar Sabitleri
A', B'	: Carlson - Colburn sabitleri.
$U^0$	: Standart durumda molar iç enerji



- B'' : Düzenli çözelti sabiti  
 $\alpha$  : Bağlı uçuculuk  
 $\mu$  : Kimyasal potansiyel  
 $\bar{V}$  : Kısmi molar hacim  
 $V^0$  : Saf bileşenin molar hacmi  
S : Entropi  
G : Serbest enerji



## TEŞEKKÜR

Çalışma konusunu veren ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sayın Hocam Doç. Zekiye ÇINAR'a çalışma sonuçlarımı bilgisayar ile değerlendirmeme yardım eden Sayın Hocam Doç. Dr. Bedri Doğan EMİR'e ve çalışmamın yürütülmesi sırasında fikirlerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, eski bölüm başkanımız Doç. Dr. Selahattin GÖKMEN ve yeni bölüm başkanımız Prof. Dr. Salih DİNÇER'e gösterdikleri anlayıştan ötürü teşekkür ederim.

Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Doç. Dr. Esin ÇURGUNLU, ve Öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.



## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, ikili azeotropolar üzerine basınç etkisinin bileşimlerinde meydana getireceği değişimi incelemektir. . Bu çalışmada literatürde çok az verisinden dolayı asetik asit - toluen azeotropu seçilmiştir. Yapılan deneylerde geri dönüşlü bir destilasyon aygıtı kullanılmıştır. Destilasyon sonucunda, ele geçen destilat ve balondaki sıvının bileşimleri asidimetrik yöntemle saptanmıştır. Bulunan deney sonuçlarına göre Basınç - Bileşim, Sıcaklık - Bileşim, Basınç - Sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Basınç - Bileşim arasında doğrusal bir bağıntı olmadığı saptanmış ve logP - bileşim arasında çizilen grafiklerin birer doğru olmasından yararlanılarak, en küçük kareler yöntemi ile bu bağıntıya ait olan sabitler bu bilgisayar ile hesaplanmıştır. Sıcaklık - Bileşim değerleri arasında da doğsal bir bağıntı bulunmuş ve Basınç - Sıcaklık arasında çizilen grafik bir doğru vermiştir.

Asetik asit - Toluen azeotropu, asetik asit ve toluen için  $\log P - 1/t + 230$  değerleri arasında, beklenildiği gibi bir doğrusallığın olmasından yararlanılarak, doğru denkleminin sabitleri hesaplanarak en uygun doğru denklemleri elde edilmiştir. Bu denklemler sonucunda bulunan değerlere göre azeotropluk, asetik asit - toluen sisteminde yüksek basınçlarda ortadan kalkmaktadır. Yapılan deney sonuçlarına göre düşük basınçlarda destilatın toluence zenginleştiği görülmektedir. LogP - Bileşim bağıntısı ile destilatın saf toluen olabileceği basınç değeri 0.00080 mm Hg olarak bulunmuştur.



the pressure at which the azeotrope will break has been calculated.

The Acetic Acid - Toluene system will become near azeotrope at high pressure. According to the experimental results, it may be concluded that at low pressures, the

### ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the effect of pressure on binary azeotropes. Acetic Acid - Toluene azeotrope has been chosen as the working system since there is very limited experimental data in the literature. The apparatus used in the experiments is a distillation column with reflux. The composition of the distillate and the residue obtained have been analyzed by means of an acidimetric method.

An azeotrope is defined by three variables; temperature, pressure and composition. Therefore, simple relationships have been developed between these three variables. It has been found out that there is no linear relationship between pressure and the composition of the azeotrope. But, when the logarithm of pressure vs composition has been plotted, a straight line has been obtained. The constants for this linear relationship have been calculated by means of the Method of Least Squares. Pressure-Temperature and Temperature - Composition relationships have also been found as linear.

A linear expression for the azeotrope has also been obtained when  $\log P$  vs  $1/(t - 230)$  is plotted. The constants for the linear expressions obtained for the azeotrope and for pure Acetic Acid and Toluene have been evaluated by means of a linear regression program using the Method of Least Squares. By means of these three linear expressions,



the pressure at which the azeotrope will break has been calculated.

The Acetic Acid - Toluene system will become non-azeotrope at high pressures. According to the experimental results, it may be concluded that at low pressures, the distillate, the distillate becomes rich in Toluene. The pressure at which the distillate would be pure toluene has been found out to be 0.0008 mm Hg.

## GİRİŞ

Buhar-akış dengeli sistemleri ve azeotropik destilasyon ile ilgili olarak yapılan çalışmalar oldukça eskiye dayanmaktadır. "Destilasyon", çok eski çağlardan beri kullanılan bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Fegholf ve Lowry(1) ve Underwood(2) destilasyon yönteminin gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. Destilasyonda uygun sıcaklık ve basınç seçimiyle özdeşliklerin bir ya da daha çok bileşene ayrılması sağlanabilmektedir.

"Azeotrop", maksimum veya minimum kaynama noktasına sahip bir karışımdır. Diğer bir deyişle, maksimum veya minimum buhar basıncına sahip bir karışımdır. Bu terim, 1817 yılında Vade ve Herriegen(3) tarafından ortaya atılmıştır. Azeotrop karışımlar hakkında Yagocak "çözülerek kaynayan" veya "sıkışmadan kaynayan" anlamına gelmektedir. Türkçe dilinde destilasyonun ise "sabit kaynayan" yani kaynamakta olan bir karışımda bileşen buharlarına bilesel ile aynı bileşimdeki akış dengeli bir durumda belirtmek için kullanılır. Bu durumda bir azeotrop sabit basıncında



## G İ R İ Ş

Buhar-sıvı denge sistemleri ve azeotropik destilasyon ile ilgili olarak yapılan çalışmalar oldukça eskiye dayanmaktadır. "Destilasyon", çok eski çağlardan beri kullanılan bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Eggloff ve Lowry(1) ve Underwood(2) destilasyon yönteminin gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. Destilasyonda uygun sıcaklık ve basınç seçimiyle çözeltilerin bir ya da daha çok bileşene ayrılması sağlanabilmektedir.

"Azeotrop", maksimum veya minimum kaynama noktalı sıvı bir karışımdır. Diğer bir deyimle, maksimum veya minimum buhar basıncına sahip bir karışımdır. Bu terim, 1911 yılında Wade ve Merriman(3) tarafından ortaya atılmıştır. Azeotrop terimine baktığımızda Yunanca "değişerek kaynamayan" veya "değişmeden kaynayan" anlamına geldiğini, Türkçe olarak karşılığının ise "sabit kaynayan" yani kaynamakta olan bir karışımda oluşan buharların bileşimi ile sıvı bileşiminin aynı değerde olduğunu belirten bir anlam ile karşılaştırırız. Bu nedenle ; bir azeotrop sabit basınçta



yapılacak destilasyonla bileşenlerine ayrılamaz.

Azeotroplar akışkanların fizikokimyasal özelliklerini anlama bakımından büyük bir teorik öneme sahiptirler. Azeotropların bileşenlerine ayrılmasında değişik destilasyon yöntemlerinin kullanılması gerekir.

1949 yılında, Lecat(4) tarafından liste halinde hazırlanan 13290 ikili sistem arasında 6287 tanesinin azeotropik sistemler olduğu anlaşılmıştır. Bunların bir çoğu pozitif homoazeotroplardır, bir kaç yüzü negatif homoazeotroplar, yaklaşık yüz tanesinde heteroazeotroplardır.

İlk dördü azeotrop Swietoslawski ve Zieborak(4) tarafından 1950 yılında bulunmuştur. Swietoslawski ve Malesinski(4), nitrometan-su-normal parafinler sisteminde oluşan üç sıvı evreli heteroazeotropları bulmuşlardır. Yine bu araştırmacılar, n-propanol-tetraklor etilen-n-oktan-su-nitrometan'dan oluşan ilk beş bileşenli azeotropu da saptamışlardır.

Literatürde şimdiye kadar, hiç bir negatif heteroazeotrop kaydedilmemiştir. Eldeki çalışmalardan anlaşıldığına göre, azeotropların oluşma olasılığı sistemdeki bileşenlerin sayısı arttıkça azalmaktadır.

Azeotroplar üzerine yapılan ilk inceleme Dalton'un sulu hidroklorik asidin suya göre daha yüksek bir sıcaklıkta kaynadığına dikkat ettiği 1802 yılında başlar. Bineau'nun(4) azeotroplar kimyasal bileşiklerdir, şeklindeki incelemesi-Roscoe'nun(4) azeotropik bileşimin basınçla değiştiğini bulmasıyla önemini kaybetmiştir. Mendelejew(4) ise,



azeotropların hidrat halinde su içerdiğini varsaymıştır. Daha modern bir inceleme, Zawidzki(3) tarafından yapılmıştır. Zawidzki, solvatasyon yapan molekül sayılarının, serbest moleküllere göre belirli bir oranının olduğunu ve sıcaklıkla değiştiğini öne sürmüştür. Böylece, Zawidzki azeotropik bileşimin basınçla değişimini hesaplamıştır. Ancak, bu konuda ilk adım, buhar basıncının çok anı bir şekilde artmasıyla pozitif bir azeotrop bileşiminin bileşenlere doğru yer değiştirdiğine dikkat eden Roozeboom (4) tarafından atılmıştır. Daha sonra Merriman(3) bu kurala bir açıklık ve kesinlik kazandırarak, "Sıcaklığın artmasıyla pozitif bir azeotropun,  $dp/dT$  değeri daha büyük olan bileşence zenginleşmekte" olduğu şeklinde ifade etmiştir.

Bu kuralın analitik ifadesi, termodinamik ilişkilerden yararlanarak, Wrewski(5) tarafından çıkarılmıştır.

Wrewski kuralı, azeotropik bileşimdeki bileşenlerin kısmi molar buharlaşma entalpileri farkı ile azeotropik bileşimin değişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Daha sonraları, saf bileşenlerin buharlaşma ısıları farkı ile azeotropik bileşimin değişimi arasındaki bağıntıyı veren basitleştirilmiş ifadeler de çıkarılmıştır. Fakat bu ifadeler her zaman doğru sonuçlar vermemektedir.

Azeotroplar üzerine yapılan bu çalışmalar azeotropların bileşenlerine ayrılmasının taşıdığı endüstriyel önemden ileri gelmektedir.



## 2. GENEL KAVRAMLAR.

### 2.1. DENGENİN TANIMI

## 2. GENEL KAVRAMLAR VE TERMODİNAMİK BAĞINTILAR.

Aşağıda belirtilen termler, termodinamik sistem dengede olduğunda geçerlidir. Sistem dengede olduğu sürece, sistemin her bir kısmının da dengede olduğu kabul edilir. Dengede bulunan bir sistem, dışarıdan bir enerji girişi veya çıkışı olmadığı sürece, her zaman dengede kalır. Dengede bulunan bir sistem, dışarıdan bir enerji girişi veya çıkışı olduğunda, dengeyi yakınlıkta tutmaya çalışır.

### 2.2. DENGELİ SİSTEMLER

Termodinamik sistemler, "dengeli" veya "dengesiz" olabilir. Bu termler, sistemin her bir kısmının da dengede olduğu veya olmadığına göre kullanılır. Dengeli sistemler, dışarıdan bir enerji girişi veya çıkışı olmadığı sürece, her zaman dengede kalır. Dengesiz sistemler, dışarıdan bir enerji girişi veya çıkışı olduğunda, dengeyi yakınlıkta tutmaya çalışır. Bu termler, termodinamik sistemler için "dengeli", "dengesiz" olarak kullanılır.



## 2. GENEL KAVRAMLAR.

### 2.1. DENGENİN TANIMI.

Dengenin anlamı ; sistemde zamanla değişimin meydana gelmemesidir. Belirli koşullarda bir sistem dengede iken özelliklerini değiştirmeye yönelmez. Değişime neden olacak bütün kuvvetler birbiri ile dengededir. Dengeye yaklaşım hızı, gerçek hâl ve denge hâli arasındaki potansiyel farkı ile orantılıdır. Bu nedenle; dengeye yaklaşıldığında değişme hızı çok yavaştır.

### 2.2. EVRELER KURALI.

Evreler arasında genel denge koşulları "Evreler Kuralı" adı altında genel bir şekilde incelenebilir. Bu kural(5) teorik olarak J. Willard Gibbs tarafından ortaya atılmıştır. Ancak, evreler kuralının fizikokimyaya uygulanması H.W.B. Roozeboom(4) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu kuralı tanımlamadan önce, "Evre", "Bileşen"



ve "Serbestlik Derecesi" ni tanımlamak gerekir.

"Evre" Sistemin, kesin sınır yüzeyleri ile diğer bölümlerinden ayrılan, ayrı fiziksel özelliklere sahip, homojen herhangi bir bölümü biçiminde tanımlanabilir.

Bir sistemde bulunan her saf madde "Bileşen" dir. "Bileşen" sayısı ile her evrenin bileşimi belirlenebilir. Örneğin ; su sisteminde katı, sıvı ve buhar evrelerinin her üçüde sadece  $H_2O$  bileşeninden oluşmuş bir bileşenli evrelerdir. Herhangi bir sistemin serbestlik derecesi ise, söz konusu sistemin denge halindeki durumunu tam anlamıyla tanımlamak için belirtilmesi gerekli olan sıcaklık, basınç ve derişim gibi bağımsız iç değişkenlerinin sayısıdır. J.W. Gibbs tarafından ortaya konulan evreler kuralı ;

$$F=C-P+D \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır.

Burada :

P = Evre sayısı

F = Serbestlik Derecesi

C = Sistemi oluşturan bileşenlerin sayısı

D = Toplam iç değişkenlerin sayısı

Dengeye etki eden toplam iç değişkenlerin basınç ve sıcaklık olduğu sistemlerde  $D=2$  olur ve kural şu şekilde

$$F = C-P+2 \quad (2.1a)$$

ifade edilir.



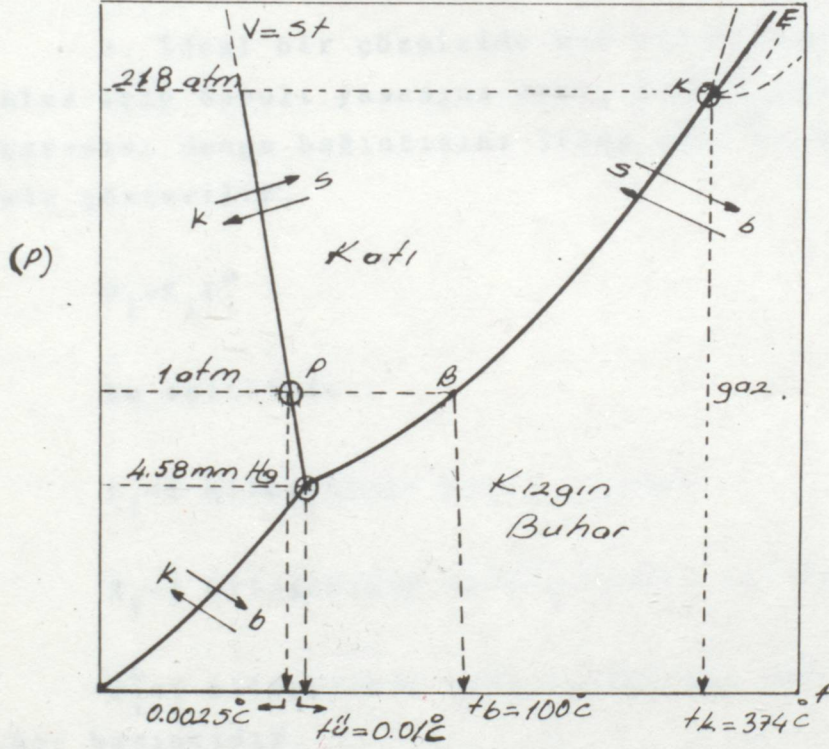
Örneğin ; Bir bileşenli,  $C=1$  olan, bir mol suyu ele aldığımızda bir evreli halini belirlemek için en az;

$$F=C-P+2$$

$$=1-1+2$$

$$= 2$$

iki serbestlik derecesine gerek olduğunu görürüz. Bağımsız değişken olarak basınç ve sıcaklık alındığında çizilen, suyun en basit evre diyagramı aşağıda görülmektedir.



ŞEKİL : 2.1. Suyun Pt arasındaki evre diyagramı.



### 2.3. İDEAL ÇÖZELTİ

İdeal bir sıvı çözeltiyi nitelendiren özellikler şöyle özetlenebilir:

1. Daha fazla çözücü ilave edildiğinde hiç bir ısı alışverişi olmaz.
2. Bileşenlerin kısmi molar hacimleri çözeltinin bileşimine bağlı değildir.
3. İdeal bir çözeltide her bir bileşen bütün derişimler için Raoult yasasına uyar. Raoult yasası en basit buhar-sıvı denge bağıntısını ifade eder ve aşağıdaki denklemlerle gösterilir.

$$P_i = X_i P_i^0 \quad (2.2)$$

Bu eşitlikde ;

$P_i$  = i bileşeninin kısmi basıncı

$X_i$  = i bileşeninin sıvı evredeki mol kesri

$P_i^0$  = i bileşeninin aynı sıcaklıkta saf haldeki buhar basıncıdır.

Bileşenin buhar basıncı  $P_i^0$ , sıcaklığın fonksiyonudur. Sıcaklığın artmasıyla artar ve verilen sıcaklıkta daha yüksek buhar basıncına sahip olan madde, diğer bileşene göre "daha uçucudur" denir.



Buhar basıncı ve sıcaklık arasındaki ilişki genellikle Antoine bağıntısıyla(6) gösterilir.

$$\text{Log}P^{\circ}=A-\frac{B}{C+t} \quad (2.3)$$

Burada A,B ve C bileşene ait ve dar bir sıcaklık aralığında( genellikle 100°C'nin üstünde) geçerli olan sabitlerdir. P<sup>o</sup>, Buhar basıncı (mmHg) ve t,<sup>o</sup>C cinsinden sıcaklıktır.

İdeal çözelti fugasiteye bağımlı olarak da tanımlanabilir. Bütün sıcaklık ve basınçlarda,

$$f_i = X_i f_i^{\circ} \quad (2.4).$$

bağıntısına uyan çözeltiler ideal çözeltilerdir.denilebilir. Bu eşitlikde :

$f_i$  = Çözeltideki i bileşenin fugasitesi

$f_i^{\circ}$  = i bileşenin standart fugasitesi

$X_i$  = Çözeltideki i bileşenin mol kesridir.

Bir çözeltideki herhangi bir bileşenin fugasitesi mol kesrine bağlıdır.  $X_i=1$  iken, eşitlik (2.4),

$$f_i = f_i^{\circ} \quad (2.5).$$



şekline gelir ve bu durum şu şekilde ifade edilebilir.

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{X_i} = f_i^0 \quad (2.6).$$

(2.6) denklemi Lewis-Randall (7) kuralı olarak bilinir.

#### 2.4. İDEAL OLMAYAN ÇÖZELTİLER.

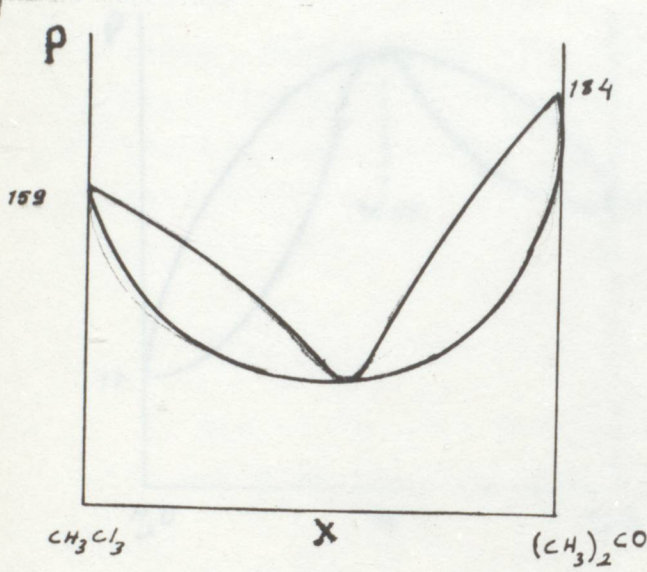
Bir çözeltiyi oluşturan bileşenler farklı özellikler taşıyorlar ise çözelti ideallikten sapar. İdeallikten sapma, bileşenlerin polarlığı, çözücü ve çözünen moleküllerinin miktarı, çözünenin çözücü içinde dissosiasyonu, iç basınçtaki değişiklikler gibi nedenlerden ileri gelir.

Bu sapsmalar, Raoult Kanunun'dan veya fugasite kuralından pozitif ve negatif sapsmalar olarak iki ayrı gruba ayrılır. Sapsmalara bağlı olarak  $P_1/P_1^0$  veya  $f_i/f_i^0$  oranları  $X_i$ 'den daha büyük veya daha küçük olur.

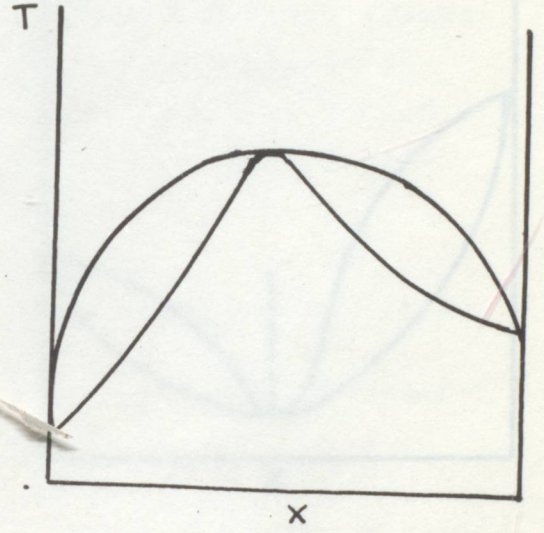
İdeallikten sapsmalar moleküler çekim kuvvetleri ile de açıklanabilir. Aynı cins moleküller arasındaki çekme kuvveti, aynı cins moleküller arasındakinden büyük olursa, moleküller daha güç gaz evresine geçerler. Bu nedenle, çözeltideki her bileşenin kısmi buhar basıncı, Raoult yasasıyla hesaplanandan daha az olur ve basınç-bileşim grafiğinde bir minimum ortaya çıkar. Bu da sıcaklık-bileşim grafiğinde bir maksimumun oluşması demektir.



Bunu şekil 2.2 ve şekil 2.3'de görebiliriz.



ŞEKİL :2.2.  $\text{CH}_3\text{Cl}_3$ -( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CO Azeotropunun P-x Diyagramı.

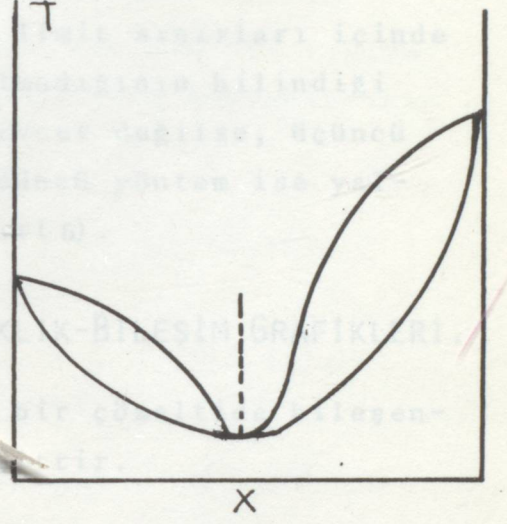
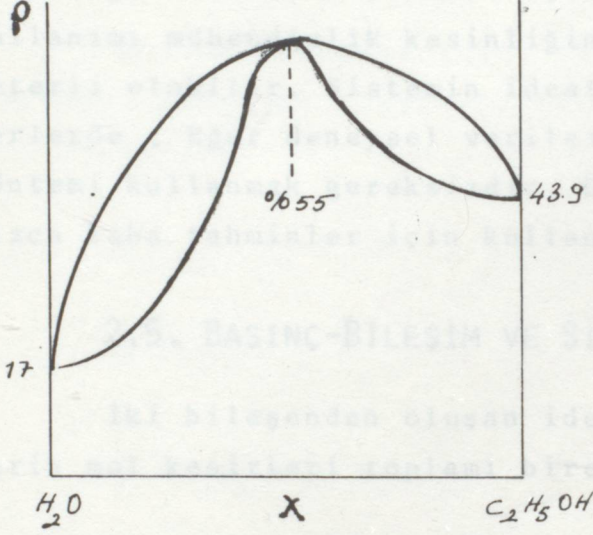


ŞEKİL :2.3.  $\text{CH}_3\text{Cl}_3$ -( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CO Azeotropunun T-x Diyagramı

Ayrı cins moleküller arasındaki çekme kuvveti, aynı cins moleküller arasındakinden küçük oluncada çözeltideki her bileşenin kısmi buhar basıncı Raoult yasasıyla hesaplanandan büyük olur ve basınç-bileşim grafiğinde bir maksimum oluşur.

Şekil 2.4 de gösterilen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  sistemi bunun en güzel örneğidir.





ŞEKİL = 2.4.  $C_2H_5OH-H_2O$   
Azeotropünün P-x  
Diyagramı

ŞEKİL :2.5.  $C_2H_5OH-H_2O$   
Azeotropünün  
T-x diyagramı

Bir çok ikili sistemde buhar ve sıvı hallerinin her ikisinde yaklaşık ideal olduğu halde uygulamada karşılaşılan sistemlerin büyük çoğunluğu her iki haldede ideal değildir. Destilasyon hesaplamaları için doğru buhar-sıvı denge bileşim verileri gereklidir. Bu bilgiler çeşitli yöntemlerle elde edilebilir.

1. Deneysel olarak ;
2. Sistem, davranışlarında ideal varsayılarak ve verilerin ideal eşitliklerden hesabı yapılarak ;
3. Ampirik eşitliklerden yararlanarak ;
4. Ampirik eşitliklerin kullanılmasıyla saf bileşenlerde fiziksel verilerden kabaca tahmin



edilerek buhar-sıvı denge bileşimleri saptanabilir.

Bu yöntemlerin kullanılmasının amacı, buhar-sıvı denge verilerinin hesaplamalarında hiç bir yöntemin tamamen doğru olmamasıdır. Eğer mümkün olursa gerçek deneysel veriler kullanılmalıdır. Yaklaşık olarak, ideal olduğu bilinen sistemler için, ideal eşitliklerin kullanımı mühendislik kesinliğinin limit sınırları içinde yeterli olabilir. Sistemin ideal olmadığı bilindiği yerlerde ; Eğer deneysel veriler mevcut değilse, üçüncü yöntemi kullanmak gereksizdir. Dördüncü yöntem ise yalnızca kaba tahminler için kullanılır(6).

## 2.5. BASINÇ-BİLEŞİM VE SICAKLIK-BİLEŞİM GRAFİKLERİ.

İki bileşenden oluşan ideal bir çözeltide bileşenlerin mol kesirleri toplamı bire eşittir.

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (2.7)$$

Her bir bileşenin kısmi basıncı Raoult yasasına göre buhar basınçları ile mol kesirlerinin çarpımına eşittir.

$$P_1 = X_1 P_1^0 \quad (2.8)$$

$$P_2 = X_2 P_2^0 \quad (2.9)$$

Burada ;

$P_1$  = 1 Bileşenin kısmi basıncı

$P_1^0$  = Aynı sıcaklıkta 1 bileşenin saf haldeki buhar basıncı

$X_1$  = 1 Bileşenin sıvı evredeki mol kesri.

$P_2$  = 2 Bileşenin kısmi basıncı



$P_2^0$  = Aynı sıcaklıkta 2 bileşenin saf haldeki buhar basıncı.

$X_2$  = 2 Bileşenin sıvı evredeki mol kesridir.

Dalton kanununa göre, bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımı oluşturan gazların kısmi basınçlarının toplamıdır.

$$P = \sum_1^n P_n = P_1 + P_2 \quad (2.10).$$

$$P = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0 \quad (2.11).$$

$$P = (P_1^0 - P_2^0) X_1 + P_2^0 \quad (2.12).$$

İkinci bileşenin özellikleri cinsinden toplam basınç ise ;

$$P = (P_2^0 - P_1^0) X_2 + P_1^0 \quad (2.13).$$

dir.

İdeal ikili bir sistemde buhar ve sıvı bileşimler arasındaki bağıntıları aşağıdaki denklemlerle ifade edilir. Dalton'un kısmi basınç kanununa göre :

$$P_1 = y_1 P \quad (2.14).$$

ve

$$P_2 = y_2 P \quad (2.15).$$

dir. Eşitlik (2.14)'den ;



$$y_1 = \frac{P_1}{P}$$

ve Eşitlik (2.8) ve (2.12)'nin kullanılması ile de ;

$$y_1 = \frac{X_1 P_1^0}{(P_1^0 - P_2^0) X_1 + P_2^0} \quad (2.16).$$

elde edilir. Aynı şekilde sıvı evre için ;

$$X_1 = \frac{y_1 P_1^0}{(P_2^0 - P_1^0) y_1 + P_1^0} \quad (2.17).$$

yazılabilir.

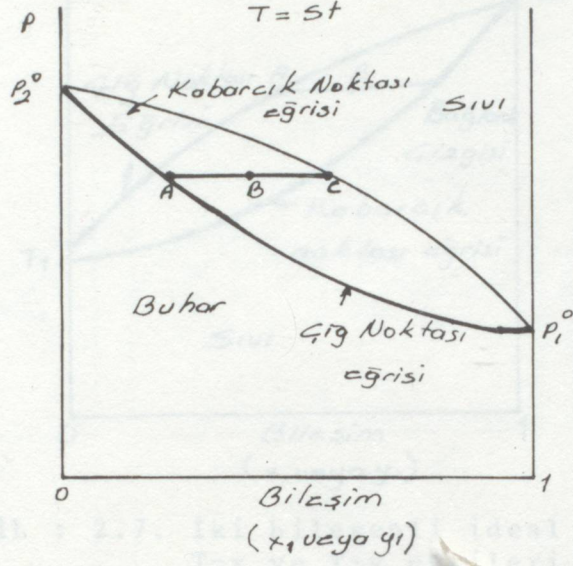
Toplam basınç buhar bileşimi ve buhar basıncı cinsinden yazıldığında ;

$$P = \frac{P_1^0 - P_2^0}{(P_2^0 - P_1^0) y_1 + P_1^0} \quad (2.18).$$

bağıntısı elde edilir.

Bu bağıntılardan gidilerek iki bileşenli sistemler için P-X ve P-y eğrileri çizilebilir.



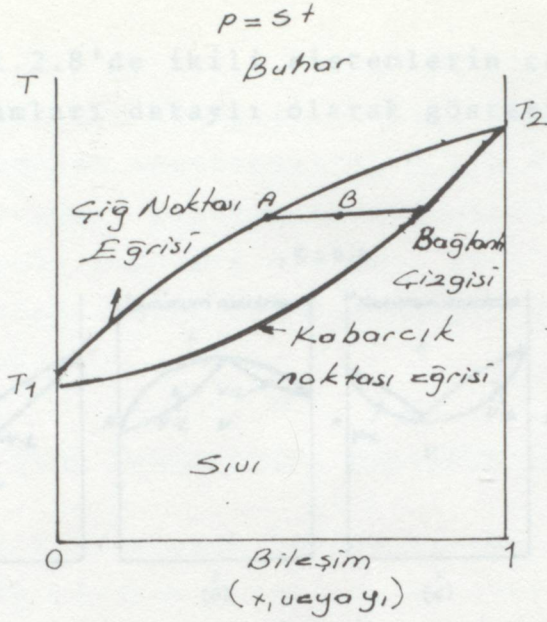


ŞEKİL : 2.6. İki bileşenli ideal bir sistem için P-x ve P-y eğrileri

Şekil 2.6'daki P-X ve P-y eğrileri sıcaklığın sabit olduğu durum için çizilmişlerdir.

