

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34409

34409

PULSASYONLU BİR KOLONDA PULS FREKANSINA
BAĞLI OLARAK KÜTLE TRANSFER DEĞERLERİNİN VE
KADEME ETKİNLİĞİ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

İ.Metin HASDEMİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Temel İşlemler ve Termodinamik Programı)

Danışman: Prof.Dr. Umut DRAMUR

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON BİRLİĞİ

HAZİRAN - 1994

ÖNSÖZ

"Pulsasyonlu bir kolonda puls frekansına bağlı olarak kütle transfer değerlerinin ve kademe etkinliği değişimlerinin incelenmesi" isimli doktora tezimin hazırlanması sırasında beni destekleyen, yönlendiren ve kaynak sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Umur Dramur 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgisayar programını oluşturmama yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Nurbay Gültekin'e, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet Aydın 'a, Doç. Dr. Beşir Tatlı 'ya, deneysel çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Kimya Yüksek Mühendisi İrfan Ünlüsayın 'a ve Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

*

Haziran-1994

İ. Metin HASDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ / ABSTRACT	III
I. GİRİŞ	1
1.1 Ekstraksiyonun Tanımı ve Önemi	1
1.2 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu	3
1.3 Sıvı Dengeleri	3
1.3.1 Fazlar Kuralı	4
1.3.2 Nernst Dağılım Kanunu	5
1.3.3 İki Bileşenli (ikili) Sistemler	6
1.3.3.1 İkili Sistemlerde Orantılılık Kuralı	6
1.3.3.2 Fazlar Kuralının İki Bileşenli Sistemlere Uygulanması	6
1.3.4 Üç Bileşenli (Üçlü) Sistemler	7
1.3.4.1 Üçgen Diyagramlar	7
1.3.4.2 Üçlü Diyagramda Orantılılık Kuralı (kaldıraç kuralı)	8
1.4 Sıvı-sıvı Faz Diyagramları (Çözünürlük Diyagramları)	9
1.4.1 Çözünürlük Eğrisinin Deneysel Olarak Saptanması	10
1.4.1.1 Analiz Metodu	11
1.4.1.2 Titrasyon Metodu	12
1.4.2 Temperatur-Çözünürlük Eğrisi İlişkisi	12
1.4.3 Çözünürlük Diyagramı-Dağılım Katsayısı-Konode İlişkileri	13
1.5 Üç Bileşenli Sistemlere Fazlar Kuralının Uygulanması	14
1.6 Bağlantı Doğrusu Bağlantıları	14
1.6.1 Konjüğe Eğrisi	15
1.6.2 Dağılım Eğrisi	15
1.6.3 Bağlantı Doğrularının İnterpolasyonu ve Tepe Noktasının Tayini	16
1.6.4 Bağlantı Doğrularının Korelasyonu	18
1.7 Ekstraksiyon Metodları	19
1.7.1 Tek Kademeli (Tek Kontakt) Ekstraksiyon	19
1.7.2 Çok Kademeli Paralel (Çapraz) Akım Ekstaksiyon	21
1.7.3 Çok Kademeli Ters Akım Ekstraksiyon	22
1.7.3.1 Solvent Miktarının Sınırlandırılması	23
1.8 Çözücü (Solvent) Seçimi	24
1.8.1 Seçicilik	24
1.8.2 Geri Kazanılabilirlik	27
1.8.3 Solventlerin Karşılıklı Çözünürlükleri	28
1.8.4 Yoğunluk	28
1.8.5 Fazlar Arası Yüzey Gerilim	29
1.8.6 Diğerleri	29
1.9 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonunda Kullanılan Cihazlar	30
1.9.1 Yoğunluk Farkından Yararlanarak Fazları Ayıran Cihazlar	31
1.9.1.1 Dışardan Bir Enerji Almadan İki Fazı Karıştırma Cihazları	32
1.9.1.1a Püskürtmeli (Spray) Kolonlar	32
1.9.1.1b Dolgulu (Packed) Kolonlar	32
1.9.1.1c Delikli Platalı (Perforated-Plate) Kolonlar	33

1.9.1.2 Dışardan Bir Enerji Alarak İki Fazı Karıştırıcı Cihazlar	34
1.9.1.2a Mekanik Karıştırıcı Kolonlar	34
1.9.1.2b Karıştırma-Durultma (Mikser-Settler) Tipi Ekstraksiyon Cihazı	35
1.9.1.2c Pulsasyonlu Kolonlar	36
1.9.2 Santrifügal Ekstraktörler	37
1.9.3 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Cihazı Seçimi	37
II. MATERYAL VE METOD	39
2.1 Asetik Asid Hakkında Genel Bilgi	39
2.1.1 Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	41
2.1.2 Asetik Asid Üretim Prosesleri	43
2.1.3 Türkiyedeki Asetik Asid Arz-Talep Durumu	45
2.2 Hesaplama Metodları	46
2.2.1 Bir Teorik Kademeye Eşdeğer Yükseklik (HETS)	46
2.2.2 Bireysel Transfer Birimleri	47
2.2.2.1 Toplam Transfer Birimleri	50
2.2.2.1a Basitleştirilmiş Grafikselleştirilmiş İntegrasyon	51
2.2.3 Teorik Kademe Sayısının Bulunması	53
2.2.3.1 Grafikselleştirilmiş Olarak Kademe Sayısının Bulunması	54
2.2.3.2 Bir Bilgisayar Programı Yardımıyla Teorik Kademe Sayısının Bulunması	55
2.2.4 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sisteminin Çözünürlük Eğrisi	56
2.2.5 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sistemine Ait Bağlantı Doğruları	57
2.2.6 Etkinlik	59
2.2.7 Kapasite ve Boğulma (Flooding)	61
2.3 Deneyde Kullanılan Cihazlar	62
2.4 Deneyin Yapılışı	64
III. BULGULAR	65
3.1 Grafikselleştirilmiş Olarak Operasyon Noktasının Bulunması	66
3.2 Grafikselleştirilmiş Olarak Kademe Sayısının bulunması	67
3.3 HETS, Kolon Etkinliği, Kütle Transfer Değişimi ve Kademe Sayısı	69
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	72
V. ÖZET	73
SUMMARY	74
VI. KAYNAKLAR	75
VII. EKLER	76
7.1 Bilgisayar Program Listesi	76
VIII.ÖZGEÇMİŞ	82

ÖZ

PULSASYONLU BİR KOLONDA PULS FREKANSINA BAĞLI OLARAK KÜTLE TRANSFER DEĞERLERİNİN VE KADEME ETKİNLİĞİ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, ekstraksiyon hakkında genel bilgiler ve pulsasyonlu bir kolonda pulsun etkisi uygulamaları ile sunuldu. Deneysel çalışmalarda, Asetik asid-Su-Benzil alkol üçlü sistemini kullanarak delikli-platolu pulsasyonlu bir kolonda puls frekansının değişmesinin kolon etkinliğine ve kütle transferine etkisi incelendi. Girişte, ekstraksiyon işlemi diğer ayırma ve saflaştırma metodlarıyla karşılaştırıldı. Kullanılan maddelerin özellikleri, hesaplama metodları ve deneyin yapılışı Materyal ve Metod kısmında açıklandı. Deneysel sonuçlar tartışıldı ve bu tartışmadan genel sonuçlar çıkarıldı.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE VARIATION OF MASS TRANSFER RATES AND STAGE EFFICIENCY WITH PULSE FREQUENCY IN A PULSED COLUMN

In this study, along with ample information on the subject of extraction, on the effect of pulse in pulsed column was presented. Experiments were conducted with Acetic acid- Water- Benzyl alcohol ternary system and the effect of pulse frequency on the column efficiency and mass transfer rate was investigated. Introduction deals with the comparison of extraction with other separation and purification methods. The properties of the substances used, the calculation methods and the experiments were explained at the Material and Method section. In the last section, experimental data was evaluated and general conclusions were presented.

I. GİRİŞ

1.1 Ekstraksiyonun Tanımı ve Önemi

Ekstraksiyon; herhangi bir madde karışımında bulunan bir ya da bir kaç maddeyi uygun bir çözücü veya çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayırma işlemi olup ozmos, kristalizasyon, kromatografi, termodifüzyon ve destilasyon gibi fiziksel ayırma metodlarından biridir. Bu gibi metodların uygulanması sırasında madde, kimyasal değişmeye uğramaz ve yan ürün meydana gelmez. Kimyasal proseslerde ise uzaklaştırılması zor olan yan ürünler oluşur. Bu nedenledir ki fiziksel metodlar, kimyasal metodlardan daha elverişli son ürünler verir. Fiziksel ayırma işlemlerinde kullanılan maddelerin geri kazanılması büyük ölçüde mümkün olduğundan, bu tür işlemler kimyasal işlemlere nazaran daha ucuzdur. [1]

Ekstraksiyon işlemi normal basınç ve sıcaklıkta yapıldığı gibi değişik sıcaklık ve basınçta da yapılabilir. Ancak, işlem sırasında uygulanacak sıcaklık çözücünün kaynama noktasından yüksek olmamalıdır.

Ekstraksiyon, sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonu olmak üzere başlıca iki kısım altında incelenir.

Leaching olarak da bilinen katı-sıvı ekstraksiyonu, Kimya endüstrisinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Altın minerallerinden altının, yağlı tohumlardan yağ, şeker pancarından şeker ve bitkilerden esansların ekstraksiyonu endüstride karşılaştığımız bu tip işlemlere bir kaç örnektir.

1.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Bir veya daha fazla bileşen içeren bir çözeltiyi, uygun bir çözücü ile temas getirerek bileşenlerine ayırma işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya bazen de solvent ekstraksiyonu olarak ifade edilmektedir. Sıvı fazda çözülmüş olan maddeye *solute* denir. İşlem sonunda *solute* bakımından zenginleşen faza *ekstrakt faz* veya *solvent faz (alan faz)*, *solute* bakımından fakirleşen faza da *rafinat faz (veren faz)* adı verilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımcı ile bileşenlerin birbirlerinden ayrılabilmesi için, iki sıvı fazın bulunması gereklidir. Buhar ve sıvı fazlarının bulunmasını gerekli kılan destilasyon işlemi, bu bakımdan ekstraksiyona benzer. Destilasyonda buhar fazının meydana gelebilmesi için ısı kullanılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ise diğer bir sıvı faz meydana getirmek için çözücü kullanılır. Bu sebeple destilasyondaki ısı ile sıvı-sıvı ekstraksiyondaki çözücü benzerlik gösterir. Karışım halindeki homojen sıvı bileşenlerin kaynama noktaları birbirlerine çok yakın bulunması, bileşenlerin kaynama noktalarının mevcut ısıtma ortamına göre çok yüksek olması

veya bir kısım bileşenin, diğerlerinin kaynama temperaturünde bozunması gibi sakıncalar sebebi ile, destilasyon işleminin uygulanması imkansız olduğu durumlarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, destilasyon kadar geniş kullanım alanına sahip değilse de, bu işlemin önemi son senelerde gittikçe artmaktadır. Özellikle petrol endüstrisinde büyük önem kazanmış, kaydırıcı yağların viskozite karakteristiklerini düzeltmek maksadı ile, bu yağların rafinasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Buna ilaveten aromatik hidrokarbonların, parafinik ve naftanik hidrokarbonlardan kurtarılmasında, benzinden kalevi ekstraksiyonla kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında ve özellikle ısıya duyarlı ilaçların (antibiyotiklerin) elde edilmesinde geniş kullanım alanı bulmuştur.

Kimya Mühendisliğinde uygulanan kütle iletimi işlemlerinden bir tanesi de sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Genel olarak kütle iletimi işlemi, iki çözünmeyen faz arasından ayrılan maddelerin eşit olmayan denge dağılımlarına dayanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu iki fazında sıvı olduğu bir kütle iletimi işlemidir. Kütle iletimi işlemlerini direkt ve dolaylı olmak üzere iki kategoride inceleyebiliriz. Direkt kütle iletimi işlemlerinde, ya ısı vermek yada ısı almak suretiyle orijinal çözüldüden istenilen ürün ayrılır. Örneğin destilasyon işleminde, sıvı madde bir buhar elde etmek için ısıtılarak orijinal çözüldünün bileşenleri sıvı ve buhar arasında dengesiz olarak dağıtılır. Bu tür saflaştırma işlemlerine örnek olarak destilasyon, buharlaştırma ve kristalizasyonu verebiliriz. Dolaylı kategori ise, ilave bir madde kullanıldığı için sıvı-sıvı ekstraksiyonunu, ekstraktif destilasyonu, azeotropik destilasyonu, gaz absorpsiyonu, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi işlemlerini kapsar.

Bir ayırma metodu olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin başarılı olarak kullanıldığı alanları özetlersek;

1- Direkt metodların daha pahalı olduğu durumlarda direkt metodun yerine kullanılır. Bunlar

a) Yakın kaynayan sıvıların ayrılması;

Tipik bir örnek olarak destilasyonla ayırmanın oldukça pahalı olduğu butadienin (k.n -4.75 °C) butilenden (k.n -5 °C) ayrılmasıdır. Buna karşın sulu bakır amonyum asetat çözeltisi ile ekstraksiyonu sonucunda kolayca ayrılır.

b) Relatif uçuculukları zayıf olan sıvıların ayrılması;

Kaynama noktaları arasında nisbeten büyük fark olan ve uçuculukları zayıf olan su ve asetik asidin ayrılması bu duruma bir örnektir. Sulu asetik asit çözeltisinin derişiklendirilmesi esnasında olduğu gibi suyun büyük bir miktarının buharlaştırılmasını gerektiren işlemlerde ucuz bir proses olarak ekstraksiyon işlemi uygulanır.

c) Kaynama noktası çok yüksek olan karışımların ayrılması.

Örneğin doğal yağlardan, uzun zincirli yağların ve vitaminlerin eldesinde destilasyon yerine ekstraksiyon uygulanır.

d) Pahalı bir buharlaştırma işlemi yerine;

Benzoik asit, suyun buharlaştırılması ile sudaki seyreltik çözeltisinden ayrılabilir. Fakat bunun yerine benzoik asit önce benzenle muamele edilerek benzen fazına çekilir ve daha sonra buharlaştırma işlemi uygulanarak çok daha ucuz bir yöntemle benzoik asit elde edilmiş olur.

e) Fraksiyonlu kristalizasyon yerine;

Tantal ve kolumbiyum, potasyum florürün ikili tuzlarının fraksiyonlu kristalizasyon işlemleri sonucunda ayrılabilirler. Fakat bu işlem çok pahalı ve uzun süreli olduğundan bunları ayırmak için metallerin hidroflorik asit çözeltileri, metil isobutil keton ile ekstrakte edilirler. Bu ayırma metodu standart bir işlem olmuştur.

2) Direkt metotların başarısız olduğu durumlarda ayırma metodu olarak kullanılır.

a) Isıya duyarlı maddelerin ayrılması;

Penisilin ve çoğu antibiyotiklerin imalatında fermentasyon sonucu oluşan karışımların derişiklendirilmesi buharlaştırma ile gerçekleştirilemez. Çünkü ürünlerin kimyasal özellikleri yok olur. Bundan dolayı bu tür maddelerin saflaştırılmasında ve derişiklendirilmesinde ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır.

b) Azeotrop halindeki karışımların ayrılması;

Bunlar direkt olarak destilasyonla ayrılamazlar. Etil metil keton ve su karışımını örnek olarak verebiliriz. Derişiklendirilmiş CaCl_2 çözeltisi ile ekstraksiyonu sonucunda ayrılabilir.[31]

1.3 Sıvı Dengeleri

Ekstraksiyon teorisini anlamak için, ekstraksiyonun kapsadığı faz dengelerinin ana prensiplerinin bilinmesi gereklidir. Faz dengelerinin incelenmesinde önemli olan iki tür yaklaşım vardır. Bunlar, fazlar kuralı ve dağılım kanunlarıdır.

1.3.1 Fazlar Kuralı

Sıvı-sıvı dengesi fazlar kuralına tabidir. Fazlar kuralı, denge halinde bulunan bir sistemin, denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısını bildirir.

$$F=C-P+2$$

Burada,

F=Serbestlik derecesi sayısı, başka bir deyişle sistemin mücade ettiği bağımsız değişkenlerin (temperatür, basınç, konsantrasyon) sayısıdır.

C=Komponent sayısı

P=Faz sayısı (bu sistem için 2'dir.)

Üçlü sıvı-sıvı sistemleri, fazlar kuralına göre 3 serbestlik derecesine izin verir. Verilen sıcaklık ve basınçta bir fazın bileşimi dengedeki diğer fazın bileşimini belirler.

1.3.2 Nernst Dağılım Kanunu

Birbirinde çözünmeyen (ya da kısmen çözünen) iki sıvıya bunların içinde çözünebilir bir madde ilave edilirse ve karıştırılırsa çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler halde ise; belli bir sıcaklıkta maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları oranı sabittir. Bu orana dağılım katsayısı denir. Dinamik denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise,

$$k = \frac{C_1}{C_2}$$

yazılabilir. Buna *Nernst dağılım kanunu* denir. Dağılım katsayısının bilinmesi, bir çözeltideki çözünmüş bir maddeyi, ikinci bir sıvı ilavesi ile çözeltiden almak için önemlidir [3]. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonun dayandığı temel prensibi oluşturur.

Örneğin suda çözülmüş olan bir A maddesini gözönüne alalım. A maddesini sulu fazdan ayırmak için uygun bir B çözücüsü kullanalım. Sulu faz, B çözeltisi ile iyice karıştırılırsa; A maddesi öteki fazla temas etmesi nedeniyle bir kütle transferi oluşur ve A maddesi iki faz arasında Nernst kanununa göre dağılır. Olayın gerçekleşmesi için bu iki fazın çok iyi bir şekilde karıştırılması gerekir. Ancak bu şekilde birbiri içinde ince tanecikler halinde dağılmış bulunan her iki fazın sınır yüzeyleri büyütüldüğünden, fazlarda çözülmüş olan maddenin difüzyon yolu ile söz konusu taneciklerin yüzeylerine transferi kolaylaşacağından belli bir zaman sonra fazlar arasında çözülmüş madde bakımından dinamik bir denge oluşur. Denge oluştuğundan sonra solvent fazdaki çözülmüş madde konsantrasyonunu C_S ile, rafinat fazdaki çözülmüş madde konsantrasyonunu C_R birbirleri ile orantılıdır. Bu oran dağılım katsayısı k 'yı verir.

$$k = \frac{C_S}{C_R}$$

Solvent hacmi V_S , rafinat fazın hacmi V_R , solvent ve rafinat fazda çözülmüş madde miktarı sırasıyla A_S ve A_R ise,

$$A \text{ maddesinin toplam miktarı } A = A_S + A_R$$

$$C_S = \frac{A_S}{V_S}, \quad C_R = \frac{A_R}{V_R}$$

$$k = \frac{C_S}{C_R} = \frac{A_S/V_S}{A_R/V_R} = \frac{A_S}{A_R} \times \frac{V_R}{V_S}$$

$$\text{Dağılım Sayısı} = G = k \times \frac{V_S}{V_R}$$

$$A_S = G \times A_R = G \times (A - A_S) = GA - GA_S = \frac{GA}{1+G}$$

$$p = \frac{A_S}{A} = \frac{G}{1+G}, \quad q = \frac{A_R}{A} = \frac{1}{1+G}, \quad p + q = 1$$

1.3.3.1 İkili Sistemlerde Orantılılık Kuralı

Bileşimi E noktasına isabet eden bir karışım (Şekil-1.3.3) C ve D fazlarına ayrılır. Bu fazların miktarları (yüzde veya fraksiyon) sırasıyla \overline{DE} ve \overline{EC} doğru parçalarının uzunluklarıyla orantılıdır. Bu aşağıdaki gibi uygulanabilir.