Aynı şekilde, basınç sabit tutularak T-X ve T-y eğrileri de çizilebilir.





ŞEKİL : 2.7. İki bileşenli ideal bir sistem için T-x ve T-y eğrileri

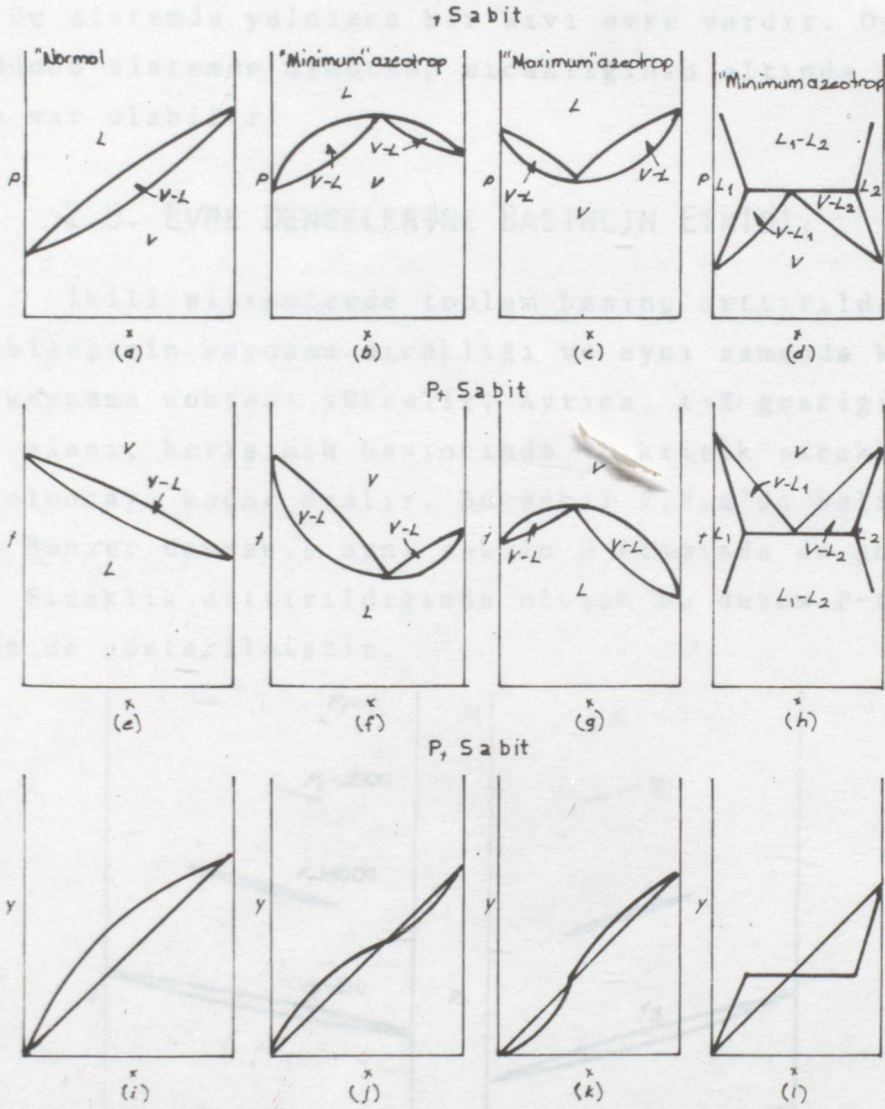
İdeal olduğu varsayılan ikili sistemler için buhar-sıvı denge bileşim verileri, atmosfer basıncında saf bileşenlerin buhar basıncı sıcaklık verilerinden hesaplanabilir.

Bir bileşenin kaynama noktasından itibaren değişik sıcaklıklardaki buhar basınçları deneysel verilerden, grafiklerden veya Antoine Sabitlerinden bulunabilir.

İkili sistemlerin çeşitli tiplerdeki evre diyagramları(6) buhar-sıvı dengesini tanımlamada ve nicel olarak destilasyon hesaplamalarında çok yararlıdır.



Şekil.2.8'de ikili sistemlerin çeşitli tiplerdeki evre diyagramları detaylı olarak gösterilmektedir.



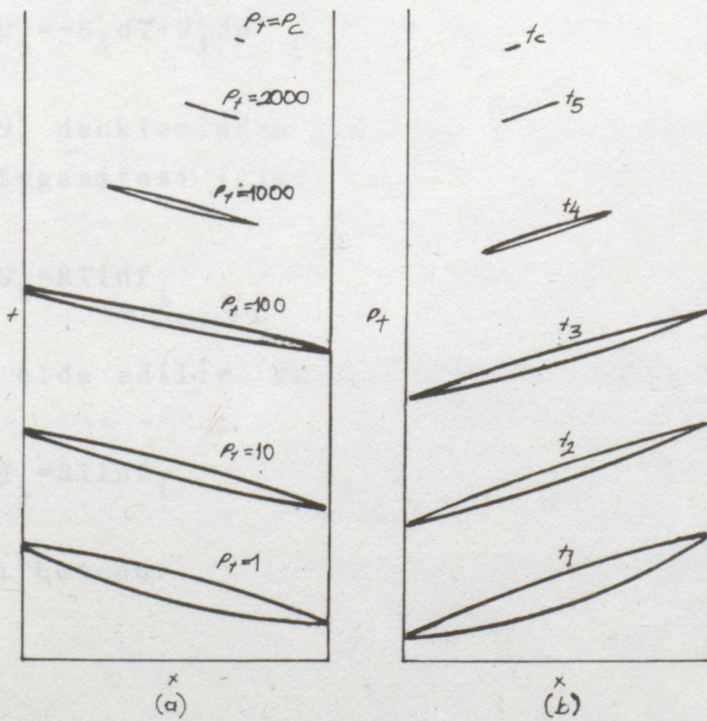
ŞEKİL : 2.8. İkili sistemlerin çeşitli tiplerde evre diyagramları.



Şekil.2.8'de a,e,i diyagramları normal ya da düzenli sistemlere örnektir. b,f,i, diyagramları minimum kaynamalı homojen azeotroplara, c,g,k diyagramları da maksimum kaynamalı homojen azeotroplara örnek oluştururlar. İlk üç sistemde yalnızca bir sıvı evre vardır. Oysa, dördüncü sistemde azeotrop sıcaklığının altında iki sıvı evre var olabilir.

## 2.6. EVRE DENGELERİNE BASINCIN ETKİSİ.

İkili sistemlerde toplam basınç arttırıldığında, saf bileşenin kaynama sıcaklığı ve aynı zamanda karışımların kaynama noktası yükselir. Ayrıca, t-X grafiğinde iki evre alanı, karışımın basıncında ve kritik sıcaklığında yok oluncaya kadar azalır. Bu şekil 2.9.a'da belirtilmiştir. Benzer davranış aynı şeklin b kısmında da görülmektedir. Sıcaklık arttırıldığında oluşan bu durum P-t-X grafiğinde de gösterilmiştir.



ŞEKİL : 2.9. Çeşitli basınçlarda iki evreli diyagramlar.



Basınç artışında olduğu gibi, iki bileşenin kayma-  
ma noktası arasındaki farkın, karışımdaki bileşenin karak-  
terine de bağlı olarak artabileceği, azalabileceği veya  
sabit kalacağı gözlenmiştir(6).

## 2.7. EVRE DENGELERİ.

### 2.7.1. BUHAR-SIVI DENGELERİ.

P.V.T. Sistemlerinin evre dengeleri hesaplamaları  
için başlangıç noktası, m bileşenli bu sistemde her bile-  
şenin, fugasitesinin dengedeki her evre için aynı olması  
gerektiğini ifade eden ilkedir.

Belirli bir sıcaklık ve basınçtaki P.V.T sistemle-  
rinde evre dengeleri kimyasal potansiyellerin eşitliği  
ile açıklanır ; Sistemdeki 1 bileşeninin kimyasal potan-  
siyeli,

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dp \quad (2.19)$$

dir.(2.19) denkleminde giderek, bir karışımdaki i bile-  
şenin fugasitesi için;

$$dG_i = RT \ln f_i \quad (2.20)$$

denklemini elde edilir. Bu iki denklem birleştirildiğinde ;

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (2.21)$$

bağıntısı bulunur.



Her evre için bu bağıntının bir standart halden bir başka hale integrali alınır ve kimyasal potansiyellerin eşitliğini gösteren denklemle karşılaştırılırsa ; fugasitelerin eşitliğini gösteren ;

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.22)$$

(i=1,2,...,m)

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (2.23)$$

Denklem (2.23) elde edilir.

Fugasitenin ölçülebilir değişkenlerle bağdaştırılmasının kolaylığından dolayı denklem (2.23) denklem (2.22) ye göre daha büyük bir öneme sahiptir. Fugasiteye bazen "düzeltilmiş basınç" da denir.

Destilasyon sürecinin tasarımı ve ilgili aygıtın boyutlandırılmasına en önemli unsur buhar-sıvı denge hesaplarıdır.

### 2.7.2. BUHAR-SIVI DENGE BAĞINTILARI.

Her evrenin öngörülen her sıcaklık, basınç ve bileşimde özelliklerini ifade eden hal denklemleri bulunabilirse evre dengeleri problemi, fugasitelerin eşitliğini gösteren denklem (2.23)'ün uygulanmasıyla çözülebilir. Fakat, özellikle yoğunlaşmış evreler için her koşulda geçerli hal denklemi bulmak olası değildir. Bu yüzden evre dengeleri hesaplamalarında denklem (2.23)'ün doğrudan kullanılması yerine, özel olarak geliştirilmiş yöntemler uygulanır.



Alçak ve orta yükseklikteki basınçlarda (5000 k Pa'a kadar) buhar-sıvı denge hesaplamaları için kullanılan yaklaşım(9), bir buhar evresi ile bir sıvı evresinin denge halini ;

$$f_i^V = f_i^L \quad (i=1, \dots, m) \quad (2.24)$$

ile göstermektedir.

### 2.8. TERMODİNAMİK BAĞINTILAR

Buhar karışımındaki her bileşen için fugasite katsayısı ;

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (2.25)$$

olarak yazılır. Buhara ait fugasite değeri ise ;

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (2.26)$$

denklemleri ile gösterilir. Aynı ifade sıvı karışımındaki her bileşen içinde yazılabilir.

$$\gamma_i = \frac{f_i}{X_i f_i^0} \quad (2.27)$$

$$f_i = X_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.28)$$

Denklem (2.26) ile (2.28) ve 2.24) birleştirilir ise ;

$$y_i \phi_i P = X_i \gamma_i f_i^0 \quad (i=1, \dots, m) \quad (2.29)$$



elde edilir. Denklem (2.29) kullanılırken,  $\phi_i$ 'nin hesaplanabilmesi için buhar evresini tanımlayan bir hal denkleminin ve  $\gamma_i$ 'nin hesaplanabilmesi içinde sıvı evresini tanımlayan bir  $\Delta G^E$  ifadesinin ( ve  $\gamma_i$  için bir ifadenin) olması gereklidir. Bu durumda (2.29) bağıntısı çok bileşenli buhar-sıvı denge hesaplamaları için başlangıç noktası olarak kabul edilebilir.

## 2.8. TERMODİNAMİK BAĞINTILAR.

### 2.8.1. BUHAR-BASINCI-SICAKLIK BAĞINTILARI

Buhar basıncı ile sıcaklık arasındaki ampirik bağıntının teorik açıklaması Clapeyron tarafından verilmiştir. Bu bağıntıyı açıklamadan önce bir bileşenli iki ayrı evrenin, serbest enerji değişimleri, basınç, sıcaklık ve mol sayısına bağlı olarak yazılır ise ;

$$dG' = \left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{P, n'} dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial P}\right)_{T, n'} dP + \left(\frac{\partial G'}{\partial n'}\right)_{T, P} dn'$$

ve

(2.30)

$$dG'' = \left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_{P, n''} dT + \left(\frac{\partial G''}{\partial P}\right)_{T, n''} dP + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''}\right)_{T, P} dn''$$

elde edilir.  $G'$  ve  $G''$  evrelerin serbest enerjilerini göstermektedir. Bu iki bağıntıdan yararlanılarak sistemin toplam serbest enerji değişimi sabit sıcaklık ve basınç için ;

$$= dG' + dG''$$

$$= \left(\frac{\partial G'}{\partial n'}\right)_{T, P} dn' + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''}\right)_{T, P} dn'' \quad (2.31)$$



yazılabilir.  $G'$  ve  $G''$  nün yeni karşılıkları ;

$$G' = \left( \frac{\partial G'}{\partial n'} \right) \text{ ve } G'' = \left( \frac{\partial G''}{\partial n''} \right) \quad (2.32)$$

olarak yazılır ve bir evre dengesi sırasında

$$G' = G'' \quad (2.33)$$

olduğuda gözönüne alınarak. Kapalı bir sistem için

$$dn' + dn'' = 0 \quad (2.34)$$

kabul edilir ise ;

Dengede olan sistemler için denklem (2.30) ve (2.31) ile denklem (2.32) ve (2.34)'den

$$dG = (G' - G'') dn' = 0 \quad (2.35)$$

bağıntısına ulaşılır.

### 2.8.2. CLAPEYRON EŞİTLİĞİ

Clapeyron eşitliği genellikle buhar basıncının ve hacimsel verilerin yardımıyla süblimleşme ve buharlaşma ısılarını hesaplamak için kullanılır. Dengede, Gibbs serbest enerjisinin değişmediğinden ve saf bir madde için Gibbs serbest enerjisi eşitliğinden gidilerek sıcaklık ve basınçta meydana gelen  $dT$  ve  $dP$  kadarlık değişimlerin ; (2.33) denklemini,



$$dG' = dG'' \quad (2.36)$$

şekline getireceği bulunur. Serbest enerji değişimi sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak,

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlik, Eşitlik (2.36) da kullanılırsa ;

$$-S'dT + V'dP = -S''dT + V''dP \quad (2.38)$$

veya

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.39)$$

elde edilir.

Sabit basınçta, izotermik süreçler için

$$-\Delta S = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.40)$$

yazılır ve (2.39) denkleminde konulursa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (2.41)$$

elde edilir. Bu denkleme "Clapeyron denklemi" denir. Denklem (2.39) ve 2.41)'de  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  ve  $\Delta H$  terimleri evre değişiminden dolayı ortaya çıkan değişimleri göstermektedir.



### 2.8.3. CLAUSIUS-CLAPEYRON DENKLEMİ

Clausius, buharın ideal gaz kanununa uyduğunu kabul ederek, Clapeyron denkleminin yoğunlaşmış evrelerle, gaz evresi dengeleri için basitleştirilebileceğini göstermiştir.

Eğer sıcaklık kritik noktadan uzak ise, sıvının molar hacmi ( $V'$ ), buharın molar hacmi ( $V''$ ) yanında ihmal edilebilir.

$$V'' \gg V'$$

ise

Molar hacim değişimi ;

$$\Delta V = V'' - V' = V'' \quad (2.42)$$

dir.

(2.42) bağıntısında, buharın molar hacmi  $V''$  yerine ideal gaz kanunundan ;

$$V'' = \frac{RT}{P} \quad (2.43)$$

olduğu yazılabilir. Yukarıdaki iki eşitlik, eşitlik (2.41) de yerine konularak

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(RT/P)} \quad (2.44)$$



ve şekli değiştirilerek

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_v}{R} \quad (2.45)$$

elde edilir. Bu denkleme Clausius Clapeyron denklemi denilir.

$\Delta H_v$  = Buharlaşma ısısıdır.

## 2.9. AKTİVİTE KATSAYISI.

İdeallikten sapmaların büyüklüğünü gösteren en önemli faktör aktivite katsayısıdır. Aktivite katsayısı gerçek kısmi basıncın, Raoult kanununa göre hesaplanan kısmi basınca oranı şeklinde tanımlanır ve

$$Y_i = \frac{y_i P_T}{X_i P_i^0} \quad (2.46)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikde ;

$Y_i$  = i'nin aktivite katsayısı

$y_i$  = i'nin buhar evresindeki mol kesri

$P_T$  = Çözeltinin toplam buhar basıncı

$X_i$  = i'nin sıvı evredeki mol kesri

$P_i^0$  = i'nin saf halde ve çözelti sıcaklığındaki buhar basıncı,

dır.



2.9.1. İDEAL ÇÖZELTİLERDE AKTİVİTEDEN GİDEREK AKTİVİTE KATSAYISININ ÇIKARIMI:

Aktivite, fugasite cinsinden tanımlanırsa ;

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik (2.47), Eşitlik (2.21)'in integrali alınmış şekline yerleştirilir ise ;

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln a_i \quad (2.48)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda ;

$a_i$  = i bileşeninin aktivitesi,

$\mu_i$  = i bileşeninin kimyasal potansiyeli

$\mu_i^0$  = i bileşeninin standart potansiyeli

$f_i$  = i bileşeninin fugasitesi

$f_i^0$  = i bileşeninin standart fugasitesi

dir.

i standart halde ise ;

$$(a_i)_{X_i=1} = \frac{f_i}{f_i^0} = 1 \quad (2.49)$$



dir. İdeal bir çözeltilerde sabit sıcaklık ve basınçta her bileşenin fugasitesi, kendi mol kesriyle orantılı olduğundan aktivitenin mol kesrine eşit olduğu

$$\frac{f_i}{f_i^0} = X_i = a_i \quad (2.50)$$

yazılır ve aktivite katsayısı,

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (2.51)$$

de,

İdeal çözeltiler için Denklem (2.50) ve (2.51)'in yardımı ile ;

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} = \frac{X_i}{X_i} = 1 \quad (2.52)$$

olarak bulunur.

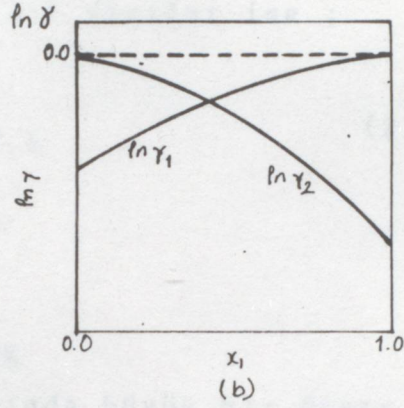
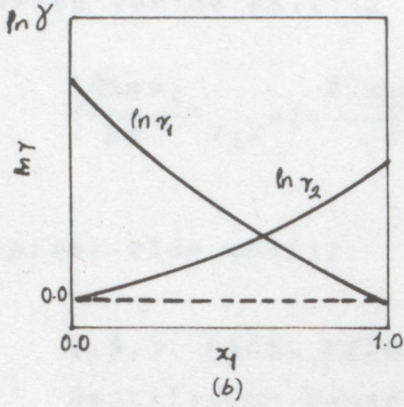
İdeal olmayan çözeltilerde ise pozitif ve negatif sapmalar için aktivite katsayısının aldığı değerler şöyledir.

$$\gamma_i > 1 \quad y_i P_T > X_i P_i^0 \quad \text{Pozitif Sapmalar} \quad (2.53)$$

$$\gamma_i < 1 \quad y_i P_T < X_i P_i^0 \quad \text{Negatif Sapmalar} \quad (2.54)$$

Aktivite katsayısının bileşimle değişimini grafik çizerek gözleyebiliriz.





ŞEKİL : 2.10. Pozitif sapmalarda aktivite katsayısının bileşimle değişimi.

ŞEKİL: 2.11. Negatif sapmalarda Aktivite katsayısının bileşimle değişimi

2.9.2. BASINCIN AKTİVİTE ve AKTİVİTE KATSAYISI ÜZERİNE ETKİSİ:

Sabit sıcaklık ve bileşimde aktiviteyi kimyasal potansiyelleri cinsinden ifade eden denklem (2.48)'in yine sabit sıcaklık ve bileşimde diferansiyeli alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T,X} = \frac{1}{RT} (\bar{V}_i - V_i^0) \quad (2.55)$$

Denklem (2.55)'in iki basınç aralığında integrali alınırsa ;

$$\begin{aligned} \ln \frac{(a_i)_{P_2}}{(a_i)_{P_1}} &= \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} (\bar{V}_i - V_i^0) dP \\ &= \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} (P_2 - P_1) \end{aligned} \quad (2.56)$$

bulunur.



Denklem (2.55) ve (2.56) aynı zamanda aktivite katsayısının basınca bağlı olarak değiştiğini gösterir. Aktivite yerine Eşitlik (2.51) yazılır ise ;

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T,X} = \left(\frac{\partial \ln y_i \cdot x_i}{\partial P}\right)_{T,X} \quad (2.57)$$

bağıntısı elde edilir.

### 2.9.3. BAĞIL UÇUCULUK

Destilasyon hesaplarında büyük bir öneme sahip olan bağıl uçuculuk, destilasyonda bileşenlerin birbirinden ayrılmasının bir ölçüsüdür. Bağıl uçuculuk ne kadar büyük olursa iki bileşenin birbirinden ayrılması da o kadar kolay olur. Bağıl uçuculuk sistemin sıvı ve buhar bileşimleri saptanarak ;

$$\alpha = \frac{y_1/X_1}{y_2/X_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \quad (2.58)$$

eşitliği ile bulunur. Toplam basınç bağıl uçuculuğa göre yazılırsa ;

$$P = \frac{P_1^0}{\alpha - y_1(\alpha - 1)} \quad (2.59)$$

elde edilir ve bu eşitlikten ;

$$P = \frac{\frac{\alpha X_1}{1 - X_1}}{(1 + \alpha) \frac{X_1}{1 - X_1}} \quad (2.60)$$



yazılabilir. Yukarıdaki eşitliklerden yararlanılarak basınç-bileşim grafikleri çizilir.

İdeal olmayan bir sistemde bağıl uçuculuk ;

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1/X_1}{y_2/X_2} = \frac{\gamma_1 P_1^0 \phi_1}{\gamma_2 P_2^0 \phi_2} \quad (2.61)$$

olarak tanımlanır. Bu eşitlikde ;

$\phi$  = Fugasite katsayısı

$\gamma$  = Aktivite katsayısıdır.

#### 2.9.4. AKTİVİTE KATSAYISININ DERİŞİMİLE DEĞİŞİMİ.

Aktivite katsayısına derişimin etkisini gösteren en önemli eşitlik Gibbs Duhem eşitliğidir. Bu eşitliğin açıklanması için karışımın serbest enerjisine etki eden faktörlerin bilinmesi gerekir.

##### 2.9.4.1. Serbest Enerjiye Etki Eden Faktörler:

Birden fazla bileşen içeren bir sistemin serbest enerjisi, sıcaklık basınç ve bileşenlerin mol sayılarına bağlıdır.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (2.62)$$

Bu eşitliğin kısmi türevi alınır ;

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (2.63)$$



elde edilir. Karışımın bileşiminin sabit olduğu varsayılarak ( $dn_1=dn_2=0$ ) denklem (2.63) tekrar düzenlenirse ;

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP \quad (2.64)$$

bulunur. Serbest enerji değişimi sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak yazılır ; ve bu iki değişkene göre kısmi türevi alınır ;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} = -S \quad (2.65)$$

ve

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} = V \quad (2.66)$$

bulunur.

Karışımındaki herhangi bir maddenin kimyasal potansiyeli o maddenin bir molünün karışıma ilavesi sırasında karışımın serbest enerjisinde oluşan artıştır. Ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} = \mu_i \quad (2.67)$$

Bu eşitlikler, eşitlik (2.63)'de yerine konularak ;

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (2.68)$$

elde edilir.



2.9.4.2. Gibbs-Duhem Eşitliği:

Sabit basınç ve sıcaklık için (2.68) bağıntısı yazılırsa ;

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k \quad (2.69)$$

şeklini alır. Bu eşitliğin sabit bileşimlerde integrali alınarak ;

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (2.70)$$

bulunur. Basınç, sıcaklık ve mol sayılarındaki değişimler sonsuz küçük miktarlarda ise ; Eşitlik (2.69)'dan.

$$G+dG=(n_1+dn_1)(\mu_1+d\mu_1)+(n_2+dn_2)(\mu_2+d\mu_2)+\dots$$

$$\dots+(\mu_k+dn_k)(\mu_k+d\mu_k) \quad (2.71)$$

elde edilir. Eşitlik (2.71)'den, (2.70)'in çıkarılması ile;

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots$$

$$\dots + n_k d\mu_k \quad (2.72)$$

olduğu bulunur. Eşitlik (2.68) ile (2.72) karşılaştırılarak ;

$$Sdt - VdP + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k = 0 \quad (2.73)$$

yazılabilir. Sistemi oluşturan bileşenlerin mol sayıları gelişigüzel değiştirilebilir. İ'ninci bileşenin mol sayısı değiştirildiğinde eşitlik (2.73) şu şekle dönüş-



2.9.4.2. Gibbs-Duhem Eşitliği:

Sabit basınç ve sıcaklık için (2.68) bağıntısı yazılırsa ;

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k \quad (2.69)$$

şeklini alır. Bu eşitliğin sabit bileşimlerde integrali alınarak ;

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (2.70)$$

bulunur. Basınç, sıcaklık ve mol sayılarındaki değişimler sonsuz küçük miktarlarda ise ; Eşitlik (2.69)'dan.

$$G + dG = (n_1 + dn_1)(\mu_1 + d\mu_1) + (n_2 + dn_2)(\mu_2 + d\mu_2) + \dots + (\mu_k + dn_k)(\mu_k + d\mu_k) \quad (2.71)$$

elde edilir. Eşitlik (2.71)'den, (2.70)'in çıkarılması ile;

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k \quad (2.72)$$

olduğu bulunur. Eşitlik (2.68) ile (2.72) karşılaştırılarak ;

$$Sdt - VdP + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k = 0 \quad (2.73)$$

yazılabilir. Sistemi oluşturan bileşenlerin mol sayıları gelişigüzel değiştirilebilir. İ'ninci bileşenin mol sayısı değiştirildiğinde eşitlik (2.73) şu şekle dönüş-



türülür ;

$$n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_i} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_i} + \dots + n_k \frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} = 0 \quad (2.74)$$

Kimyasal potansiyeller, serbest enerji cinsinden yazılır ise ;

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_1} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} \quad (2.75)$$

elde edilir. Ve bu denklemin düzenlenmesi ile; son olarak ;

$$n_1 \frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_i}{\partial n_2} + \dots + n_k \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} = 0 \quad (2.76)$$

bulunur. Sabit sıcaklık ve basınçta, çözeltinin bir molü için Eşitlik (2.72)

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 + \dots + X_k d\mu_k = 0 \quad (2.77)$$

şeklinde yazılır. Eşitlik (2.76) mül kesirleri cinsinden yazıldığında ;

$$X_1 \frac{\partial \mu_i}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial \mu_i}{\partial X_2} + \dots + X_k \frac{\partial \mu_i}{\partial X_k} = 0 \quad (2.78)$$

halini alır.



2.9.4.3. İdeal Olmayan Bir Sıvı Çözeltinin Aktivite Katsayı ve Bileşimi Arasındaki Bağntı :

İdeal çözeltiler için aktivite katsayısının çıkarılması ile ilgili olarak yazılan (2.48) bağıntısı ile (2.51) bağıntısı birleştirilerek,

$$d\mu_i = RT \, d\ln(\gamma_i X_i) \quad (2.79)$$

bağıntısı çıkarılabilir. İki bileşenli bir sistem için;

$$n_1 RT d\ln(\gamma_1 X_1) + n_2 RT d\ln(\gamma_2 X_2) = 0 \quad (2.80)$$

yazılır ve toplam mol sayısına bölünür.

$$X_1 d\ln(\gamma_1 X_1) + X_2 d\ln(\gamma_2 X_2) = 0 \quad (2.81)$$

ve düzenlenirse ;

$$X_1 (d\ln\gamma_1 + d\ln X_1) + X_2 (d\ln\gamma_2 + d\ln X_2) = 0 \quad (2.82)$$

$$X_1 \left( \frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial X_1} + \frac{1}{X_1} \right) + X_2 \left( \frac{\partial \ln\gamma_2}{\partial X_2} + \frac{1}{X_2} \right) = 0 \quad (2.83)$$

$$X_1 \left( \frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial X_1} + 1 \right) + X_2 \left( \frac{\partial \ln\gamma_2}{\partial X_2} + 1 \right) = 0 \quad (2.84)$$

elde edilir.

2.9.4.4. Aktivite Katsayısı İle Karışımın Aşırı Serbest Enerjisi Arasındaki Bağntı :

Aktivite katsayısı, karışımın aşırı serbest enerjisinin bir ifadesi olarak gösterilebilir.  $\Delta G^E$  (ideal ve gerçek bir çözelti için karışımın serbest enerjisindeki fark) ile aktivite katsayısı arasındaki bağıntı aşağıda-



ki gibidir.

$$\Delta G_1^E = RT \ln \gamma_1 \quad (2.85)$$

Serbest enerjiyi tanımlamada kullanılan bağıntı ;

$$\Delta G_1^E = \Delta H_1^E - T \Delta S_1^E \quad (2.86)$$

dir. Burada ;

$$\Delta H_1^E = 1'' \text{ bileşeninin aşırı kısmi molal entalpisi}$$

$$\Delta S_1^E = 1'' \text{ bileşeninin aşırı kısmi molal entropisi}$$

$$\Delta G_1^E = 1'' \text{ bileşeninin aşırı kısmi serbest enerjisi}$$

dir. İlk yaklaşım olarak bir çok deneyde ;

$$\Delta S_1^E = 0 \quad (2.87)$$

olduğu kabul edilmiştir. Yani çözelti karışımının entropisi ideal bir çözelti karışımının entropisine eşit alınmıştır.

#### 2.9.5. AKTİVİTE KATSAYISININ SAPTANMASI:

Aktivite katsayısı  $\gamma$ 'nin, saptanması için teorik ve deneysel yaklaşımlar kullanılır. Bunlar, Margules, Van Laar, Carlson-Colburn eşitlikleri gibi eşitliklerdir.

Margules denklemleri, bir çok basit sıvı karışımı için diğer bir deyişle molekülleri aynı boyut, şekil ve kimyasal özellikteki karışım için kullanılabilen denklemlerdir.



2.9.5.1. Bir Sabitli Margules Denklemleri(9):  
Sıcaklığa ve basınca bağlı olan "B" ile " $\Delta G^E$ "  
arasında;

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = BX_1X_2 \quad (2.88)$$

denklemini yazılır. Bu denklemin her iki tarafı n ile çarpılırsa ;

$$\frac{n\Delta G^E}{RT} = \frac{Bn_1n_2}{n} \quad (2.89)$$

elde edilir ;

$$\left( \frac{d(n\Delta G^E/RT)}{dn_1} \right)_{T,P,n_j} = \ln \gamma_1 \quad (2.90)$$

olduğundan, sırası ile,

$$\ln \gamma_1 = \frac{Bn_2}{n} (1-X_1) \quad (2.91)$$

$$\ln \gamma_1 = BX_2^2 \quad (2.92)$$

eşitlikleri bulunur.

$\gamma_2$  içinde aynı şekilde ;

$$\ln \gamma_2 = BX_1^2 \quad (2.93)$$

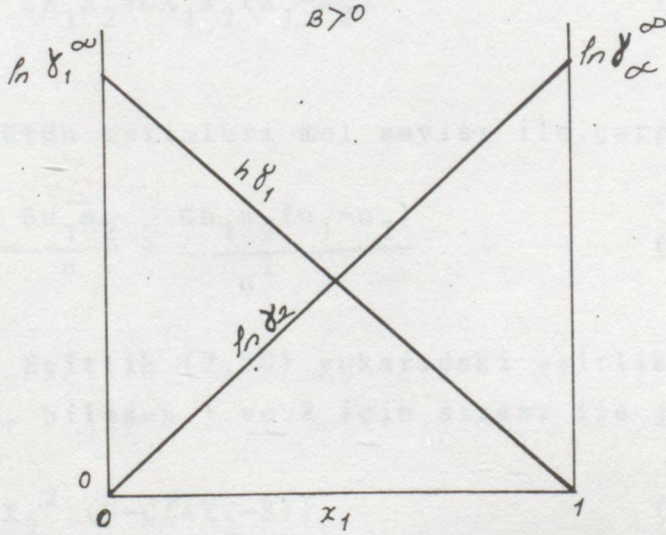
yazılır.



(Denklem (2.92) ve (2.93) bir sabitli Margules denklemleri olarak bulunur.  $X_1$ 'e veya  $X_2$ 'ye göre sonsuz seyreltilmiş bir karışımda aktivite katsayıları için sırası ile şu ifadeleri yazabiliriz.

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp B \quad (2.94)$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp B \quad (2.95)$$



ŞEKİL : 2.12. İki bileşenli bir sistemde bir sabitli Margules denklemi ile ifade edilen aktivite katsayıları



1 sabitli Margules denkleminin ifade edilen aktivite katsayıları iki bileşenli bir sistemde bileşime karşı çizildiğinde, elde edilen eğriler simetriktir (Şekil.2.12). B katsayısı + veya - değerleri alabilir ve genellikle sıcaklığa bağlıdır. Basit sistemlerde küçük sıcaklık aralıklarında B katsayısı sabit alınabilir. (2.103)

### 2.9.5.2. İki Sabitli Margules Denklemleri(9):

Karmaşık sistemler için birden fazla sabitin kullanıldığı bağıntıları kullanmak gereklidir. Bunun için bir sabitli Margules denkleminin daha gelişmiş olan iki sabitli Margules Denklemleri kullanılır.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = BX_1X_2 + CX_1X_2(X_1 - X_2) \quad (2.96)$$

yazılır ve bütün terimleri mol sayısı ile çarpılırsa ;

$$\frac{n\Delta G^E}{RT} = \frac{Bn_1n_2}{n} + \frac{Cn_1n_2(n_1 - n_2)}{n^2} \quad (2.97)$$

elde edilir. Eşitlik (2.90) yukarıdaki eşitlikte gerçekleştirilecek, bileşen 1 ve 2 için sırası ile ;

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 (B - C(4X_2 - 3)) \quad (2.98)$$

ve

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 (B + C(4X_1 - 3)) \quad (2.99)$$

olduğu bulunur.



Denklem (2.98) ve (2.99)'a iki sabitli Margules Denklemi adı verilir. Bu ifadelerde ;

$$A_{12} = B - C \quad (2.100)$$

$$A_{21} = B + C \quad (2.101)$$

olduğu yazılırsa ;

$$\ln \gamma_1 = A_{12} X_2^2 \left( 1 + 2X_1 \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} - 1 \right) \right) \quad (2.102)$$

ve

$$\ln \gamma_2 = A_{21} X_1^2 \left( 1 + 2X_2 \left( \frac{A_{12}}{A_{21}} - 1 \right) \right) \quad (2.103)$$

elde edilir.

Denklem (2-102) ve (2-103), (2.96) ve (2.297) denklemlerine göre tercih edilirler. Bunun nedeni, bu denklemlerden birinin bilinmesiyle, diğerinin 1 ile 2 alt simgelerinin yer değiştirmesiyle elde edilmesidir.

#### 2.9.5.3. VanLaar Eşitlikleri:

VanLaar(6) probleme teorik bir yaklaşım getirmiş ve Van-der Waals denklemlerini kullanarak şu sonuçlara varmıştır.

İdeal çözeltiler için  $\Delta S_1^e = 0$  (2.87) tanımı ve temel termodinamik eşitliğinde ;



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.104)$$

P ve  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  terimleri Van-der Waals eşitliği yardımı ile ,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.105)$$

ve

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} \quad (2.106)$$

bulunur ve temel eşitlikte yerine konulur ise ,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (2.107)$$

elde edilir.

Eşitlik (2.107)'nin integrali alınır ;

$$U_L - V_V^0 = - \frac{a}{V_L} \quad (2.108)$$

bulunur.

Van Laar,  $V=b$  varsayarak

$$a_{Kar} = (X_1 a_1^{0,5} + X_2 a_2^{0,5} + \dots + X_n a_n^{0,5})^2 \quad (2.109)$$

$$b_{kar} = X_1 b_1 + X_2 b_2 + \dots + X_n b_n \quad (2.110)$$

ve karışımının sabitlerini kullanarak aşağıdaki denklemi çıkarmıştır.



$$\ln \gamma_1 = \frac{\frac{b_1}{RT} \left[ \frac{a_1^{0,5}}{b_1} - \frac{a_2^{0,5}}{b_2} \right]^2}{\left(1 + \frac{b_1}{b_2} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad (2.111)$$

ikili sistemde 1 bileşeni için ;

$$A^* = \frac{b_1}{b_2} \quad (2.112)$$

ve

$$B^* = \frac{b_1}{R} \frac{a_1^{0,5}}{b_1} - \frac{a_2^{0,5}}{b_2} \quad (2.113)$$

dir. Böylece klasik Van Laar eşitlikleri,

$$T \ln \gamma_1 = \frac{B^*}{(1 + A^*(x_1/x_2))^2} \quad (2.114)$$

ve

$$T \ln \gamma_2 = \frac{A^* B^*}{(A^* + x_2/x_1)^2} \quad (2.115)$$

elde edilir.

#### 2.9.6. CARLSON ve COLBURN DENKLEMLERİ:

Carlson ve Colburn(6) sıcaklık değişkenini elimine ederek Van Laar eşitliklerini aşağıdaki şekilde geliştirmiştir.



$$A' = \frac{B^*}{2,303T} \quad (2.116)$$

ve

$$B' = \frac{B^*}{2.303A^*T} \quad (2.117)$$

Bu eşitliklerden ;

A', B' = Carlson-Colburn sabitleri

A\*, B\* = Orijinal Van Laar sabitleri.

dir. Bu eşitlikler, (2.114) ve (2.115)'de yerine konulursa ;

$$\log \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right) \left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)} \quad (2.118)$$

elde edilir. Eşitlik (2.119)'un düzenlenmesi ile ;

$$\log \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.119)$$

ve

$$\log \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.120)$$

bulunur.



A' ve B' sabitleri bileşim ve aktivite katsayılarına bağlı olarak yazılır ise ;

$$A' = \log \gamma_1 \left[ 1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1} \right]^2 \quad (2.121)$$

ve

$$B' = \log \gamma_2 \left[ 1 + \frac{x_2 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2} \right]^2 \quad (2.122)$$

halini alır.

İncelenen bu eşitlikler ideal olmayan sistemlerin deneysel sonuçlarına uygulanırlar. Bulunan deneysel bilgilerin termodinamik açıdan yeterliliğini göstermektedirler. Deneysel bilginin çoğaltılması bu eşitlikler yardımıyla yapılır. Aktivite katsayıları yardımı ile ideallikten sapmaların büyüklüğü saptanır ve sıvıların birbiri ile karışmama nedenleri açıklanır. Bu eşitliklerin diğer önemli bir faydasıda azeotropların davranışlarını açıklamalarıdır.

#### 2.9.7. DÜZENLİ ÇÖZELTİLER:

Düzenli bir çözelti için  $\Delta S^E = 0$  kabul edilir. Düzenli çözeltiler kuramı ideal çözelti özelliklerini tam olarak göstermeyen ama yine de  $\Delta S^E = 0$  varsayımını tutarsız kılacak güçlü çekme ve itme güçleri olmayan sistemler için geçerlidir. Bu kuram benzer boyutlarda molekülleri olan çözeltilere rahatlıkla uygulanabilir.



Düzenli çözeltiler için aktivite katsayıları sırasıyla ;

$$\ln \gamma_1 = \frac{B''x_2^2}{RT} \quad (2.123)$$

ve

$$\ln \gamma_2 = \frac{B''x_1^2}{RT} \quad (2.124)$$

yazılabilir.

$B''$ =Düzenli Çözelti Sabiti.

3. AZEOTROPLAR HAKKINDA

GENEL BİLGİLER



### 3.1. AZEOTROPLAR

Azeotrop, maksimum veya minimum kaynama noktası sıvı bir karışımdır. Maksimum veya minimum kaynama noktasından negatif ve pozitif sapmaların bir sonucuudur. Bunuyla beraber her 3. AZEOTROPLAR HAKKINDA azeotrop oluşumun sağlanması için kendi başına yeterli olmayabilir. Saf bileşiklerin kaynama GENEL BİLGİLER maksimum veya minimum oluşmasını için yeterli kadar birbirine yakın olmalıdır.

Kaynama noktaları birbirine çok yakın olan sıvılar idealiteden, çok büyük sapmalar istenirse dahi azeotrop meydana getirebilirler. Fakat idealiteden çok büyük sapmalar gösteren, iki sıvı kaynama noktaları arasında çok büyük fark olduğunda, azeotrop oluşturamazlar. Azeotropolar kaynama noktaları  $20^{\circ}\text{C}$ - $10^{\circ}\text{C}$  arasında değişen bileşikler için daha kolay olarak çıkarılır.

Evall, Sarriens ve Bergin(1) azeotrop oluşumu ve hidrojen bağı arasında bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Hidrojen bağına yani diğer fiziksel özelliklerde azeotrop oluşumun sağlanması için çok geniş alanlar



kullanılabilirler, dipol moment bunlardan biridir. Ayrıca ideal çözeltilerin oluşması için maddelerin polimerleşme eğilimi olmaması gerekir.

### 3.2. IDEALLIKTEN SAPMALAR

İdeallikten sapmaların başlıca iki nedeni vardır.

1. Molekül ağırlığındaki farklılıklar
2. Moleküller yapıdaki farklılıklar

### 3.1. AZEOTROPLAR

Birçok maddeden birbiriyle yakın maddeler,

Azeotrop, maksimum veya minimum kaynama noktalı sıvı bir karışımdır. Maksimum veya minimum oluşum Raoult kanunundan negatif ve pozitif sapmaların bir sonucudur. Bununla beraber Raoult kanunundan sapmalar azeotrop oluşumun sağlanması için kendi başına yeterli olmayabilir. Saf bileşiklerin kaynama noktaları bir maksimum veya minimum oluşmasına izin verecek kadar birbirine yakın olmalıdır.

Kaynama noktaları birbirine çok yakın olan sıvılar idealiteden, çok küçük sapmalar oluştursalar dahi azeotrop meydana getirebilirler. Fakat idealiteden çok büyük sapmalar gösteren, iki sıvı kaynama noktaları arasında çok büyük fark olduğundan, azeotrop oluşturamayabilirler. Azeotroplar kaynama noktaları  $20^{\circ}\text{C}$ - $30^{\circ}\text{C}$  arasında değişen bileşikler içinden ender olarak çıkarlar.

Ewell, Harrison ve Berg(10) azeotrop oluşumu ve hidrojen bağı arasında bir ilişki olduğunu açıklamışlardır. Hidrojen bağının yanı sıra diğer fiziksel özelliklerde azeotrop oluşumunu açıklamak için çok genel anlamda



kullanılabilirler. Dipol moment bunlardan biridir. Ayrıca ideal çözeltilerin oluşması için maddelerin polaritesinin eşit olması gerekir.

### 3.2. İDEALLIKTEN SAPMALAR.

İdeallikten sapmaların başlıca iki nedeni vardır.

1. Molekül ağırlığındaki farklılıklar
2. Moleküler yapıdaki farklılıklar.

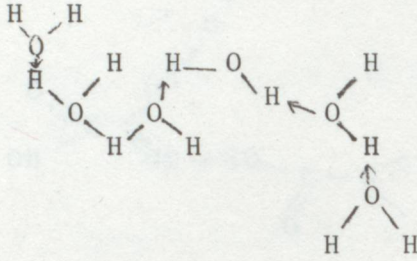
Kimyasal bakımdan birbirine yakın maddeler, ideal olmayan çözeltiler oluştururlar. Molekül ağırlıkları birbirine yakın bile olsa bazı durumlarda ideal olmayan çözeltiler oluşabilir. Esas neden  $O_2$ ,  $Cl_2$ , F,  $N_2$  ve S gibi başka atomlarında içermeleridir.

Eğer ortamda bu cins atomlarda olursa, bu farklılıklara ilave olarak "Moleküler Etkileşim" oluşur ve büyük oranda ideallikten sapmalar görülür.

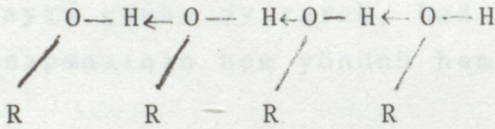
Çözeltiyi oluşturan bütün maddeler ortamdaki H'lerin elektron eksikliğini giderecek şekilde kendilerini düzenlerler. Bu düzenlemenin sonucu olarak ; moleküller arasında bir çekme kuvveti oluşur. Bu çekme kuvvetine "hidrojen bağı" denir. Bu bağlar çok zayıftır. Bilinen diğer bağlardan farklı olarak moleküller arasında oluşurlar. Hidrojen bağlarının bağ kuvveti maksimum 4kcal kadardır. Hidrojen bağlarının oluşması sonucu çözeltide ya iki moleküllü kompleksler oluşur veya bu bağlar yardımıyla bütün moleküller birbirine bağlanarak birtakım zincirler veya üç boyutlu şebekeler oluşur. Çözeltideki



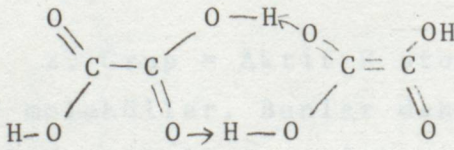
bu olaylar nedeniyle özellikler ideal özelliklerden çok farklı olur. Hidrojen bağlarına göre moleküllerin çözeltilerde düzenlenmelerine örnek olarak su molekülü gösterilebilir.



Alkollerde yine aynı tipte bağlanmanın olduğu görülür ve yapılarından dolayı alkoller zincirler oluşturur.

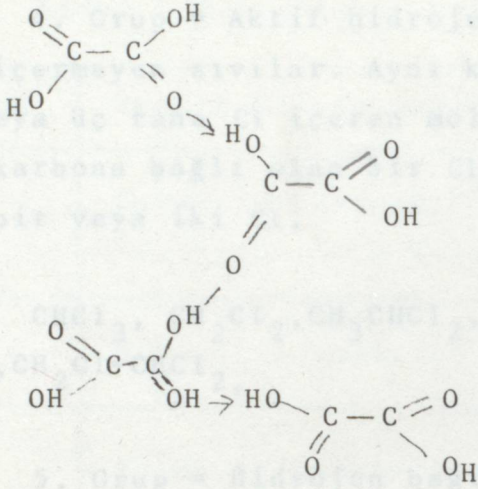


Oksalik Asit moleküllerinin çözeltildeki düzenleri iki farklı şekilde,



ve





gösterilebilir.

Ewell, Harrison ve Berg (10) bilinen tüm sıvı maddeleri beş ayrı gruba ayırarak, hazırlanan çözeltinin ideallikten sapmasının hem yönünü hem büyüklüğünü saptamışlardır.

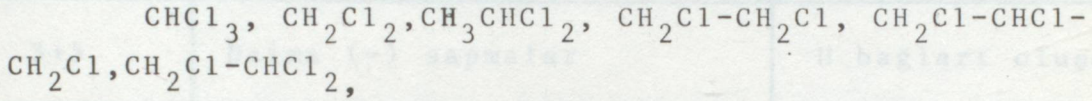
1. Grup = Sıvılar kuvvetli hidrojen bağlarıyla üç boyutlu şebekelerini oluşturabilirler. Örneğin : Su, Glikol, Gliserol, Amino Alkoller, Hidroksil Amin, Hidroksi Asitler, Amidler ve Polifenoller.

2. Grup = Aktif H atomu ve verici atomu içeren diğer moleküller. Bunlar daha zayıf hidrojen bağları oluştururlar. Alkoller, asitler, fenoller, aminler, nitro grubu ile  $\alpha$ -hidrojen atomu olan bileşikler,  $\alpha$ -hidrojen atomlu nitriller, HF, HCN, hidrazin, amonyak,

3. Grup = Yalnızca verici atom içeren fakat aktif hidrojen atomlarını içermeyen sıvılar. Eterler, ketonlar esterler, tersiyer aminler, nitro grupları ve  $\alpha$ -hidrojen atomsuz nitritler.



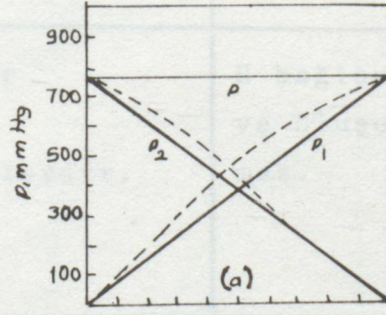
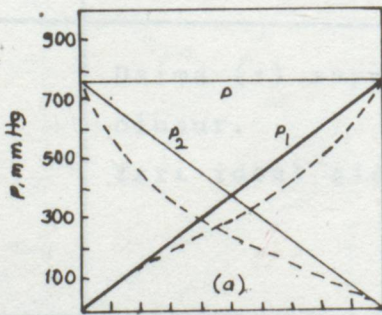
4. Grup = Aktif hidrojen atomu içeren fakat verici atom içermeyen sıvılar. Aynı karbon atomuna bağlı bir H, iki veya üç tane Cl içeren moleküller veya H atomuyla aynı karbona bağlı olan bir Cl yandaki karbona bağlı olan bir veya iki Cl,



5. Grup = Hidrojen bağı oluşturamayan diğer tüm sıvılar. Hidrokarbonlar, karbondisülfid, sülfidmerkaptanlar, halohidrokarbonlar, sülfür, iyod, fosfor.... gibi

Bu sınıflandırmaya dayanılarak Raoult kanunundan sapmalar Tablo 3.1. deki gibi gruplandırılmıştır.(11)

İdeallikten sapmaları grafik üzerinde gösterirsek; pozitif ve negatif sapma için aşağıdaki grafikleri verebiliriz.



ŞEKİL : 3.1. İdeallikten pozitif sapmaların P-x diyagramında gösterimi.

ŞEKİL : 3.2. İdeallikten negatif sapmaların P-x diyagramında gösterimi.



TABLO : 3.1. Raoult Kanunundan Sapmaların Özeti.

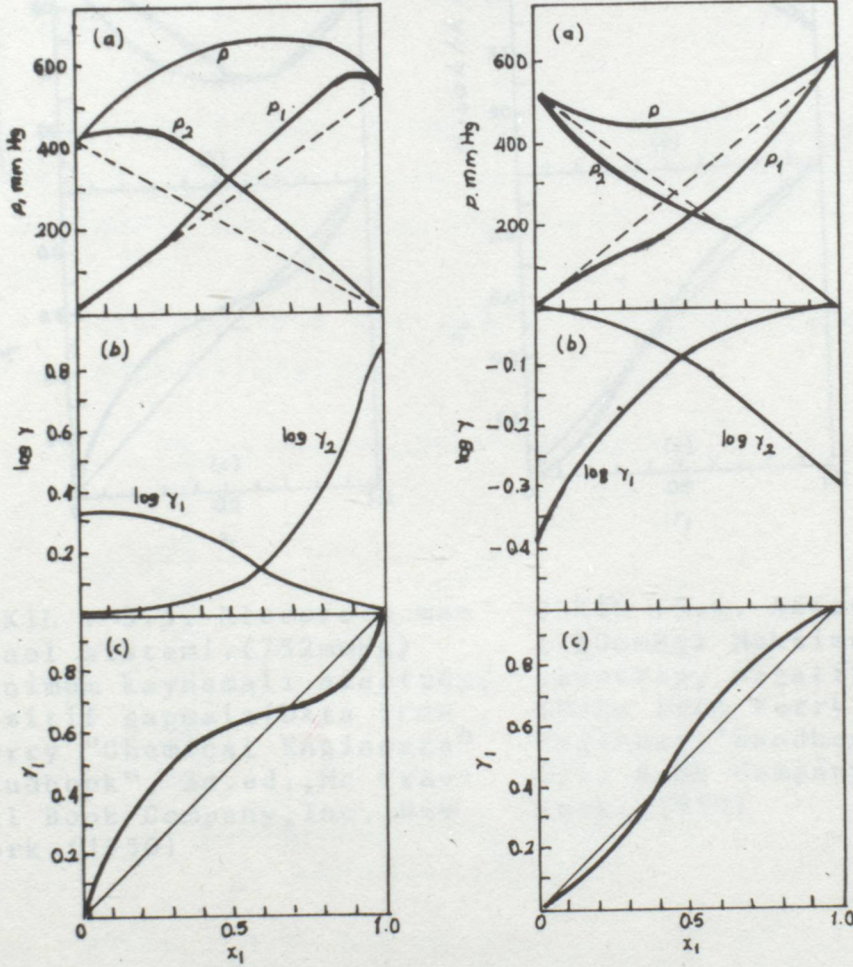
Gruplar	Raoult Kanunundan Sapmalar	Hidrojen Bağları
1+5 2+5	Daıma (+) sapmalar 1-5 Birbiriyle karışmaz	H bağları kırılır.
3+5	Daima (-) sapmalar	H bağları oluşur.
1+4 2+4	Daima (+) sapmalar	H bağları hem kırılır, hem oluşur fakat 1 veya 2 sıvının dissosiasyonu daha önemli etkiye sahiptir.
1+1 1+2 1+3 2+3 2+2	Genellikle (+) sapmalar. Çok karmaşık gruplar bazı negatif sapmalar verir.	H bağları hem oluşur, hem kırılır
3+3 3+5 4+4 4+5 5+1	Daima (+) sapmalar oluşur. Yarı ideal sistemlerdir.	H bağları kırılma ve oluşum göstermez.



### 3.3. İKİLİ AZEOTROPLAR.

Azeotrop karışımda sadece bir sıvı evre var ise azeotrop "homojen azeotrop" olarak adlandırılır. Eğer iki sıvı evre var ise azeotrop "heterojen azeotrop" olarak adlandırılır. Şekil 3.3.'den (3.6) ya kadar tipik homojen ikili azeotrop diyagramları gösterilmiştir.

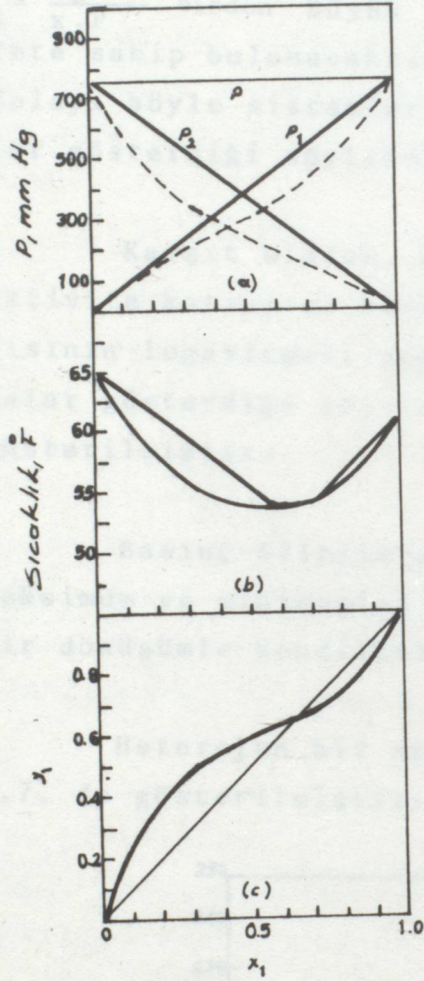
Şekil 3.3. ve 3.4. deki veriler isotermik koşullar altında alınmıştır(5).



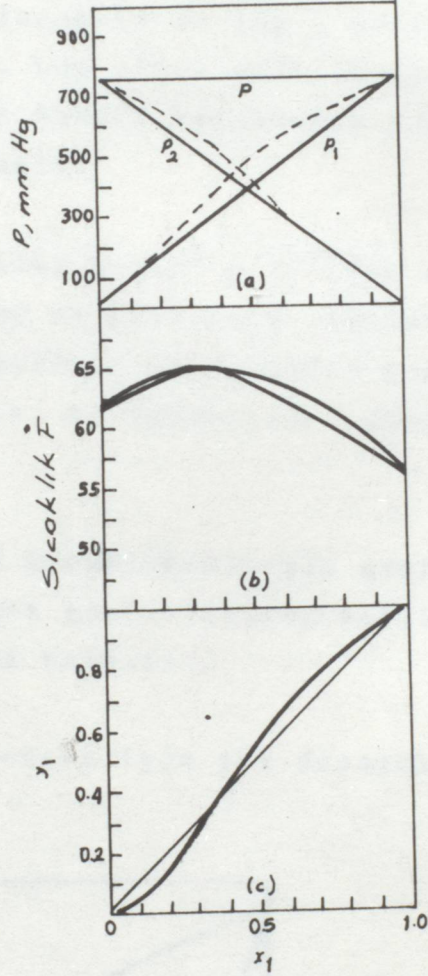
ŞEKİL:3.3. Pozitif sapmalı klo-  
roform-metanol sistemi (50°C)  
(Data of Sesonske, Dissertation,  
University of Delaware)

ŞEKİL : 3.4. Negatif sapmalı Aseton  
kloroform sistemi (50°C)  
(Data of Sesonske, Dissertation  
University of Delaware)





ŞEKİL : 3.5. Kloroform metanol sistemi. (752mmHg) Minimum kaynamalı azeotrop, pozitif sapmalı (Data from Perry "Chemical Engineers' Handbook", 3d.ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1950))



ŞEKİL : 3.6. Aseton kloroform (760mmHg) Maksimum kaynamalı azeotrop, negatif sapmalı (Data from Perry, "Chemical Engineers' Handbook", 3d.ed., Hill Book Company, Inc., New York, 1950)

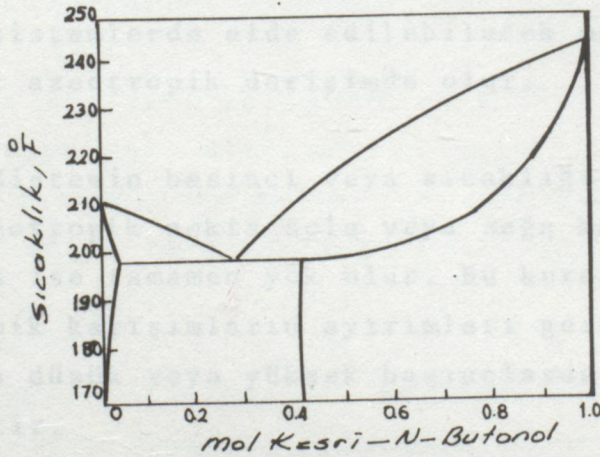


Kısmi basınçlar Raoult kanunu ile hesaplanan değerlerden daha büyük olduğunda, aktivite katsayısı,  $\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P^0}$  birden büyük olacaktır ve  $\log \gamma$  pozitif bir işarete sahip bulunacaktır.  $\log \gamma$ 'nın pozitif işaretinden dolayı böyle sistemlerin Raoult kanunundan pozitif sapmalar gösterdiği söylenmiştir.

Karşıt olarak, kısmi basınç  $x_i P_i^0$ 'dan az ise aktivite katsayısı birden az olacaktır. Aktivite katsayısının logaritması negatiftir ve sistemin negatif sapmalar gösterdiği söylenir. Bu davranışlar şekil 3.4 de gösterilmiştir.

Basınç-Bileşim ve Sıcaklık-Bileşim grafiğindeki maksimum ve minimumlar y-x grafiklerinde bağıl uçuculukta bir dönüşümle kendilerini belirtir.

Heterojen bir azeotrop için t-x diyagramı şekil 3.7. de gösterilmiştir.



ŞEKİL : 3.7. Bir Heterojen Azeotrop.760 mmHg da, n-Butanol-su sistemi (From Perry, "Chemical, Engineers' Hand book," 3 d. ed., Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York.1950



### 3.3.1. MİNİMUM KAYNAMALI AZEOTROPLAR

Raoult kanunundan pozitif sapmaya neden olan bir azeotrop saf bileşenlerin herbirinden daha düşük bir sıcaklıkta kaynar. Bundan dolayı da bir minimum kaynamalı azeotrop olarak adlandırılır.

### 3.3.2. MAKSİMUM KAYNAMALI AZEOTROPLAR

Maksimum kaynamalı azeotroplar Raoult Kanunundan olan negatif sapmaların sonucunda oluşurlar.

Raoult kanunundan sapmalar karışmayan bazı sistemlerde pozitif yönde çok fazladır ve bu karışmayan sistemlerin kaynama sıcaklığını düşürür. Şekil 3.7 böyle sistemlerin tipik davranışlarını göstermektedir. Kaynama sıcaklığında karışmayan bölgelerde ikili sistemlerin çoğu heterojen azeotroplar oluşturur.

Azeotrop oluşumu maddelerin destilasyon yöntemi ile birbirinden ayırımını engeller. Şekil 3.3. ve 3.4.'e uyan sistemlerde elde edilebilecek maksimum derişimli destilat azeotropik derişimde olur.

Sistemin basıncı veya sıcaklığı değiştirilir ise, azeotropik nokta sola veya sağa kayar. Bazı durumlarda ise tamamen yok olur. Bu kuraldan yararlanılarak azeotropik karışımların ayırımları gerçekleştirilir. Destilasyon düşük veya yüksek basınçlarda yapılarak azeotrop yok edilir.



### 3.4. AZEOTROPİK BİLEŞİMLERE BASINCIN ETKİSİNİ SAPTAMA YÖNTEMLERİ.

Azeotroplar sabit basınçta yapılan destilasyon ile bileşenlerine ayrılamazlar ; Azeotropları bileşenlerine ayırmak için kullanılan yöntemlerden biri destilasyonu yüksek ve düşük basınçta gerçekleştirmektir.

Azeotropik bileşime basıncın etkisini saptamak için üç temel yöntem kullanılır.

Bunlar ;

1. Buhar-Sıvı Dengesinin İncelenmesi : Farklı basınç ve sıcaklıklarda, buhar-sıvı dengesinin incelenmesi çok zaman alan bir yöntemdir.

2. Alınan bir bileşim için farklı basınçlarda yoğunlaşma ve kaynama sıcaklıkları arasındaki farkın incelenmesi : Bu fark sıfır ise azeotropun kaynama noktası, basıncı ve bileşimi bulunmuş olur.

3. Bir sıvı karışımın reaktifikasyonu : Destilatta minimum kaynamalı azeotrop toplanır. Analitik yöntemlerle bileşimi saptanır bu yöntem en çok kullanılan ve uygulanan yöntemdir. Yaygın olması basitliğinden ileri gelmektedir.

Azeotroplar üzerine basıncın etkisinin önemi bilinmekle beraber, yapılan çalışmaların büyük bir kısmı atmosfer basıncında azeotropların yüzde bileşimlerinin bulunması ile ilgilidir. Bunların değerlendirilmesi Lecat(12)



Horsley(13) ve Ewell, Harrison, Berg(10) tarafından yapılmıştır.