Ağırlık fraksiyonu olarak x_1 kadar B bileşeni içeren D fazı ve yine x_2 kadar B bileşeni içeren C fazını ele alalım. İkili karışımın E toplam ağırlığını g , D ve C fazlarının ağırlık fraksiyonlarını sırasıyla g_1 ve g_2 olduğunu kabul edelim. $g=g_1+g_2$ dir.

$$C \text{ fazındaki } B \text{ miktarı} = g_2 X_2$$

$$D \text{ fazındaki } B \text{ miktarı} = g_1 X_1$$

$$B \text{ 'nin toplam miktarı} = g_2 X_2 + g_1 X_1$$

Kütle denkliliğine göre bu miktar orijinal karışımdaki miktara ($g X$) eşit olmalıdır. Buradan,

$$g X = g_2 X_2 + g_1 X_1$$

veya

$$(g_1 + g_2) X = g_2 X_2 + g_1 X_1$$

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{X_2 - X}{X - X_1} = \frac{\overline{EC}}{\overline{DE}} = \frac{D_{\text{fazı}}}{C_{\text{fazı}}} \text{ olur.}$$

Bu kural orantılılık kuralı veya karışabilme kuralı olarak adlandırılır

1.3.3.2 Fazlar Kuralının İki Bileşenli Sistemlere Uygulanması

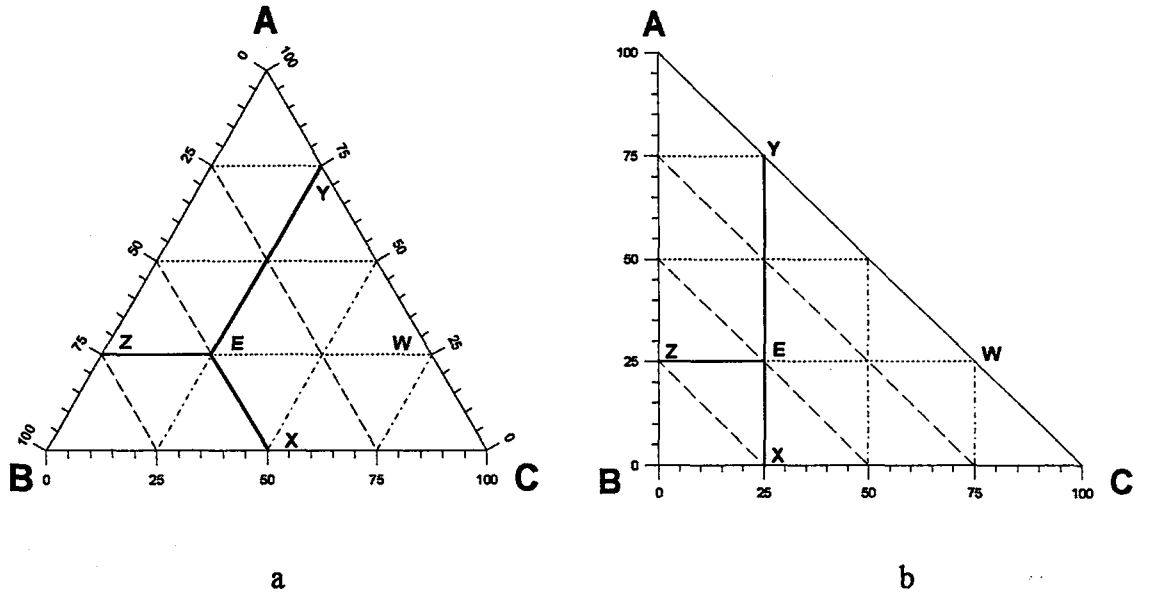
Birbirlerinde sınırlı çözünürlük gösteren A ve B sıvılarından B 'ye az miktarda A ilave edilirse, tam bir çözünme meydana gelecektir. Bileşen sayısı (C) 2, bir buhar ve bir sıvı fazdan oluştuğu için faz sayısı (P) da 2 dir. $F=2-2+2$ olduğu için sistem iki değişkenlidir. Temperatur ve konsantrasyonun her ikisi de birbirinden bağımsız olarak yeni bir faz ortaya çıkmadan değiştirilebilir. Basınç ise, denge halinde bir sıvı ve buhar fazı mevcut olduğu müddetçe, sistem tarafından sabit tutulacaktır ve deneyi yapan kimsenin kontrolü dışındadır.

Çözeltiye daha fazla A ilave edildiğinde A 'nın B 'deki o temperature ait çözünürlük sınırına ulaşılır ve A 'nın daha da fazla ilavesi, B 'deki A ve A 'daki B doymuş çözeltileri olan iki sıvı fazın yani solvent ve rafinat fazların ortaya çıkması ile sonuçlanır. Yeni bir sıvı fazın ortaya çıkması tek değişkenli bir sistem doğurur ve böylece temel değişkenlerden sadece bir tanesi deneyi yapanın kontrolü altındadır.

1.3.4 Üç Bileşenli (Üçlü) Sistemler

Pratikte ekstraksiyon iki sıvı faz ile bu sıvı fazlarda dağılan çözülmüş maddeden oluştuğuna göre sistem üçlü bir sistem olup böyle bir üçlü sistemi üçgen diyagramlar halinde göstermek mümkündür.

1.3.4.1 Üçgen Diyagramlar



Şekil -1.3.4.1. Üç Bileşenli Bir Sistemin Bileşiminin Üçgen Diyagramlarda Belirtilmesi

Şekil-1.3.4.1a' da A , B ve C bileşikleri için tipik bir eşkenar üçgen diyagram görülmektedir. Bileşimler 60° açı ile eğimli eksenler boyunca okunur. Bir üçlü karışımın bütün bileşimi daima eşkenar üçgen içinde bir nokta ile gösterilir. Eğer eşkenar üçgenin içindeki bir E noktası üçgenin kenarlarındaki Y , Z ve X noktaları birleştirilirse, meydana gelen bağlantı doğrularının uzunlukları toplamı sabit ve üçgenin bir kenarına eşittir.

$$\overline{AB} = \overline{EZ} + \overline{EX} + \overline{EY}$$

Üçgenlerin,

A noktaları saf çözünen (solute) maddelere,

B noktaları saf seyrelticilere (genellikle su),

C noktaları ise saf solventlere tekabül etmektedir.

\overline{AB} kenarları = Çözünen madde ile su bileşimlerini,

\overline{BC} kenarları = Solvent ile su bileşimlerini,

\overline{AC} kenarları = Çözünen maddeler ile solvent bileşimlerini göstermektedir.

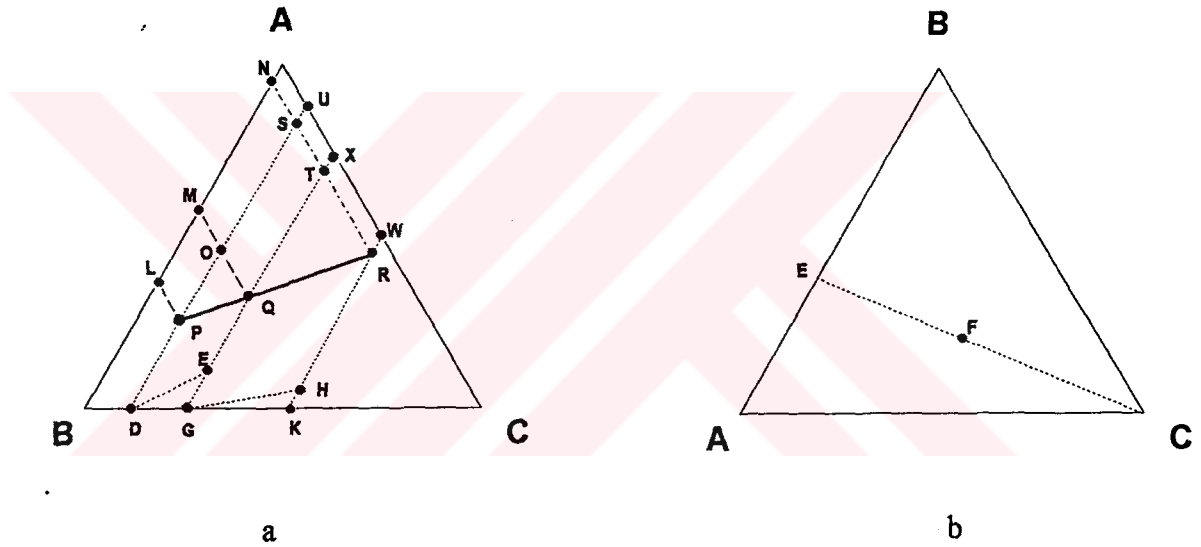
Üçgenin kenarı 100 (veya 1) olarak alınırsa, \overline{EZ} , \overline{EX} , \overline{EY} uzunlukları; E noktası ile belirtilen üçlü bir karışım için A , B ve C bileşiklerinin miktarlarını (yahut yüzdelerini) verir. Böylece E bileşiği %25 A , %50 B ve %25 C içermektedir. Keza üçgenin herhangi bir kenarına çizilen paralel bir hat üzerindeki bütün noktalarda, bu kenarın karşısındaki köşede bulunan bileşiğin bileşimi sabittir. Şekil -1.3.4.1a 'da görüldüğü gibi \overline{ZW} hattı üzerindeki bütün noktalarda sistem %25 A içermektedir.

Eşkenar üçgen özel bir grafik kağıdına ihtiyaç göstermesi ve bazı hallerde kullanılmasının kolay olmaması nedeniyle bazen zorunlu olarak Şekil-1.3.4.1b 'deki gibi ikizkenar bir dik üçgen kullanılmaktadır. Yatay kenara C , düşey kenara da A bileşenine ait değerler yerleştirilirse, üçgen içerisindeki bir nokta yine üç bileşenin bileşimini göstermektedir. Dik köşeden hipotenüse bir dik doğru çizerek B 'nin değerini üçgen içine yerleştirmek mümkündür. [1, 8, 31, 14]

1.3.4.2 Üçlü Diyagramda Orantılık Kuralları (Kaldıraç Kuralı)

Şekilde görüldüğü gibi Q karışımı P ve R fazlarına ayrılırsa (veya P ve R fazları karıştırılıp Q karışımı oluşturulursa) aşağıdaki kurallar geçerlidir.

a) Başlangıç karışımı Q ve R , P fazlarının bileşimlerini gösteren noktalar düz bir hat üzerindedir.



Şekil-1.3.4.2. Üçlü Sistemlerde Orantılık Kuralı

Başlangıç karışımı Q 'nun ağırlığının g olduğunu kabul edelim. P fazının ağırlığını g_1 ve R fazınınkini de g_2 ile gösterelim. $g = g_1 + g_2$ olacaktır. Şekil-1.3.4.2a 'da görüldüğü gibi,

$$P \text{ fazındaki } C \text{ miktarı} = g_1 \overline{PL}$$

$$R \text{ fazındaki } C \text{ miktarı} = g_2 \overline{RN}$$

$$Q \text{ karışımındaki } C \text{ miktarı} = g \overline{QM}$$

$$g_1 \overline{PL} + g_2 \overline{RN} = g \overline{QM} \text{ dir. } g_1 = g - g_2 \text{ alınırsa}$$

$$\frac{g}{g_2} = \frac{\overline{RN} - \overline{PL}}{\overline{QM} - \overline{PL}} = \frac{\overline{RS}}{\overline{QO}} \text{ elde edilir.} \quad (1)$$

Şekil-1.3.4.2a 'da görüldüğü gibi,

$$\begin{aligned}
P \text{ fazındaki } B \text{ miktarı} &= g_1 \overline{PU} \\
R \text{ fazındaki } B \text{ miktarı} &= g_2 \overline{RW} \\
Q \text{ karışımındaki } B \text{ miktarı} &= g \overline{QX} \\
g_1 \overline{PU} + g_2 \overline{RW} &= g \overline{QX} \text{ dir. } g_1 = g - g_2 \text{ alınırsa} \\
\frac{g_1}{g_2} &= \frac{\overline{PU} - \overline{RW}}{\overline{PU} - \overline{QX}} = \frac{\overline{PS}}{\overline{PO}} \text{ elde edilir.} \quad (2)
\end{aligned}$$

$$(1) \text{ ve } (2) \text{ bağıntılarından } \frac{\overline{RS}}{\overline{QO}} = \frac{\overline{PS}}{\overline{PO}} \text{ bulunur. } \hat{P}RS \approx \hat{P}QO \text{ dir. Buradan } \hat{S}PR = \hat{O}PQ$$

olduğundan Q , \overline{PR} hattı üzerinde bulunur.

b) P ve R fazlarının miktarları \overline{QR} ve \overline{QP} doğru parçalarının uzunlukları ile ters orantılıdır.

$$\begin{aligned}
P \text{ fazındaki } A \text{ miktarı} &= g_1 \overline{PD} \\
R \text{ fazındaki } A \text{ miktarı} &= g_2 \overline{RK} \\
Q \text{ karışımındaki } A \text{ miktarı} &= g \overline{QG} \\
g_1 \overline{PD} + g_2 \overline{RK} &= g \overline{QG} \text{ dir. } g_1 = g - g_2 \text{ alınırsa} \\
g_1 (\overline{QG} - \overline{PD}) &= g_2 (\overline{RK} - \overline{QG}) \\
\frac{g_1}{g_2} &= \frac{\overline{HK}}{\overline{EG}} = \frac{\overline{HG}}{\overline{ED}} = \frac{\overline{RQ}}{\overline{QP}} \text{ elde edilir.}
\end{aligned}$$

$$g_1 P \text{ fazındaki ve } g_2 \text{ de } R \text{ fazındaki miktarlar olduğuna göre, } \frac{P_{\text{fazı}}}{R_{\text{fazı}}} = \frac{\overline{RQ}}{\overline{QP}} \text{ olur.}$$

Bu kurala kaldıraç kuralı da denilmektedir. Kaldıraç kuralından yararlanarak bir ekstraksiyonda solvent veya rafinat miktarlarının hesaplanması mümkün olur.

Bu kurallar, üçüncü bir bileşiğin ikili bir karışıma ilave edildiği durumlar için de geçerlidir. Şekil -1.3.4.2b 'de görüldüğü gibi bileşimi E ile gösterilen bir A - B karışımına C bileşiğinden ilave edildiğinde meydana gelen üçlü karışımın bileşimi \overline{EC} hattı üzerindedir.

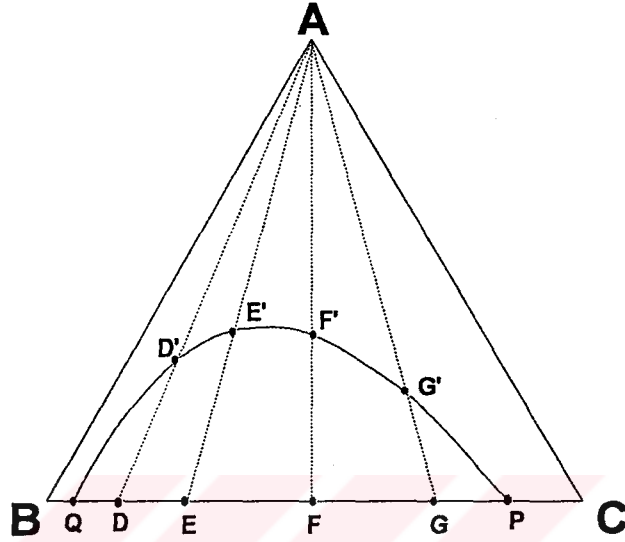
$$\frac{E \text{ miktarı}}{C \text{ miktarı}} = \frac{\overline{CF}}{\overline{EF}}$$

olacak şekilde bir F noktası ile gösterilir. Ayrıca \overline{EC} hattı üzerinde B/A oranı daima sabit kalır.

1.4 Sıvı-sıvı Faz Diyagramları (Çözünürlük Diyagramları)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu prensiplerinin açıklanmasında ve ekstraksiyon cihazlarının projelendirilmesinde önemli bir yeri olan sıvı-sıvı faz diyagramlarının kullanımına, üçlü bir sistemi ele alarak başlayalım. Ekstraksiyonda birbirinde sınırlı bir çözünürlük gösteren iki sıvı ve bunlarda tamamen çözünebilen bir madde söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil-1.4 'de gösterilmiştir. Bu üçgen diyagram, belli bir basınç ve sıcaklıkta A , B ve C bileşenlerinin (her üçüde sıvı) karşılıklı çözünürlüklerini ve faz durumunu göstermektedir. Üçgen diyagram içerisinde bulunan eğri, bileşenlerin karşılıklı çözünürlüklerini belirli kılan bir alanı sınırlar ve

kendisine *denge eğrisi* veya *binodal eğrisi* adı verilir. Ortalama bileşimi bu alan içerisine düşen bir sistem, birbirleri ile dengede bulunan iki faza ayrılır.



Şekil-1.4 Üç Bileşenli Sistemlerin Faz Diyagramı

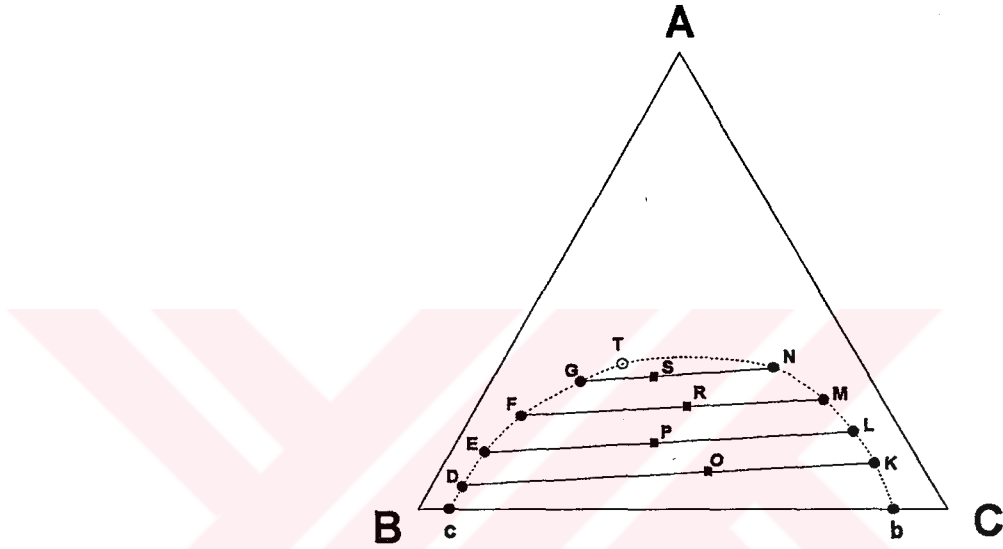
Bileşimleri P ve Q (Şekil-1.4) arasındaki noktalarla gösterilen B ve C maddelerinin bütün ikili karışımları, P ve Q noktalarıyla gösterilen iki faza ayrılır. Bütün bileşimleri D ile gösterilen bir karışımı gözönüne alalım ve bu da $\frac{\overline{DQ}}{\overline{DP}}$ oranındaki P ve Q fazlarına bölünecektir. Eğer A bileşeni D karışımına damla damla ilave edilirse, $\frac{\overline{DQ}}{\overline{DP}}$ faz oranı yavaş yavaş değişecektir. Daha fazla A maddesi ilavesiyle fazlardan biri gittikçe azalır ve D' noktasında ise karışım homojen hale gelir. D' noktası; A , B ve C bileşenlerinden meydana gelmiş üçlü sistemdeki bir ayrılma noktasıdır. E , F ve G ikili karışımları içinde benzer işlemler uygulandığında üç bileşimin bir arada homojen karışım meydana getirdikleri E' , F' ve G' sınırları tespit edilir. Bu noktaların birleştirilmesiyle elde edilen eğri üçlü sistemin çözünürlük (binodal eğri) eğrisidir.

1.4.1 Çözünürlük Eğrisinin Deneysel Olarak Saptanması

İkili ve üçlü sistemler için çözünürlük eğrileri denel olarak tespit edilmiş ve International Critical Tables, Handbook of Chemistry ve Chemical Engineers Handbook gibi eserlerde referans veya tablolar halinde bunlara yer verilmiştir. Çözünürlük izotermelerini denel olarak da çizmek mümkündür. Bunun için analiz veya titrasyon metodu kullanılmaktadır.

1.4.1.1 Analiz Metodu

Şekil-1.4.1.1 'de görüldüğü gibi önce B ve C (seyreltici ve solvent) 'nin birbirlerindeki çözünürlükleri saptanır. C 'nin B 'deki çözünürlüğü c noktasında olsun, B 'nin C 'deki çözünürlüğü ise b olsun. Daha sonra O noktasına tekabül eden üçlü bir karışım hazırlanır ve iyice çalkalandıktan sonra fazların ayrılması beklenir. Fazlar ayrıldıktan sonra her iki faz ayrı ayrı analiz edilerek D ve K noktaları saptanır.



Şekil-1.4.1.1. Analiz Metoduyla Binodal Eğrinin Saptanması

Sonra P bileşimindeki başka bir karışımla aynı işlemler yapılarak E ve L noktaları bulunur. Bu şekilde F , G , M ve N noktaları bulunur. Bütün bu noktalar çözünürlük izoterminde bulunduğundan bu noktaların birleştirilmesiyle çözünürlük eğrisi çizilir. Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgede sistem, daima heterojen (iki fazlı), diyagramın geri kalan kısmı ise homojen (tek fazlı) dir.

K , L , M , N , D , E , F ve G noktalarının saptanabilmesi için fazların analizi gereklidir. Kimyasal olarak analiz güç ise kırılma indisi (n_D) ve spesifik ağırlık gibi fiziksel özelliklerden yararlanır.