### 3.5. AZEOTROPİK BİLEŞİM-BASINÇ-SICAKLIK ARASINDAKİ MATEMATİKSEL EŞİTLİKLER VE YÖNTEMLER

Azeotropik bileşim ve basınç arasındaki ilişkinin bulunmasını sağlayan bir takım bağıntılar ve yöntemler bulunmaktadır.

Azeotropların davranışlarını açıklayan genel bir kural WREWSKİ (5) tarafından ifade edilmiştir.

Bu kurala göre;

"Minimum kaynamalı bir azeotropun kaynama noktası yükselir ise ; bileşimi buharlaşma ısısı büyük olan bileşene doğru kayar. Bunun tam tersi olarak, maksimum kaynamalı azeotroplarda kaynama noktası yükselir ise buharlaşma ısısı düşük olan bileşenin derişimi artar.

Wrewski'nin bu kuralını SWIETOSLAWSKİ (13) devam ettirerek şunu ifade etmiştir. "İkili bir azeotrop A ve B bileşenlerinden oluşmakta ve A'nın buharlaşma ısısı B'den daha yüksek ve kritik sıcaklığı daha düşük ise sıcaklıkta ki bir artışla A bileşeninin azeotroptaki derişimi başlangıçta artar, bir maksimum noktadan geçer ve en sonunda azalır". Bu ifade maksimum noktada A ve B'nin buharlaşma ısılarının aynı olduğu ve bu noktanın üzerinde de B'nin A'dan daha yüksek bir buharlaşma ısısına sahip olacağı bir sıcaklık derecesinin varolduğu gerçeğini açıklamaktadır.



Azeotropların sistematik olarak incelenmesi LECAT (12) tarafından yapılmıştır. LECAT saf bileşenlerin kaynama noktaları ile azeotropun kaynama noktası arasındaki ilişkinin bir denklemle ifadesini ilk defa ortaya koyanlardan birisidir. Bu bağıntı ;

$$\bar{\Delta} = a + b \Delta + c \Delta^2 + d \Delta^3 \quad (3.1)$$

$\Delta$  = Sistemin basıncında saf bileşenlerin kaynama noktaları arasındaki fark.

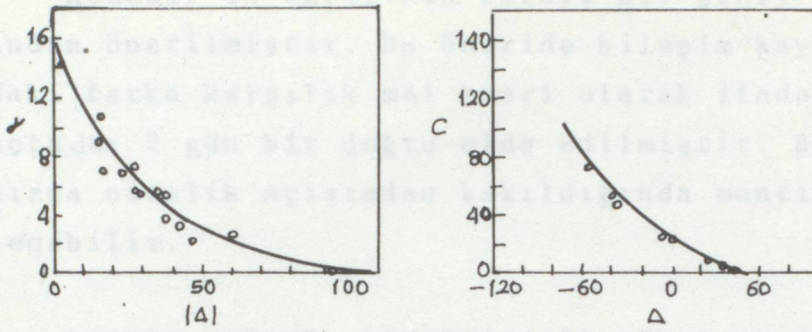
$\bar{\Delta}$  = Bileşenlerden biri ile azeotropun kaynama noktası arasındaki fark,

a, b, c, d = Sabitlerdir.

LECAT(12) atmosfer basıncında ( $\Delta$ )nin fonksiyonu olan azeotropik bileşimi ; alkol-eter, alkol-keton vb. ikili azeotropik sistemler için incelemiştir.

HORSLEY(15) azeotropla ilgili deneysel bilgi olmadığına kullanılabilen bir yöntem geliştirmiş ve pek çok sistem için bir seri grafik çizmiştir. Azeotropu oluşturan maddelerin buhar basıncı bilgileri kullanılarak istenilen basınçlardaki azeotropik bileşim bu grafiklerden okunur. Uygun basınç değeri bu şekilde saptanarak ayırımın yapılacağı basınç bulunur. Grafikler 45 ayrı sistem için hazırlanmıştır. HORSLEY grafiklerinden bir örnek aşağıda gösterilmektedir.





ŞEKİL : 3.8. Saf bileşenler arasındaki kaynama noktaları farklarının bir fonksiyonu olarak metanol-hidrokarbon sistemlerinin kaynama noktaları ve azeotropik bileşim grafikleri.

$C = 1$ . maddenin azeotropdaki ağırlık yüzdesi

$\delta =$  Çok uçucu (düşük k.n li) maddenin kaynama noktası azeotropun kaynama noktası

$$(\delta = T_{b(1)} - T_{b(2)}) \quad (3.2)$$

$$|\Delta| = |T_{b(1)} - T_{b(2)}| \quad (3.3)$$

=Bileşenlerin kaynama noktalarındaki mutlak fark

$$\Delta = T_{b(1)} - T_{b(2)} \quad (3.4)$$

$x = 1$  bileşenin kaynama noktası-ikinci bileşenin kaynama noktası



HORSLEY'in eğrisinin farklı bir şekli AMİCK(12) tarafından önerilmiştir. Bu öneride bileşim kaynama noktasındaki farka karşılık mol kesri olarak ifade edilmiş ve sonuçta düz 2 gün bir doğru elde edilmiştir. Bu olaya yalnızca nitelik açısından bakıldığında mantıklı olduğu söylenebilir.

BORNES, SWENY, SCHAFFİR(12) alkol ve eterlerin azeotroplarını atmosfer basıncında incelemişler ve bir doğru elde etmişlerdir. Deneysel bulgular değişik sistemlerde bileşim ve  $\Delta$  arasında incelenmiştir.

BORNES; SWENY(12) yüksek basınçlarda eter ve alkollerin azeotropları üzerine çalışmışlardır. Düşük basınçlarda yaptıkları çalışmalarında belirli sistemler için bileşimle  $\Delta$  arasında çizilen grafiklerde bir doğru elde etmişlerdir. Bileşimin değişimi %10-12 alkol miktarı için sınırlı kalmıştır. Çalışma aralığının kısıtlı olması sonuçların güvenilirliğini azaltmaktadır. Bir önceki çalışmaya bağlı olarak VİVES ve DUCATMAN(12) isopropanol-su sistemini incelemişler ve alkol miktarında, basınçla arttığını gözlemişlerdir. Yani bu özel sistem önceki yöntemle uymamaktadır.

GİBBS-DUHEM(5) eşitliği azeotropun davranışını önceden tahmin etmek açısından çok faydalıdır.

$\log -x_1$  grafikleri simetrik veya hemen hemen simetrik ise aşağıdaki eşitlik ile azeotropik bileşim bulunabilir.



$$\left[ \frac{\log(P/P_1^0)}{\text{Log}(P/P_2^0)} \right]^{\frac{1}{2}} + 1 = \frac{1}{x_1} \quad (3.5)$$

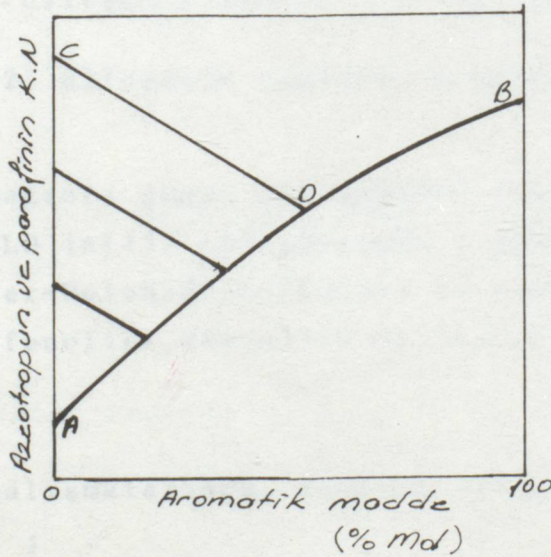
Bu eşitlik simetrik ikili MARGULES eşitliklerinin taraf tarafa bölünmesiyle elde edilmiştir ve bu eşitlikte,

$P_1^0, P_2^0$  = Bileşenlerin buhar basıncı

$P$  = Toplam basınç

$x_1$  =  $P$  toplam basıncında bir bileşenin mol kesri

MARSCHER ve CROPPER(16) atmosfer basıncında naftalin ve benzenle parafinlerin azeotroplarını incelemişler; ve apsise azeotropun bileşimi, ordinata azeotropun ve parafinlerin kaynama noktaları konularak çizilen eğriyi şekil (3.9) biçiminde elde etmişlerdir.



ŞEKİL : 3.9. Aromatikler ile azeotropun veya parafinin kaynama noktası grafiği



$\widehat{AB}$  azeotropun kaynama noktası ve bileşimi arasındaki bağıntıyı gösteren bir eğridir. CD doğrusu azeotropun bileşimi ve parafinin kaynama noktası arasındaki bağlantı doğrusudur. Herhangi bir parafin bileşiminin eldesi doğrusudur. Herhangi bir azeotrop oluşumu için, sadece kaynama noktasını bilmek yeterlidir. Saptanan iki bağlantı doğrusu arasına ortalama bir eğimle kaynama noktasından bir bağlantı doğrusu daha çizilir. Açıklanan bu bileşim-sıcaklık eğrisi bazı sınırlamalara sahiptir.

MEISSNER ve GREENFIELD(17) bileşime karşı

$$- \frac{T_3^2(T_H - T_S)}{10^5}, \text{ in} \quad (3.6)$$

grafiğini elde etmiştir.

Burada ;

$T_S$  = 1. bileşenin atmosferik kaynama noktası

$T_{1r}$  = 2. bileşenin atmosferik kaynama noktası

Bu bağıntı genel bir bağıntı değildir. Ancak MEISSNER ve GREENFIELD'in(17) çalışmasında ; Alkoller-Hidrokarbonlar, Alkoller-Halohidrokarbonlar ve hidrokarbonlarla diğer aldehitler, fenoller, krezoller ve ketonlar için değişim incelenmiştir.

Bu çalışmalarında, kaynama noktası için bir tanım getirmişler ;

$$T_L - T_Z = x \quad (3.7)$$



denklemini yazarak; x'i düşük kaynayan ve yüksek kaynayan bileşenin ve çözücünün kaynama noktasına göre

$$x=56 \left( \left( \frac{340}{T_S} \right)^3 - T_T - T_L \right) + K \quad (3.8)$$

olarak ifade edilmiştir. ;

Burada ;

$T_L$  =Düşük kaynayan bileşenin kaynama noktası

$T_T$  =Yüksek kaynayan bileşenin kaynama noktası

$T_S$  = Çözücünün kaynama noktası

$T_Z$  = Azeotropun kaynama noktası

K = Sabit.

dir.

Eşitlik (3.8) çok iyi sonuçlar veren bir bağıntıdır. Sıcaklıktaki  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'lik değişime karşı, bileşimdeki değişimin  $\pm 8\%$  olduğu saptanmıştır.

NUZZING ve HORSLEY(18) azeotropik veri ilişkisi için bir temel olarak COX grafiklerini(19) kullanmışlardır.

Önerilen denklem ;

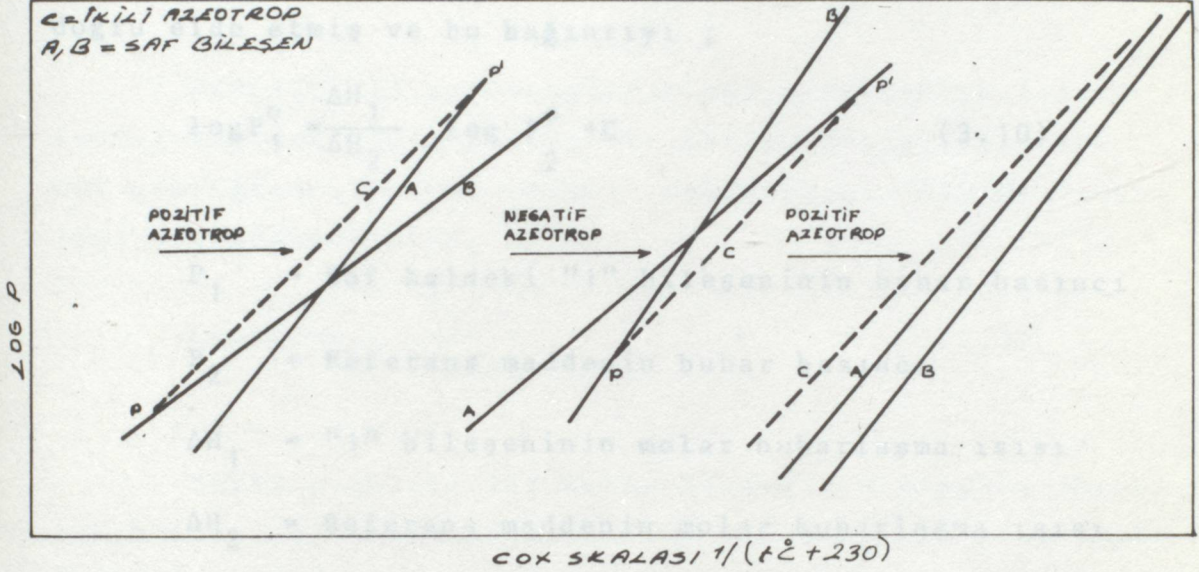
$$\text{Log } P = -\frac{A}{t^{\circ}\text{C}+230} + B \quad (3.9)$$

dir. Bu eşitlikde ;



P = Azeotrop üstündeki toplam basınç

t = Kaynama noktası



ŞEKİL : 3.10. İkili sistemlerin buhar basınç eğrilerinin şematik diyagramı.

A ve B sabitlerini saptamak için iki noktaya gerek vardır. C doğrusu A veya B doğrusunu keserse, azeotropun buhar basıncının maddelerin buhar basınçlarından daha büyük veya daha küçük olamayacağı ortaya çıkar.

Kesim noktasında sistem azeotropik değildir. Kesişme olmazsa, kritik noktaya kadar azeotrop varlığını korur. Azeotropik sıcaklık ve basınç tek bir basınç için biliniyorsa, azeotrop doğrusu A ve B'nin ortalama eğimi ile çizilir.



OTHMER(20), CLAUSIUS-CLAPEYRON eşitliğinden yararlanarak buhar basıncının referans bir maddenin buhar basıncına karşı aynı sıcaklıkta grafiğini çizerek düzgün bir doğru elde etmiş ve bu bağıntıyı ;

$$\log P_1^0 = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \log P_2^0 + C \quad (3.10)$$

$P_1$  = Saf haldeki "1" bileşeninin buhar basıncı

$P_2$  = Referans maddenin buhar basıncı

$\Delta H_1$  = "1" bileşeninin molar buharlaşma ısısı

$\Delta H_2$  = Referans maddenin molar buharlaşma ısısı

C = sabit.

dir.

OTHMER ve TEN EYCK(21) aynı şekilde maddelerden birini referans bir madde olarak kullanarak azeotroplara uygulamış ve değişik kabuller sonucunda bir denklem elde etmişlerdir. Bu ifadede azeotropik bileşimin logaritması toplam basınç (P)'nin doğrusal bir fonksiyonudur.

$$\log y_1 = \left( \frac{\Delta H_1}{\Delta H_A} - 1 \right) \log P + C \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte ;

$\Delta H_1$  = "1" bileşeninin çözeltideki molar buharlaşma ısısı

$\Delta H_A$  = Azeotropun molar buharlaşma ısısı

P = Toplam basınç



$y_1 = 1$  Bileşenin buhar evresindeki mol kesri

$C = \text{Sabit.}$

dir.

SKOLNİK(22) azeotropların basınç-sıcaklık ilişkilerini saptamak için farklı bir yöntem geliştirmiş ve COX grafiğindeki buhar basıncı doğrularını ANTOİNE denklemi ile göstermiştir.

$$\log P_i^o = A_i - \frac{B_i}{t+230} \quad (2.3)$$

Sabit sayılar, iki buhar basıncı yardımıyla hesaplanabilir. saf maddelerin ANTOİNE eşitliği ile azeotropun ANTOİNE eşitliği bir arada çözümlenerek buhar basıncı doğrularının kesim noktaları bulunabilir.

SKOLNİK'in ileri sürdüğü diğer bir bilgi de azeotropik bileşimin logaritmasının, kaynama noktası ile doğru orantılı olduğudur.

CARLSON-COLBURN(23) azeotropik davranışı önceden saptamak için bir temel olarak VAN LAAR denklemlerinin kullanılmasını önermişlerdir.

Azeotrop için aktivite katsayıları basınca göre

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{P_2^o}{P_1^o}$$

yazılabilir.



$\gamma$  = Aktivite katsayısı

$P^0$  = Buhar basıncı

Azeotropla ilgili bir nokta bilinirse ; farklı bileşimlerdeki  $\gamma_2/\gamma_1$ , değerleri ve VAN LAAR denklemlerinin sabitleri hesaplanabilir. Belirli bir sıcaklıkta bu oran için (T) ye karşı  $P_1/P_2$  grafiğinden bir değer okunur ve (x) e karşı  $\gamma_2/\gamma_1$ 'den,  $\gamma_2/\gamma_1 = P_2^0/P_1^0$  ye karşı gelen (x) değeri bulunur.

SHIAH(12) MARGULES denklemini kullanarak, simetrik sistemler için kullanılabilen bir denklemlerle çıkarmıştır.

Bu denklem ;

$$\log \frac{P_2^0}{P_1^0} = -B + 2Bx_2 \quad (3.12)$$

dir. Burada ;

B = Sabit

COULSON-HERINGTON(24) WREWSKI kuralından daha kantitatif bilgi veren bir bağıntı türetmişlerdir. Dayanak noktaları MARGULES sabiti A'nın sıcaklıkla ters orantılı olduğudur.

$$A = \frac{a}{T} \quad (3.13)$$



Bu durumda ikili MARGULES eşitliği ;

$$\log \gamma_1 = \frac{a}{T} x_2^2 \quad (3.14)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{a}{T} (1-x_2)^2 \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci eşitlik, birinciden çıkarıldığında azeotropik nokta için ;

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \log \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{a}{T} (2x_2 - 1) \quad (3.16)$$

elde edilir. Aynı eşitlik başka bir sıcaklık (T') için yazılır ve eşitlikler taraf tarafa bölünür ise,

$$\frac{(2x_2 - 1)T}{(2x_2 - 1)T'} = \frac{T \log (P_1^0 / P_2^0)_T}{T \log (P_1^0 / P_2^0)_{T'}} \quad (3.17)$$

elde edilir. Bu eşitlik belirli bir basınçtaki azeotropik bileşim ve sıcaklık ile başka bir basınçtaki azeotropik koşullar arasındaki bağıntıyı vermektedir.

$$K_{\text{REEV}}(12), \Delta G^E = x_1 x_2 K \quad (3.18)$$

ilişkisini kullanarak bir denklem oluşturmuş ve

$$x_2 = \frac{1}{1 + \sqrt{(\ln P_2^0 - \ln P) / (\ln P_1^0 - \ln P)}} \quad (3.5)$$



- K = Sabit  
x = Mol kesri  
 $\Delta G^E$  = Aşırı serbest enerji

ifadesini çıkarmıştır.

Diğer taraftan COULSON ve HEINGTON, MARGULES-PORTER denklemi ve başlayarak KİREEV ile aynı eşitliği türetmeyi başarmışlardır. COULSON ve HERINGTON'un çıkardığı eşitlik ;

$$P^0 = P_1 x_1 e^{Kx_2^2} \quad (3.19)$$

dir. Bu eşitlikde ;

- $P^0$  = Buhar Basıncı  
 $P_1$  = Kısmi Basıncı  
x = Mol kesri  
K = Sabit.

PRİGOİN'in(12) türettiği denklem ise ;

$$\frac{x_2^2}{(1-x_2)^2} = \frac{\Delta H_1/T_1}{\Delta H_2/T_2} \left( \frac{T_1 - T}{T_2 - T} \right) \quad (3.20).$$

şeklinde gösterilebilir.

$\Delta H$  = Molar buharlaşma ısısı

$T_1$  = Sistem basıncında saf 1. bileşenin kaynama noktası



T = Azeotropun kaynama noktası

$x_2$  = Azeotropta 2.bileşenin mol kesri

LİCHT ve DENZLER(25) bütün azeotropların buhar basınçlarının sıcaklıkla değişiminin CLAPEYRON tipi bir eşitlikle gösterilebileceğini ortaya koymuşlardır.

CLAPEYRON eşitliği azeotrop için ;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta V}$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte ;

$\lambda$  = Buharlaşma ısısıdır.(Azeotropik bileşimdeki buharlaşma ısısını ve karışma ısısını içerir)

$\Delta V$  = Buharın meydana gelişindeki hacim artışıdır.

Bu eşitliğin uygulanabilmesi için azeotrop saf bir madde gibi düşünülür. Cox-OTHMER grafikleri yardımı ile azeotropun buhar basıncı bulunabilir.

### 3.6. AZEOTROPİK KARIŞIMLARIN BASINÇ VE SICAKLIKLA DEĞİŞİM-BAĞINTILARI

Buhar ve sıvı evresinde aynı bileşime sahip olan azeotropik karışımlar normal bir destilasyonla ayrılamazlar. Buna karşın azeotropik karışımın bileşiminin basınçla değiştiği ve bazı durumlarda azeotropun belirli bir basınçta tamamen kaybolmasından dolayı, ayırma farklı basınçlarda karışımın destilasyonu ile sağlanabilir.



Genel olarak, azeotropik noktanın basınç ve sıcaklıkla değişimi hakkında termodinamik bağıntılar vardır. Basıncın değiştirilmesiyle aynı zamanda sıcaklık ve azeotropun bileşimi de değişir. Bundan dolayı bu üç değişken (P,T,x) arasında biri sabit tutularak diğer ikisi arasında bağıntılar geliştirilebilir. Basınç, bileşim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılır.

$$P = f(x_2, T)$$

ve sıcaklıkla değişim eşitliği doğrudan kullanılır.

Sonuçta ;

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{az} = \frac{x_2 \bar{H}_2 + (1-x_2) \bar{H}_1}{RT^2} = \frac{\bar{H}}{RT^2} \quad (3.21)$$

veya

$$\left( \frac{d \ln P}{d(1/T)} \right)_{az} = - \frac{(1-x_2) \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{R} \quad (3.22)$$

elde edilir.

Sıcaklığın değişmesiyle  $x_2$  değişir ve  $H_1$  ile  $H_2$  ısıya bağımlı olarak aynı zamanda bileşime de dayanır.  $\bar{H}_1, \bar{H}_2$  her iki bileşenin kısmi molar buharlaşma ısılarıdır.

Azeotropik bileşimle, sıcaklık arasındaki en basit bağıntı Redlich ve Schutz(26) tarafından çıkarılmıştır. İki evreli bir sisteme ait bağıl uçuculuk bileşenlerin mol kesri cinsinden;



$$\alpha = \frac{y_1(1-x_1)}{y_2(1-x_2)} \quad (3.23)$$

yazılabilir. Azeotropik noktada bağıl uçuculuk, bire eşit olduğundan  $d\alpha/dT$  sıfıra eşittir. Bağıl uçuculuk sıcaklık, basınç bileşiminin bir fonksiyonu ise;

$$(d\alpha)_{az} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{P, x_1} dT + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_{T, x_1} dP + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_1}\right)_{P, T} dx_1 \quad (3.24)$$

yazılabilir. Bu eşitliğin bütün terimleri  $dT$  ile bölünecek ;

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{az} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{P, x_1} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_{T, x_1} \left(\frac{\alpha P}{dT}\right)_{az} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_1}\right)_{P, T} \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{az} \quad (3.25)$$

elde edilir. Eşitlik (3.21) ve (3.25) den,

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T}\right)_{P, x_1} = \left(\frac{\partial \ln(f_2/f_1)}{\partial T}\right)_{P, x_1} + \left(\frac{\partial \ln(P_2^0/P_1^0)}{\partial T}\right) \quad (3.26)$$

$$= - \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT^2} + \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT^2} = \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT^2} \quad (3.27)$$

olduğu yazılabilir.



Bağıl uçuculuğun basınca göre değişimide aynı şekilde yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial P}\right)_{T, x_1} = \left(\frac{\partial \ln(f_2/f_1)}{\partial P}\right)_{T, x_1} = \frac{\Delta V_2' - \Delta V_1'}{RT} \quad (3.28)$$

$\Delta V_2' - \Delta V_1'$  çok ise ; Bağıl uçuculuğun basınca olan bağımlılığı Eşitlik (3.28) dende görüldüğü gibi ihmal edilebilir. Bu durumda eşitlik (3.25) deki ikinci terim sıfıra eşit alınabilir ve Eşitlik (3.27) yerine konularak azeotropik noktada  $d\alpha/dT'$  ninde sıfır olduğu düşünülerek, azeotropik bileşimin sıcaklıkla değişimini veren eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{az} = - \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{RT^2} \frac{1}{(\partial \ln \alpha / \partial x_1)_{P, T}} \quad (3.29)$$

Basınca olan bağımlılıkda buna benzer bir eşitlik ile gösterilebilir.

$$\left(\frac{dx_1}{dP}\right)_{az} = - \frac{1}{Pa_z} \cdot \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_1}{\bar{H}} \frac{1}{(\partial \ln \alpha / \partial x_1)_{P, T}} \quad (3.30)$$

Azeotropik noktanın P ve T ile bileşiminin değişmesi önce  $(\partial \ln \alpha / \partial x_1)_{P, T}$  'nin büyüklüğüne bağlıdır.



İdeal karışımlar için  $(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial x_1}) = 0$  dır ve hiç bir bileşimde azeotrop oluşmaz.

İdeal olmayan çözeltilerde  $(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial x_1})_{P,T}$  sıfırdan farklı bir değerdedir. Bu oran negatif ise başlangıçta azeotrop için  $\alpha > 1$  daha sonraları ise  $\alpha < 1$  olur. Eğer oran pozitif ise olay bunun tam tersidir. Bu gerçek aynı zamanda Wrewski kuralını da doğrulamaktadır.

Eşitlik (3.29) ve (3.30)'un  $x_1=0$  dan  $x_1=1$ 'e kadar integrali alındığında azeotropun var olduğu sıcaklık ve basınç sınırları bulunur. Bu sınırlar dışında azeotrop kaybolur ve karışım destilasyon yöntemi ile ayrılabilir. Birçok azeotrop için bu olay gözlenmiştir. Aseton-Metanol azeotropu, hem düşük hemde yüksek basınçta, azeotropun kaybolduğu sistemlere bir örnektir.

Basınç veya sıcaklık aralığının büyüklüğü Eşitlik (3.29) ve (3.30) daki  $\bar{H}_2 - \bar{H}_1$  farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar küçük ise aralık da o kadar büyük olur.

Termodinamik esaslı (3.29) ve (3.30) eşitlikleri dışında bir takım ampirik bağıntılarda vardır. Bunların yardımı ile azeotrop noktanın bileşimi, basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilebilir.

Azeotropik sistemler için aşağıdaki basit denklem gerçeğe çok yakın sonuçlar vermiştir.

$$\log x_{az} = A - Bt \quad (3.31)$$



Bu eşitlikde ;

A,B = Ampirik sabitler

t = Sıcaklık (°C)

Metanol-benzen sistemi için bu denklemin sabitleri 26°C ve 149°C aralığında hesaplanarak bu sistem için ;

$$\log x_{az,met} = -0,2892 + 0,001315t \quad (3.32)$$

eşitliği bulunmuştur. Bu eşitlikden azeotropun kaybolduğu ( $x_{az} = 1$ ) sıcaklık 220°C olarak saptanmıştır(28). Ortalama buharlaşma ısısının yaklaşık olarak sabit olduğu varsayılarak, azeotropun varolduğu sıcaklık aralığı  $x_{az}$ -t bağıntısı bilinmedende, eşitlik (3.21)'in kullanılması ile hesaplanabilir. Bu hesabı yapabilmek için,  $\bar{H}_1$  ve  $\bar{H}_2$ , nin sıcaklıkla değişmeyen sabit bir değerde,  $\bar{H}$ 'ın azeotropik bileşimle değişmesinden dolayı da aynı büyüklükte olması gerekir.  $\log P_{az}$  ile 1/T grafiğinde sadece bu koşullar altında büyük bir alanı kapsayan düzgün bir doğru elde edilir.

Metanol-benzen sistemi ve saf metanol için Cox eşitliğinin sabitleri deneysel bulgular kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikler ;

$$\log P_{az} = 7.6258 - 1362/(t+230) \quad (3.33)$$

$$\log P_{met} = 7.8942 - 1478/(t+230) \quad (3.34)$$

dir. Bu iki eşitlik bir arada kullanılarak azeotropun kaybolduğu sıcaklık 202°C olarak bulunur(27). Bu değer,



Eşitlik (3.31)'den hesaplanmış olan değere çok yakındır.

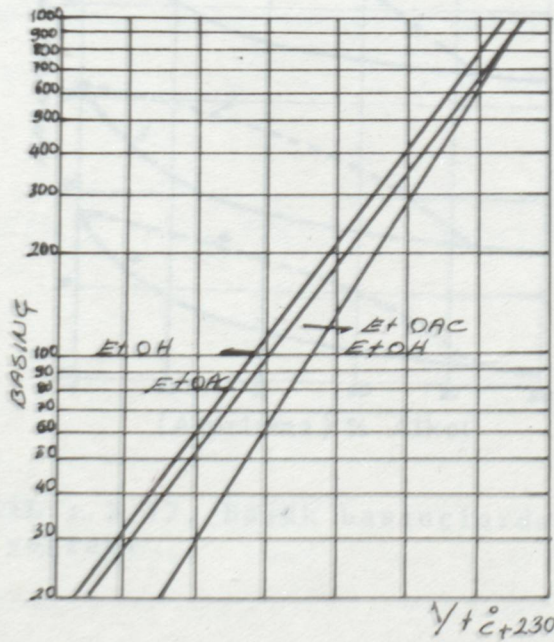
Scolnik(22), etilalkol-etilasetat azeotropu için, Cox eşitliğinin sabitlerini eldeki her üç eşitlik için hesaplamıştır. Bu eşitlikler ;

$$\log P_{az} = 7.6051 - 1426/(t+230) \quad (3.35)$$

$$\log P_{EtOH} = 8.2496 - 1656/t+230 \quad (3.36)$$

$$\log P_{EtAS} = 7.3969 - 1387/t+230 \quad (3.37)$$

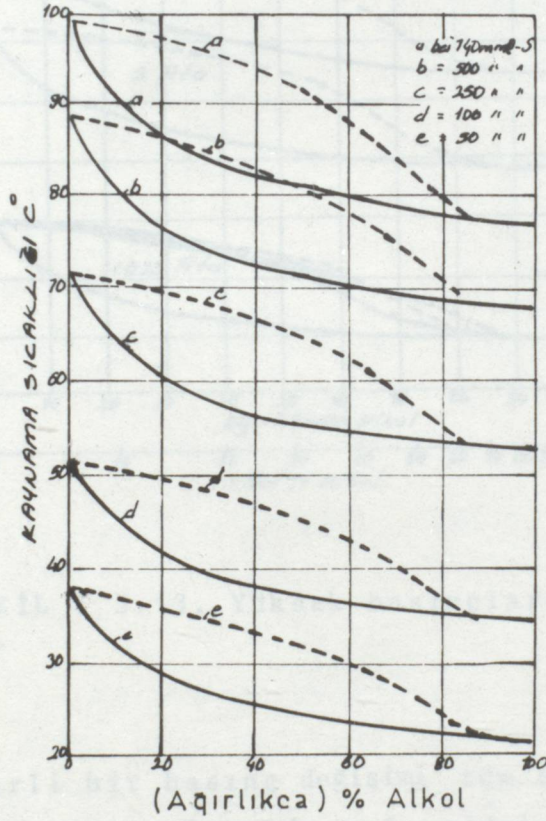
Bu eşitlikler yardımı ile azeotropun yaklaşık 6.27 atmosferde yok olacağını hesaplamıştır.