\overline{GN} , \overline{FM} , \overline{EL} ve \overline{DK} doğruları S , R , P ve O noktalarından geçer. Denge halinde bulunan, bu fazları birleştiren bu doğrulara *konjügasyon*, *konode* veya *bağlantı* doğruları denilmektedir. Şekil-1.4.1.1 'de görüldüğü gibi bu doğru parçalarını uzunlukları yukarıya doğru gidildikçe kısalır, yani A bileşiği miktarının artmasıyla küçülür ve nihayet T noktasında bağlantı doğrusu nokta haline gelir. Bu noktaya *tepe* veya *dömüm* (Plaint Point) noktası denir. Tepe noktasında rafinat bileşimi, ekstrakt bileşimine eşit olur. Bir çözünürlük izoterminde içine sonsuz sayıda bağlantı doğrusu çizmek olasıdır.

1.4.1.2 Titrasyon Metodu

D gibi bileşim ve miktarı bilinen heterojen ikili karışıma damla damla B ilave edilirse, çözünürlük eğrisi üzerinde ki bir D' noktasında sistem, heterojen halden homojen hale geçer. Titrasyonda harcanan B miktarına bağlı olarak D' 'nün bileşimi (ağırlık veya hacimce) hesaplanır. E , F ve G karışımları için de aynı işlemler yapıldığında E' , F' ve G' noktaları elde edilir. Bu noktaların birleştirilmesi ile binodal eğri çizilir (Şekil-1.4.1).

Yukarıdaki işlemi homojen ikili karışım kullanarak da yapmak olasıdır. Bu titrasyon metonunda ortam homojen halden heterojen hale dönüşmektedir. Gerekli olduğu takdirde bu iki metod birlikte kullanılmaktadır. [1]

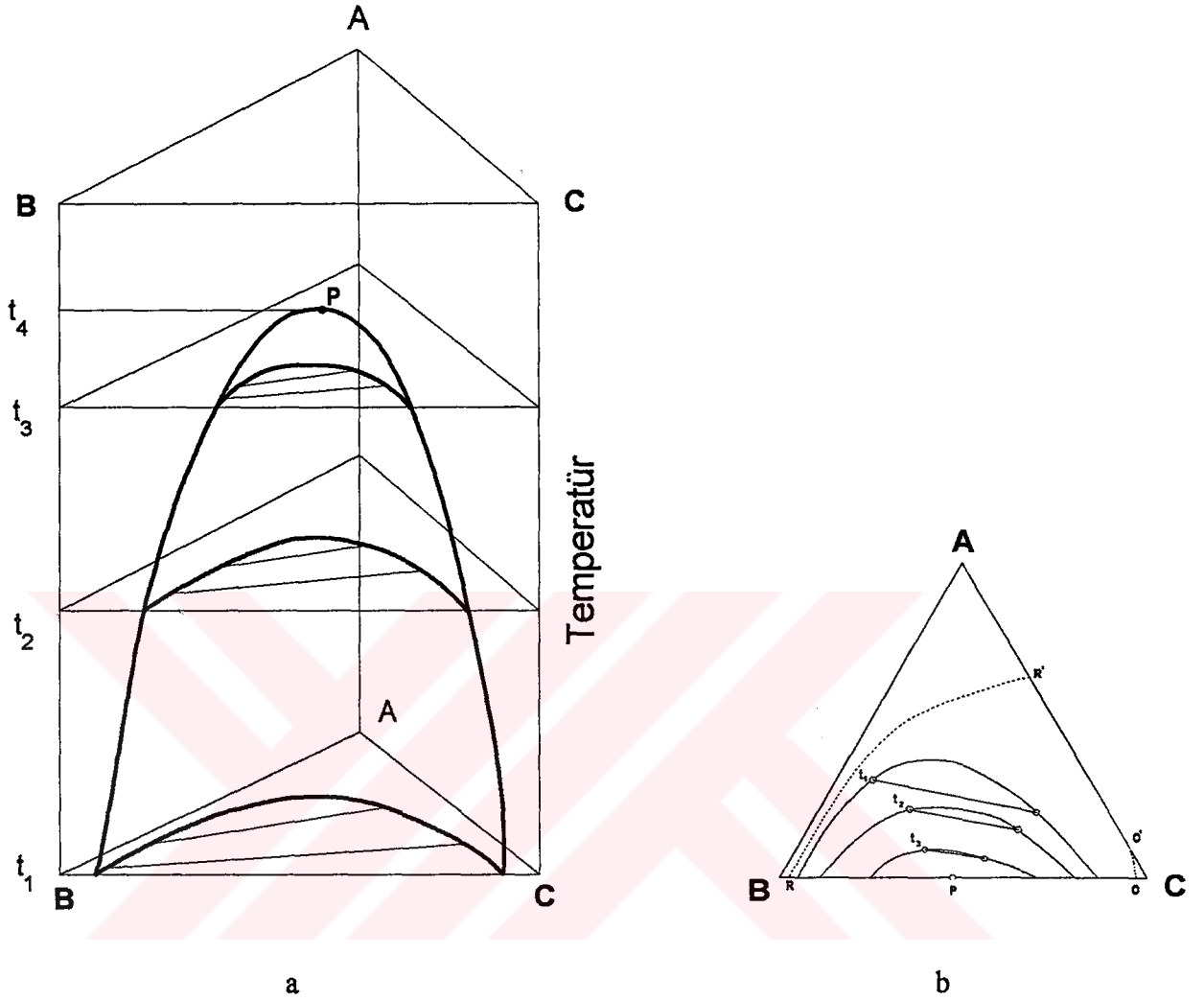
Bu metodla çözünürlük eğrisinin tayini, bize bağlantı doğrularını vermez. Bunları ayrıca tayin etmek lazımdır. Bunun için, heterojen bölgedeki bir karışım alınarak analiz metodundaki işlemler uygulanarak mevcut karışım iki faza ayrılır ve bu fazların yeri çözünürlük eğrisinin üzerinde olduğundan bileşenlerden birinin bileşimi bilindiği takdirde fazların yeri saptanabilir.

1.4.2 Temperatur-Çözünürlük Eğrisi İlişkisi

Temperaturün değişmesi ile karışma (veya ayrılma) noktaları da değişeceğinden eğrinin konumunda değişmektedir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine çözünürlük izotermi de denir. Temperaturün düşürülmesi, çözünürlüğü azaltacağından dolayı ayrılma alanının büyümesine neden olacaktır. Temperaturün daha ileri bir derecede düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı doğurabilir (Şekil-1.4.2b). Böylece binodal eğri iki kola bölünmüş olur ve her bir A 'ca zengin fazın bileşimi RR' , C 'ce zengin fazın bileşimi ise OO' hattı üzerinde olur. Temperaturün yükselmesi, daha yüksek bir çözünürlükten dolayı ayrılma alanının küçülmesine neden olur ve daha ileri bir sıcaklıkta çözünmezlik alanı yok olur [1, 31].

Denel olarak çözünürlük izotermi tayin edildiğinde işlemlerin bir termostat içinde sabit temperaturde (± 0.1 °C) yapılması gerekir.

Temperaturün etkisini detaylı olarak göstermede üç boyutlu grafiklerin kullanılması daha uygundur (Şekil-1.4.2a). Bu diyagramda temperatur dikey olarak çizilmiştir ve izotermal üçgenler prizma içinde yerleştirilmiştir. Bu tipteki bir çok sistem için temperatur artışıyla A ve B nin karşılıklı çözünürlükleri artar ve kritik çözelti temperaturünde t_4 de tamamen çözünürler. Yüksek temperaturler, sadece heterojen bölgenin azalması değil aynı zamanda bağlantı doğrularının eğimlerinin değişmesine de neden olur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu t_4 altındaki temperaturlerde yapılmalıdır. Pek az sayıdaki sistemlerde ters bir temperatur etkisi görüldüğü, diğer bir deyimle, temperaturün düşmesi ile çözünürlüğün arttığı veya temperatur etkisinin az olduğu sistemler de bilinmektedir. [9,32]



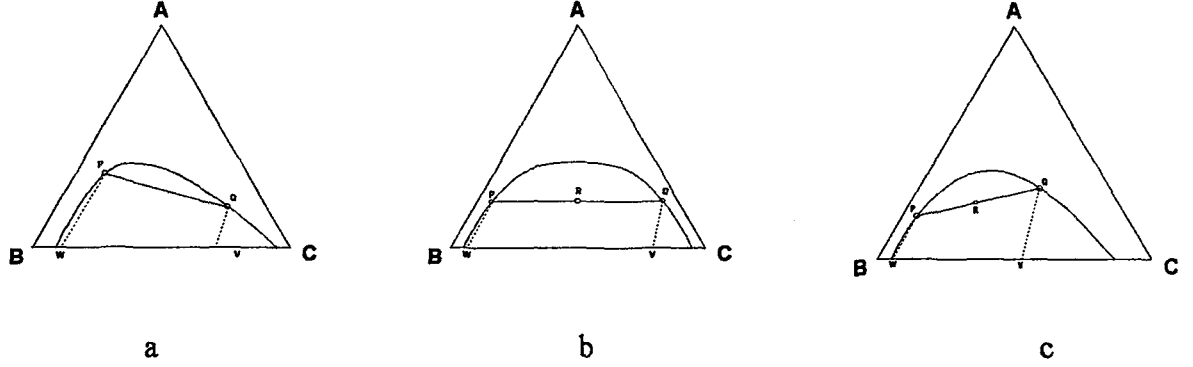
Şekil-1.4.2. Üç Bileşenli Bir Sistemde Tempetatürün Faz Dengesine Etkisi

1.4.3 Çözünürlük Diyagramı-Dağılım Katsayısı-Konode İlişkileri

R noktasındaki bir üçlü karışımın, dengede bulduğu P ve Q fazlarına ayrıldığını düşünelim. P fazı B bakımından, Q fazıda C bakımından zengindir (Şekil-1.4.3). P ve Q noktalarından üçgen kenarına çizilen paralellerin uzunlukları (\overline{PW} , \overline{QV}) bu iki fazdaki A bileşeninin konsantrasyonu ile orantılıdır. A bileşeninin C ve B arasındaki dağılım katsayısı;

$$k = \frac{Q \text{ Fazındaki } B \text{ Konsantrasyonu}}{P \text{ Fazındaki } B \text{ Konsantrasyonu}} = \frac{\overline{QV}}{\overline{PW}}$$

olacaktır. Buradan dağılım katsayısı ve konode eğiminin birbiri ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil-1.4.3a 'da dağılım katsayısı 1 'den küçük, b' de 1 'e eşit ve c 'de ise 1 'den büyüktür.



Şekil-1.4.3. Üçlü Sistemlerdeki Çözünürlük Eğrisi - Konode İlişkileri

1.5 Üç Bileşenli Sistemlere Fazlar Kuralının Uygulanması

Üç bileşenli bir sistem için $F=5-2$, sabit sıcaklık ve basınçta ise $F=3-2$ dir. Tek fazlı karışımlar halinde $F=2$ olduğundan sistemi belirlemek için iki bileşim bilinmelidir. İki sıvı fazlı heterojen sahada sistem tek değişkenlidir. İki sıvı fazın eşdeğer olması şartıyla tepe noktasında sistem değişkensizdir. İkili sistemler için kritik çözünürlük sıcaklığı sabit basınçta tayin edilirken, üçlü sistemlerde sadece sabit sıcaklık ve basınçta tayin edilir.

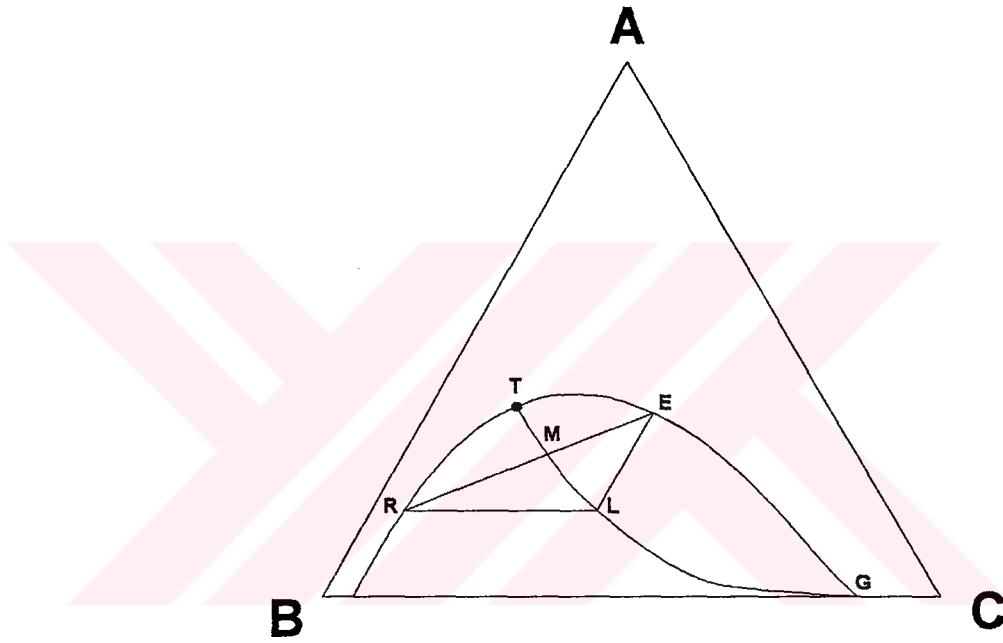
1.6 Bağlantı Doğrusu Bağlıları

Denge eğrisi üzerinde ve denge eğrisi içindeki her noktadan bir bağlantı doğrusu geçer. Böylece heterojen alanda sonsuz sayıda bağlantı doğrusu çizmek olasıdır. Her hangi bir sisteme ait bağlantı doğruları birbirlerine paralel olmadıkları gibi, dönüm noktasının da eğrinin tepe noktası olması gerekmez. A 'nın ekstrakte edilmesi istenilen çözünen bileşen ve C 'nin de ekstraksiyon çözücüsü olması halinde, dönüm noktasının B 'ye yaklaşması ve bağlantı doğrularının eğimlerinin artması ile ekstraksiyondan beklenen ayırma artar.

Çok sayıda bağlantı doğrusu çizerek karışıklığa sebep olacak yerde, konjuge eğrisi adı verilen eğriden ya da denel olarak saptanan bir kaç bağlantı doğrusu yardımıyla çizilen dağılım eğrisinden faydalanarak istenilen bir bağlantı doğrusu çizilebilir.

1.6.1. Konjuge Eğrisi

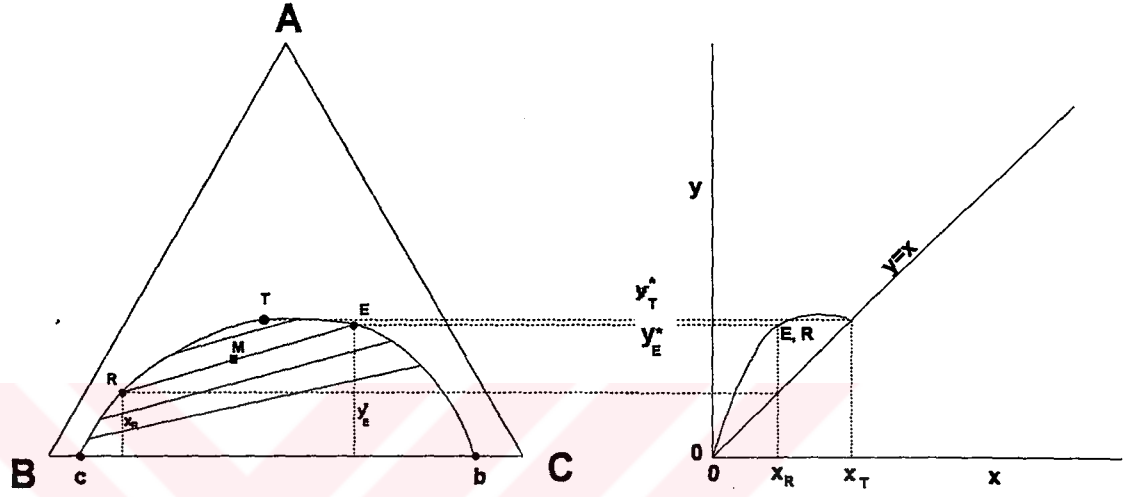
Şekil-1.6.1 'de GLT eğrisi bir konjuge eğrisidir. Konjuge eğri üzerindeki bir L noktası ER bağlantı doğrusunun çiziminde şu şekilde kullanılabilir. L noktasından AB kenarına bir paralel çizerek E noktası ve yine L noktasından BC kenarına bir paralel çizerek R noktası bulunur. Bu metod, çizimin üçgen tabanı altına uzanmasını gerektirmediği ve mevcut üçgen grafik kağıtları ile bu işin yapılmasına olanak verdiği için Şekil-1.6.3 'te anlatılan yöntemden daha kullanışlı olmasına rağmen konjüge eğrisinin kavisliliği daha büyük olması nedeniyle kullanışlılığı bir dereceye kadar azalmıştır.



Şekil-1.6.1. Konjüge Eğrisi

1.6.2. Dağılım Eğrisi

Dağılım eğrisini çizmek için, apsise A 'ca zengin fazın konsantrasyonu x , ordinata da C bakımından zengin fazın konsantrasyonu y değerleri konulur. Tepe noktasında (dönüm noktası) $x=y$ olur. Çünkü bu noktada dağılım eğrisi diyagonalı keser. Böylece elde edilen dağılım eğrisi, bağlantı doğrularının çiziminde kullanılır (Şekil-1.6.2)

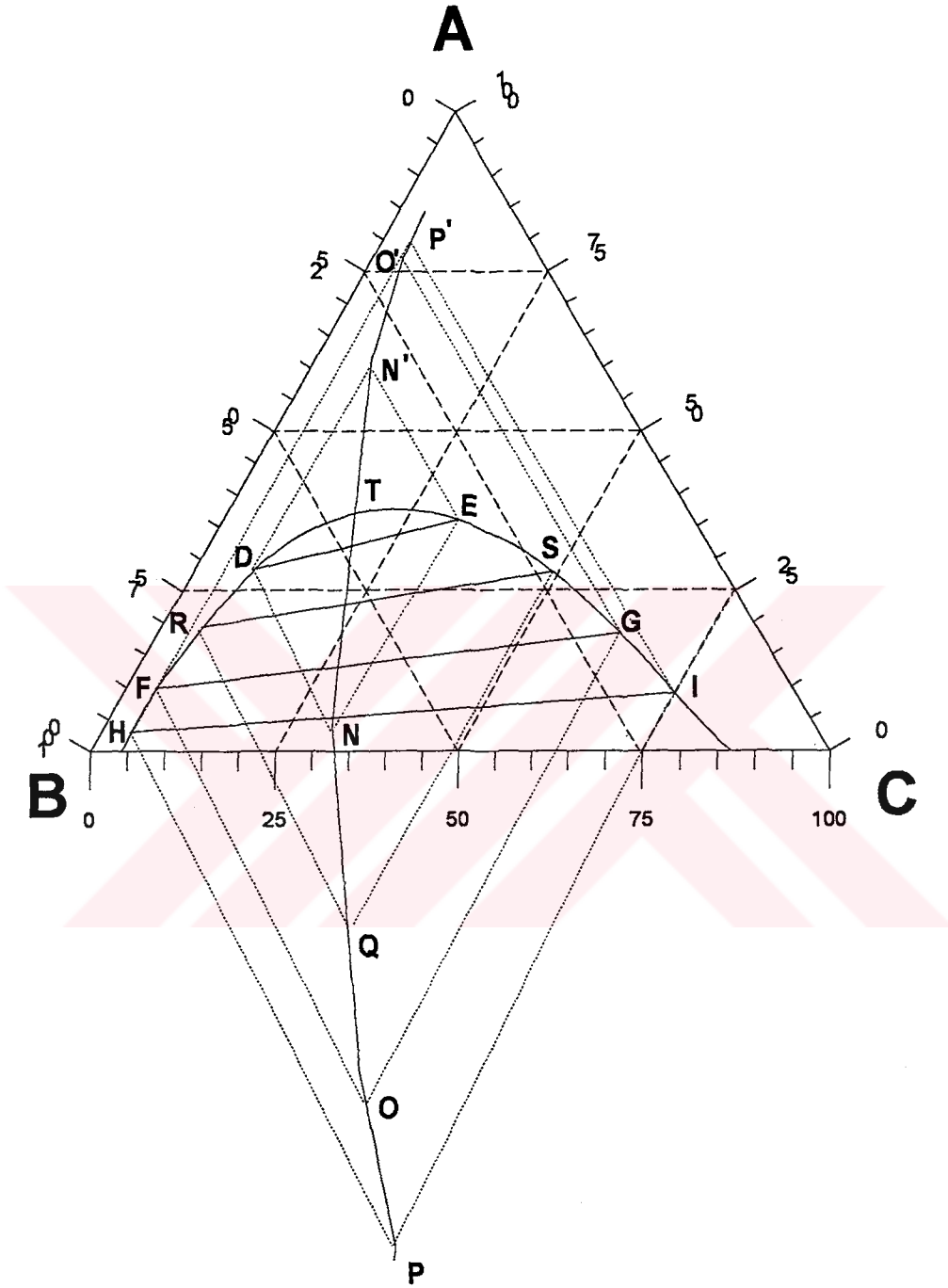


Şekil-1.6.2 Dağılım Eğrisi

1.6.3. Bağlantı Doğrularının İnterpolasyonu ve Tepe Noktasının Tayini

Çözünürlük eğrisi üzerindeki kritik karışma noktasının (tepe noktasının) kolay bir şekilde saptanmasında kullanılan çizim yöntemlerinden biri Şekil-1.6.3 'de verilmiştir.