ŞEKİL : 3.11. Etil alkol - Etil asetat sisteminin buhar basınç eğrilerinin şematik diyagramı

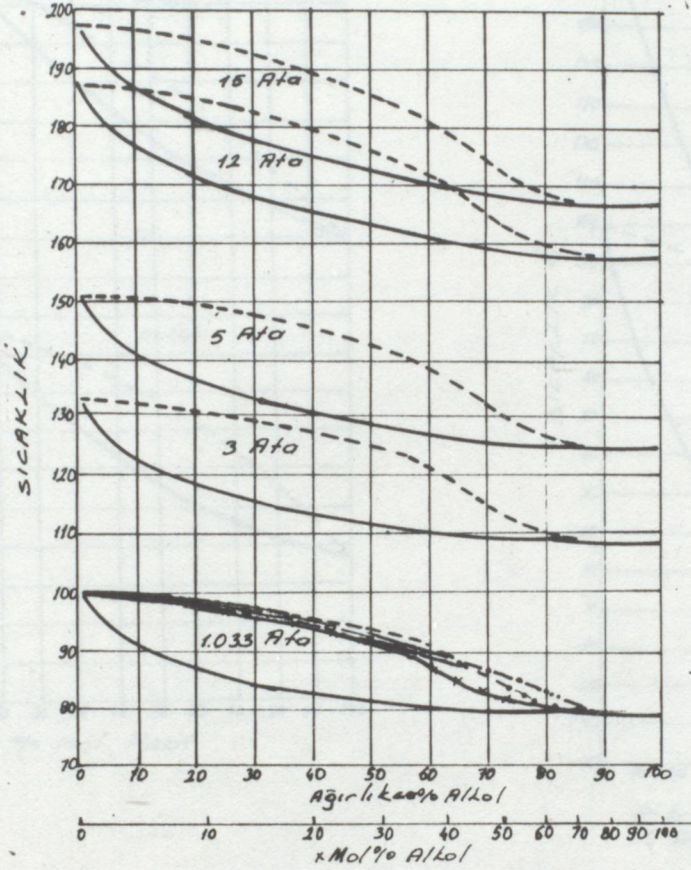


Etil Alkol-Su sisteminde basınç yeterince düşülecek olursa azeotropluk ortadan kalkar. Yüksek basınçlarda ise artan basınçla azeotroptaki alkol yüzdesi giderek artar, fakat azeotropluk tam olarak ortadan kalkmaz, bu değişimler şekil (3.12) ve (3.13) görülmektedir.



ŞEKİL : 3.12. Düşük basınçlarda Etil Alkol-su sistemi diyagramı

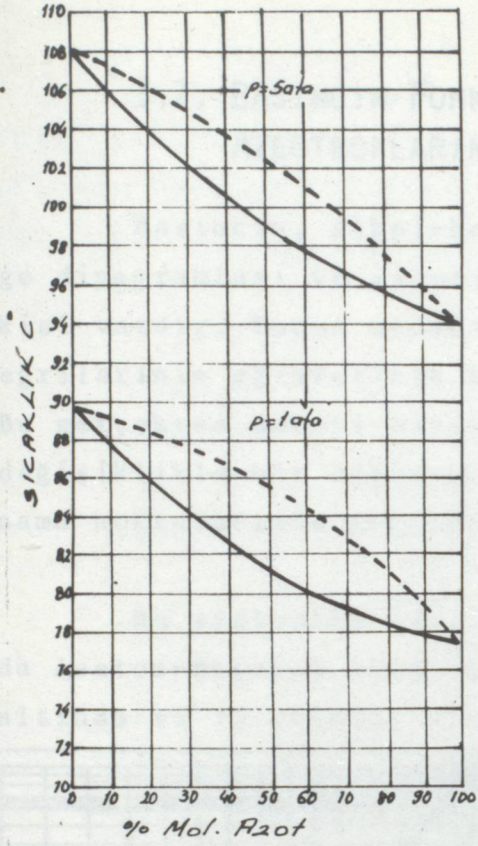




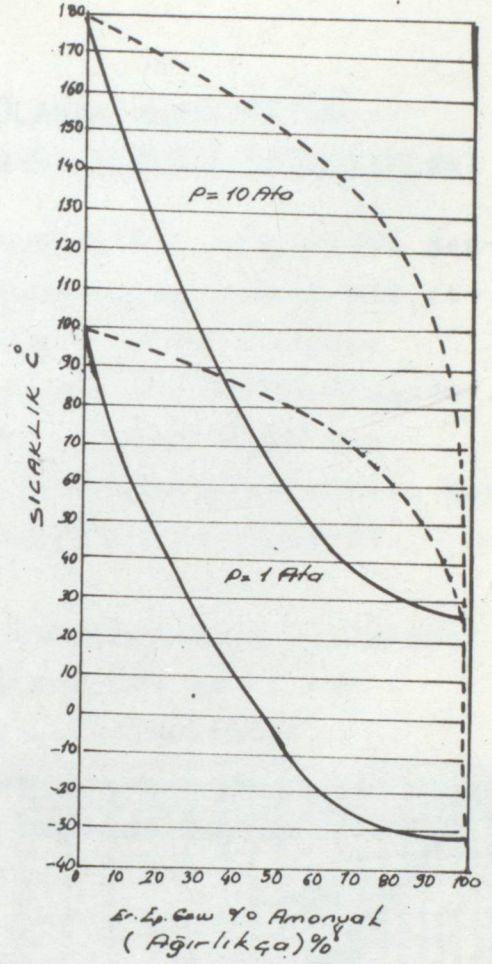
ŞEKİL : 3.13. Yüksek basınçlarda etil alkol-su diyagramı.

Belirli bir basınç değişimi tüm derişim alanına aynı etkiyi yapmaz. Genelde saf maddelerin kaynama noktaları arasındaki fark büyüdükçe sıvı ve buhar evreleri arasındaki fark büyür. Fakat bazı sistemlerde farklı durumlara rastlanabilmektedir. Örneğin : N-O ve  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemlerinde farklı basınçlar için geçerli olan kaynama ve çığ eğrileri bunun engüzel kanıtıdır. Şekil (3.14) N-O ait eğrileri şekil (3.15)  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  ya ait eğrileri göstermektedir.





ŞEKİL : 3.14. Azot ve oksijenin T-x diyagramı.



ŞEKİL : 3.15. Amonyak ve suyun T-x diyagramı

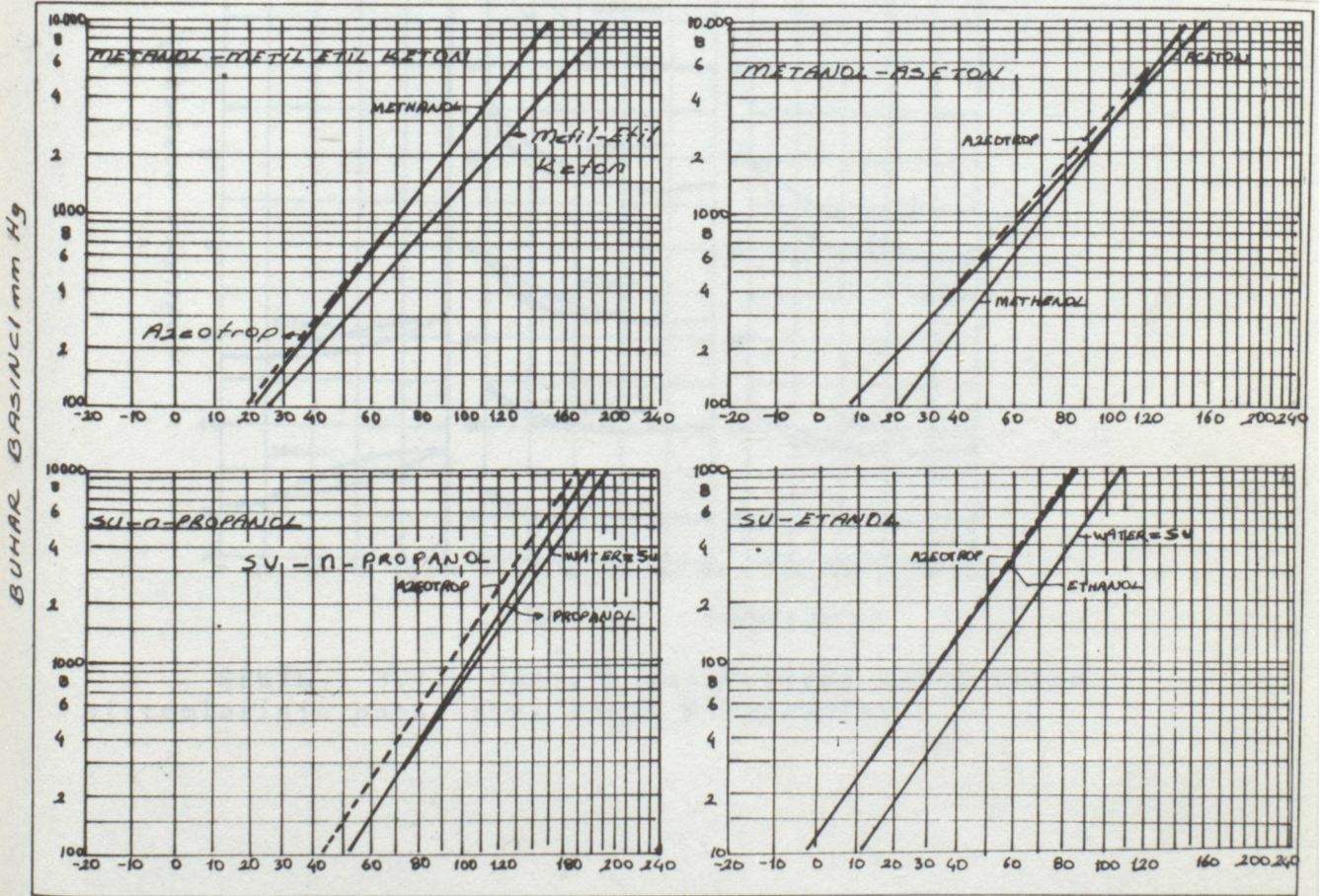
Her iki karışımda buhar ve sıvı derişimi arasındaki fark, daha düşük olan basınçta daha büyüktür. Çok yüksek destilasyon basınçlarında bir maddenin veya her iki bileşenin kritik buharlaşma basıncına ulaşılması veya bunun aşılması olasıdır.



### 3.7. BASINCIN FONKSİYONU OLARAK ALKOL-KETON AZEOTROPLARININ BUHAR-SIVI DENGE DİYAGRAMLARI

Basıncın, alkol-keton sistemlerinin buhar-sıvı denge diyagramları ve azeotropik bileşimlerine büyük bir etkisi vardır. Bunun nedeni ; Alkollerin buhar basıncı eğrilerinin eğimlerinin ketonlarındakinden büyük oluşudur. Bu gerçekten dolayı basınçta meydana gelen küçük bir değişiklikle bir alkol-keton sisteminin bileşenlerinin kaynama noktalarında çok büyük bir değişim elde edilir.

Bu sistemler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda Aseton-Metanol sisteminde azeotrop 200 mm Hg'nın altında ve 15.000mmHg'nın üstünde kaybolmaktadır.

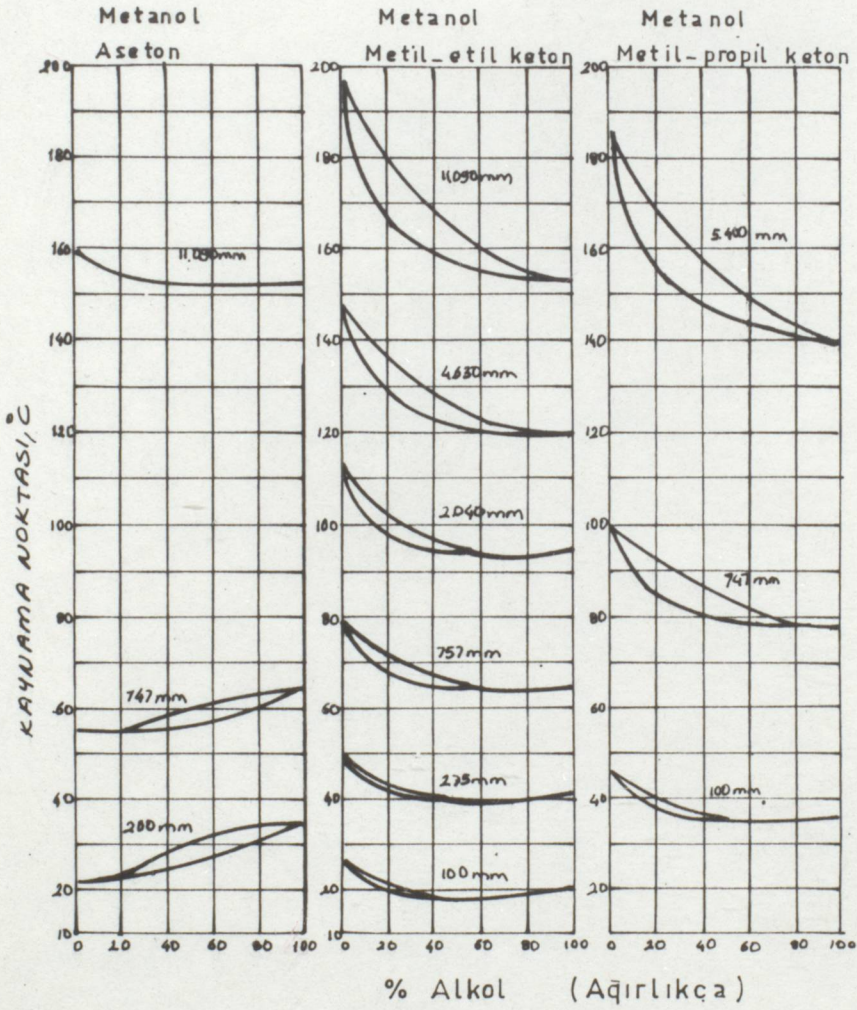


COX SKALASI  
 $1/(t^{\circ}C + 230)$

Şekil : 3.16. Metanol-Metil-etil keton, Metanol-Aseton, Su-n propanol ve su etanol'ün azeotropik buhar basınç eğrileri



Bu sistem ve diğ er iki alkol keton azeotrop ları için literatür de bir takım deneysel değ erler(18) verilmiştir. Uygun basınç lar da değ iş ik sistemler için diyagram ların benzerliğ i ilgi çekicidir(15).



ŞEKİL : 3.17. Değ iş ik basınç lar da alkol-keton sistemlerinin buhar sıvı denge diyagram ları



Örneğin ; 10.000mm'de Metanol-Aseton diyagramı  
1000 mm'de Metanol-Metiletiketon diyagramı ve 100 mm'de  
etanol-Metilpropilketon diyagramı ile çok büyük bir  
benzerlik göstermektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

VE BULGULAR



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

Deneysel çalışmada kullanılan aletler ve ölçme cihazları aşağıdaki gibidir. 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1. AYGIT VE BULGULAR

Deneysel çalışmada kullanılan aletler, (Şekil 4.1 ve Fotoğraf 4.1'de görülmektedir). Bir fazlı bir motor(1), van bafes(2), destilasyon kabuğu(3), reaktör başlığı(4)elektromanyetik şiddet ölçer(5), bulaşık yıkama makinesi(6), su soğutucu(7), termometre(8), vakum ate toplama cihazı(9), vakum adaptörü(10), ağırlıklı bir alet(11) ve ağırlık(12) ile vakum pompası(13) ayırıcı ve pompaya katılacak olan maddelere engel olmak için bir alet(14)den oluşmaktadır.

Bu çalışmada iki boyutlu ve 1000 ml hacminde bir cam balon kullanılmaktadır. Balonun bir kısmına balon ağırlığı için 100 ml su eklenmiştir. Balonun diğer kısmına ise 100 ml su eklenmiştir. Balonun diğer kısmına ise 100 ml su eklenmiştir.



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR.

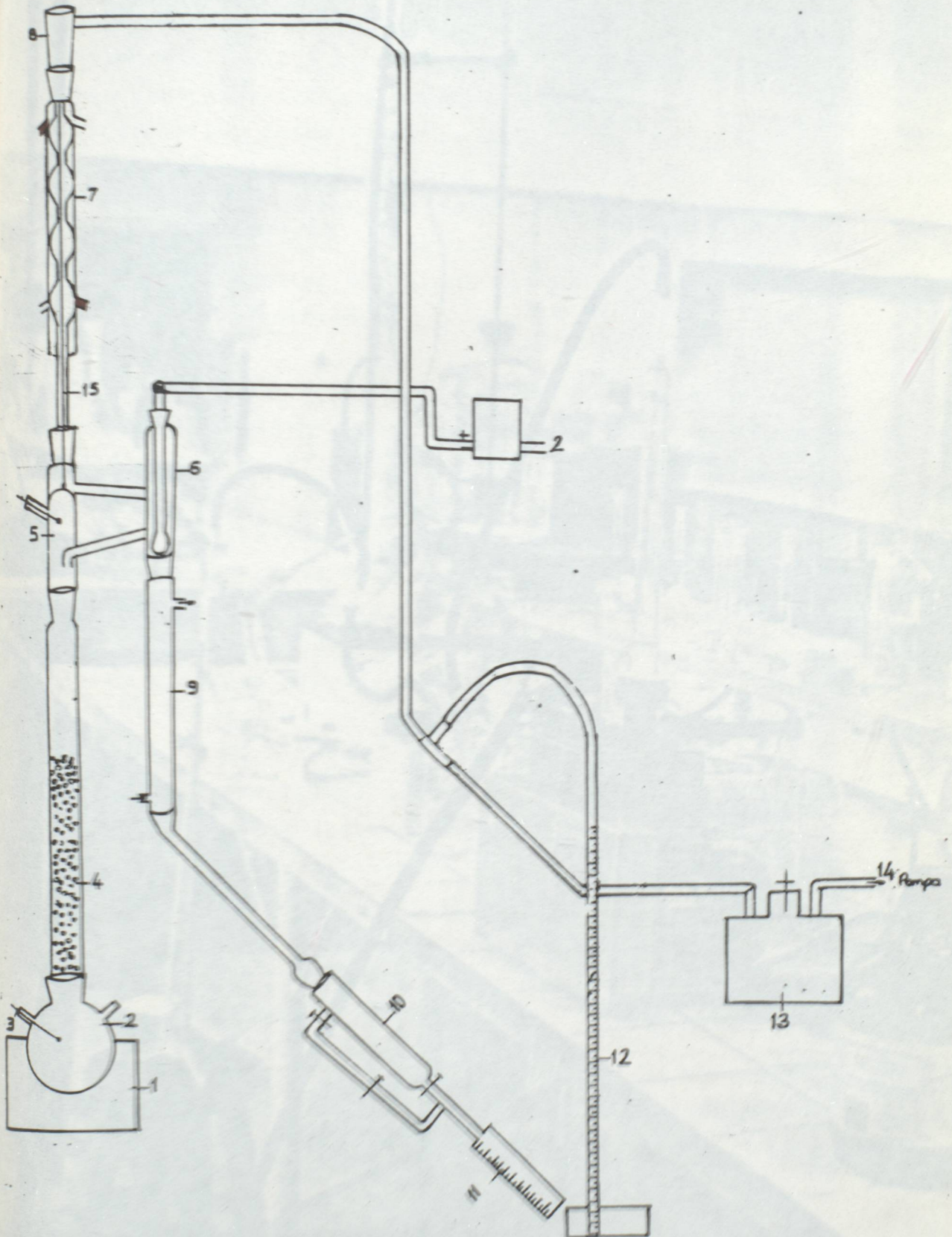
Deneylelerin amacı Asetik Asit-Toluen azeotropuna basıncın etkisini incelemek ve azeotropluğun yok olabileceği bir basınç değerini saptamaktır.

### 4.1. AYGIT.

Deneysel çalışmalarda kullanılan aygıt, (Şekil 4.1 ve fotoğraf 4.1.'de görülmektedir). Bir rezistanlı ısıtıcı(1), cam balon(2), destilasyon kolunu(4), reflüks başlığı(5)elektromanyetik şilifli vana(6),bullu soğutucu (7), düz soğutucu(9), termometre(15), vakum ara toplayıcısı(10), vakum adaptörü(8), şilifli bir mezür(11) ve manometre(12) ile vakum pompası(14) ayrıca da pompaya kaçabilecek olan maddelere engel olmak için bir Woulf şişesinden(13) oluşmaktadır.

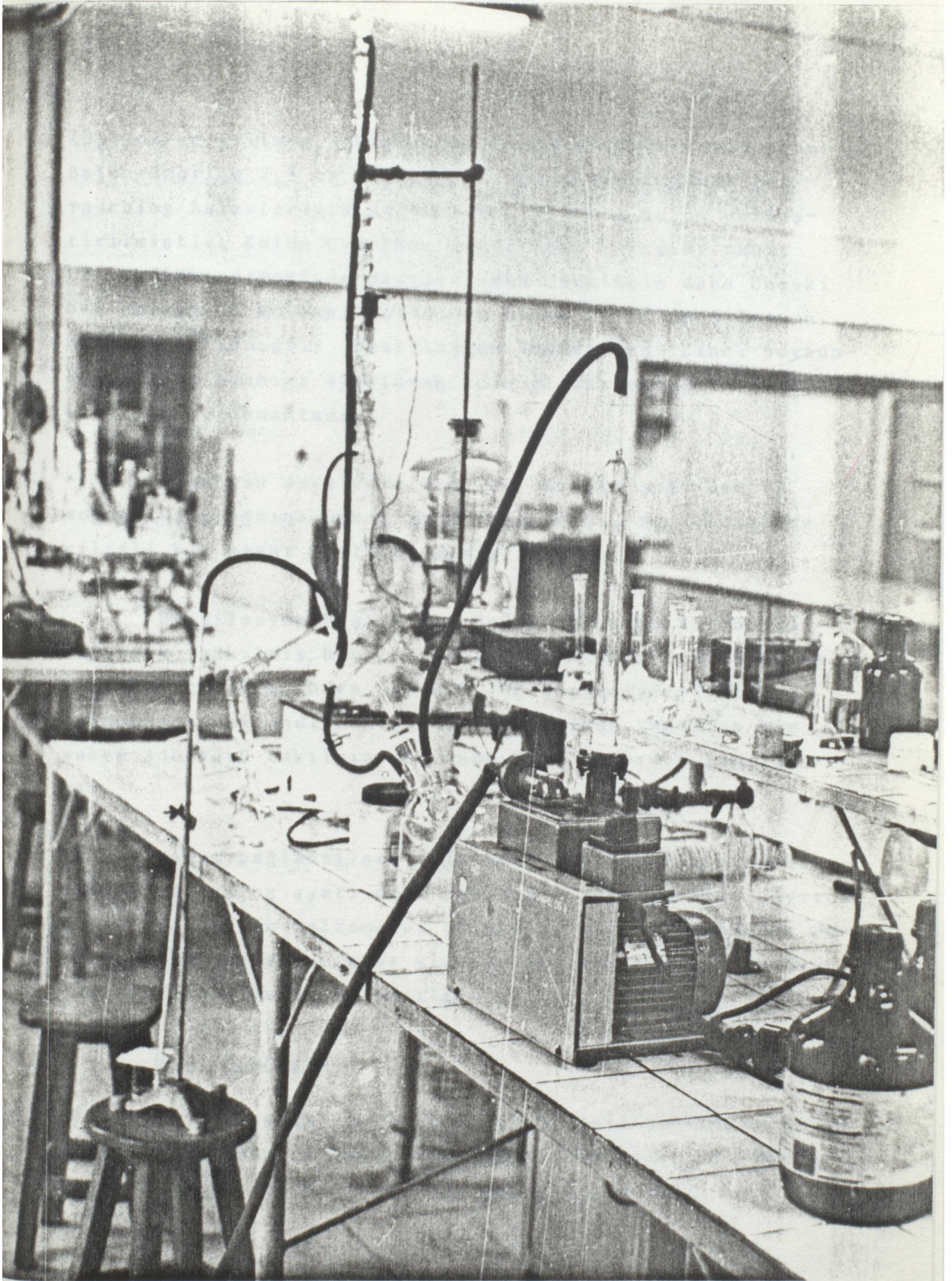
Bu çalışmada iki boyunlu ve 1000 ml hacminde bir cam balon kullanılmıştır. Balonun bir boynuna balon sıcaklığını okumak için  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  hassasiyette civalı bir termometre





ŞEKİL 4.1. AYGIT





FOTOĀRAF 4.1.



(5) yerleştirilmiş, ikinci boyundan ise örnek konulmuştur. Balon üzerine 2,5 cm çapında ve 45 cm uzunluğunda içi rasching halkalarıyla doldurulmuş bir cam kolon yerleştirilmiştir. Kolon üzerine, azeotropik karışımı sabit bir reflüks değerinde destile edebilmek için daha önceki bir çalışmada kullanılan(14) üç boyunlu bir destilasyon başlığı takılmıştır. Destilasyon başlığının ikinci boynunda reflüks oranını ayarlamak için elektromanyetik şilifli bir vana bulunmaktadır.

Vana'nın akış yolu üzerine düz bir soğutucu ve soğutucunun ağzına vakum ara toplayıcısı, son olarak da şilifli bir mezür yerleştirilmiştir.

Destilasyon başlığının üçüncü boynuna bir bullu soğutucu takılmış, buhar sıcaklığını okumak için ise, bullu soğutucunun içinden geçen  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  hassasiyetli bir termometre sallandırılmıştır. Soğutucunun tepesine bir vakum adaptörü takılmış ve vakum bu adaptörden yapılmıştır.

Vakum bağlantıları için sert vakum hortumu kullanılmış ve Basınç ayarı mohr pensi ile sağlanmıştır. Ayrıca, kullanılan bütün malzemeler şilifli olup her denemeden önce vazelinle yağlanmış ve yine de kaçırmaya uygun görülen yerler teflon bant ile sarılmıştır.

#### 4.2. MADDELER.

Bu çalışmada kullanılan Asetik Asit ve Toluen siyah bantlı olup Merck firması tarafından üretilmiştir. Maddelerin özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir.



Tablo 4.1. Asetik Asit ve Toluen'in Özellikleri

ASETİK ASİT	TOLUEN
% 99-100 (1.048-1.051) saflığında M = 60.05 g/mol ll = 1.05 kg. (Asidimetrik) Asetik asit içeriği % 99,5 Klor (Cl) % 0.0005 Sülfat (SO <sub>4</sub> ) % 0.0005 Metal (Pb gibi) % 0.0005 Demir (Fe) % 0.0005 Kalsiyum permanganatla İndirgendiğinde yan ürün (HCOOH gibi) % 0.01 Uçucu olmayan yan ürün % 0.005	M=92,14g/mol. ll= 0,87 kg. Toluen içeriği % 99 Serbest asit (HCl gibi) % 0.02 yoğunluğu (d <sub>20</sub> <sup>0</sup> /4 <sup>0</sup> )0.866-0.867)



### 4.3. ANALİTİK YÖNTEM.

Deney sonucunda ele geçen destilat örnekleri 0.1N NaOH(Merck) ile titre edilerek asidimetrik(29) olarak bulunmuştur. Hazırlanan 0.1N NaOH'in daha önceden Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'a karşı ayarlanmış, ayarlı 0,1N Hcl çözeltisiyle titre edilerek faktörü saptanmıştır. Böylece faktörü bilinen NaOH çözeltisiyle destilat örneğinden alınan küçük tartımlar içindeki asetik asit miktarı hesaplanmıştır. Asetik asit'in dissosiyeye olması ve titrasyona kolay yanıt vermesi açısından örnekler 50 cc suyla seyreltilmiş ve fenolftalein indikatörü beraberinde titre edilerek saf-fiyatlar kaydedilmiştir.

$$T = \frac{F \times S \times N \times E}{1000} \quad (4.1)$$

formülünden asetik asit ve dolaylı olarak da toluen miktarları bulunmuştur ; Bu formülde ;

T = Hesaplanan Asetik Asit Miktarı(g)

S = Asetik Asit'e karşı sarfedilen NaOH miktarı (ml)

E = Asetik asitin eşdeğer gram tartısı

F = 0,1 N NaOH çözeltisinin faktörü,

N = NaOH çözeltisinin normalitesi,

dir.

Balon içindeki sıvının oda sıcaklığına gelmesi beklenildikten sonra destilat için yapılan işlemler balondaki örnek içinde yinelenmiştir.



#### 4.4. DENEYLER VE DENEYSEL BULGULAR.

Asetik-Asit ve Toluen azeotropu üzerinde yapılan bu çalışma düşük basınçlarda gerçekleştirilmiştir. (Atmosfer basıncı ile 150 mmHg aralığı). Deneylere asetik asit-toluen sisteminin azeotropik bileşimine(12) yakın olarak hazırlanan, 200 ml'lik karışımınla başlanmıştır,

((Hacimce) % 28 Asetik Asit+%72 Toluen)(30).Kaynamada oluşabilecek düzensizliklere engel olmak için kaynama taşı konulmuştur. Daha sonra rezistanslı ısıtıcı balon sıcaklığı ile buhar sıcaklığı farkı 40°C olacak şekilde ayarlanmış ve ısı kayıplarına engel olmak için balon ve kolon cam yünü ile kaplanmıştır. Sıcaklık kontrolüne gerek duyulmasının nedeni ; sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen çalışmalarda azeotropun bileşimindeki değişimin istenilenden farklı çıkmış olmasıdır. Reflüks oranı L/D=1 olacak şekilde ayarlanmış ve bütün denemelerde bu oran kullanılmıştır. Sistem 1 saat vakum ve dengeye gelmesi için total reflüks altında çalıştırılmış, bu 1 saatlik sürenin sonunda buhar sıcaklığı değişinceye kadar sabit bir sıcaklık aralığında 50 ml hacminde iki kez destilat alınmıştır. Balondaki sıvının hacmi her deneyde ölçülerek kayıpların olmamasına ve deney süresince basıncın sabit kalmasına dikkat edilmiştir.

"Destilat" ve "Balondaki Sıvı"nın bileşimi Bölüm 4.3'de açıklanan "Asidimetri" yöntemi ile saptanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda destilat ve balon içindeki sıvının bileşimi değişik basınçlarda saptanmış ve bu bileşim değerleri mol kesri cinsinden Tablo 4.2 ile



Tablo 4.3'de verilmiştir. Basınç ile birlikte sıcaklıkta değiştiğinden, deneyler sırasında değişen her basınç değerine ait olarak okunan buhar sıcaklıklarında Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Destilat ve balon içindeki sıvının bileşimleri ağırlık yüzdesi cinsinden Tablo 4.4.'ve Tablo 4.5' de verilmiştir.

#### 4.5. HESAPLAMALAR.

DeneySEL bulgulara dayanılarak yapılan hesaplamaların esası, bunlardan doğrusal değişim gösterenler için en uygun doğru denklemini bulmaktadır. Doğrusal eğri uydurma yöntemi olarak en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ve dayandığı prensip aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

##### 4.5.1. EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİ(31)

En küçük kareler yöntemi, deney sonuçları arasında bulunan bağıntının analitik ifadesini bulmak için kullanılan bir yöntemdir.