A , B ve C maddelerine ait üçgen diyagramda, \overline{HI} , \overline{DE} ve \overline{FG} bağlantı doğrularının deneysel olarak saptandığını kabul edelim. D , F , H , E , G ve I ile gösterilen bağlantı doğrusu uçlarından üçgenin meyilli kenarlarına paralel doğrular çizilir. D ve E 'den çıkan doğrular N ve N' 'de kesişir. Diğer uçlardan çıkanlar ise O , O' 'de, P 'de P' 'de kesişme noktaları verir. Eğer bütün bu kesişme noktalarını birleştirirsek, çözünürlük eğrisini kritik karışma noktası T 'de kesen bir yardımcı $P, O, N - N', O', P'$ hattı elde edilir. İşte bu yardımcı hat yardımıyla bağlantı doğrularını interpolasyonla bulmak olasıdır. Örneğin R fazı ile dengede bulunan fazın pozisyonunu bulmak için R 'den BC 'ye paralel bir doğru çizilir. Yardımcı hattı kestiği Q noktasından AC 'ye bir paralel çizilir. Bunun çözünürlük eğrisini kestiği S noktası, R ile dengede olan fazı gösterir. RS bir bağlantı doğrusudur. [1]

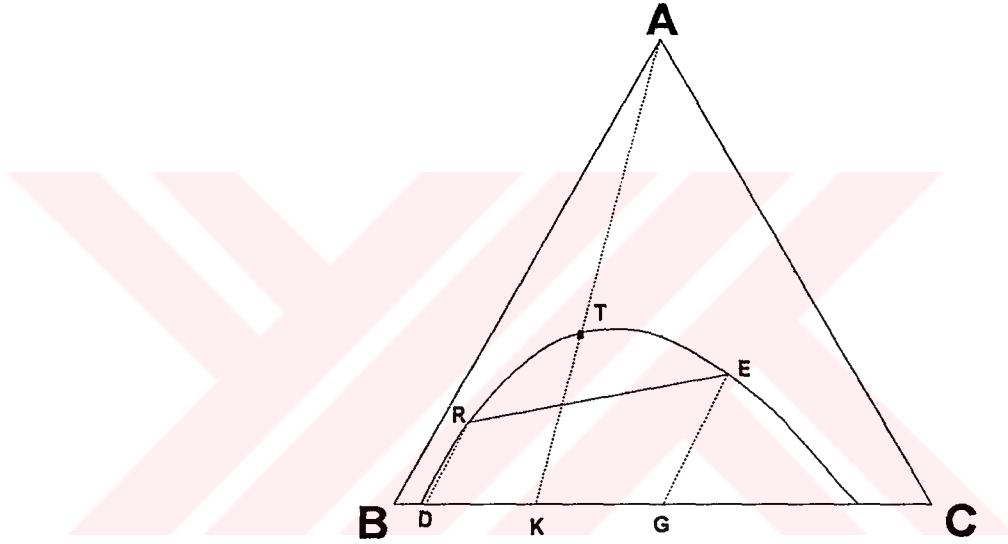


Şekil-1.6.3. Bağlantı Doğrularının Grafiksel İnterpolasyonu

Bu metod en az üç veya dört bağlantı doğrusunun bilindiği durumlarda ekstrapolasyon için mükemmel, fakat bağlantı eğrisinin $(P, O, N - N', O', P')$ kavisliği nedeniyle, gözönüne alınabilecek herhangi bir mesafedeki ekstrapolasyon için yeterli derecede hassas değildir. Tepe

noktasının yeri, ancak tepe noktasına çok yakın bağlantı doğruları bilindiği durumlarda ekstrapolasyonla bulunabilir.

Tepe noktasının yeri, bağlantı doğrularını çizerek kesin olarak tespit edilebildiği gibi, deneme yanılma metodu uygulanmak suretiyle de bulunabilir. Bunun için, Şekil-1.6.3a 'da görüldüğü gibi uygun bir BC bileşenlerinden meydana gelen bileşimi K olan bir karışım hazırlanır. Bu bileşim iki faz teşkil etmektedir. Bu karışıma yavaş yavaş A bileşeni ilave edilir. Eğer tepe noktası \overline{KA} doğrusu üzerinde ise, ara faz yeri hiç değişmez. Aksi halde fazlar arası aşağıya veya yukarıya doğru yer değiştirir. Bu durumda, başka bir kompozisyon denenmek suretiyle tepe noktası tespit edilir.



Şekil-1.6.3a Tepe Noktasının Tayini

$\frac{EG}{RD} = k'$ dir. Tepe noktasında EG ve RD çakışacaklarından, $EG=RD$ olur. Buradan, $k = \frac{EG}{RD} = 1$ olur. Bu da BC karışımına A ilavesinde ara faz yüzeyinin neden aşağıya veya yukarıya oynamadığını açıklar. Genel olarak, bağlantı doğruları verilerinin ampirik olarak uygulanması ile, tepe noktalarını üçlü sistemlerin bağlantı doğrusu tayin yöntemi ile tespit etmek daha elverişlidir.

1.6.4. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak ölçülmüş bağlantı doğrularının güvenilir olması fikrini kazanmak ve bu doğruları interpolate etmek için Othmer ve Tobias tarafından çeşitli korelasyon metodları çıkarılmıştır. [19]

Bu korelasyon, $\log \frac{1-a}{a}$ ve $\log \frac{1-b}{b}$ arasında lineer bir ilişkinin bulunduğunu gösterir.

Burada ;

a = Ekstrakt fazındaki ağırlıkça solvent fraksiyonu

b = Rafinat fazındaki ağırlıkça çözücü fraksiyonudur.

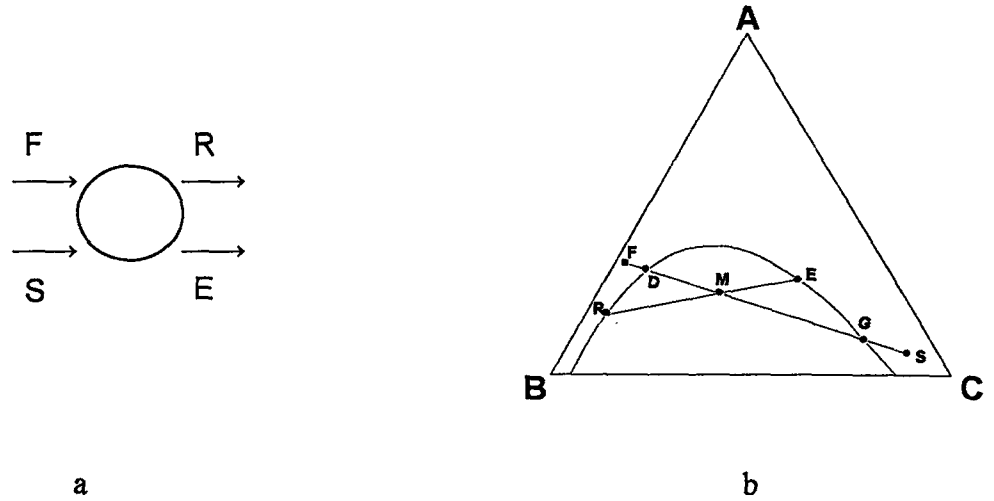
Bu karşılıklı ilişki, ikili ayrılma bölgesi içeren üçlü sistemler için çok olumlu sonuçlar vermektedir.

1.7 Ekstraksiyon Metotları

Katı-sıvı ekstraksiyonunda ki metotlar sıvı-sıvı ekstraksiyonunda da kullanılmaktadır. Bunlar; Tek kademeli ekstraksiyon, çok kademeli ekstraksiyon ve çok kademeli zıt akım ekstraksiyon olup, kimya endüstrisinde kesikli veya kesiksiz olarak uygulanmaktadır. Çok kademeli zıt akım ekstraksiyonu; katı-sıvı ekstraksiyonundan ziyade sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kesiksiz olarak uygulanır. Bazı durumlarda da, çok kademeli zıt akım işlemlerinde reflüksün (geri akış) kullanılması avantajlıdır. [1, 31]

1.7.1 Tek Kademeli (tek kontakt) Ekstraksiyon

Bu metodda, belli hacimdeki rafinat fazı yine belli hacimdeki solvent ile çalkalanır ve denge oluştuktan sonra fazlar birbirinden ayrılarak analiz edilir. Şekil-1.7.1 'de tek kademeli ekstraksiyon akım şeması görülmektedir.



Şekil-1.7.1. Tek Kademeli Ekstraksiyon

Bu işlem için kütle denkligi $F + S = R + E = M$ şeklindedir. M besleme ve solvent karışımını temsil etmektedir. M 'in yeri grafiksel olarak \overline{FS} doğrusu üzerinde şu bağıntı ile;

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \quad (1.7.1)$$

Ya da analitik olarak kütle denkligi ile bileşimi hesaplanarak bulunur.

A bileşimine göre kütle denkligini yazarsak;

$$F X_{AF} + S X_{AS} = M X_{AM} \quad \text{olduğundan,} \quad (1.7.2)$$

buradan,

$$X_{AM} = \frac{F X_{AF} + S X_{AS}}{M} = \frac{F X_{AF} + S X_{AS}}{F + S} \quad \text{elde edilir.} \quad (1.7.3)$$

Benzer şekilde C için,

$$X_{CM} = \frac{F X_{CF} + S X_{CS}}{M} = \frac{F X_{CF} + S X_{CS}}{F + S} \quad \text{elde edilir.} \quad (1.7.4)$$

(1.7.4) denkleminin S 'ye göre çözülmesiyle, daha önce tespit edilmiş bir M değeri elde etmede belli bir besleme miktarı için gerekli solvent miktarı bulunabilir.

$$S = \frac{F (X_{CF} - S X_{CM})}{X_{CM} - X_{CS}} \quad (1.7.5)$$

\overline{RE} bağlantı doğrusu çizildikten sonra ekstrakt ve rafinat fazların ağırlıkları grafiksel olarak (1.7.6) , veya kütle denkligidinden yararlanarak hesaplanabilir (1.7.8.)

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EM}}{\overline{RM}} \quad \text{ve} \quad E + R = M \quad (1.7.6)$$

$$E X_{AE} + R X_{AR} = M X_{AM} \quad \text{ve} \quad R = M - E \quad \text{olduğundan} \quad (1.7.7)$$

$$E = \frac{M (X_{AM} - X_{AR})}{X_{AE} - X_{AR}} \quad (1.7.8)$$

Ekstraksiyon işlemin gerçekleşebilmesi için M noktası heterojen bölgede olmalıdır. Bunun için Şekil-1.7.1a 'da görüldüğü gibi ilk karışımın bileşimi B ve O arasında olmalıdır. Bundan başka S solventi bir minimum ve maksimum değerler arasında olmalıdır. M noktasını D 'de tutacak minimum solvent miktarı 1.7.9 denkleminle bulunabilir.

$$S_{\min} = F \left(\frac{\overline{FD}}{\overline{DS}} \right) = \frac{F (X_{CD} - X_{CF})}{X_{CS} - X_{CD}} \quad (1.7.9)$$

D noktası ekstrakt içermeyen maksimum rafinata tekabül etmektedir.

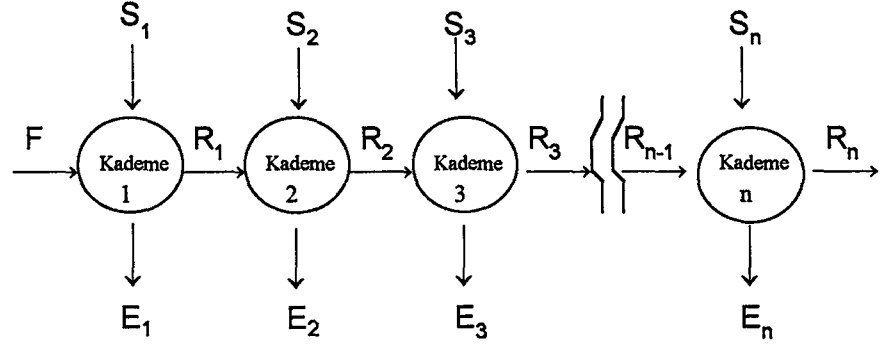
M 'yi G 'de tutacak maksimum solvent miktarı ise;

$$S_{\max} = F \left(\frac{\overline{GF}}{\overline{GS}} \right) = \frac{F (X_{CG} - X_{CF})}{X_{CS} - X_{CG}} \quad (1.7.10)$$

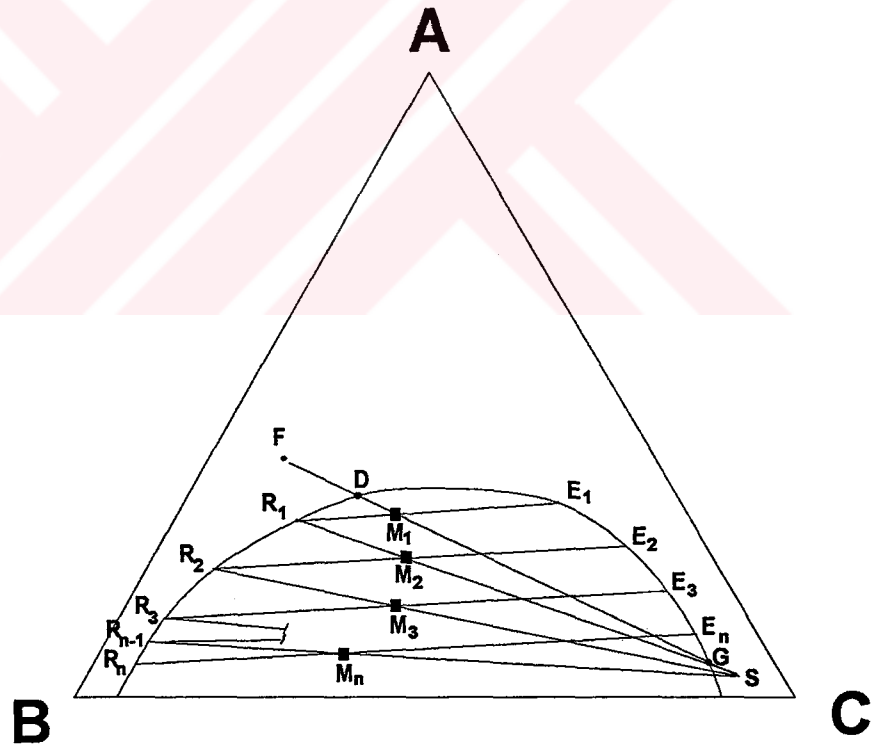
G noktası rafinat içermeyen maksimum ekstrakt faza tekabül etmektedir.

1.7.2. Çok Kademeli Paralel (Çapraz) Akım Ekstraksiyon

Çok kademeli paralel akım ekstraksiyonu, ayrılacak karışıma solventin ilave edildiği ve denge kurulup fazlar ayrıldıktan sonra ekstrakt fazın çekilip alındığı ve rafinat fazın tekrar taze solventle muamele edildiği bir işlemdir.



a



b

Şekil-1.7.2. Çok Kademeli Paralel Akım Ekstraksiyonu

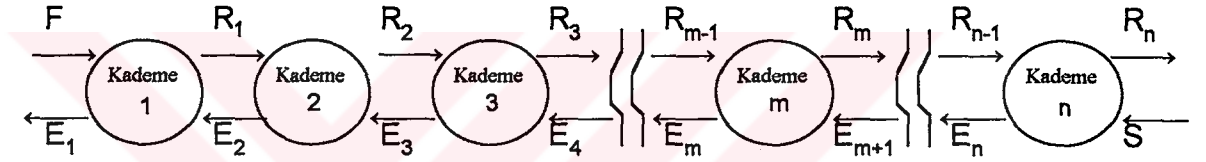
Şekil-1.7.2a 'da görüldüğü gibi çapraz akım ekstraksiyonunda rafinat her seferinde taze solvent ile temasa getirilir. Çeşitli kademelerde farklı solvent miktarları kullanılabilir. Her bir rafinat kendisini takip eden kademenin beslemesini teşkil eder. Tek kontakt ekstraksiyonu için

geçerli 1.7.1 'den, 1.7.10 'a kadar olan denklemler çok kademeli paralel akım ekstraksiyonunun birinci kademesine tam olarak uyar. Burada S , E , R ve M yerine S , E_1 , R_1 ve M_1 geçerlidir.

Benzer şekilde, herhangi bir n 'inci kademe için 1.7.1 den 1.7.8 'e kadar olan denklemler, F yerine R_{n-1} ve sırasıyla S , E , R ve M yerine S_n , E_n , R_n ve M_n konularak uygulanır. Birinci kademe hariç diğerlerinin beslemelerinin doymuş çözeltiler nedeniyle, bunlar için minimum bir solvent miktarı yoktur. Herhangi bir kademe için maksimum solvent, besleme-solvent karışımının iki sıvı faz meydana getirebileceği kadar olmalıdır.

1.7.3. Çok Kademeli Ters Akım Ekstaksiyon

Bu kontakt metodunda, Şekil-1.7.3a 'da görüldüğü gibi, rafinat ve solvent fazları birbirlerine göre zıt yönde hareket ederler. Beslemenin girdiği yerden derişik ekstrakt faz çıkar, taze solventin girdiği yerden ise zayıf derişimli rafinat faz çıkar.