Yapılan deneyler sonunda  $x_1, x_2, \dots, x_i$  ve  $x'$ e bağlı olarak değişen  $y_1, y_2, \dots, y_i$  değerlerinin elde edildiğini düşünelim. Bu değerler arasında doğrusal bir bağıntı varsa, bu doğrunun denklemi ;

$$Y = ax+b \quad (4.2)$$

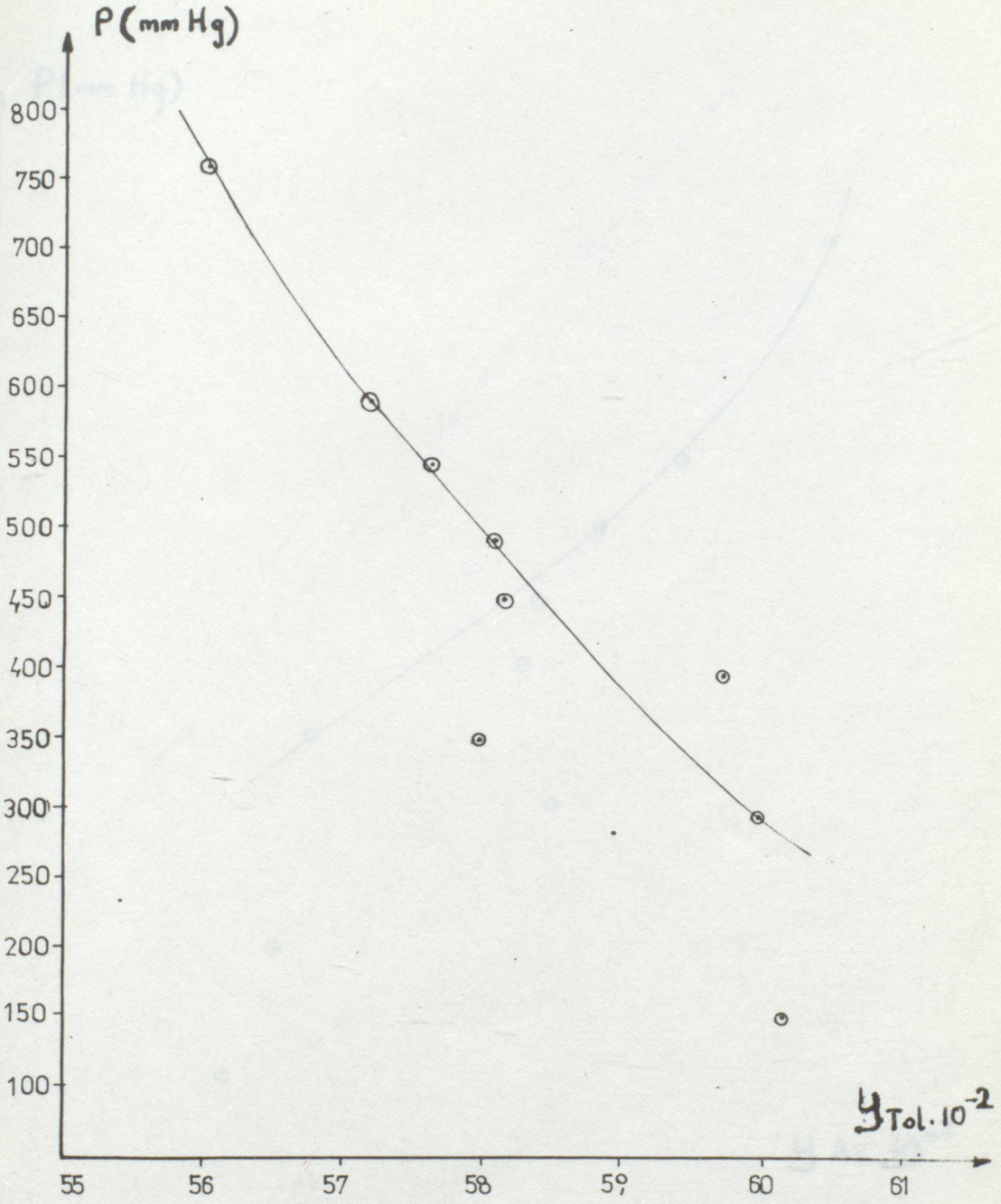
şeklinde yazılabilir. Bu ifadede Y denklemden bulunan y değeri göstermektedir. Deney sonuçlarından geçecek en iyi doğru, deneyden elde edilen y değerlerinin, doğru denklemden elde edilecek Y değerlerinden olan sapmaların



Tablo 4.2. Asetik-Asit Toluen Azeotropun Buhar Evresi Degerleri

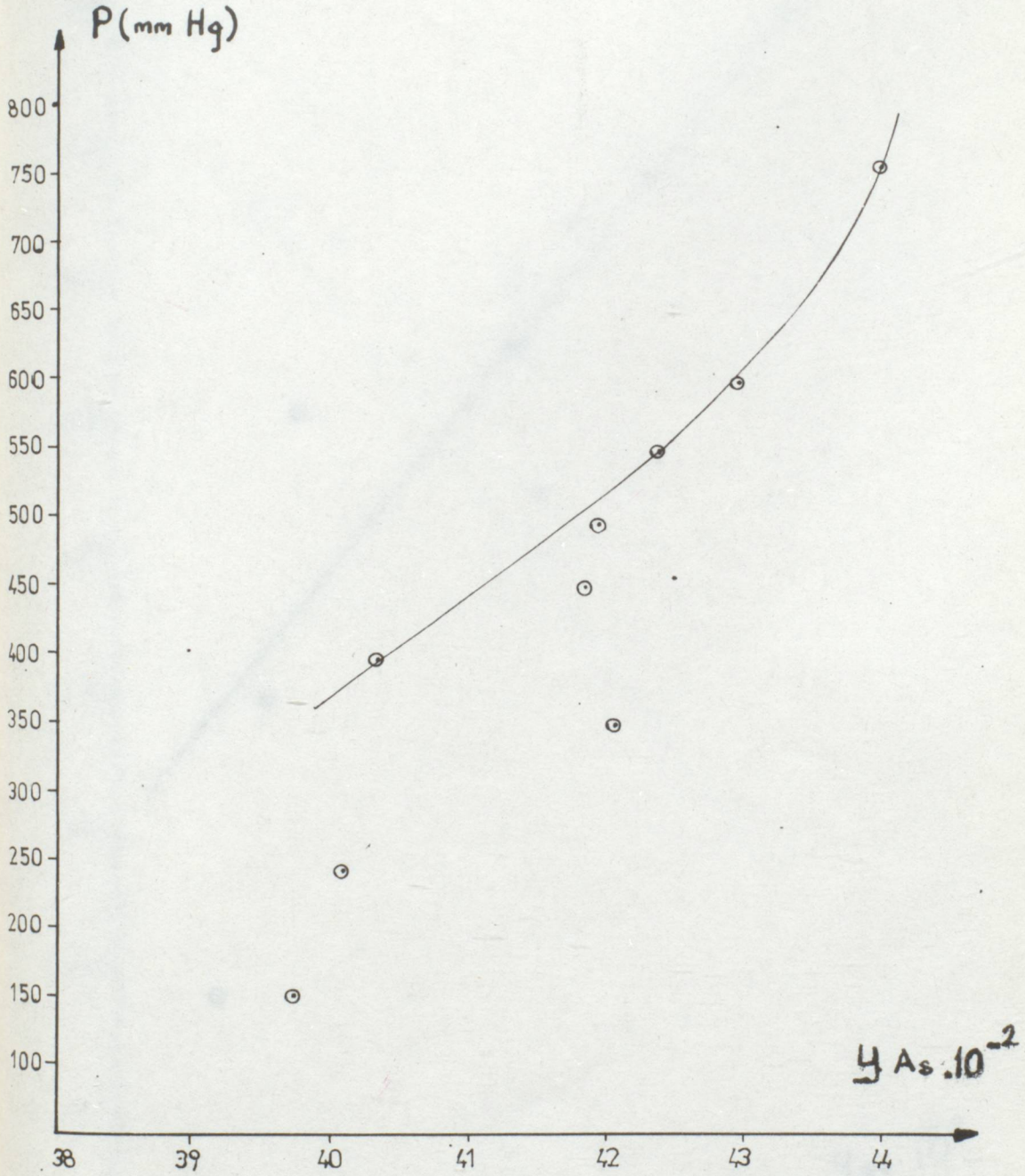
P (mmHg)	logP	n <sub>AS</sub>	n <sub>TOL</sub>	n <sub>T</sub>	y <sub>AS</sub>	y <sub>TOL</sub>
765	2.8836	0.5635	0.7194	1.2825	0.4393	0.5607
600	2.7781	0.5483	0.7293	1.2776	0.4291	0.5709
550	2.7403	0.5401	0.7346	1.2747	0.4237	0.5763
498	2.6972	0.5335	0.7390	1.2725	0.4192	0.5808
450	2.6532	0.5325	0.7396	1.2721	0.4185	0.5815
400	2.6020	0.5096	0.7545	1.2641	0.4031	0.5969
350	2.5440	0.5358	0.7375	1.2733	0.4207	0.5793
248	2.3944	0.5066	0.7565	1.2631	0.4010	0.5990
150	2.1760	0.5016	0.7597	1.2613	0.3976	0.6024





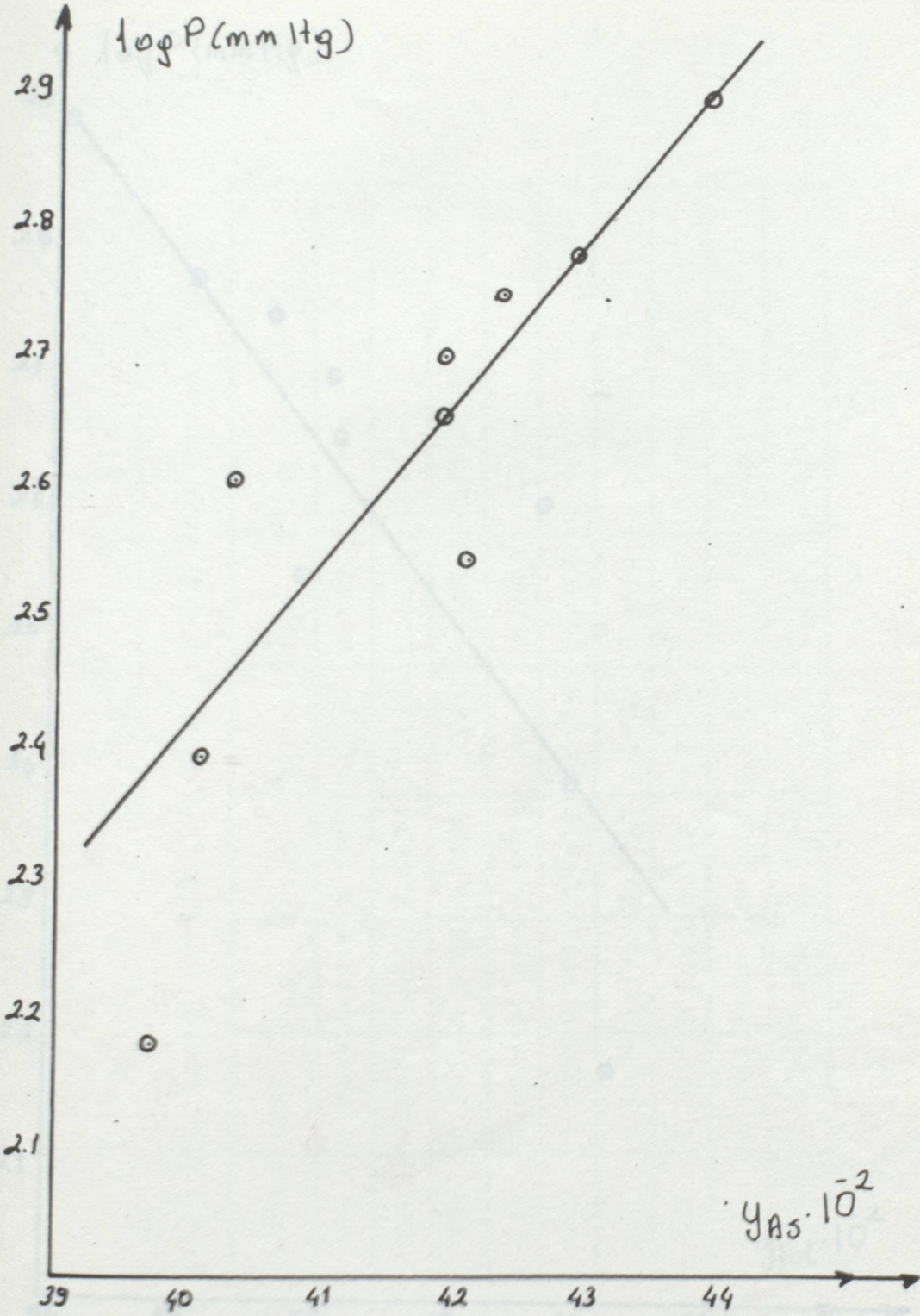
GRAFİK : 1.a: Toluen için (Buhar evredeki)  $P$ - $y$  grafiği.





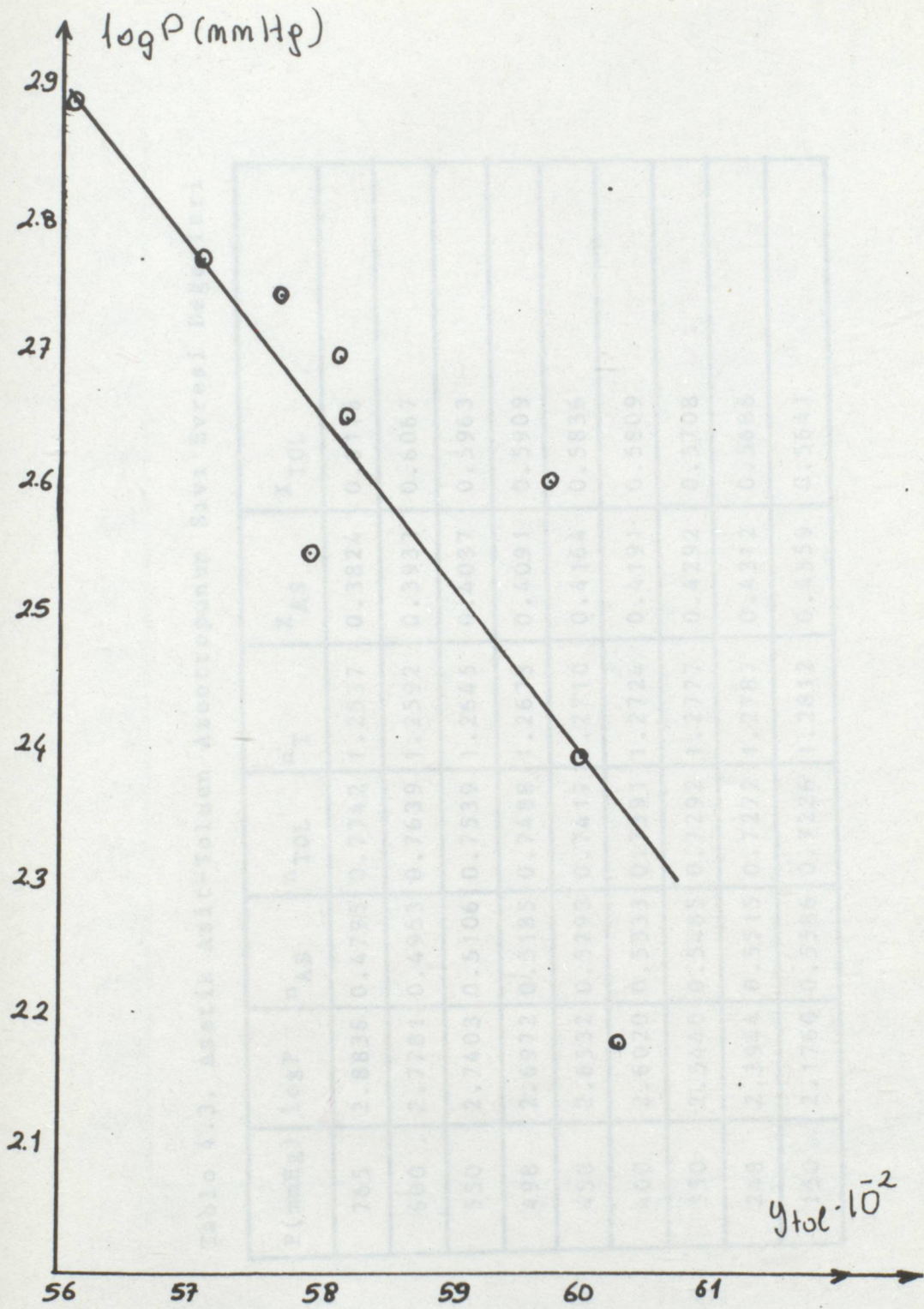
GRAFİK : 1.b:Asetik asit için (buhar evredeki) P-y grafiği.





GRAFİK : 2.a: Buhar Evresindeki Asetik Asite ait  $\log P$ -y grafiği





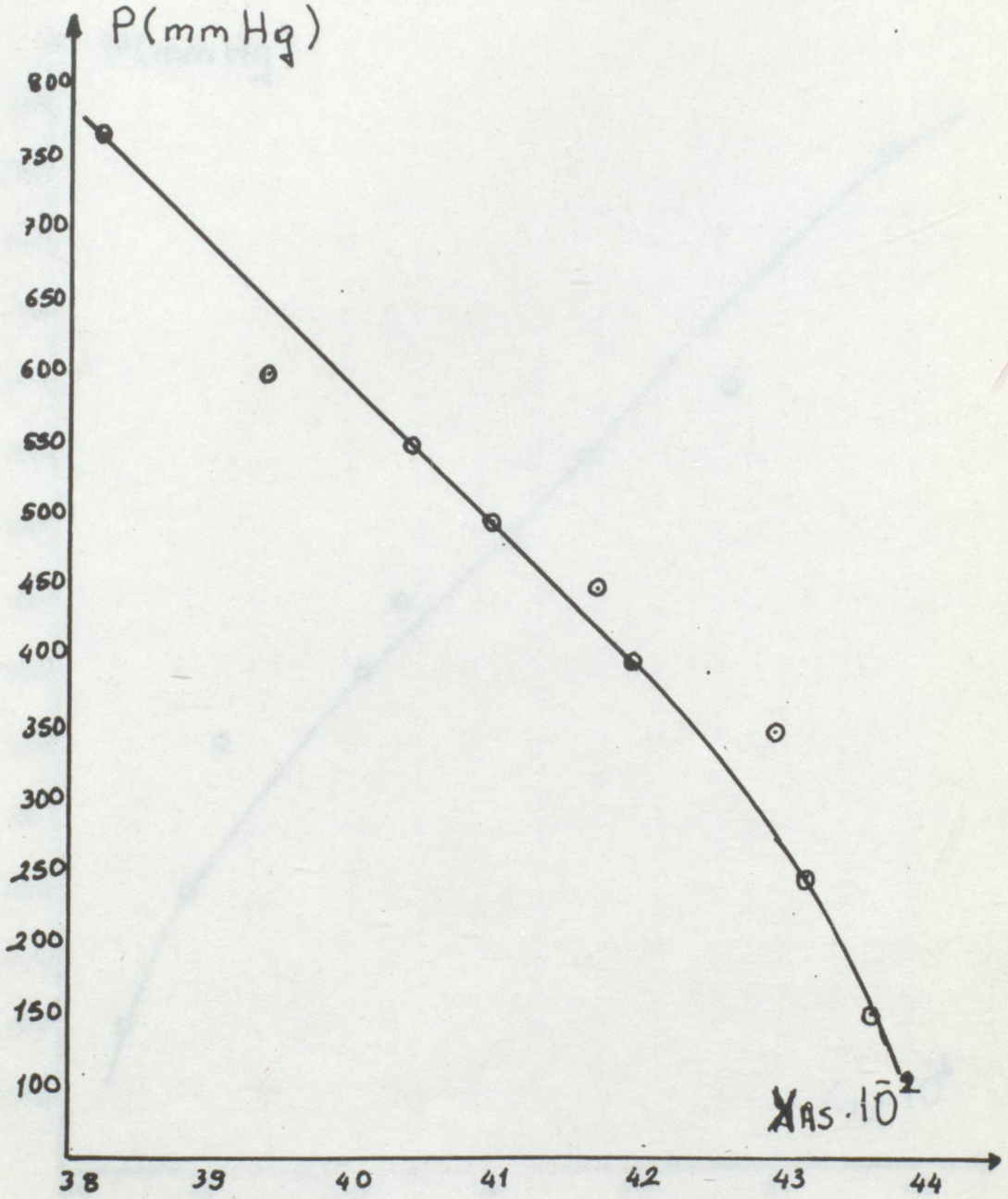
GRAFİK : 2.b: Buhar Evresindeki Toluen'e ait logP-y grafiği



Tablo 4.3. Asetik Asit-Toluen Azeotropunun Sıvı Evresi Değerleri

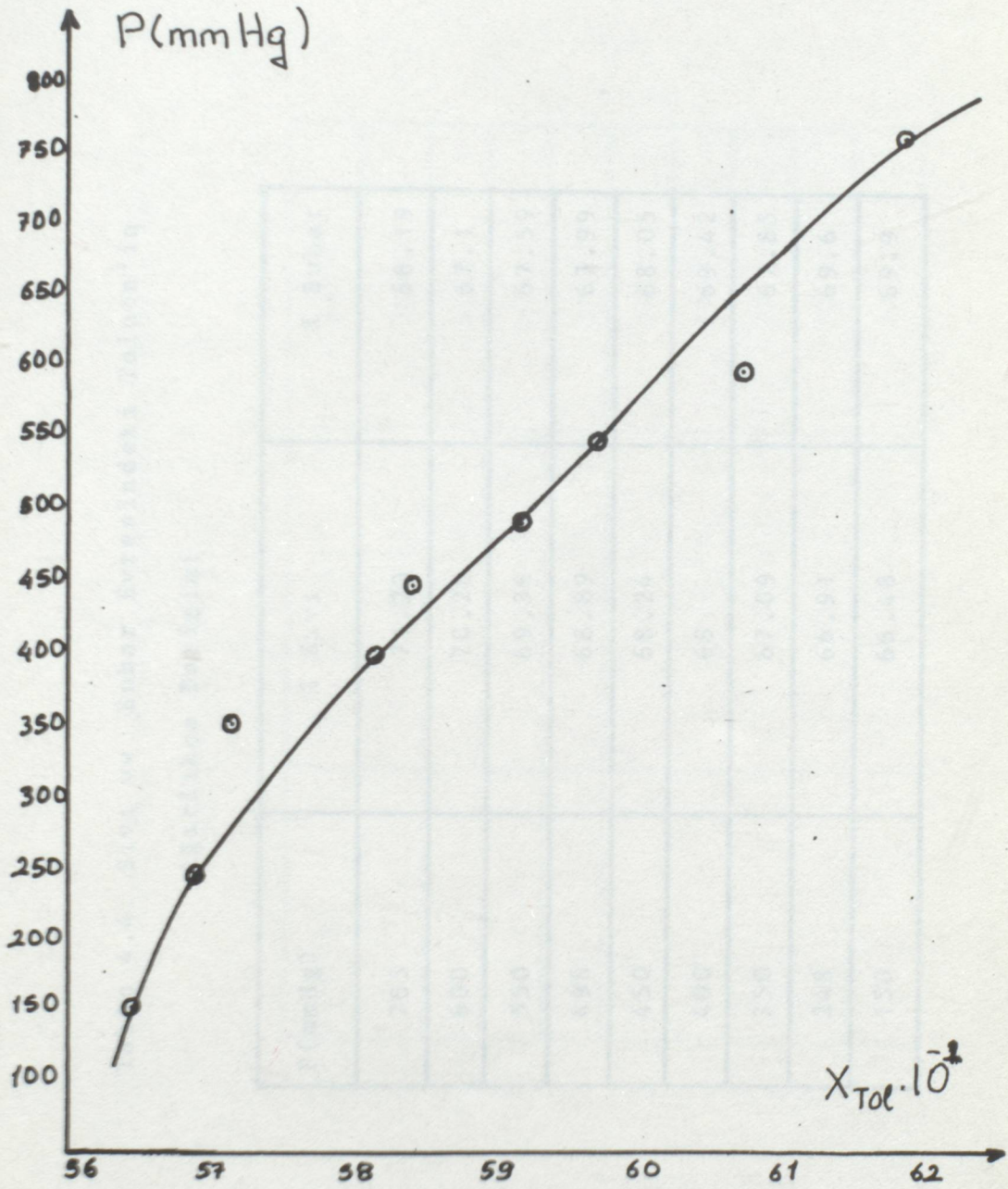
P(mmHg)	logP	n <sub>AS</sub>	n <sub>TOL</sub>	n <sub>T</sub>	X <sub>AS</sub>	X <sub>TOL</sub>
765	2.8836	0.4795	0.7742	1.2537	0.3824	0.6176
600	2.7781	0.4953	0.7639	1.2592	0.3933	0.6067
550	2.7403	0.5106	0.7539	1.2645	0.4037	0.5963
498	2.6972	0.5185	0.7488	1.2673	0.4091	0.5909
450	2.6532	0.5293	0.7417	1.2710	0.4164	0.5836
400	2.6020	0.5333	0.7391	1.2724	0.4191	0.5809
350	2.5440	0.5485	0.7292	1.2777	0.4292	0.5708
248	2.3944	0.5515	0.7272	1.2787	0.4312	0.5688
150	2.1760	0.5586	0.7226	1.2812	0.4359	0.5641





GRAFİK : 3.a: Sıvı evredeki Asetik Asit'e ait P-x grafiği





GRAFİK : 3.b: Sıvı Evredeki Toluen'e ait P-x grafiği .



Tablo 4.4. Sıvı ve Buhar Evresindeki Toluen'in  
Ağırlıkça Derişimi

P (mmHg)	% Sıvı	% Buhar
765	71.23	66.19
600	70.28	67.1
550	69.36	67.59
498	68.89	67.99
450	68.24	68.05
400	68	69.42
350	67.09	67.85
248	66.91	69.6
150	66.48	69.9



Tablo 4.5. Asetik Asit-Toluen Azeotropunun  
Bazı Özellik Değerleri

Tablo 4.5. Sıvı ve Buhar Evresindeki Asetik Asit'in  
Ağırlıklıca Derişimi

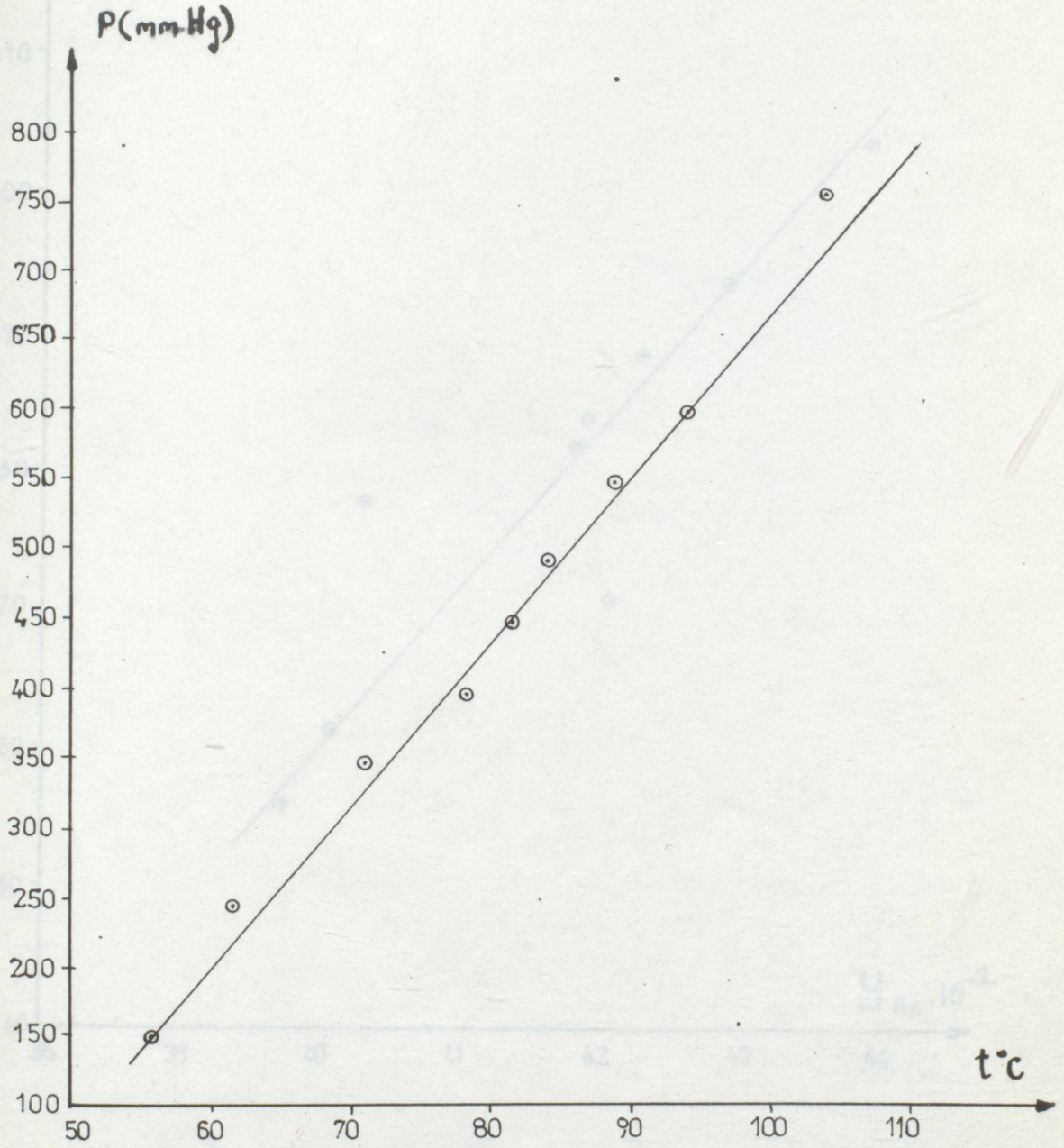
P (mmHg)	% Sıvı	% Buhar
765	28.77	33.81
600	29.72	32.9
550	30.64	32.41
498	31.11	31.01
450	31.76	31.95
400	32.00	30.58
350	32.91	32.15
248	33.09	30.40
150	33.52	30.10