Şekil-1.7.3a Çok Kademeli Zıt Akım Ekstraksiyonu Akış Şeması

Şekil-1.7.3b 'de F , E_1 , R_n ve S 'nin değerleri bilindiği takdirde, bütün sistem için kütle denkliği;

$$F + S = E_1 + R_n = M \quad (1.7.3.1)$$

$$F - E_1 = R_n - S = 0 \quad (1.7.3.2)$$

İşletme noktası O , $\overline{E_1F}$ ve $\overline{SR_n}$ doğrularının kesiştiği noktadır. Birinci ve m 'inci kademeler arasındaki kütle denkliği;

$$F + E_{m+1} = E_1 + R_n \quad (1.7.3.3)$$

veya,
$$F - E_1 = R_n - E_{m+1} = 0 \quad (1.7.3.4)$$

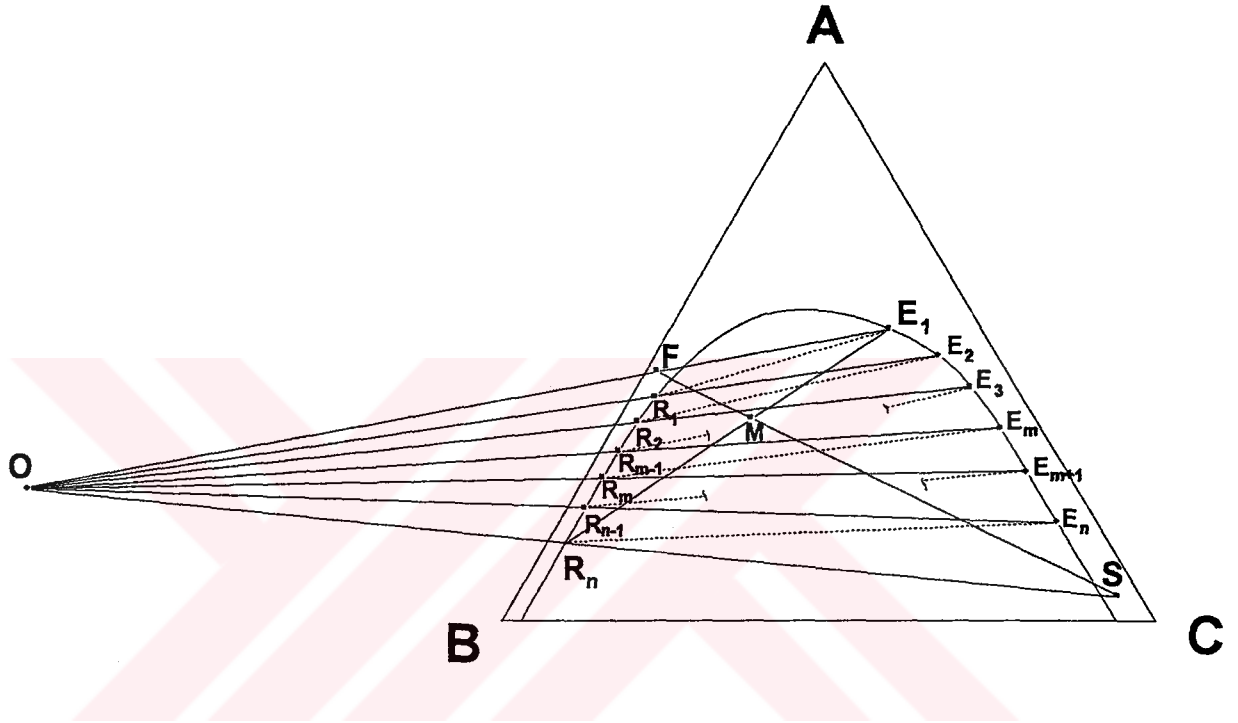
m 'inci kademe için,

$$R_{m-1} + E_{m+1} = E_m + R_m \quad (1.7.3.5)$$

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (1.7.3.6)$$

(1.7.3.4) ve (1.7.3.6) denklemleri gözönüne alındığında görülür ki, $\overline{OR_m}$ doğrusunu C bileşeni bakımından zengin çözünürlük eğrisi koluna uzatarak, herhangi bir E_{m+1} ekstraktı bir R_m rafinatından tayin edilebilir. Bütün ideal kademelerde olduğu gibi, E_m ekstraktı ve R_m rafinatı bir bağlantı doğrusunun uçlarında dengede bulunacaklardır. Buradan da R_1 , E_1 'den geçen

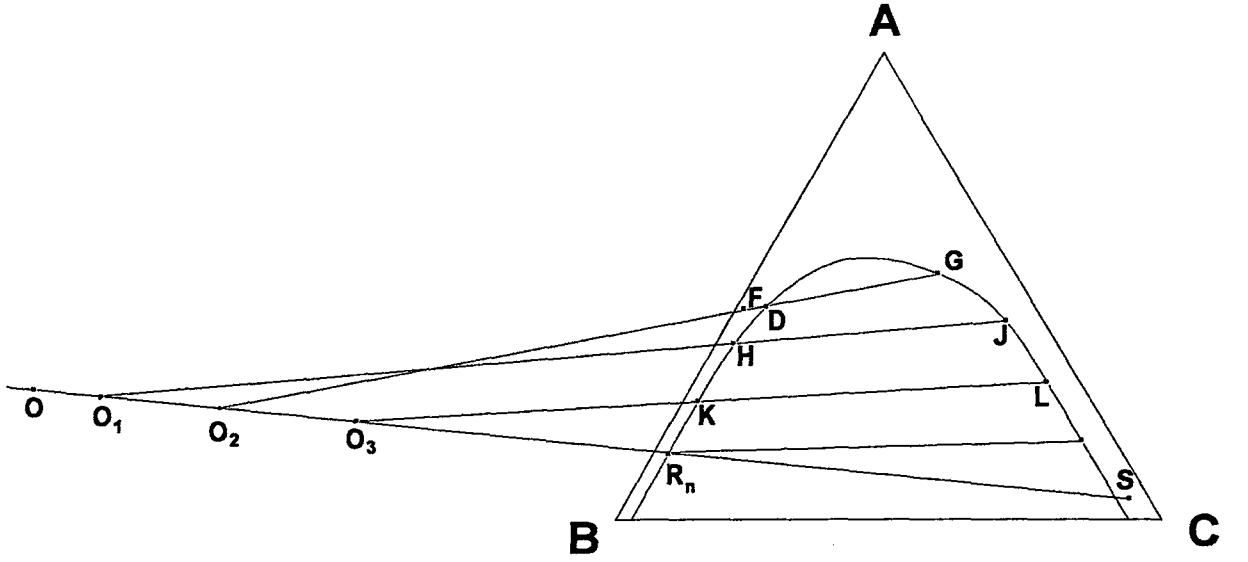
bağlantı doğrusu yardımıyla bulunur, E_2 ise $\overline{OR_1}$ doğrusunun uzantısı ile C bileşeni bakımından zengin çözünürlük eğrisi kolunun kesiştiği noktadadır ve R_2' de, E_2' den geçen bağlantı doğrusunun ucundadır. O noktası, solvent ve beslemenin relatif miktarları ve bağlantı doğrularının eğimine bağlı olarak, üçgenin solvent veya besleme tarafına düşer.



Şekil-1.7.3b Çok Kademeli Ters Akım Ekstraksiyonunun Üçgen Diyagramda Gösterilmesi

1.7.3.1. Solvent Miktarının Sınırlandırılması

Şekil-1.7.3b 'de açıkça görüldüğü gibi, bir bağlantı doğrusunun uzantısı işletme noktasından geçerse, kademelerin basamak şeklinde tayini bu bağlantı doğrusunun ötesine geçemez ve sonsuz sayıda kademe gerekir. Ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için $\overline{R_nS}$ doğrusu bir bağlantı doğrusu ile çakışmamalıdır. O noktası R_n 'den ne kadar uzak ise, lüzumlu solvent miktarı o kadar fazladır. Şekil-1.7.3b 'de ki gibi $\overline{R_nS}$ doğrusu uzatılır ve bağlantı doğruları da $\overline{R_nS}$ doğrusunu kesene kadar uzatılırsa R_n 'den en uzakta bulunan kesişme noktası minimum solvent miktarına tekabül etmektedir. (Şekil-1.7.3.1) 'deki \overline{HJ} bağlantı doğrusu ve O_1 noktası).



Şekil-1.7.3.1 Çok Kademeli Ters Akım Ekstraksiyonda Minimum Solvent

Bağlantı doğrularının eğimi C köşesine doğru ise, bunların $\overline{R_nS}$ ile kesişme noktaları üçgenin solvent tarafında olacaktır ve kesişme noktası S 'ye yaklaştıkça solvent miktarı da artar.

1.8. Çözücü (Solvent) Seçimi

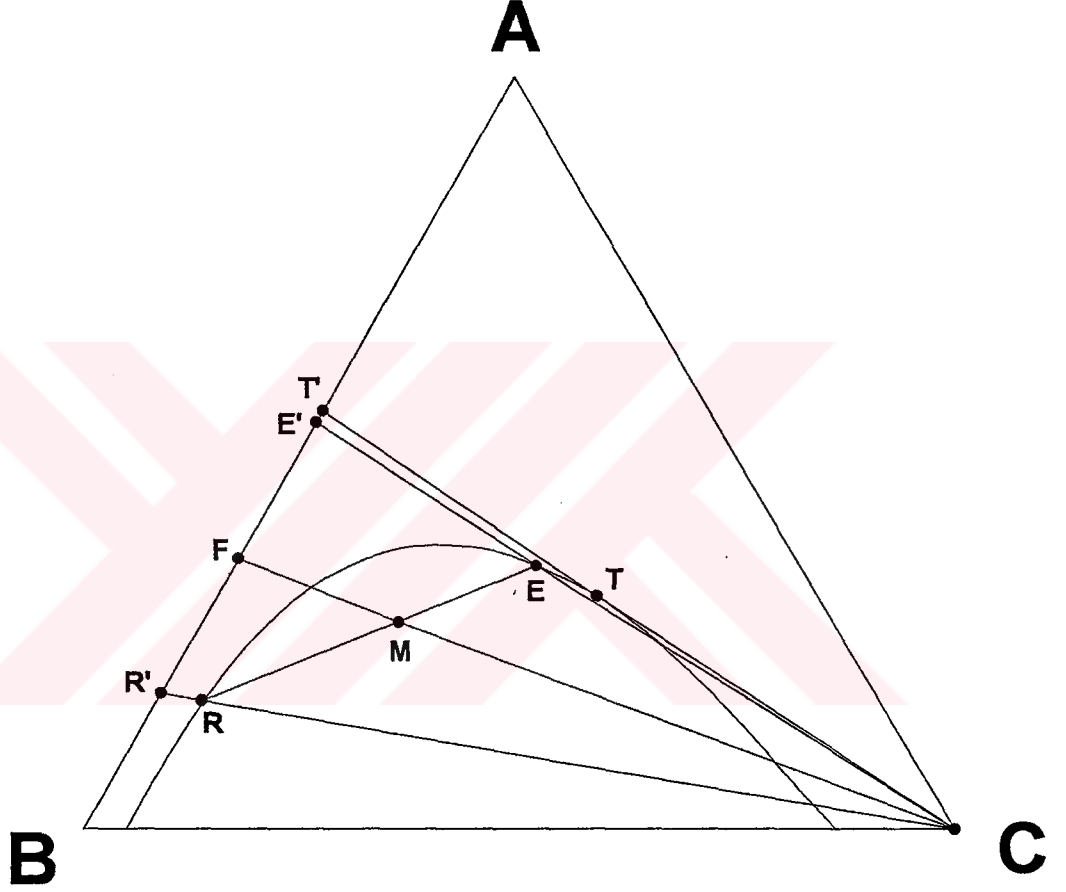
Bir sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü seçerken göz önüne alınması gereken bazı prensipler vardır. Bu prensipler çoğu zaman birbiri ile bağdaşmazlar, fakat şu da bir gerçektir ki, hiç bir madde bütün istenen özelliklere sahip olmaz. Bunun için, problem bu özelliklerin uzlaşması şeklinde çözümlenir ve göz önüne alınması gereken faktörlerin relatif önemine göre uygulama yapılır.

Solvent seçimi yaparken gözönünde tutulması gereken nicelikler şunlardır.

1.8.1 Seçicilik

Bir solventin uygulanabilir olup olmadığı, incelenmesinde göz önüne alınması gereken ilk özelliktir. Çözücünün, çözültiden bir bileşeni diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bu noktadan bakıldığında, bir solvent bileşenlerden birini kolay, diğerini ise zor çözmelidir. Şekil-1.8.1 'i incelediğimiz zaman A ve B bileşenlerinden meydana gelen iki bileşenli sistemin, C bileşeninin (çözücü) ilavesi ve sıvı-sıvı ekstraksiyona tabi tutulması ile, ancak B ve T' sınırları arasında iki faza ayrılacağı görülür. $\overline{CT'}$ doğrusu T noktasında çözünürlük eğrisine teğettir.

Burada F noktası, A ve B 'den oluşan ve C solventi ile birbirinden ayrılması planlanan karışımı temsil etmektedir. Bu diyagramda basit bir ekstraksiyon gidişini takip edelim. F çözeltisine C ilavesi ile oluşan M noktası, meydana gelen iki fazlı karışımı temsil etmektedir. Madde alışverişinin tamamlanıp denge oluşması için yapılan çalkalamadan ve fazların ayrılmasından sonra birbirinde çözünmeyen dengedeki konjüğe R ve E fazları oluşur. \overline{RE} doğrusu ise bir bağlantı doğrusudur.



Şekil-1.8.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonda Seçicilik

Ekstaksiyon operasyonlarında C solventini her iki çözeltiden uzaklaştırmak ve ekstrakte edilmiş maddeleri solventten tamamen ayırarak elde etmek alışlagelmiştir. R' noktasındaki bileşim, solventin uzaklaştırılması ile meydana gelen rafinattaki bileşimdir. E' noktasındaki bileşim ise, solventin uzaklaştırılmasından sonra meydana gelen ekstrakt fazı bileşimidir. Bu işlem sonucu orijinal karışım F , R' ve E' gibi iki çözelti haline getirilmiş olur. R' fazı B bakımından, E' fazı ise A bakımından zenginleşir. Ekstraksiyonun en etkin bir şekilde uygulanabilmesi için R' ve E' noktalarının mümkün olduğu kadar birbirlerinden uzak olmaları istenir. Çözünen bileşenin ekstrakt fazdaki kütle fraksiyonu, rafinat fazdakinden büyük ise (

her iki kütle fraksiyonu da ekstrakt çözücüsü hariç hesaplanmak şartı ile) kullanılan çözücü, çözünen için seçiciliğe sahiptir.

Şekil-1.8.1 'deki sistem için A bileşeni ekstarkt faz tarafından seçimli absorplanır. \overline{CE} doğrusunu E' ve \overline{CR} doğrusunu da R' noktasına kadar uzatalım. Bu takdirde $\frac{\overline{BE'}}{\overline{BR}}$ oranı, A

ve B bileşenlerinin ayrılmasında çözücünün seçiciliğini gösterir. E 'den C çözücüsünü uzaklaştıracak olursak E' noktası ile gösterilen iki bileşenli karışım ve R 'den C çözücüsünü uzaklaştıracak olursak R' noktası ile gösterilen iki bileşenli karışım meydana gelir. Bir çözücünün muhtelif sistemler karşısında gösterdiği seçicilik, dönüm noktasının B noktasına yaklaşması ile artar

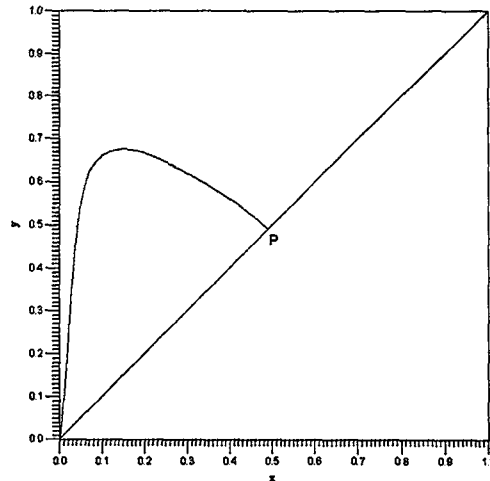
Dağılım eğrisi (Şekil-1.6.2) her ne kadar, çözünmüş bileşen A' nin B bileşeninden ayrılması hususunda çözücü C bileşeninin tesiri ile ilgili bilgiler vermekte ise de, çözücü hakkında bir kriter olarak *seçicilik* veya *ayırma faktörü* 'nün kullanılması daha uygundur. Dengedeki E ve R fazları için seçicilik,

$$\beta = \frac{(E \text{ deki } A \text{ nin Ağırlıkça fraksiyonu}) / (E \text{ deki } B \text{ nin Ağırlıkça fraksiyonu})}{(R \text{ deki } A \text{ nin Ağırlıkça fraksiyonu}) / (R \text{ deki } B \text{ nin Ağırlıkça fraksiyonu})}$$

veya,

$$\beta = \frac{y_E^* (R \text{ deki } B \text{ nin Ağırlıkça Fraksiyonu})}{x_R (E \text{ deki } B \text{ nin Ağırlıkça Fraksiyonu})}$$

\overline{RE} doğrusu seçicilik bir 'e olduğunda ($\beta=1$), \overline{FC} doğrusuyla çakışır (Şekil-1.8.1). Bu nedenle A maddesini ayırabilmek için seçicilik, 1 'den farklı olmalıdır. Seçiciliğin zayıf olduğu (bir' e yakın) durumlarda ise iyi bir ayırma sağlamak için solvent/besleme oranının ve ekstraksiyon kademe sayısının yüksek olması gerekir. Seçicilik veya ayırma faktörü β , destilasyondaki relatif uçuculukla analogtur.



Şekil-1.8.2 Seçicilik Diyagramı

$$x \text{ (Rafinat Fazda, A + B 'nin birim kütlesi başına, A bileşenin kütlesi)} = \frac{x_A}{x_A + x_B}$$

$$y \text{ (Ekstrakt Fazda, A + B 'nin birim kütlesi başına, A bileşenin kütlesi)} = \frac{y_A}{y_A + y_B}$$

Şekil-1.8.2, örneğimizde açıklanan sistemin seçicilik diyagramı olup, *A* bileşenin ekstrekt fazdaki kütle fraksiyonuna (*B* değerleri) karşıt olarak, *A* bileşenin rafinat fazdaki kütle fraksiyonunun (*B* değerleri) yerleştirilmesi ile meydana getirilmiştir. Her iki fraksiyonda da *C* çözücüsü hariç olarak hesaplanmıştır. Maksimum seçicilik 45° (diyagonal) doğrusundan en büyük uzaklaşma durumunda elde edilir. Seçiciliğin sıfır olması durumunda ise dönüm noktasında *P*, meydana gelir.

1.8.2 Geri Kazanılabilirlik

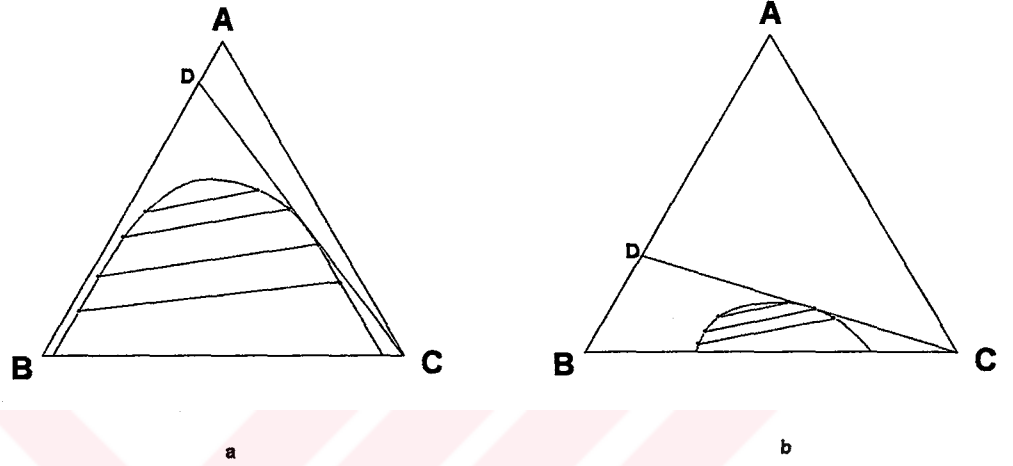
Bütün ekstraksiyon işlemlerinde elde edilen ekstrakt ve rafinat fazlarından solventin uzaklaştırılması gereklidir. Bu, sadece ürünlerin solvent ile kirlenmesini önlemek için değil, aynı zamanda işlem maliyetini düşürmek için solventin yeniden kullanılmasını temin etmek bakımından önemlidir. Geri kazanma işlemi genellikle bir fraksiyonlu destilasyon olduğundan, bu işlemi ucuz bir şekilde gerçekleştirebilmek için, solvent ve ayrılacak bileşenin relatif uçuculukları arasındaki fark mümkün olduğu kadar büyük olmalıdır.

Solvent, mevcut diğer bileşenlerle bir azeotrop oluşturuyorsa bu sistem dikkatle incelenmelidir. Azeotrop oluşumu solventin adi destilasyonla ayrılmasına engel olabilir. Bu yüzden azeotrop oluşturan maddeleri içeren tabloların incelenmesi solventin geri kazanılmasında büyük bir önem taşımaktadır. Ekstraksiyon işlemiyle ayrılan bileşiklerin mi, yoksa solventin mi daha uçucu olduğu problemi önemlidir. Ekstraksiyonda kullanılan solvent miktarı, genellikle ayrılması istenen ürünlerinkinden daha fazladır. Destilasyonla geri kazanma esnasında daha uçucu bileşik solvent ise, fazla miktarda solventin buharlaştırılacağından işlem pahalı olacaktır. Bu nedenle, böyle durumlarda solventin daha az uçucu olması istenir. Solvent seçiminin çok uygun olduğu koşullarda, az miktarda solvent kullanılması olasıdır ve böyle hallerde daha uçucu çözücü kullanmak avantajlı olabilir.

Bir sıvı-sıvı ekstraksiyonunda oluşan ekstrakt fazdan, solventin geri kazanılması için genellikle destilasyon ve buharlaştırma işlemi kullanılmasına rağmen kristalizasyon, adsorpsiyon ve nadiren ekstraksiyon işlemi de uygulanmaktadır. Ekmeğin asidik ortamda fermantasyonundan oluşan penisilin, amil asetat solventi ile ekstraksiyonundan elde edilen ürün fazından sulu bir tampon çözelti kullanılarak alınır ve amil asetat tekrar ilk ekstraksiyon için kullanılır. Bu işlem ekstraksiyonla solventin geri kazanılmasına tipik bir örnek oluşturmaktadır.[31]

1.8.3 Solventlerin Karşılıklı Çözünürlükleri

Ekstraksiyonda kullanılacak solvent ve ekstrakte edilecek çözelti birbirinde mümkün olduğu kadar az çözünmelidir. Bir ekstraksiyonun mümkün olabilmesi için ikili karışım bileşimi üçüncü bileşik ile faz teşkil edebilecek bir değerde olmalıdır.