Tablo 4.6. Asetik Asit-Toluen Azeotropunun  
Basınç-Sıcaklık Değerleri

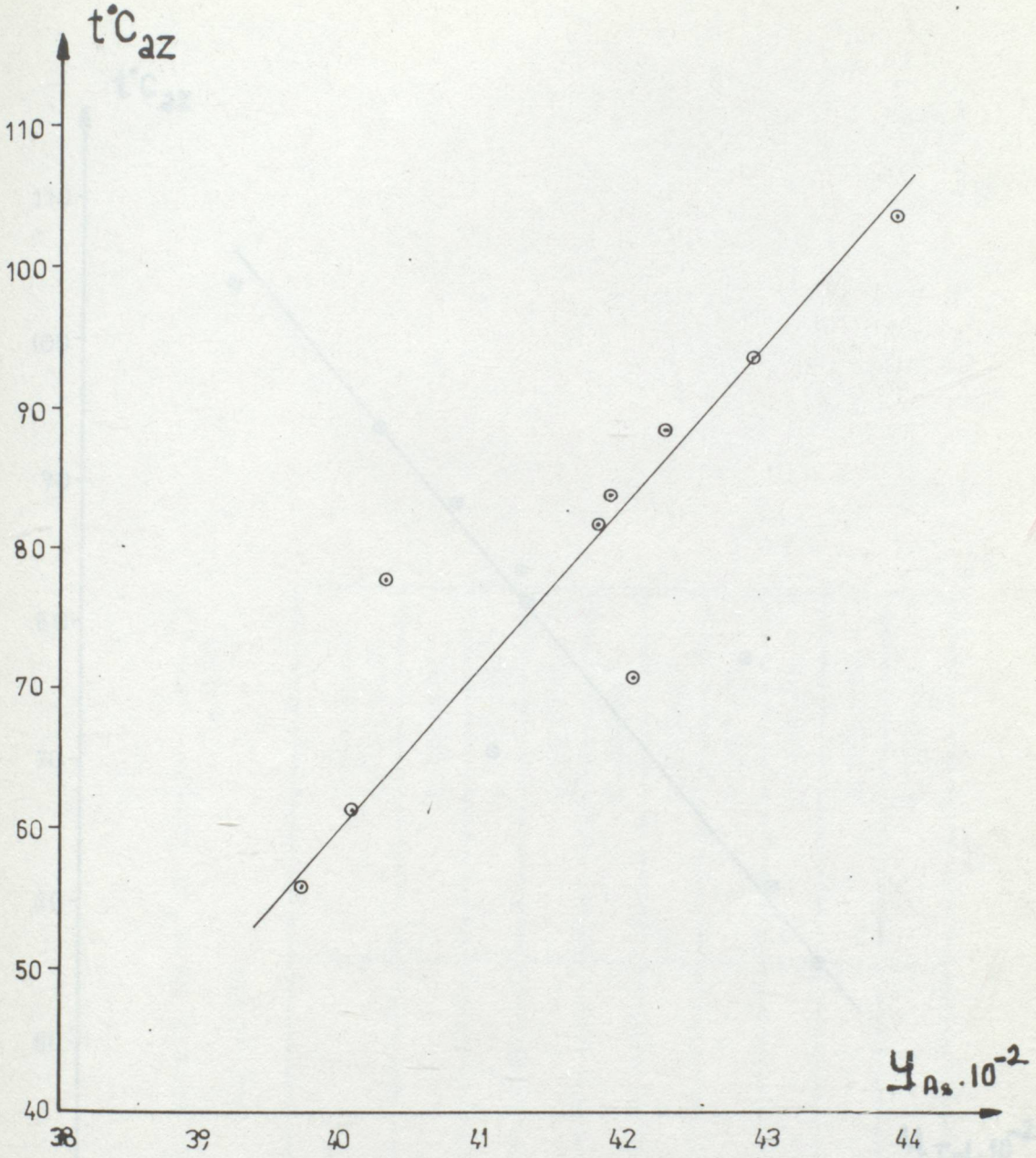
P(mmHg)	t(°C)
765	104
600	94
550	88,5
498	84
450	82
400	78
350	71
248	61.5
150	56





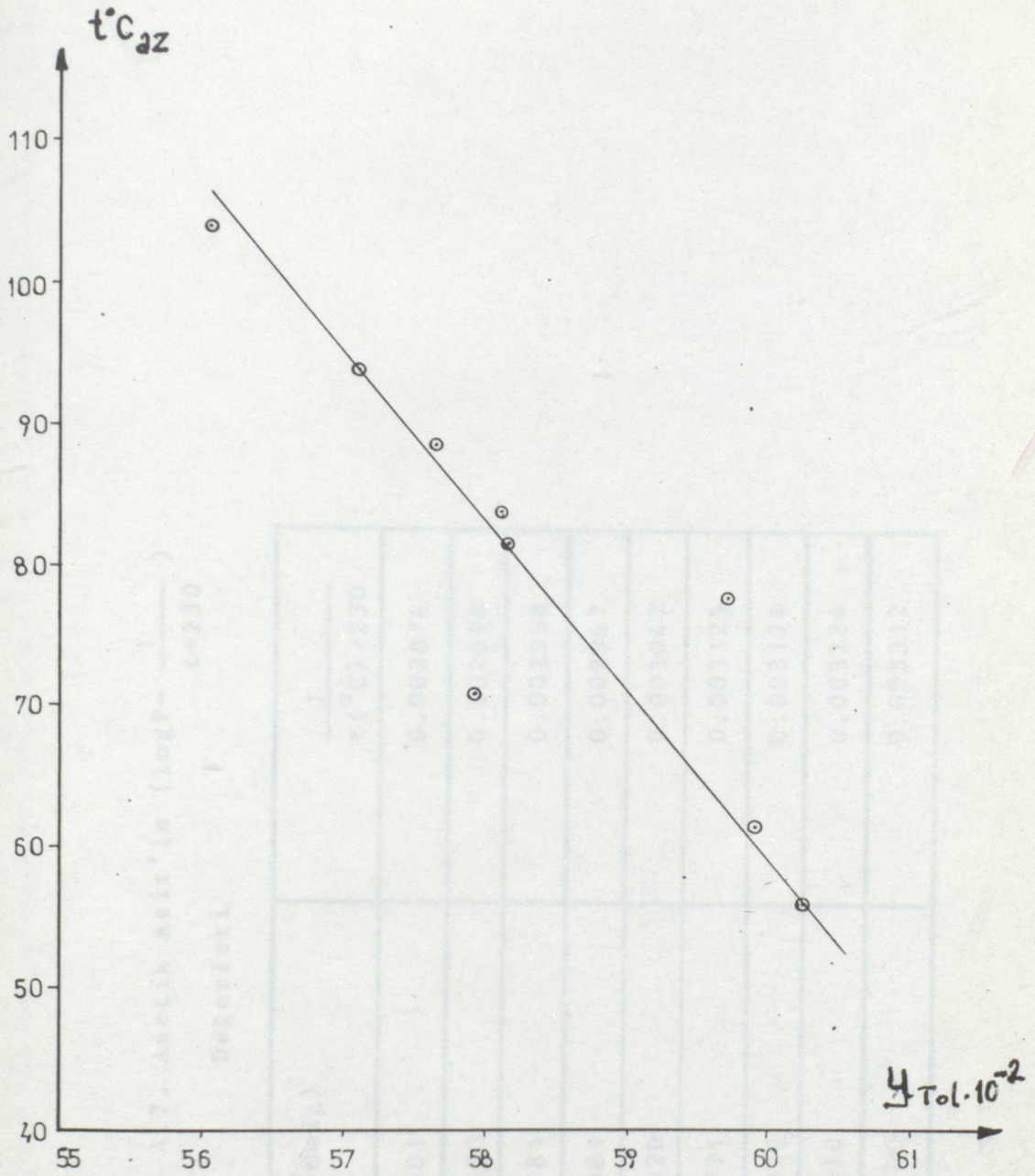
GRAFİK : 4. Asetik asit-toluen azeotropunun basınç sıcaklık grafiği





GRAFİK : 5.a: Asetik asit için(buhar evredeki) sıcaklık grafiği





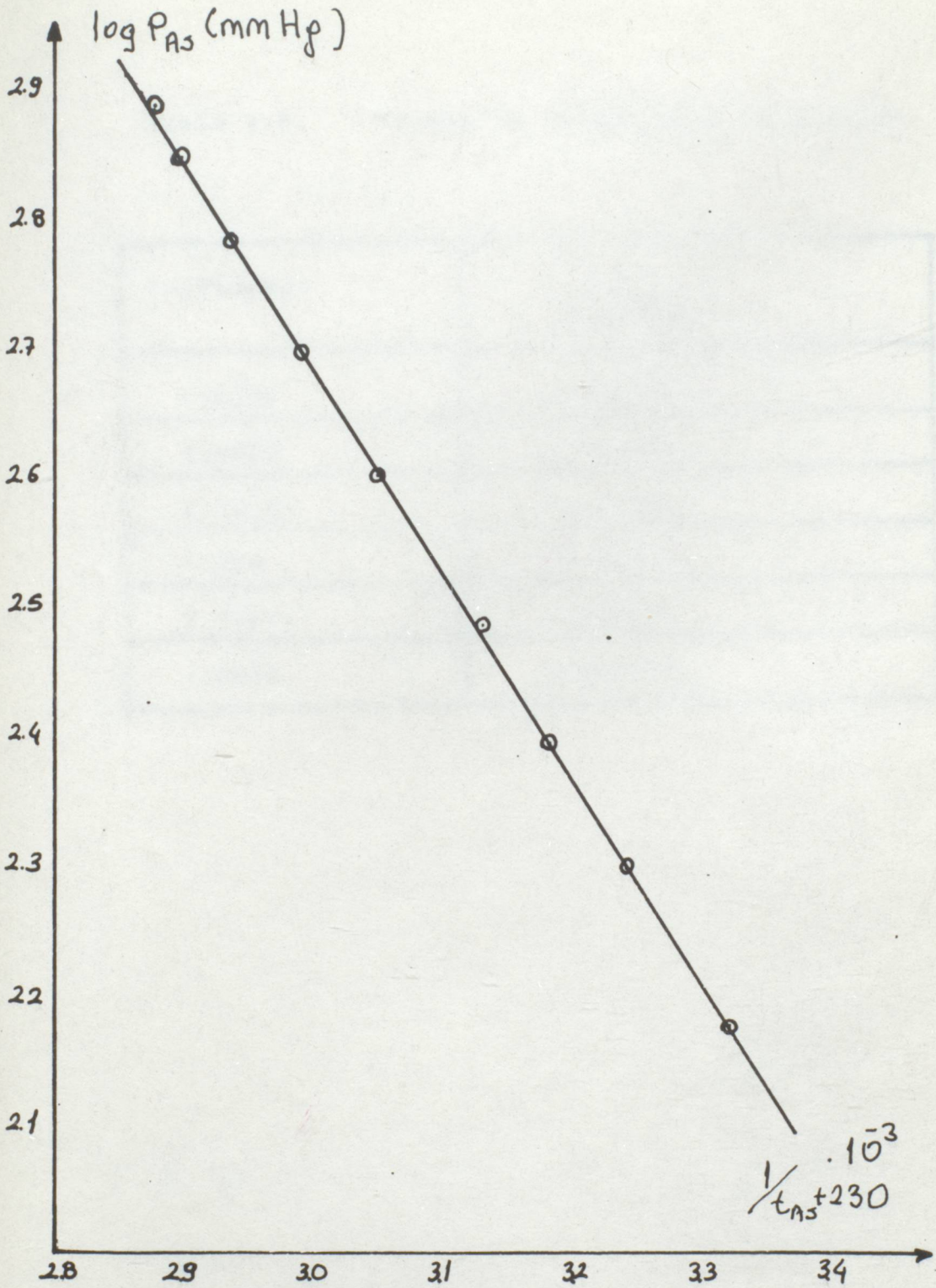
GRAFİK : 5.b: Toluene için (Buhar evredeki) sıcaklık grafiği.



Tablo 4.7. Asetik Asit'in  $(\log P - \frac{1}{t+230})$   
Degerleri

LogP (mmHg)	$\frac{1}{t(^{\circ}\text{C})+230}$
2.8801	0.002874
2.8450	0.002896
2.7781	0.002938
2.6989	0.002987
2.6020	0.003047
2.4771	0.003125
2.3979	0.003174
2.3010	0.003234
2.1760	0.003312



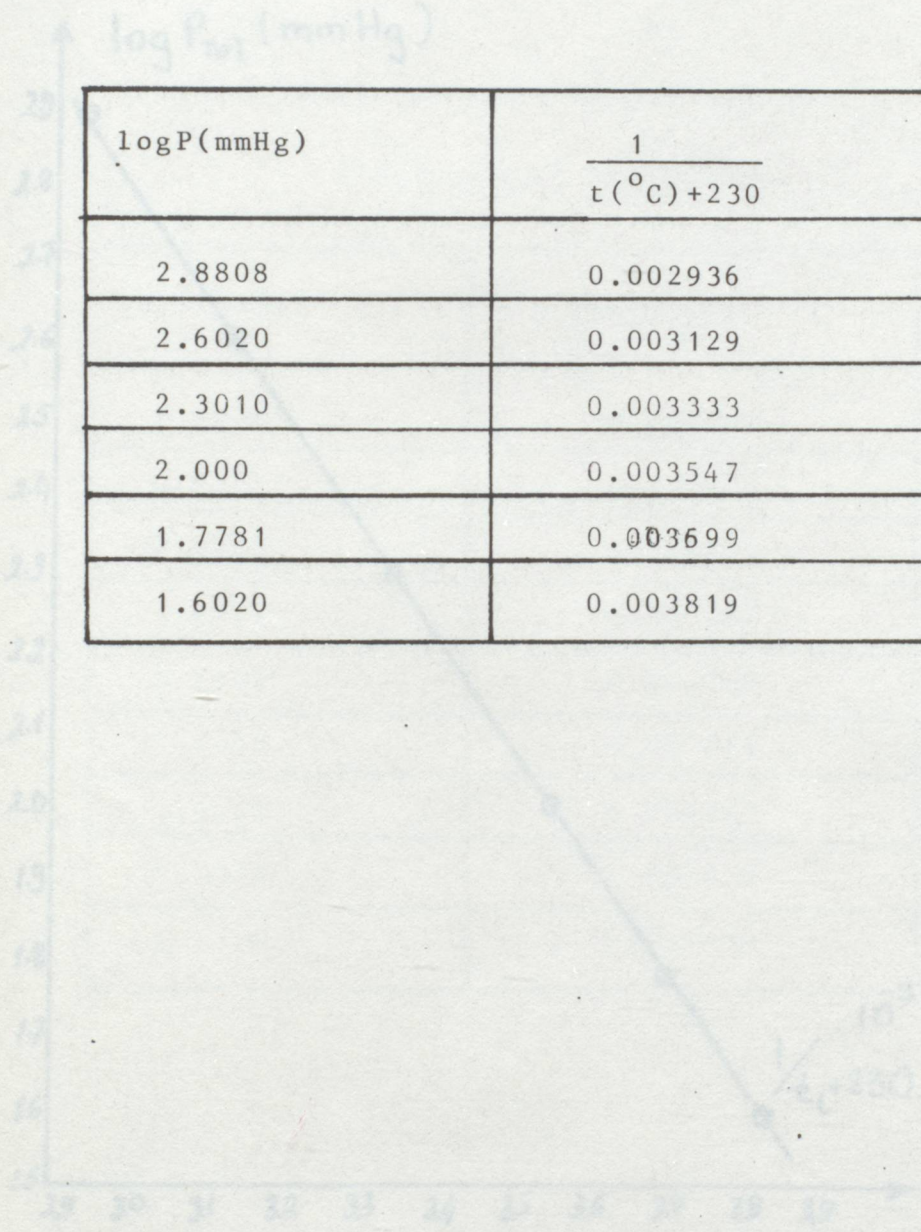


GRAFİK : 5.c:  $\text{Log}P_{AS} \text{ (mmHg)} - 1/t + 230$  grafiği



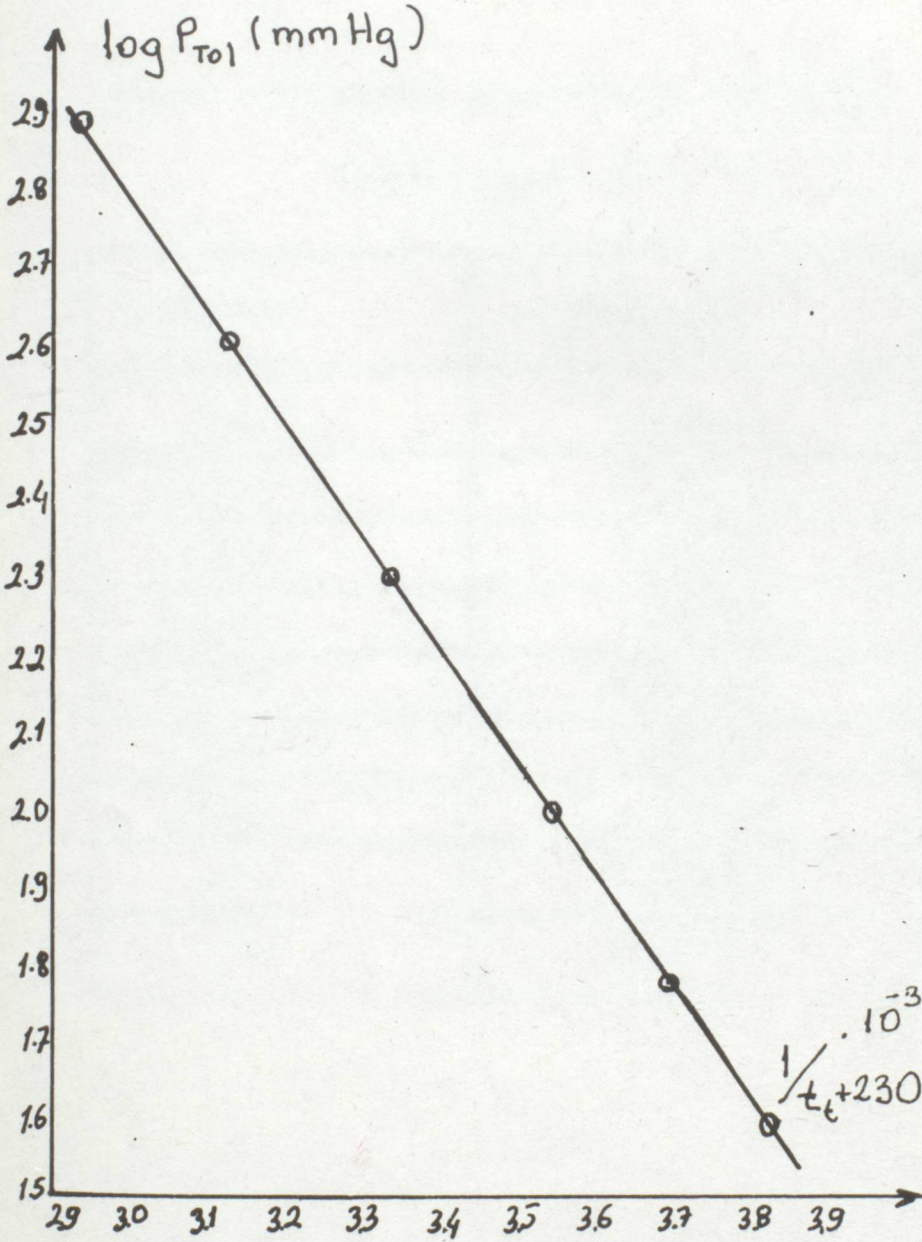
Tablo 4.8. Toluen'in  $(\log P - \frac{1}{t+230})$  Değerleri

$\log P(\text{mmHg})$	$\frac{1}{t(^{\circ}\text{C})+230}$
2.8808	0.002936
2.6020	0.003129
2.3010	0.003333
2.000	0.003547
1.7781	0.003699
1.6020	0.003819



GRAFİK 4.8. Toluen'in  $(\log P - \frac{1}{t+230})$  Değerleri





GRAFİK : 5.d: Toluen için  $\log P - 1/t + 230$  grafiği



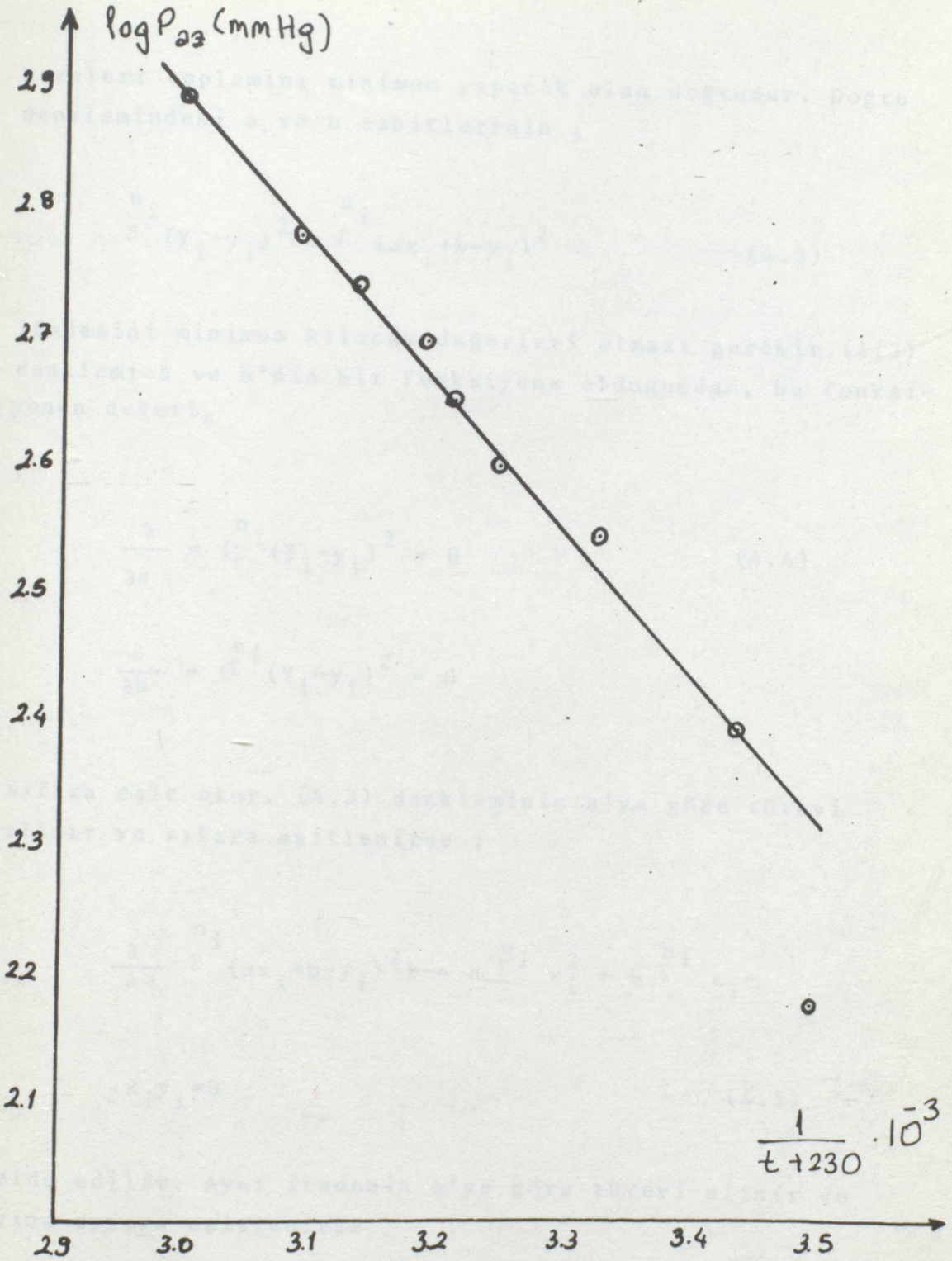
Tablo 4.9. Asetik Asit-Toluen Azeotropu

$(\log P - \frac{1}{t+230})$  Değerleri.

$\log P(\text{mmHg})$	$\frac{1}{t(^{\circ}\text{C})+230}$
2.8836	0.002994
2.7781	0.003086
2.7403	0.003139
2.6972	0.003184
2.6532	0.003205
2.6020	0.003246
2.5440	0.003322
2.3944	0.003430
2.1760	0.003496

GRAFİK - 1. Asetik Asit-Toluen azeotropu için  $\log P - \frac{1}{t+230}$  grafiği.





GRAFİK : 5.e: Asetik Asit-toluen azeotropu için  $\log P_{az} - 1/t+230$  grafiği



kareleri toplamını minimum yapacak olan doğrudur. Doğru denklemindeki a ve b sabitlerinin ;

$$\sum^i (Y_i - y_i)^2 = \sum^i (ax_i + b - y_i)^2 \quad (4.3)$$

ifadesini minimum kılacak değerleri olması gerekir.(4.3) denklemini a ve b'nin bir fonksiyonu olduğundan, bu fonksiyonun değeri,

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum^i (Y_i - y_i)^2 = 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum^i (Y_i - y_i)^2 = 0$$

sıfıra eşit olur. (4.3) denkleminin a'ya göre türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse ;

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum^i (ax_i + b - y_i)^2 = a \sum^i x_i^2 + b \sum^i x_i -$$

$$\sum x_i y_i = 0 \quad (4.5)$$

elde edilir. Aynı ifadenin b'ye göre türevi alınır ve yine sıfıra eşitlenirse ;



$$\frac{\partial}{\partial b} (\sum_i^{n_i} (ax_i + b - y_i)^2) = a \sum_i^{n_i} x_i + n_i b - \sum_i^{n_i} y_i = 0 \quad (4.6)$$

elde edilir. Bu iki denklemden a ve b'nin değeri ;

$$a = \frac{n_i \sum_i^{n_i} x_i y_i - \sum_i^{n_i} y_i \cdot \sum_i^{n_i} x_i}{n_i \sum_i^{n_i} x_i^2 - (\sum_i^{n_i} x_i)^2} \quad (4.7)$$

$$b = \frac{\sum_i^{n_i} x_i^2 \sum_i^{n_i} y_i - \sum_i^{n_i} x_i y_i \sum_i^{n_i} x_i}{\sum_i^{n_i} x_i^2 - (\sum_i^{n_i} x_i)^2} \quad (4.8)$$

olarak bulunur.



Tablo 5.0. Doğrusal Eğri Uydurma Sonucunda  $y=A_0+A_1X$  Doğrularının Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları

y	X	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	r*
logP	y <sub>AS</sub>	13.68146	-3.09631	0.88266
logP	y <sub>TOL</sub>	13.68146	10.58515	-0.88265
logP	$\frac{1}{t_{as}+230}$	6.83362	-1306.723	-0.97911
logP <sub>as</sub>	$\frac{1}{t_{as}+230}$	7.50636	-1609.179	-0.99999
logP <sub>Tol</sub>	$\frac{1}{t_{Tol}+230}$	7.12399	-1445.287	-0.99998



5. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN

İRDELENMESİ



## 5. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ.

### 5.1. BASINÇ-BİLEŞİM EĞRİLERİ.

Tablo 4.2 ve 4.3'deki değerler basınç ve mol kesri cinsinden buhar ve sıvı evreye ait bileşim değerleridir. Buhar evresi için bu değerler ile grafik 1a ve 1b, sıvı evresi içinde grafik 3 a ve 3 b çizilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi basınç ve bileşim arasında doğrusal bir bağıntı yoktur. Basınç azaldıkça buhar evresindeki toluen miktarı eğrinin gösterdiği şekilde artmakta, sıvı evrede de asetik asit zenginleşmektedir.

### 5.2. LOGP-BİLEŞİM DOĞRULARI

Yukarıda elde edilen basınç-bileşim eğrileri doğrusal bir bağıntı vermediğinden, doğrusal bir bağıntı elde edebilmek için tablo 4.2 deki değerler yardımı ile azeotropun LogP-bileşim eğrileri grafik 2a ve 2b de çizilmiştir. Beklenildiği gibi LogP-bileşim arasında doğrusal bir bağıntının olduğu görülmüştür.



Bu doğrusal değişimden yararlanılarak LogP-Bileşim arasındaki en iyi bağıntıyı veren eşitliğin sabitleri Bölüm 4.5.1'de açıklanan yöntemle göre bir bilgisayar yardımı ile hesaplanmış ve grafiği çizilmiştir. (Bkz. Ek 1). Bilgisayar sonuçlarına göre hazırlanmış olan Tablo 5'in 1 ve 2. satırlarındaki değerlere göre ;

Asetik Asit-Toluen azeotropu için logP-Bileşim eşitliği toluen'in mol kesri cinsinden ;

$$\text{LogP} = 13.6815 y_T + 10.5852 \quad (5.1)$$

ve asetik asit'in mol kesri cinsinden de

$$\text{LogP} = 13.6815 y_{as} - 3.0963 \quad (5.2)$$

olarak bulunmuştur.

### 5.3. BASINÇ-SICAKLIK DOĞRUSU

Deneyler sırasında elde edilen basınç ve sıcaklık bulguları kullanılarak Asetik Asit-Toluen azeotropu için basınç-sıcaklık grafiği de çizilmiştir. Grafik 4'de görülmekte olan basınç-sıcaklık değişimi teoridende beklenildiği gibi bir doğruyu göstermektedir. Basınç azaldıkça azeotropun kaynama noktası da bu doğrunun gösterdiği yönde azalmaktadır.

### 5.4. SICAKLIK-BİLEŞİM DOĞRULARI

Buhar evresi için elde edilen, tablo 4.2 ve tablo 4.6 da gösterilen deneysel sıcaklık ve bileşim değerleri



arasında da birer grafik çizilmiştir. Grafik 5a ve 5b'den de görüldüğü gibi sıcaklık ve bileşim arasında düzgün bir doğru elde edilmiştir. Bu grafiklerin incelenmesi sıcaklık azaldıkça buhar evresinde toluen derişiminin artmakta olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu sonuç bölüm 5.1 ve 5.3 deki sonuçlarla da beklenildiği gibi uygunluk göstermektedir.

### 5.5. $\text{LOGP} - \frac{1}{t+230}$ BAĞINTILARI

Asetik Asit-Toluen azeotropu için deneylerden elde edilmiş olan basınç ve sıcaklık değerleri kullanılarak  $\text{LogP} - \frac{1}{t+230}$  büyüklükleri hesaplanmış ve bu değerler ayrıca Tablo 5.1 de listelenmiştir. Tablo 5.1 deki bu değerlerin azeotrop için grafiği çizilmiş ve düzgün bir doğru elde edilmiştir.(Grafik 5e).

Aynı şekilde saf toluen (32) ve saf asetik asit(33) içinde literatürdeki buhar basıncı sıcaklık değerleri kullanılarak tablo 5.2 ve 5.3 oluşturulmuş ve iki ayrı grafik çizilmiştir.(Grafik 5d ve grafik 5c)

Yukarıda açıklanan grafikler birer doğruyu gösterdiğinden, Asetik Asit-Toluen azeotropu, Asetik Asit ve Toluen için ayrı ayrı doğrusal eğri uydurma yöntemi ile  $\text{LogP} - 1/(t+230)$  arasındaki bağıntıyı veren üç doğru denklemi bulunmuştur.(Bkz.EK.2)



## 5.6. AZEOTROPLUĞUN YOK OLDUĞU BASINÇ VE SICAKLIK DEĞERİNİN SAPTANMASI.

Azeotropinin yok olduğu noktada azeotropun ve bileşenlerden birinin buhar basıncı birbirine eşit olmalıdır. Bu prensip kullanılarak asetikasit-toluen azeotropu, toluen ve asetik asit için bulunmuş olan  $\log P - \frac{1}{t+230}$  eşitlikleri yardımı ile azeotropinin yok olabileceği noktadaki basınç değeri araştırılmıştır(22).

Asetik Asit-Toluen, azeotropu için bulunmuş olan eşitlik ;

$$\log P = 6.8336 - 1306.7231 \frac{1}{t+230} \quad (5.3)$$

Asetik Asit için(33) literatür değerleri kullanılarak elde edilen eşitlik ;

$$\log P = 7.5064 - 1609.179 \frac{1}{t+230} \quad (5.4)$$

ve son olarak yine literatür değerlerinden toluen(32) için bulunan eşitlik ;

$$\log P = 7.1240 - 1445.287 \frac{1}{t+230} \quad (5.5)$$

dir. Eşitlik (5.3) ile eşitlik (5.4) ve eşitlik (5.3) ile eşitlik (5.5) eşitlenerek, azeotropun yok olduğu basınç değerleri 11,12 ve 16,37 atm olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre, asetik asit-toluen azeotropu kesinlikle yüksek basınçlarda tam olarak birbirinden ayrılabilir. Genellikle azeotropluğu yok olduğu sistemlere



ait deneysel basınç-sıcaklık değerleri literatürde bulunmamaktadır. Özellikle yüksek basınçlar için verilen deneysel bilgi çok azdır.