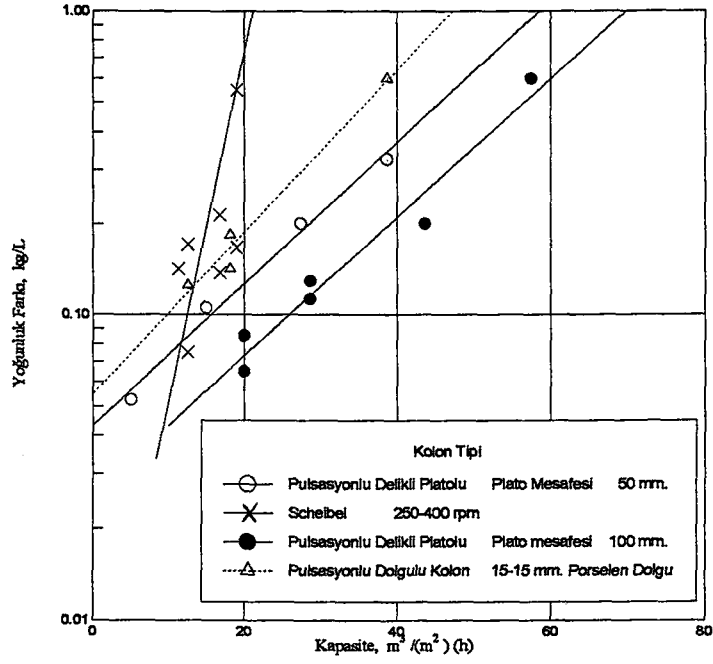


Şekil-1.8.3. Ekstraksiyonda Solvent Çözünürlüğünün Etkisi

Bunun tersi olarak Şekil-1.8.3 'de görüldüğü gibi neticede mümkün olan ayırmanın derecesi artar. Gösterilen her iki sistemde de B ve A 'dan oluşan çözeltileri, saf B 'den D 'ye kadar olan sınırlar içinde C bileşimini kullanarak ayırmak mümkündür. Çünkü ancak bu konsantrasyon aralığında C 'nin ilavesiyle iki faz meydana gelir. Açıkça görülür ki (a) sistemi ile mevcut olanaklar (b) sisteminden daha geniştir. Ayrıca çözünmezlik alanının büyük olması solventin geri kazanılmasını daha da kolaylaştırır.

1.8.4 Yoğunluk

Temasa gelen fazların yoğunlukları arasında bir fark olması esastır ve bu fark mümkün olduğu kadar fazla olmalıdır. Bu nedenle, sadece birbirinde karışmayan fazların ayrılma oranı değil, aynı zamanda bunları temasa getirmede kullanılan cihazlarında kapasiteleri artmış olacaktır. İki maddenin karşılıklı çözünürlüğünden dolayı yoğunlukları değişeceğinden, sadece ekstrakte edilecek çözelti ve ekstraksiyonda kullanılacak saf solventin relatif yoğunluklarını incelemek yeterli değildir. Sürekli çalışan bir cihaz için, temasa getirilen fazların kafi bir yoğunluk farkının düşünülen işlemin her bölgesinde mevcut olduğundan emin olmak önemlidir.



Şekil-1.8.4 Kolon Tipli Ekstraktörlerde Yoğunluk Farkının Kapasiteye Etkisi

Kolon şeklindeki ekstraksiyon cihazlarında, yükleme kapasitelerine yoğunluk farkının etkisi Şekil-1.8.4 'de gösterilmiştir. [24]

1.8.5 Fazlar Arası Yüzey Gerilim

Birbiriyle karışmayan ve ayrılması istenen fazlar arasındaki yüzey gerilimin hızlı bir işlem için yüksek olması arzu edilir. Diğer taraftan fazlar arasındaki yüzey gerilim yüksek olduğunda, bir likidin diğeri içerisinde disperse olması güçleşir. Yüzey gerilim düşük olduğunda ise kararlı emülsiyonlar oluşur. Şekil de gösterilen sistemde, dengede bulunan fazlar arasındaki yüzey gerilim P (tepe noktası) noktasında sıfıra düşer.

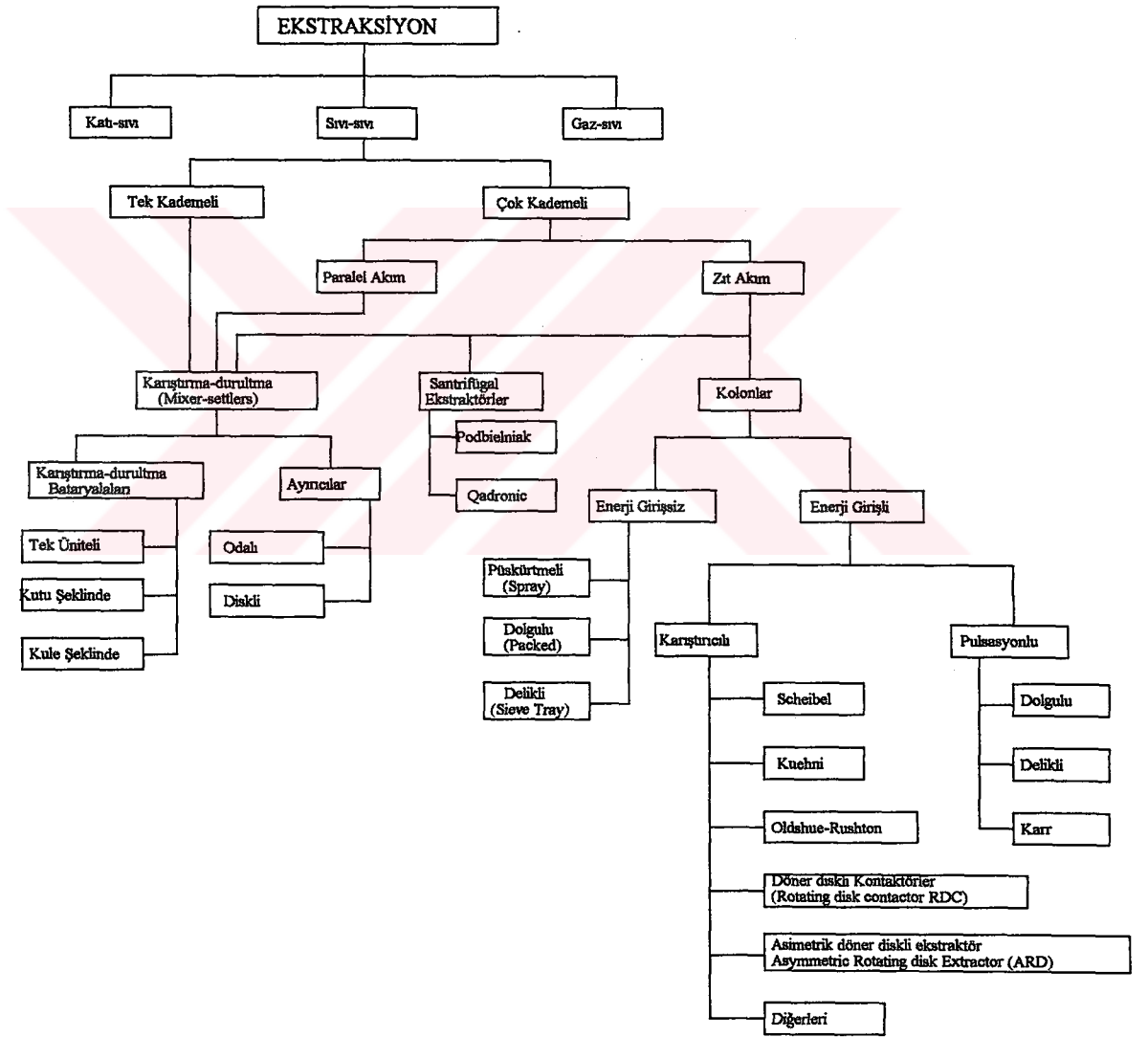
1.8.6. Diğerleri

Kullanılacak solvent korrozif , viskozitesi düşük, donma noktası düşük, ucuz ve buhar basıncı da yapılacak ekstraksiyon şartlarına uygun olmalıdır. Ayrıca zehirli ve yanıcı (alevlenme temperaturü düşük) olmamalıdır.

1.9. Sıvı-sıvı Ekstraksiyonda Kullanılan Cihazlar

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan cihazlar, bugün bile gelişme devresinde bulunmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, çok değişik tipte cihazlar kullanılmaktadır. Karıştırma-durultma ünitesi birçok ekstraksiyonda uygulanmakla beraber, ekstraksiyon kulelerinin kullanılmasına karşı büyük bir istek vardır [9]. Şekil-1.9 'da sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan cihazların sınıflandırılması, Tablo 1.9 'da ise ana karakteristikleri görülmektedir.

Bütün sıvı-sıvı ekstraksiyon cihazlarında, önce iki sıvı fazın birbirleriyle iyi bir şekilde karıştırılması ve daha sonra bu karışımın ekstrakt ve rafinat olarak fazlara ayrılması gerekir. Bu bakımdan ekstraksiyon cihazları iki kısımda incelenir.



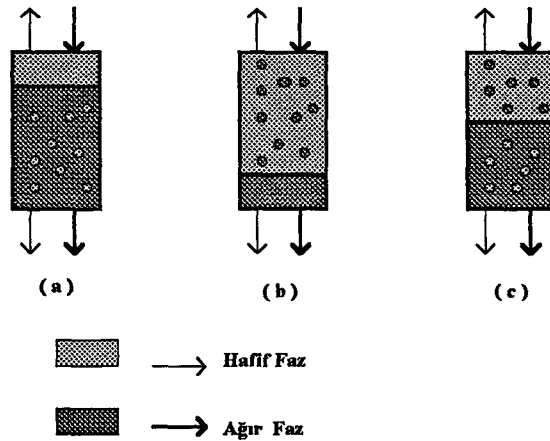
Şekil-1.9 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Cihazlarının Sınıflandırılması

Tablo 1.9 Ticari Ekstraksiyon Cihazlarının Endüstriyel Uygulama Alanları ve Özellikleri

Ekstraktör Tipi	Genel Özellikleri	Ticari Uygulama Alanı
Karıştırmasız Kolonlar	Düşük Maliyet Düşük İşletim ve Bakım Giderleri Kolay Kurulum Korrozif Maddelerle Çalışılabilme	Petrokimya
Karıştırma-Durultma (Mikser-Settler)	Yüksek Kademe Etkinliği Yüksek Kapasite Yüksek viskoziteli sıvılarla Çalışılabilme Çalışma Esnekliği Uygun Ölçeklendirilme	Petrokimya Nükleer Gübre Metallurji
Pulsasyonlu Kolonlar	Düşük H.E.T.S İçerisinde Hareketli Bölme Olmaması Çok Kademe Mümkündür	Petrokimya Nükleer Metallurji
Şaşırtmalı-Platolu Kolonlar	Yüksek Kapasite Düşük H.E.T.S Çok Kademe Mümkündür Uygun Kurulum Maliyeti Düşük İşletim ve Bakım Giderleri	Eczacılık Petrokimya Metallurji

1.9.1. Yoğunluk Farkından Yararlanarak Fazları Ayıran Cihazlar

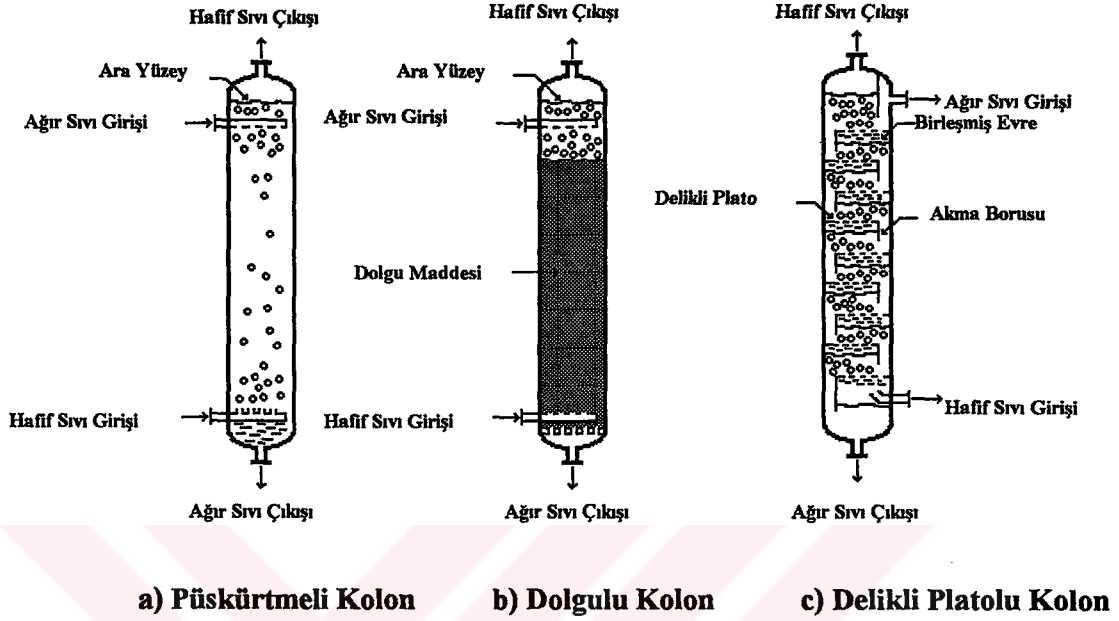
Yoğunluk farkından yararlanarak solvent ve rafinat fazları ayıran cihazları kendi aralarında da ikiye ayırırlar. Bu tür cihazları Şekil-1.9.1 'de görüldüğü gibi; hafif fazı, ağır faz içinde, ağır fazı hafif faz içinde ve her iki fazda birbirinin içinde disperse ederek üç değişik tarzda işletmek mümkündür.



Şekil-1.9.1 Sürekli Kolonlarda Akış Tipleri

1.9.1.1. Dışardan Bir Enerji Vermeden İki Fazı Karıştırıcı Cihazlar

Püskürtmeli, delikli platolu, şaşırtmalı ve dolgu maddeli kolonlar bu sınıfa girmektedir.



Şekil-1.9.1.1 Karıştırmasız Kolon Ekstraktörler

1.9.1.1a. Püskürtmeli (Spray) Kolonlar

Bunlar, basit bir yapıya sahip olmalarına rağmen, sürekli fazda aşırı geri karışma ve faz temasının zayıf olması nedeniyle etkinlikleri çok düşüktür. Şekil-1.9.1.1a 'da görülen püskürtmeli kolon, bir veya iki kademedan daha fazlasını gerektirmeyen yıkama ve nötralizasyon gibi işlemlerde kullanılmaktadır.

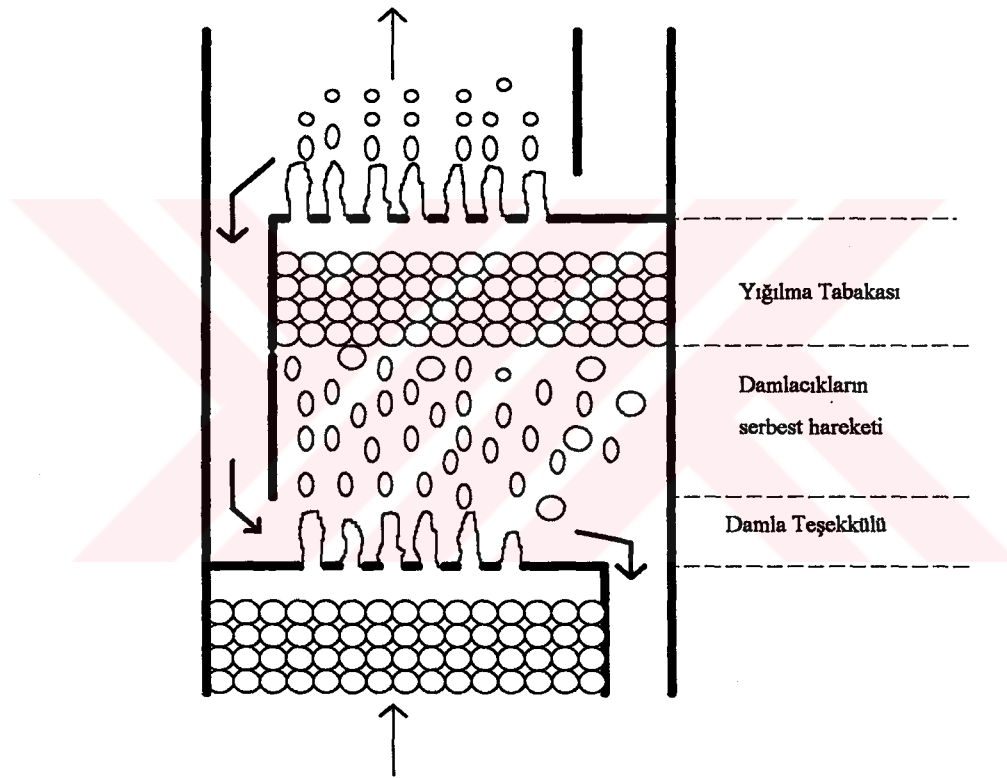
1.9.1.1b. Dolgulu (Packed) Kolonlar

Gaz-sıvı temasını sağlamak için kullanılan, rastgele dolgu maddeleri içeren kolonlar, ekstraksiyonda da geniş ölçüde kullanılmaktadır. Geri karışmayı azaltmaları ve faz temasını düzenlemeleri nedeniyle en iyi etkinliğe sahiptirler. Dolgu maddesi, dağılmış fazın birleşmesini önlemek için, sürekli faz ile ıslatılmalıdır.

Dolgu maddeli ekstraksiyon kolonu şematik olarak Şekil-1.9.1.1b 'de gösterilmiştir. Dolgu maddesi olarak çok sayıda malzeme kullanılmakla beraber, bunların içinde en tanınmış olanı ve en çok kullanılanı Rasching halkasıdır. Rasching halkası, yüksekliği çapına eşit, içi boş silindirden ibarettir. Dolgu maddeleri seramik, metal, cam gibi değişik malzemelerden üretilebilir. Dolgu maddesinin seçimi, kolonun verimini, ekonomisini ve ömrünü doğrudan etkiler.

1.9.1.1c. Delikli Platolu (Perforated-plate) Kolonlar

Şekil-1.9.1.1c 'de hafif sıvının dağıtılmasına göre düzenlenmiş delikli platolu bir kolonun en yaygın olarak kullanılan şekli şematik olarak görülmektedir. Hafif sıvı her bir platodaki deliklerden yukarı doğru çıkmakta ve dolayısı ile sürekli faz içerisinde geçerek dağılmaktadır. Sürekli sıvı her bir platoyu yatay olarak ve akma borusunu takip ederek plato altına geçmektedir. Ağır sıvının dağıtılması halinde kolon ters olarak çevrilmek suretiyle aynı dizayn kullanılabilir. Delikli platolu kolon birbiri üzerine dikey olarak yerleştirilmiş kısa ünitelerden oluşmaktadır.



Şekil-1.9.1.1c Delikli-platolu Kolon Kesiti

Dolayısı ile kolon, karıştırma-durultma tipinden ziyade püskürtmeli tipteki bir ekstraksiyon cihazı olarak davranmaktadır. Platolar esas olarak, püskürtmeli kolonlarda oluşan geri karışmayı yok etmeye yarar. Ayrıca, dağılmış fazın birleşmesi ve yeniden dağılması nedeniyle ekstraksiyon etkinliği artar. Özellikle bu tip kolonlar yüksek derecede ekstraksiyon etkinliği sağladığından delikli platolu ekstraksiyon kolonları, petrol rafinasyonu ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dikkatli bir dizayn ile bu kolonlar mükemmel debi

karakteristiklerine sahip olabilirler ve düşük yüzey gerilimli sistemler halinde kütle transfer karakteristikleri de mükemmel olur.

Dizayn üzerinde çok sayıda değişikler teklif edilmiş ve üzerinde çalışılmıştır. Örneğin, akma borularında kolon dolgusu kullanarak her iki sıvının da platolardaki deliklerden geçmesi sağlanmıştır. *Bradley, Williams, Mycock ve Hartwig* cihazlarını örnek olarak verebiliriz [20, 24, 27]

İyi bir plato etkinliği sağlama bakımından dağılmış fazın deliklerden temiz bir şekilde fişkiracağı bir dizayn yapılmalıdır. Bu durum, plato maddesinin sürekli faz tarafından tercihli olarak ısıtılmasını (bazı bakımlardan plastik yada plastik kaplı platoların kullanılmasını gerektiren) veya dağılmış fazın plato yüzeyinin ilerisine yerleştirilmiş memelerden fişkirmasını gerektirmektedir. Bunlar delikler delerek ve yerlerinde çapaklar bırakarak teşkil edilebilir.

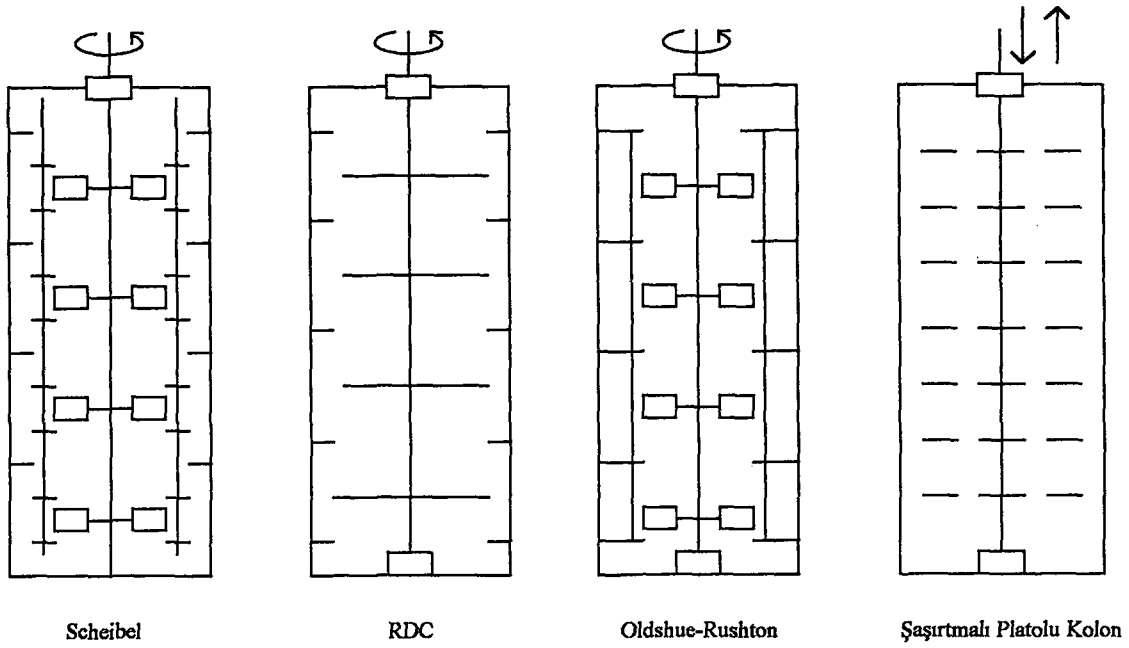
Delikler, kare veya üçgen düzeninde birbirine mesafesi 1.27-1.905 cm olacak şekilde, çoğunlukla 0.3175-0.6350 cm çapında açılır. Yüksek yüzey gerilimli sistemlerle daha düşük deliklerin bir dereceye kadar daha iyi değerler vermesi hariç, ekstraksiyon derecesi üzerine delik büyüklüğünün nispeten küçük bir etkisinin olacağı görülmektedir. Toplam delik alanının kolon kesit alanının %15-20 'i kadar olması uygundur. Damlaların deliklerden geçme hızı, damlalar deliklerde yavaş olarak teşekkül etmeyecek şekilde ve daha da önemlisi delikleri geçen dağılmış faz akımlarının kısa bir mesafede damlacıklara parçalanacak şekilde olmalıdır. Ayrıca delikleri geçen dağılmış sıvı faz akımlarının bir üst platodaki sıvı tabakasında toplanmadan önce damlalara bölünmesi, sürekli sıvının lineer hızının akma borusundaki aşırı yüklenmeden kaçınmak için gerekli olandan daha fazla olmamalıdır [20, 2]

1.9.1.2. Dışardan Bir Enerji Alarak İki Fazı Karıştıran Cihazlar

Mekanik olarak karıştırmalı, pulsasyonlu ve karıştırma-durultma tipi ekstraksiyon cihazları bu sınıfa girmektedir.

1.9.1.2a. Mekanik Karıştırıcı Kolonlar

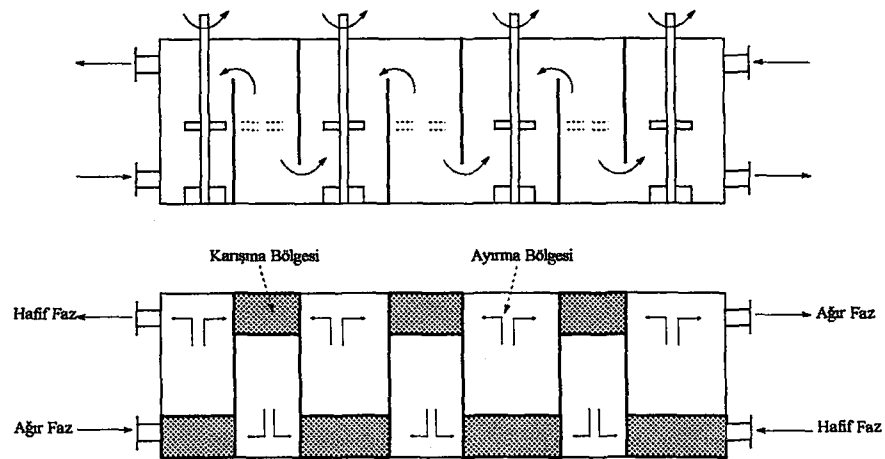
Mekanik karıştırıcı kolonlar, Şekil-1.10.1.2a 'da görüldüğü gibi döner karıştırıcı, şaşırtmalı ve vibrasyonlu platoları içermektedirler. Karşılıklı bölmelerin pervanelerle karıştırıldığı Scheibel kolonunun ilk modeli 1948 yılında geliştirilmiştir. 1951 yılında Hollanda 'da geliştirilen döner-diskli kontaktör (RDC), hızla dönen diskin arafaza uyguladığı kesme kuvvetinden yararlanır. Bu kontaktör, başlıca furfural ve SO₂ ekstraksiyonunda, alifatiklerden aromatiklerin ayrılması için sulfolan ekstraksiyonunda ve kaprolaktamın saflaştırılması için petrokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür cihazlardan bazıları da Kuehni, Asimetrik-Döner-Diskli , Şaşırtmalı platolu ve Treybal kontaktörleridir.



Şekil-1.9.1.2a. Tipik Mekanik Karıştırıcı Ekstraksiyon Kolonları

1.0.1.2b Karıştırma-Durultma (Mixer Settlers) Tipi Ekstraksiyon Cihazları

Karıştırma-durultma tipi ekstraktörler, emniyetli olmaları, esneklikleri ve yüksek kapasitelerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar yüksek kapasite ve birkaç kademe gerektiren işlemler için ekonomiktirler. Basit kutu tipi karıştırma-durultma ekstraktörleri (Şekil-1.9.1.2b), Uranyum ve Plotonyumun saflaştırılması için İngiliz Atom Enerji Kurumu tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Lurgi firması tarafından kule tipi karıştırma-durultma cihazı geliştirilmiştir. Aromatik bileşiklerin ekstraksiyonunda büyük ölçüde kullanılan kule tipi karıştırma-durultma cihazı Lurgi firması tarafından geliştirilmiştir.

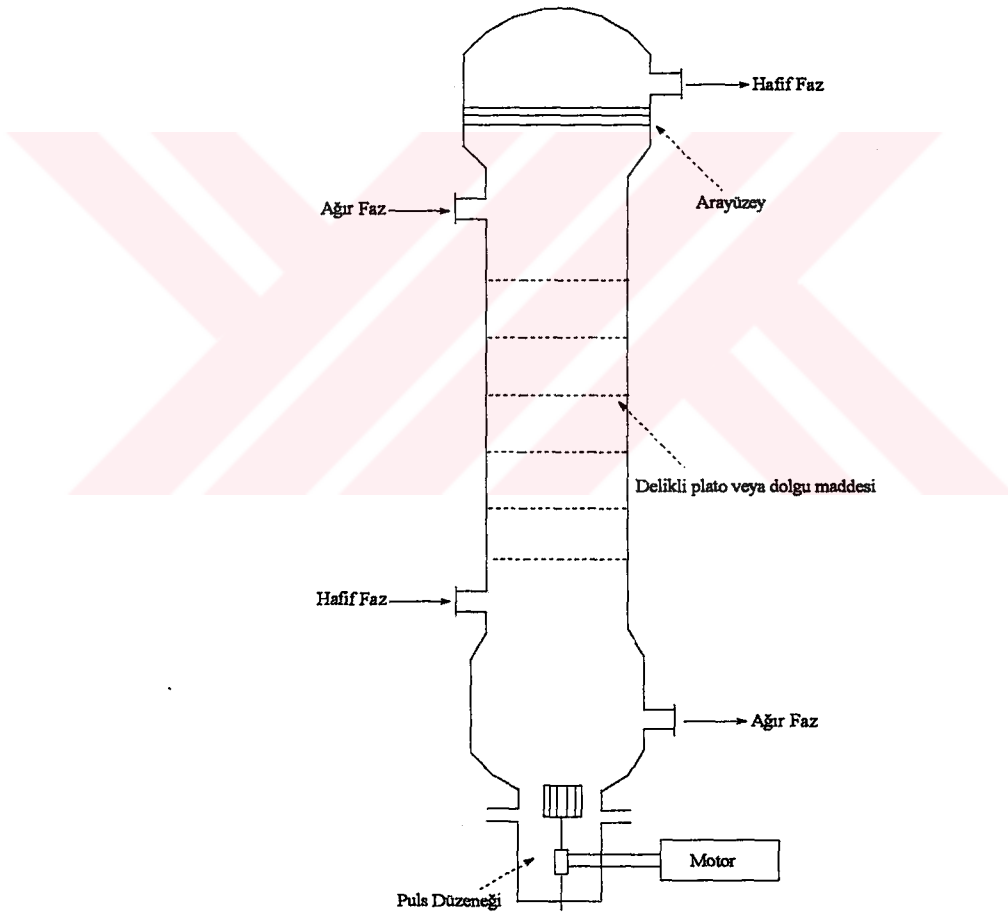


Şekil-1.9.1.2b Kutu Tipi Karıştırma-Durultma Ekstraksiyon Cihazı

1.9.1.2c Pulsasyonlu Kolonlar

Pulsasyonlu kolonlar, dolgulu veya delikli platolu olarak dizayn edilebilmektedir. Kolon içinde hareketli parçaların bulunmaması kurulum ve müdahale açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Fazların durulmasını sağlamak için, kolon tepesine ve tabanına durulma bölgeleri yerleştirilir. Arafaz oluşumu operasyon şekline bağlı olarak üstte veya altta olabilir. Pulsasyon, kolon tabanına yerleştirilen özel amaçlı pompalar veya sıkıştırılmış hava kullanarak sağlanır.

Pulsasyonlu-Dolgulu kolonlar sınırlı yeni damla oluşumu, dolgu maddelerinin kolayca kirlenmeleri ve zayıf karışma sağlamasına rağmen yirmi yıldır endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır.



Şekil-1.9.1.2c Pulsasyonlu Ekstraksiyon Kolonu

Pulsasyonlu delikli-platolu ekstraksiyon kolonları, radyokimyasal ayırma operasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pulsasyonlu kolonlar, Van Dijk tarafından 1935 yılında icat edilmesine rağmen solvent ekstraksiyonunun radyokimyasal alanda uygulandığı 1940 yılının sonlarına kadar kimya endüstrisinde kullanılmamıştır. Nükleer endüstride cihaz büyüklüğü ve hacmi önemli bir ekonomik bir faktör olduğundan, pulasyonlu kolonların küçük boyutlu ve yüksek etkinliğe sahip olmaları radyokimyasal ayırma işlemlerinin toplam maliyetini büyük ölçüde azaltır.

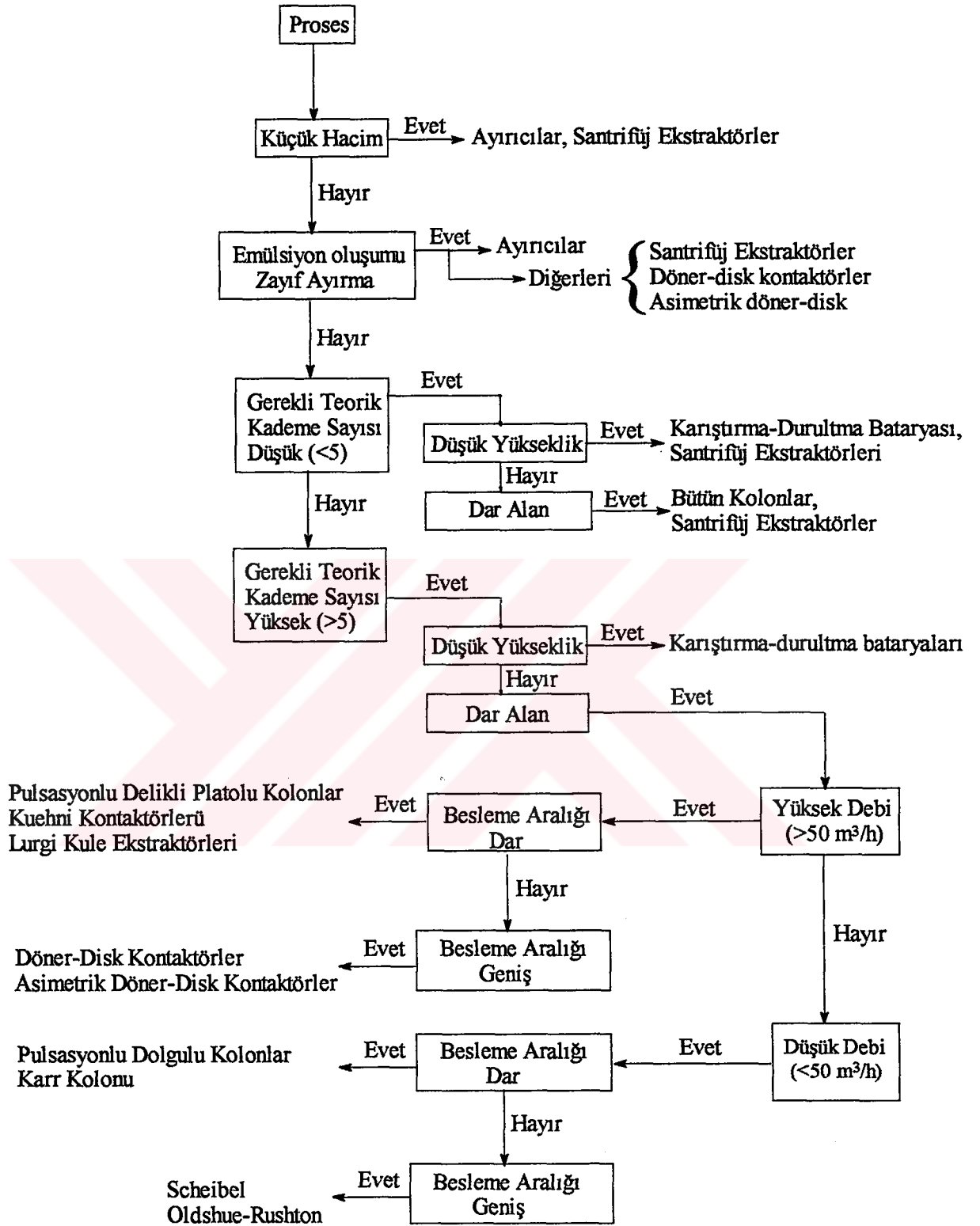
Kolondaki damlaların düzensiz dağılımı ve kolon kesiti üzerindeki düzensiz enerji dağılımı sebebiyle düşük aksel karışma ve yüksek ekstraksiyon etkinliği pulsasyonlu delikli-platolu kolonların karakteristik bir özelliğidir.

1.9.2 Santrifügal Ekstraktörler

Podbielniak, luwesta, podbielniak ve quadronik ekstraktörlerin dahil olduğu bu tip cihazlarda, sıvı fazların birbiri ile temas süresinin kısa olması nedeniyle bunlar kararlı olmayan maddelerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadırlar.

1.9.3 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu İçin Cihaz Seçimi

Şekil-1.9.3 'de görülen şema, pilot denemelerle desteklenerek sıvı-sıvı ekstraksiyon cihazlarının seçimi ve tasarımında kullanılabilir. [24]



Şekil-1.9.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İçin Cihaz Seçimi

II. MATERYAL ve METOD

2.1. Asetik Asid Hakkında Genel Bilgi

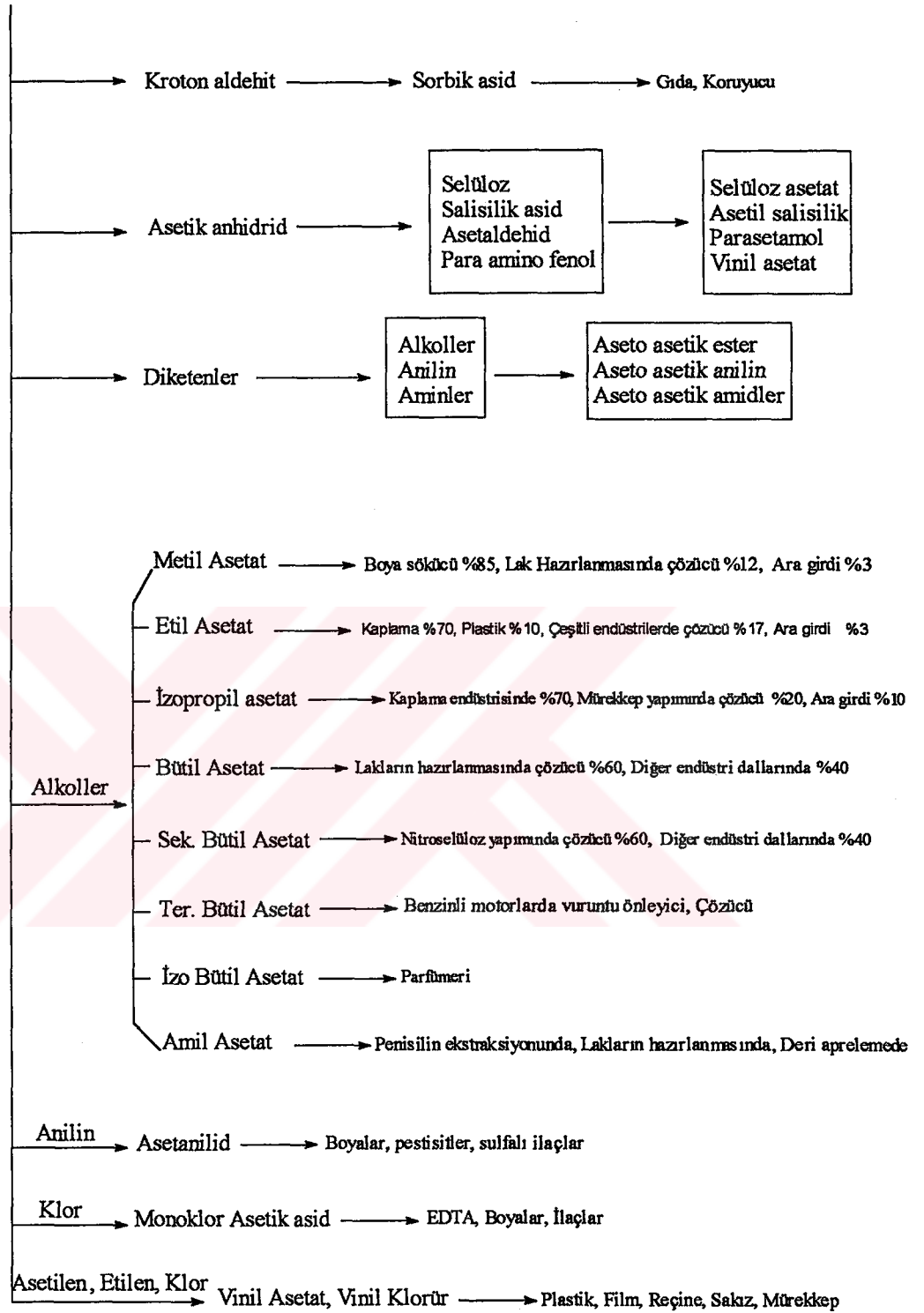
Theophrastos'un beyaz kurşun üretiminde yardımcı madde olarak sirkeyi kullandığı M.Ö. 327-287 yılları, asetik asidin endüstriyel olarak ilk kullanım tarihi olarak kabul edilmektedir. Sirke için asetik asid sözcüğü, 1540-1600 yılları arasında yaşamış olan Libavius tarafından önerilmiş ve bugün buzlu asetik asit (glacial asetic acid) olarak bilinen asetik asid türünün özelliklerini ortaya koymuştur. Asetik asit, Libavius'dan beri endüstride Teknik asetik asid (sirke asidi) ve Buzlu asetik asid (glacial) olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

Eetanoik asid veya metil karboksilik asit olarak da bilinen asetik asit, organik asidlerin en önemlilerinden biri olup bir mono karboksilik asiddir. Renksiz ve berrak olan asetik asid keskin sirke kokusunda olup yakıcı bir tadı vardır.

Asetik asid, dünyada en çok üretilen ve tüketilen 35 adet kimyasal madde arasında yer almaktadır. Son 10 yıldır, yıllık üretim hızı ortalama olarak %8 'in altına düşmemiştir. Bir çok ara madde ve son ürünün üretilmesinde kullanılan ve alternatifi olmayan bir girdidir. Asetik asidden elde edilen ara ve son ürünlerin kullanım alanları Şekil-2.1 'de gösterilmiştir. En çok vinil asetat, asetik anhidrid, selüloz asetat ve teraftalik asit üretimi için kullanılmaktadır. Asetik asidden elde edilen vinil asetat monomerinin hemen hemen tamamı polivinil asetat emülsiyonlarının, polimerlerinin ve kopolimerlerinin üretimi için harcanmaktadır. Çok az miktarda vinil asetat monomeri de akrilik fiberlerin, hot-melt yapıştırıcıların, etilen kopolimerlerin hazırlanmasında, sakız yapımında kullanılmaktadır. Asetik asidin diğer önemli bir türevi olan selüloz asetat, önemli bir termoplastik olup, plastik levha, film, bazı lakların hazırlanmasında ve paraşüt, balon gibi askeri amaçlarla kullanılan malzemelerin yapımında da kullanılmaktadır. Asetik asitten elde edilen diğer asetatların tüketim alanları Şekil-2.1 'de verilmiştir.

Bugün, dünyada asetik asid üretimi yapan tesislerin kurulu kapasitesi 4.5 milyon ton/yıl civarındadır. Asetik asid üreticileri, ürettikleri asetik asid miktarının %65 'ini kendi tesislerinde kullanarak asetik asid türevleri üretmektedirler. Türkiye 'de ise özel sektöre ait iki firma tarafından asetik asid üretimi yapılmaktadır. Bu tesislerin toplam kurulu kapasiteleri 3900 ton/yıl 'dır. Türkiye 'nin asetik asid ithalatı ise devamlı bir artış göstererek 1986 yılında 300 ton olan glasiyel asetik asid miktarı 1989 yılında 5500 ton/yıl 'a çıkmıştır. 1985 yılında 200 ton olan ticari asetik asid ithalatı ise 1989 'da 5000 ton/yıl 'a çıkmıştır.

ASETİK ASİD

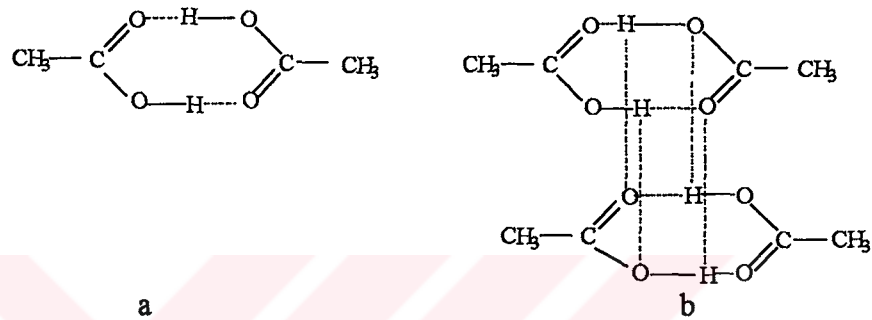


Şekil-2.1. Asetik Asidin Türevleri ve Kullanım Alanları

2.1.1. Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Asetik asid, organik bileşikler için iyi bir çözücü olup suyla her oranda karışır. Esterler ve eterler gibi suda çözünmeyen sıvılarla, su arasındaki asetik asid dağılımı genellikle suda çözünmeyen faz yönündedir. Bu nedenle, sulu asetik asid çözeltilisinin derişiklendirilmesinde ve geri kazanılmasında, endüstride çoğunlukla ekstraksiyon kullanılmaktadır.

Buhar fazda; monomerleri, hidrojen köprüleriyle birbirine bağlanmış iki molekülden oluşan dimerleri (Şekil-2.1.1a), monomer-dimer karışımları ve az miktarda da tetramerleri halinde (Şekil-2.1.1b) bulunur [10].



Şekil-2.1.1. Asetik asidin dimeri ve tetramerleri

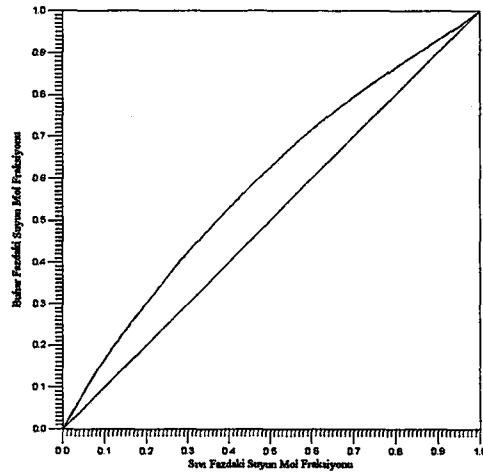
Sıvı fazda ve buhar fazında bulunan asetik asidin fiziksel özellikleri Tablo-2.1.1 'de verilmiştir. Asetik asidin fiziksel özellikleri içerisinde en dikkat çekici olanı, buhar fazda monomer-dimer denge bileşimidir. Örneğin, saf haldeki asetik asid buharlarının doygun haldeki özgül ağırlığı birçok kaynakta 2.07 olarak verilmesine rağmen, gerçekte dimerleşmeden dolayı özgül ağırlığı 3.8 'dir. Yine bazı kaynaklar saf asetik asid buharlarının sabit basınç altındaki etkin ısı kapasitesinin, monomerin ısı kapasitesine kıyasla dört kez büyük olduğunu belirtmektedir. Gerçekte ise, sabit basınç altında buharlaşma sıcaklığı yükseldikçe ortamda absorbe olan ısı, dimerlerin monomer haline dönüşmesine neden olur. Asetik asidin buhar fazda işlem gördüğü prosesler için ısı denklikleri yaparken, asetik asidin dimerleşme özelliğini ve diğer karboksilik asidlerle hidrojen köprüleri aracılığıyla farklı fiziksel özelliklerde dimerler oluşturabileceği unutulmamalıdır.

Asetik asidin diğer önemli bir fiziksel özelliği, birçok çözücü ile azeotrop karışımlar vermesidir. Özellikle su ve asetik asidin bir buhar ve iki sıvı faz içerisinde dağılmış olduğu heterojen azeotrop sistemler, seyreltik asetik asidin ekstraktif derişiklendirilmesinde gözönünde bulundurulur. Asetik asidin rektifikasyonla derişiklendirilmesi, buhar fazındaki uygun olmayan dağılıma oranları (Tablo-2.1.1) nedeniyle ekonomik değildir. Çünkü, Şekil-2.1.1 'de de görüldüğü gibi buhar faz bileşimi, sıvı faz bileşiminden çok farklı değildir ve asetik asid bileşiminin düşük olduğunda, sıvı-buhar denge eğrisi diyagonele yaklaşır, bu yüzden seyreltik çözeltilerden asetik asidin geri kazanılması için, çok uzun destilasyon kolonuna ve yüksek

reflükse ihtiyaç vardır. Asetik asidin derişiklendirilmesinde üç farklı proses geliştirilmiştir. Bunlar; kolon tabanından asetik asidi almak için, refüks olarak odun yağının kullanıldığı *Suida* prosesi, suyla karışmayan uçucu solventlerle ekstraksiyonun kullanıldığı *Brewster* prosesi ve bir yardımcı madde kullanılarak oluşturulan azeotropik karışımla suyun kolon tepesinden uzaklaştırıldığı *Othmer* prosesidir. Son iki metoddan ilkinde solvent kolay uçucu, diğerinde ise asetik asid kolay uçucudur. Eğer solventin kaynama noktası asetik asidinkinden daha yüksekse, aşırı ısınmış ürün yalnızca asetik asiddir, diğer durumda ise asetik asid dip üründür. Her iki durumda da solvent miktarı asetik asid miktarından çok fazladır. Bu yüzden düşük kaynama noktasına sahip solvent kullanılması durumunda, enerji gereksinimi yüksek olur. Benzilalkol, Dietilmalonat ve Benzilasetat gibi yüksek kaynama noktalı solventlerle yapılan denemeler sonucunda, ekstraksiyon için en uygun solventin Benzilalkol olduğu rapor edilmiştir. [34] Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, bu çalışmada solvent olarak Benzilalkolün kullanılması uygun görülmüştür.

Tablo-2.1.1 Asetik asid-Su Sisteminin 760 mmHg'daki Sıvı-Buhar Denge Verileri [14]

Asetik Asit Mol Fraksiyonu		Temperatür °C	Asetik Asit Mol Fraksiyonu		Temperatür °C
Sıvı Faz	Buhar Faz		Sıvı Faz	Buhar Faz	
0.00	0.000	100.0	0.60	0.470	105.8
0.05	0.037	100.3	0.70	0.575	107.5
0.10	0.070	100.6	0.80	0.698	110.1
0.20	0.136	101.3	0.90	0.833	113.8
0.30	0.205	102.1	0.95	0.890	115.4
0.40	0.284	103.2	1.00	1.000	118.1
0.50	0.374	104.4			



Şekil-2.1.1. Asetik asid-Su İkili Sistemi İçin Buhar-Sıvı Denge Eğrisi

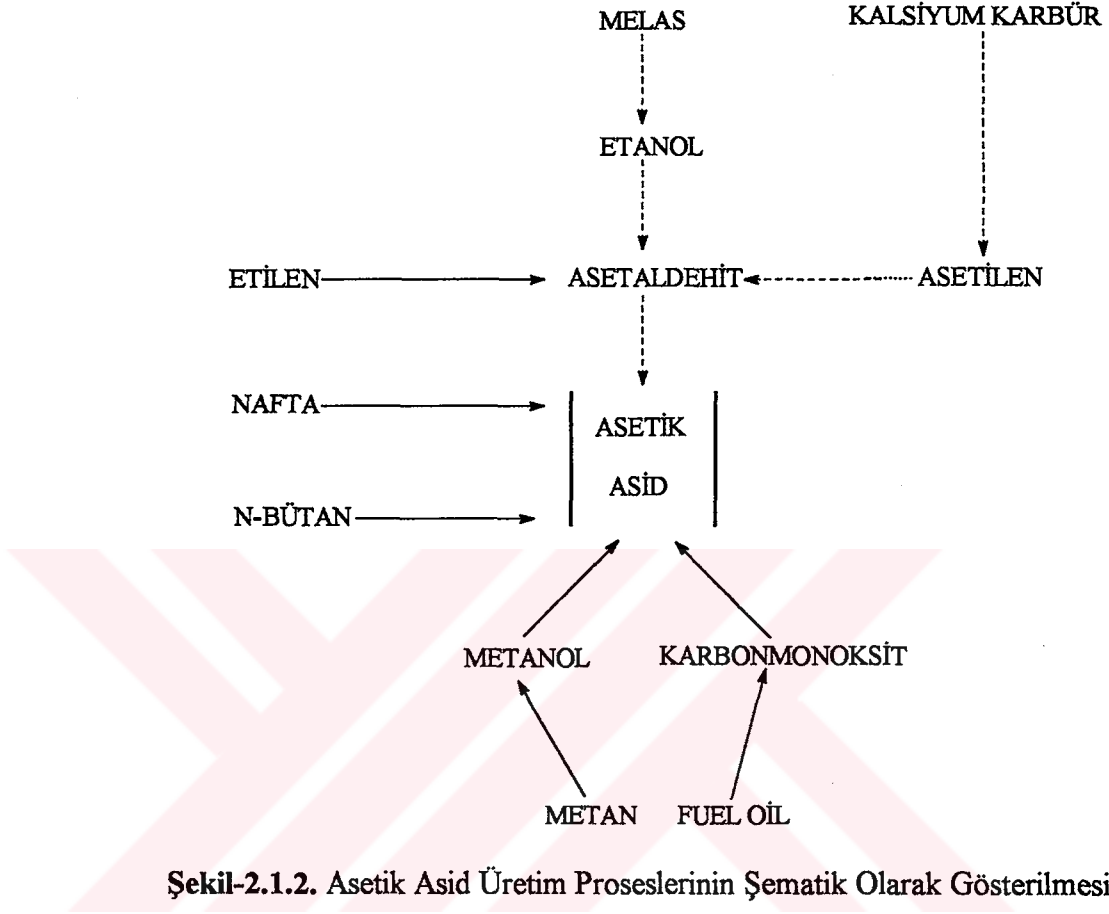
Tablo 2 Asetik Asidin Fiziksel Özellikleri [14]

	B u h a r F a z			Sıvı
	Monomer	Dimer	Karışım	
Molekül Ağırlığı	60.03	120.106	-	-
Erime Noktası °C				16.6
Kaynama Noktası °C				117.9
Özgül Ağırlığı	2.07	4.14	3.8	1.051
Genleşme Katsayısı 20 °C				
Kritik Sıcaklığı, K			594.45	1,07.10 ⁻³
Kritik Basıncı, atm			57.1	594.45
Kritik Hacmi, cc/g			2.85	57.1
Yüzey Gerilimi, dyn/cm 20 °C 'de, hava				2.85
dyn/cm 75 °C 'de, hava				27.6
Viskozite, cP, 20 °C			0.008	27.2
110 °C			0.011	1.22
Özgül Isısı, 25 °C 'de, cal/g. °C	0.265	0.291	0.53	0.42
Buharlaştırma Isısı				0.487
NBP cal/g.	184.0	59.2	94.3	94.3
Su ile Seyrelme Isısı, 18 °C 'de, cal/g.				6.3
Oluşum Entalpisi, 25 °C 'de, cal/g.	-1730.7	-1858.0	-1845.8	-1927.1
Serbest Enerjisi, 25 °C 'de, cal/g.	-1499.1	-1534.6		-1549.9

2.1.2 Asetik Asid Üretim Prosesleri

Asetik asid birçok farklı girdi kullanılarak değişik proseslerle üretilebilmektedir. Asetik asid üretiminde, melas, doğal gaz, n-bütan, hafif nafta, metanol ve etilen gibi birçok madde girdi olarak kullanılmaktadır. Asetik asid üretim metodları; alkolün fermentasyonu, odun destilasyonu, sentetik metodlar ve diğer metodlar olmak üzere dört ana grup altında incelenebilir. Günümüzde ise asetik asid üretiminde başlıca üç temel proses uygulanmaktadır. Bunlar; Hidrokarbonların doğrudan hava ile oksidasyonu, etilenin oksidasyonu ve Metanolün

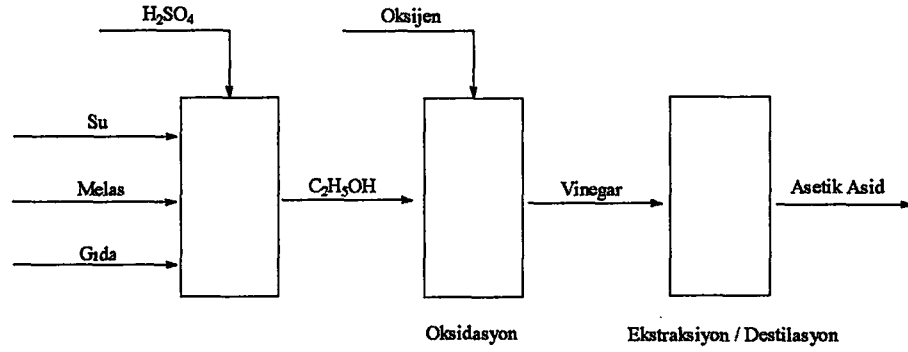
karbonmonoksit ile karbonilasyonu prosesleridir. Üretim proseslerinin tümü Şekil-2.1.2 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil-2.1.2. Asetik Asit Üretim Proseslerinin Şematik Olarak Gösterilmesi

Asetik asit üretimi için, girdi olarak metanol, etilen ve hidrokarbonların (genellikle bütan) kullanıldığı üç alternatif üretim söz konusudur. Asetik asit üretimi için kullanılacak teknolojinin saptanması, ülkenin mevcut petrokimya endüstrisinin imkanlarıyla yakından ilgilidir. Ancak günümüzde, asetik asit üretimi için en ekonomik yöntem, metanol ve karbonmonoksidin girdi olarak kullanıldığı karbonilasyon prosesi olarak kabul edilmekte ve 1995 yılında dünyadaki asetik asit üretiminin yaklaşık %63 'ünün karbonilasyon prosesiyle gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. Türkiye de ise henüz metanol üretimi yapılmamaktadır. Kimyasal Madde Araştırma Projesi kapsamında yapılan maliyet hesapları, doğal gazı dayalı bir tesisin dünya metanol fiyatları ile rekabet edemeyeceğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla Türkiye 'de büyük ölçekli bir asetik asit üretim tesisinin kurulması ancak yurtiçinde metanol üretiminin gerçekleşmesiyle sağlanabilir. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı tarafından 1991 yılında yaptırılan bir araştırmada, mevcut asetik asit tesislerinin kapasite kullanım oranlarının artırılması ve melasın fermentasyonuna dayalı yeni üretim tesislerinin kurulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Melasın fermentasyonu sonunda elde edilen Etil alkol, oksidasyon yoluyla vinegar'a dönüştürülür. Seyreltik asid çözeltisi (%5-10) olan Vinegar'ın derişiklendirilmesiyle Glacial asetik asid elde edilir (Şekil-2.1.2a).



Şekil-2.1.2a Fermantasyonla Asetik Asid Üretimi

2.1.3. Türkiye 'deki Asetik Asid Arz-Talep Durumu

Türkiye'de özel sektöre ait iki kuruluş tarafından melastan asetik asid üretimi yapılmaktadır. Bu kuruluşların kapasiteleri; Adapazarı Asit Sanayii A. Ş. 2500 ton/yıl ve Manisa Çukurova Kimya Sanayii'nin ise 1400 Ton/yıl'dır. Her iki firma da glasiyel %99.8 'lik asetik asid üretimi yapmaktadır. Ayrıca bazı ilaç firmaları tarafından yan ürün olarak asetik asid ve asetik anhidrit üretimi yapılmaktadır. Türkiye Şeker Fabrikaları A. Ş. 'nin etil alkolden asetik asid üretimi ve AK-KİM'in metanolden asetik asid üretimi için girişimde bulunmuşlardır.

Asetik asidin Türkiye 'de yıllar itibariyle miktarları Tablo 2.1.3 'de, ithalatı ise Tablo 2.1.3a 'da verilmiştir.

Tablo 2.1.3 Asetik Asid Üretim Miktarları

Yıllar	Üretim (ton)	Yıllar	Üretim (ton)
1984	1200	1987	800
1985	1600	1988	1180
1986	1250		

Tablo 2.1.3a Türkiye Ticari Asetik Asid İthalatı (Miktar: Kg, Değer: Dolar)

1985		1986		1987		1988		1989	
Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer
157446	76899	488913	241428	1378863	889185	1375682	1022717	5050522	2953449

2.2 Hesaplama Metodları

Kabarcıklardan ve damlalardan kütle transferi konusu kimya mühendisliğinin önemli araştırma alanlarından biridir. Bu konudaki araştırmaların sonuçları destilasyon, gaz absorpsiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi işlemlerin gerçekleştiği cihazların tasarımlarında kullanılmaktadır. Teması sağlanan fazlar arasındaki kütle iletimi ve kolon optimizasyonu için bir çok kuramsal ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları;

Pulsasyonlu-platolu ekstraksiyon kolonlarındaki kademe etkinliği, damla büyüklüğü dağılımının bir fonksiyonu olarak kütle transferinin hesaplanmasıyla modellendirilmesi [29],

Delikli-platolu pulsasyonlu kolonlardaki dikey (longitudinal) dağılımın incelenmesi [26, 21]

Delikli-platolu pulsasyonlu kolonların ayırma etkinliklerinin ve boğulma (flooding) karakteristiklerinin incelenmesi [30],

Besleme oranının (solvent/rafinat) delikli-platolu pulsasyonlu bir kolonu üzerine etkisi [4],

Delikli-platolu pulsasyonlu bir sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonundaki bir sıvının kararsız davranışlarının deneysel olarak bulunması ve matematiksel simülasyonu [5],

Pulsasyonlu sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonlarının kontrolü [18],

Delikli-platolu pulsasyonlu kolonlardaki sürekli faza ait eksensel (axial) karışma katsayılarının tahmini [15, 7,4 11],

Sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonlarının ayırma bölgesindeki dağılım yüksekliğine damla büyüklüğünün ve fiziksel özelliklerin etkisi [21, 23],

Pulsasyonlu bir ekstraksiyon kolonunun performansı [7] ve Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna pulsasyonun uygulanmasıdır [6, 12, 13].

2.2.1 Bir Teorik Kademeye Eşdeğer Yükseklik (HETS)