Hesaplama ve deney sonuçları bir biri ile kıyaslandığında asetik asit-toluen sisteminde azeotropluğun diğer bazı sistemlerde olduğu gibi hem düşük hem de yüksek basınçlarda yok edilebileceği düşünülebilir. Fakat, yapılar denemeler sonucunda elde edilen logP-Bileşim bağıntısı (Eşitlik 5.1) kullanılarak destilatın saftoluen olabileceği basınç değeri  $P=0.00080$  mmHg olarak hesaplanmıştır. Bu basınç değeri azeotropa ait olan (Eşitlik 5.3) de yerine konulduğunda sıcaklık  $t=-98,4^{\circ}\text{C}$  olmaktadır. Bu sıcaklık değeri Toluen'in normal donma noktasından daha düşük bir sıcaklık olduğu için anlamsız olmayan bir değer olmaktan öteye gidemez. Çalışabilecek en düşük sıcaklık olarak  $t=-90^{\circ}\text{C}$  alınır ise bu sıcaklıkta azeotropun buhar basıncı (Eşitlik 5.3)  $3.162 \cdot 10^{-3}$  mmHg ve bu buhar basıncına karşı gelen toluen yüzdesi Eşitlik (5.1)'nin kullanılması ile % 77.34 olmaktadır.

Literatürde(13) verilen en düşük basınç değeri 50mmHg'dir. Bu basınç değerinde toluen derişim % 70,05 olarak verilmiştir. Yapılan deneylere göre bulunan sonucun literatürdeki değerle uygunluk, içinde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; Asetik. Asit-Toluen sistemi için azeotropluğun ancak yüksek basınçlarda tam olarak ortadan kalktığı söylenebilir. Düşük basınçlarda ise yukarıda açıklanan sonuçlardan da görüldüğü gibi azeotropluk tam olarak yok olmamaktadır. Bu basınç değerlerinde yapılan destilasyon işlemleri ile destilat toluence zenginleştirilebilir ve destilatın maksimum toluen yüzdesi ençok % 77,34 olabilir. Fakat azeotropluk maddelerin özelliği nedeniyle kesinlikle tam olarak ortadan kaldırılamaz.



10. Smith, R.W., J. M. Harrison, L. Berg, "Ind. Eng. Chem.", 36, 871 (1944).
11. Perry, J.H., Laboratory Fractional Distillation New York, (1949).
12. Palazzo, D.F., "Effect of pressure on azeotropes" (Columbia Univ. Grad. Microfilm (Ann. Arbor Mich) L.C. Card, No. Mic. 55-1334, 145 pp. Dissertation Abstr. 15, 1371-2(1956)
13. KAYNAKLAR  
Washington, D.C. (1973)

1. Eggloff, G., C.D., Lowry, "Ind. Eng. Chem"., 21,920 (1929).
2. Underwood, A.J.V., "Chem. Eng. Progr".,44,603 (1948)
3. Merriman, R.W., "J.Chem.Soc"., 103,1790 (1913)
4. Malesinski "W., Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium Polish Scientific., Pup, (1965).
5. Smith "B.D., Design of Equilibrium Stage Processes, Mc Graw-Hill Book Comp; N.Y.(1963)
6. Winkle, V.M. "Distillation"; Mc Graw-Hill Book Comp. N.Y. (1967).
7. Lewis, G.N, M.Randall., J. Am. Chem. Soc," 43, 233 (1921)
8. Hala, Pick, Fried, Vilim., Vapour-Liquid Equilibrium., (Translated by G. Standart), Pergamon Press., New York, 2 nd. Ed. (1967)
9. Dinçer, S., Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği, Boğaziçi Üniv.(1984)



10. Ewell. R.N., J.M. Harrison, L.Berg, "Ind. Eng. Chem.;" 36, 871 (1944).
11. Carney, T.D., Laboratory Fractional Distillation New York, (1949)
12. Palazzo, D.F., "Effect of pressure on azeotropes (Columbia Üniv) Üniv. Microfilms (Ann. Arbor. Mich) L.C. Card. No. Mic. 58-1354, 145 pp Dissertation Abst. 18, 1371-2(1958)
13. Horsley. L.H., Azeotropic Data'III, Am-Chem.Soc, Washington, D.C.(1973)
14. Avciata, U., "İki, üç ve dört komponentli sistemlerin değişik basınçlardaki buhar-Likit denge durumları" Doktora tezi, İst.Üniv., (1981)., S (22) ve S (33)
15. Horsley, L.H, "Anal. Chem.", 19, 603 (1947)
16. Marschner, R.F., Cropper, "Ind. Eng. Chem.," 38, 262, (1946)
17. Meissner, H.P., L., Greenfield, "Ind. Eng. Chem.,"
18. Nutting, H.S., L.H. Horsley, "Anal. Chem," 19. 602., (1947)
19. Cox, E.R., "Ind. Eng. Chem.," 15, 592. (1923)
20. Othmer, D.F., "Ind. Eng. Chem.," 32. 841 (1940).
21. Othmer. D.F., E.H., Ten Eych. "Ind. Eng. Chem.," 34. 581 (1942).
22. Scolnik, H., "Ind. Eng. Chem.," 43, 172 (1951).
23. Carlson, H.C., and A.P. Colburn., "Ind. Eng. Chem.," 34, 581 (1942).



24. Coulson, E.A., E.F. Herington.; " J.Chem Soc.;" 97, 597 (1947).
25. Licht, W.J., C.G. Denzler, "Chem. Eng. Prog.;" 44, 627 (1948)
26. Redlich, O., D.W. Schutz, "J.Am. Chem. Soc.;" 66,1007 -(1) (1944)
27. Kortüm, G. Destillation und Extraktion (1950)
28. Britton, E.C., H.S.Nutting, L.H., Horsley "Anal, Chem.," 19, 601 (1947)
29. Haughton, C.O., Chemical. Engineering Science, 16, 82 (1961).
30. Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 55 d. Ed. D.2. (1974-1975).
31. Çınar, Z, Isı ile Hızlandırılmış Stabilitate Test Çalışmaları, Yeterlik Tezi, (1976) S. (57).
32. Perry, J.H., Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw-Hill Book Comp, Inc. New York. 4 d. Ed. 3-52, (1963).
33. T.R.C. Tables Volum II. k-y, Selected Values of properties of Chemical Constant. Table 23.2-1(1-12000)-k pape I. Cornegie Institue Technology December, 31,(1960)
34. Berkem, A.R ve S, Baykut Fizikokimya, İst. Üniv. Fatih Matbaası, (1980)
35. Karadeniz, Z. "Distillation Studies, Batch Separation of Hydrocarbons", MS Thesis, Robert College, İstanbul. (1971)
36. Kirk-Othmer, Encylopedia of Chemical Technology 2 Ad. Ed. 2,839 (1963).
37. Kirshbaum, E., Destillier und Rektifizier Technik, (1950)



38. Treybal, R.E., Mass Transfer Operations  
2. Ad. Edition, Mc Graw-Hill Book, Comp.,  
N.Y. (1968).
39. Uyanık, G., Fizikokimya, Karadeniz Teknik Üniv.  
Yayınları (1977)..



E K L E R



EK-1

EK-1

TOLUN VERILERE



EK-1. i.

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 * X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A 0 = 10.5851379

A 1 = -13.6814362

DATA NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.5607	2.8836	2.9139566
2	0.5709	2.7781	2.77440595
3	0.5763	2.7403	2.7005262
4	0.5808	2.6972	2.63895973
5	0.5815	2.6532	2.62938273
6	0.5969	2.602	2.41868861
7	0.5793	2.544	2.65948189
8	0.599	2.3944	2.3899576
9	0.6024	2.176	2.34344072

9  
CORRELATION COEFFICIENT=-0.882651355

OVERALL SUM OF SQUARES= 8.14716E-02

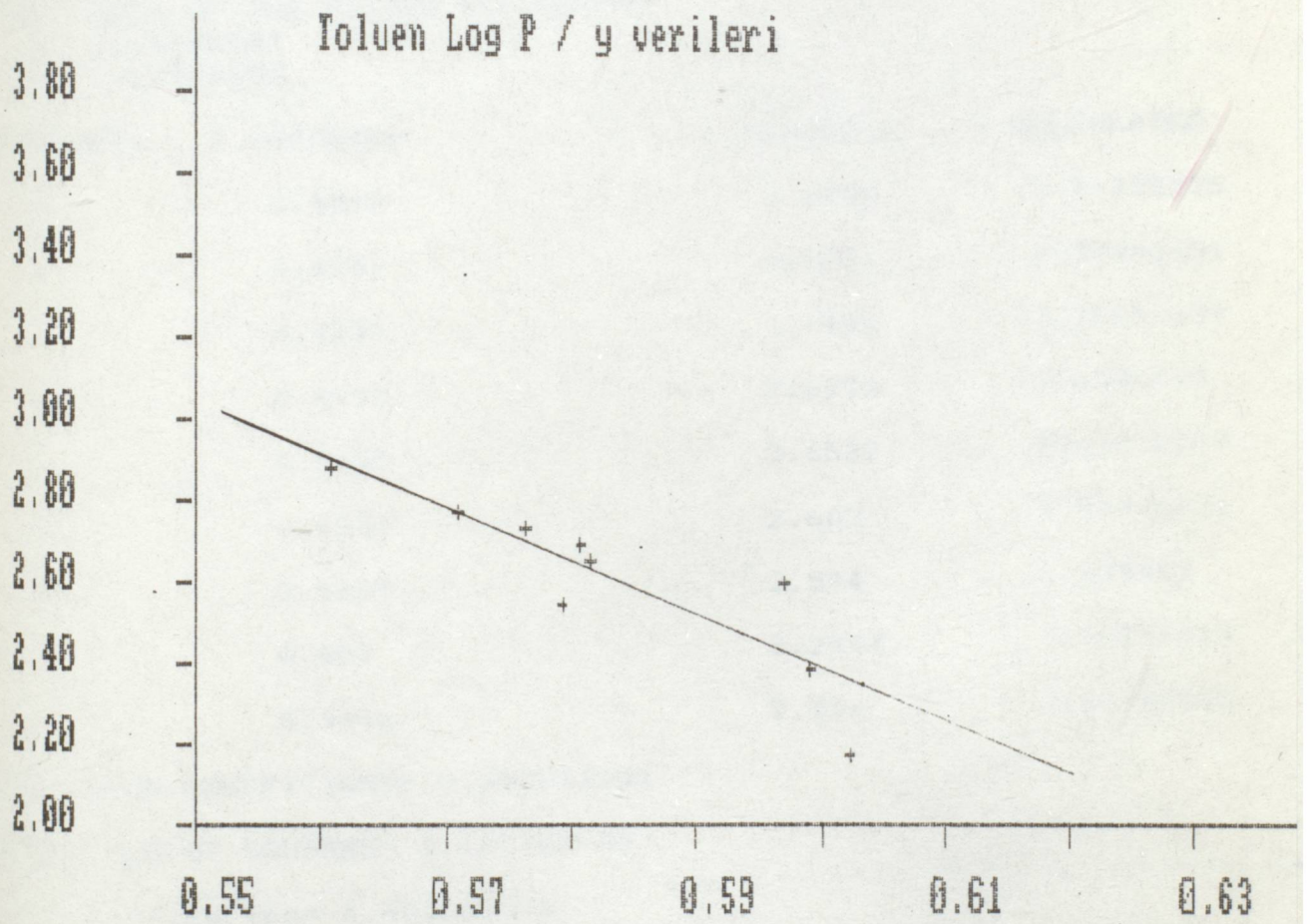
9  
test fit criterion= 0.882649471

COMPUTATIONAL ERROR= 2.62245587 %

TOLUEN VERİLERİ



Toluen Log P / y verileri





EK-1.ii.

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 * X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A 0 = -3.09631047

A 1 = 13.6814653

DATA NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.4393	2.8836	2.91395725
2	0.4291	2.7781	2.77440631
3	0.4237	2.7403	2.70052639
4	0.4192	2.6972	2.6389598
5	0.4185	2.6532	2.62938277
6	0.4031	2.602	2.41868821
7	0.4207	2.544	2.659482
8	0.401	2.3944	2.38995713
9	0.3976	2.176	2.34344015

9  
CORRELATION COEFFICIENT= 0.882651354

OVERALL SUM OF SQUARES= 8.14716E-02

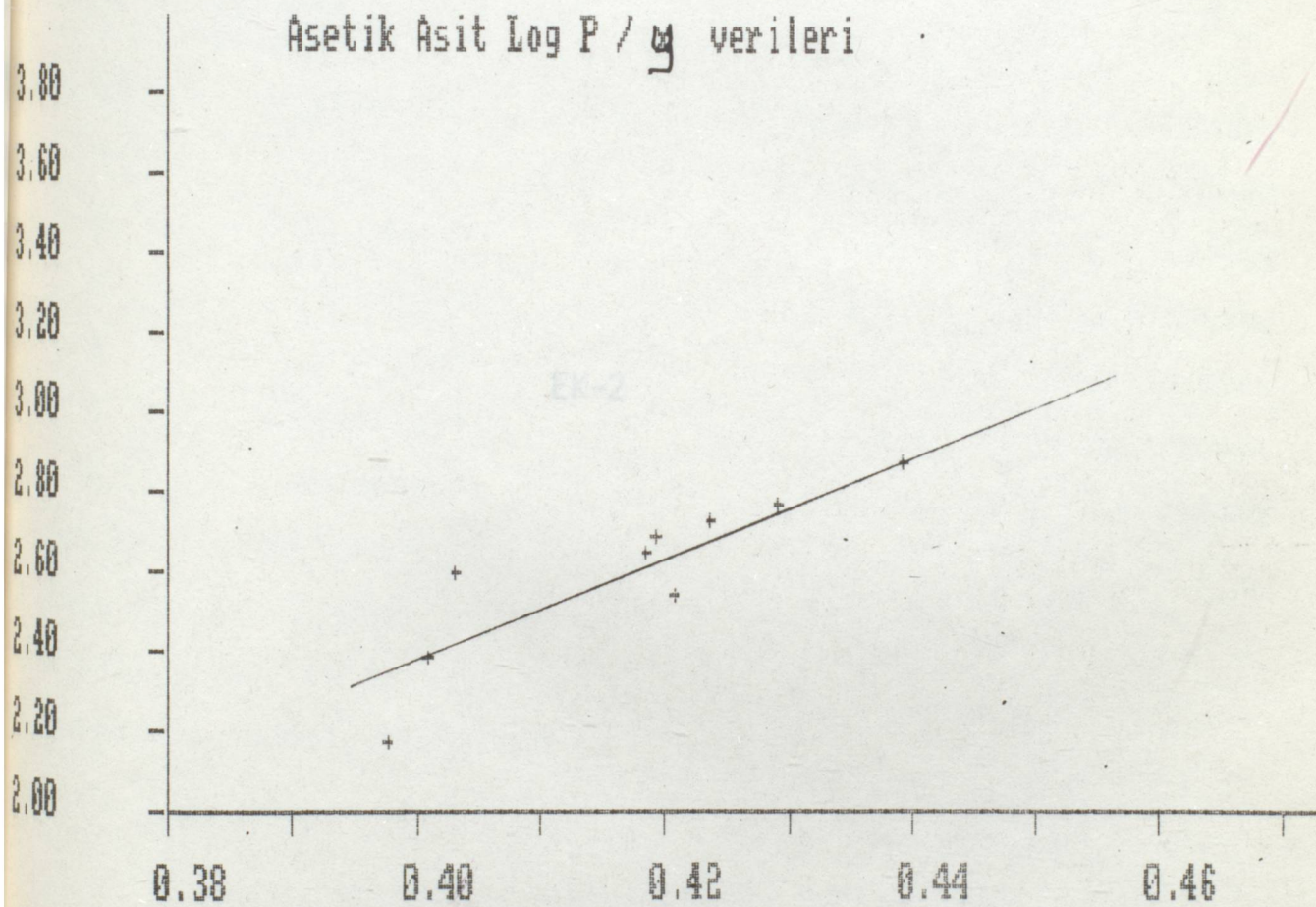
9  
test fit criterion= 0.882651353

COMPUTATIONAL ERROR= 2.91764629 %

ASETİK ASİT VERİLERİ



Asetik Asit Log P /  $\mu$  verileri





EK-1

COEFFICIENTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

$$A_0 = 1.12330599$$

$$A_1 = -0.44578768$$

NO NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.002936	2.4938	2.05063185
2	0.0031274	2.402	2.20037004
3	0.00333389	2.201	2.30586883
4	0.0035474	2	1.95670244
5	0.003699	1.79815	1.72190667
6	0.0038197	1.8008	1.80343067

EK-2

CORRELATION COEFFICIENT = 0.99999999

TOTAL SUM OF SQUARES = 0.00000000

RESIDUAL SUM OF SQUARES = 0.00000000

ADDITIONAL ERROR = 0.00000000

THIRTEEN YEARS



EK-2.i.

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 * X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A 0 = 7.12399599

A 1 = -1445.28768

DATA NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.002936	2.8808	2.88063135
2	0.0031299	2.602	2.60039007
3	0.00333389	2.301	2.30556583
4	0.0035474	2	1.99698246
5	0.0036996	1.77815	1.77700967
6	0.0038197	1.60206	1.60343062

<sup>6</sup>  
CORRELATION COEFFICIENT=-0.999985233

OVERALL SUM OF SQUARES= 3.57516E-05

<sup>6</sup>  
test fit criterion= 0.999985147

COMPUTATIONAL ERROR= 7.0382507 %

TOLUEN VERİLERİ

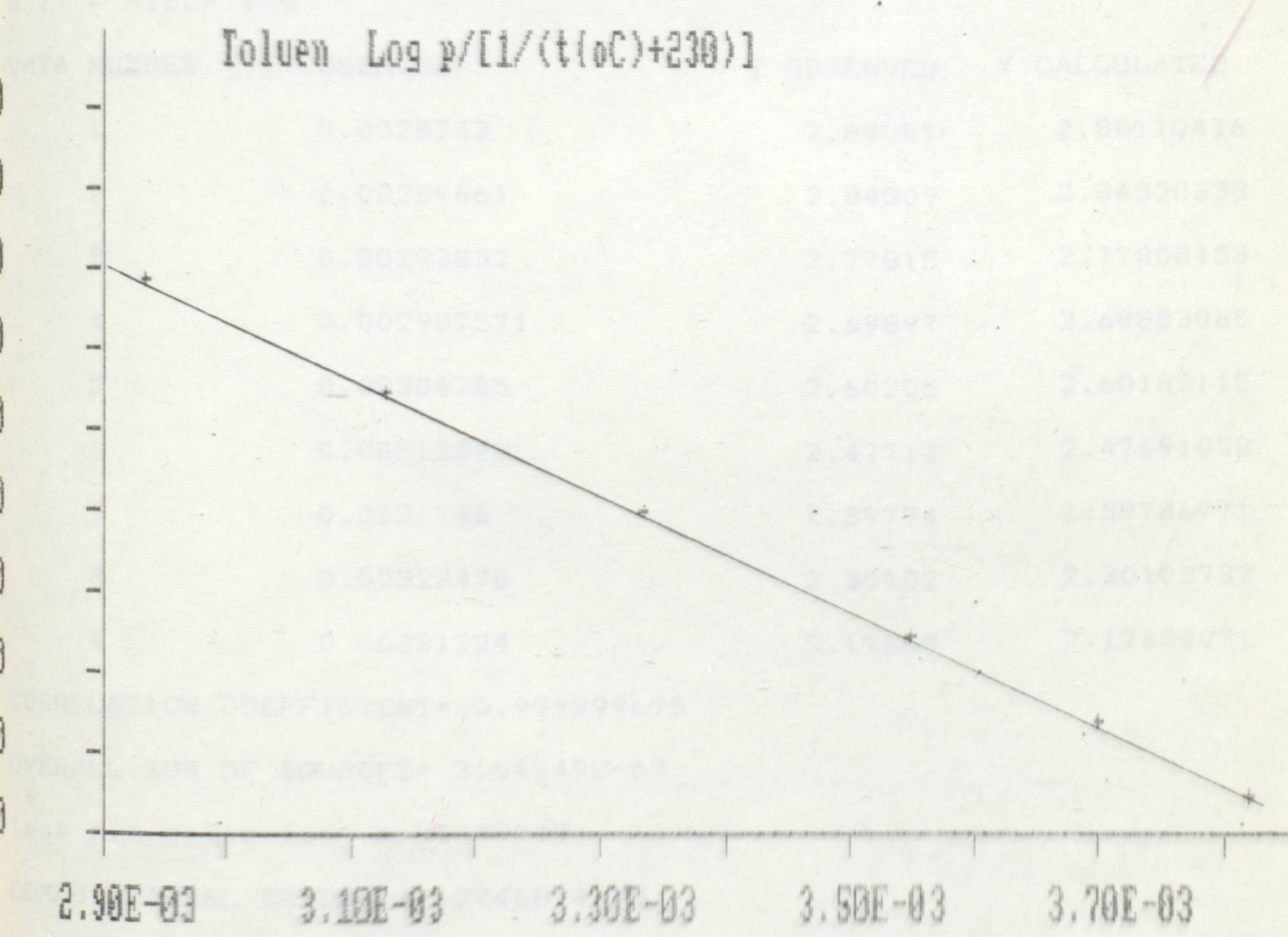


82-1100

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = 40 + 25.4 X$$

Coefficients of the Fitted Polynomial



GRAPHIC ARTS SERVICE



EK-2.ii.

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 * X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A 0 = 7.50636737

A 1 = -1609.179

DATA NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.0028743	2.88081	2.88110416
2	0.00289661	2.84509	2.84520338
3	0.00293832	2.77815	2.77808453
4	0.002987571	2.69897	2.69883085
5	0.00304785	2.60205	2.60183115
6	0.00312548	2.47712	2.47691058
7	0.0031746	2.39794	2.39786771
8	0.00323478	2.30102	2.30102732
9	0.00331224	2.17609	2.17638031

9  
CORRELATION COEFFICIENT=-0.999999695

OVERALL SUM OF SQUARES= 3.04349E-07

9  
test fit criterion= 0.99999949

COMPUTATIONAL ERROR= 4.12746874 %

ASETİK ASİT VERİLERİ



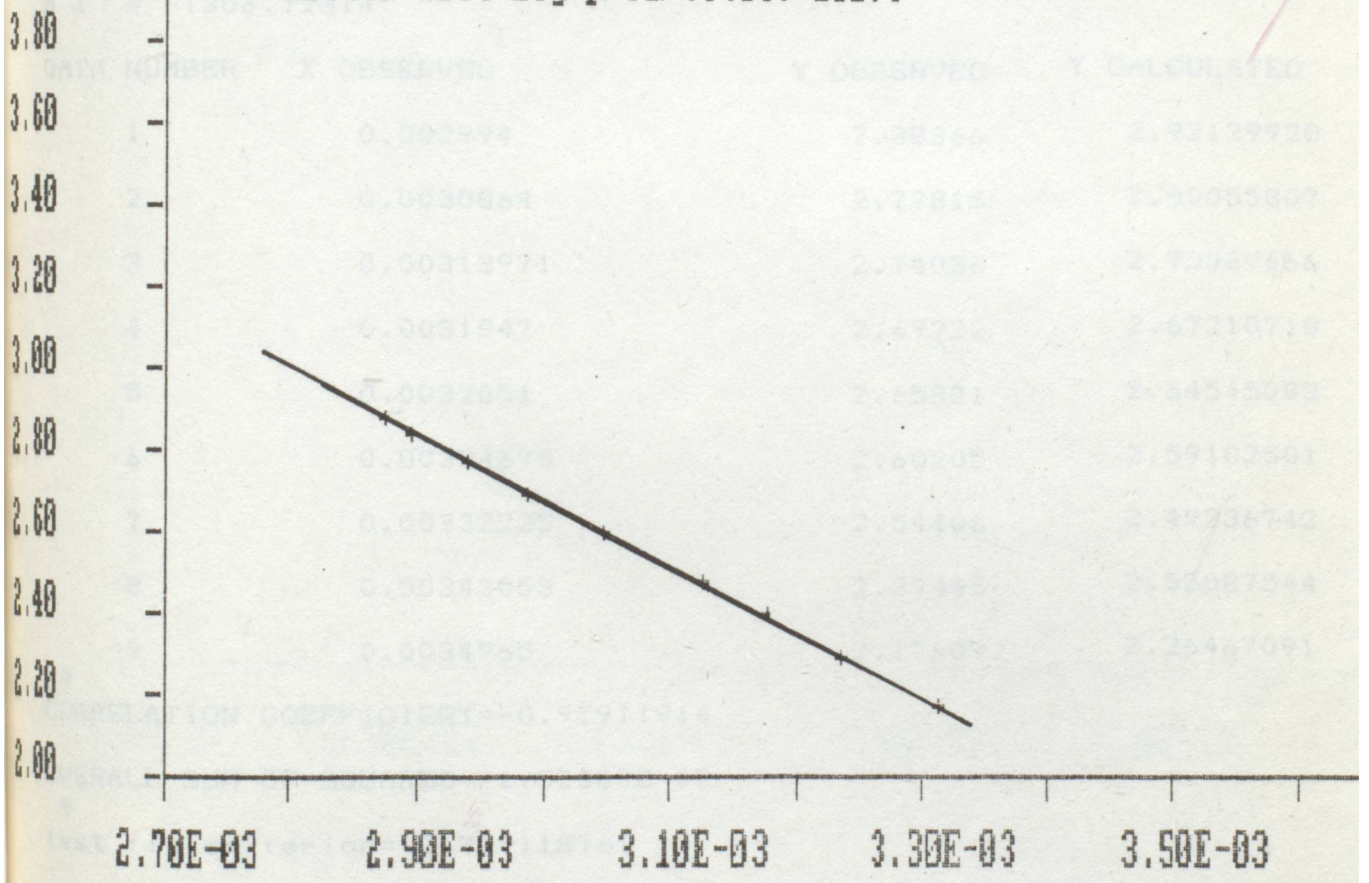
RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 \cdot X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A<sub>0</sub> = 0.83  
A<sub>1</sub> = -1304

Asetik Asit Log p/[1/(t(oC)+230)]



2.70E-03      2.90E-03      3.10E-03      3.30E-03      3.50E-03

ASETIK ASIT-ICLERN AZEOTROPUN VERILISLI



EK-2.iii.

RESULTS OF THE POLYNOMIAL OF DEGREE 1 FITTED TO THE DATA POINTS

$$Y = A_0 + A_1 * X$$

COEFFICIENTS OF THE FITTED POLYNOMIAL

A 0 = 6.83362835

A 1 = -1306.72314

DATA NUMBER	X OBSERVED	Y OBSERVED	Y CALCULATED
1	0.002994	2.88366	2.92129928
2	0.0030864	2.77815	2.80055807
3	0.00313971	2.74036	2.73089666
4	0.0031847	2.69722	2.67210718
5	0.0032051	2.65321	2.64545003
6	0.00324675	2.60205	2.59102501
7	0.00332225	2.54406	2.49236742
8	0.00343053	2.39445	2.35087544
9	0.0034965	2.17609	2.26467091

<sup>9</sup>  
CORRELATION COEFFICIENT=-0.97911914

OVERALL SUM OF SQUARES= 1.52383E-02

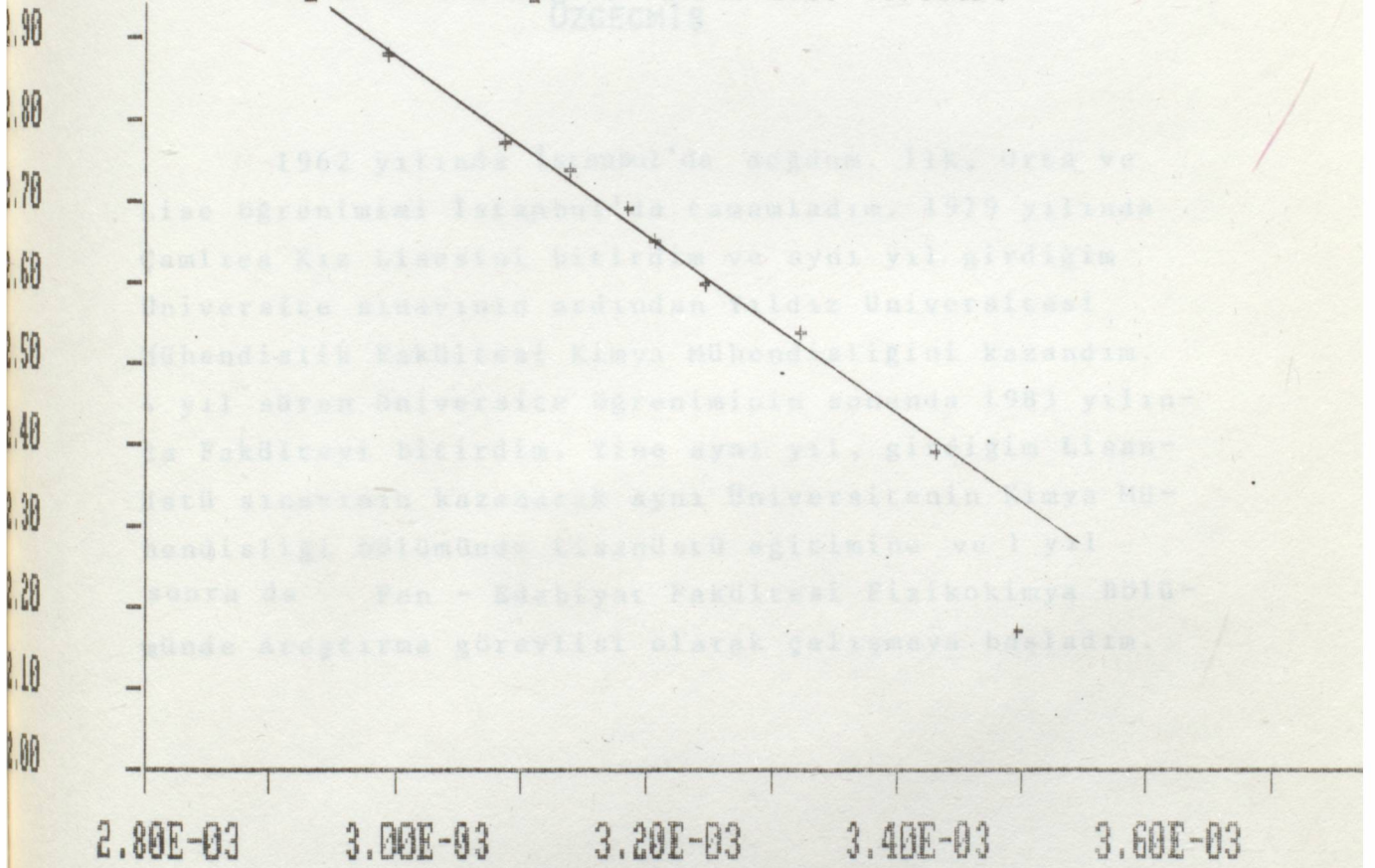
<sup>9</sup>  
test fit criterion= 0.979118761

COMPUTATIONAL ERROR= 4.07416965 %

ASETİK ASİT-TOLUEN AZEOTROPU VERİLERİ



log P az (mm Hg)/(1/(t(oC)+230)) verileri





## ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1979 yılında Çamlıca Kız Lisesini bitirdim ve aynı yıl girdiğim Üniversite sınavının ardından Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğini kazandım. 4 yıl süren üniversite öğreniminin sonunda 1983 yılında Fakülteyi bitirdim. Yine aynı yıl, girdiğim Lisanüstü sınavının kazanarak aynı Üniversitenin Kimya Mühendisliği bölümünde Lisanüstü eğitimine ve 1 yıl sonra da Fen - Edebiyat Fakültesi Fizikokimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım.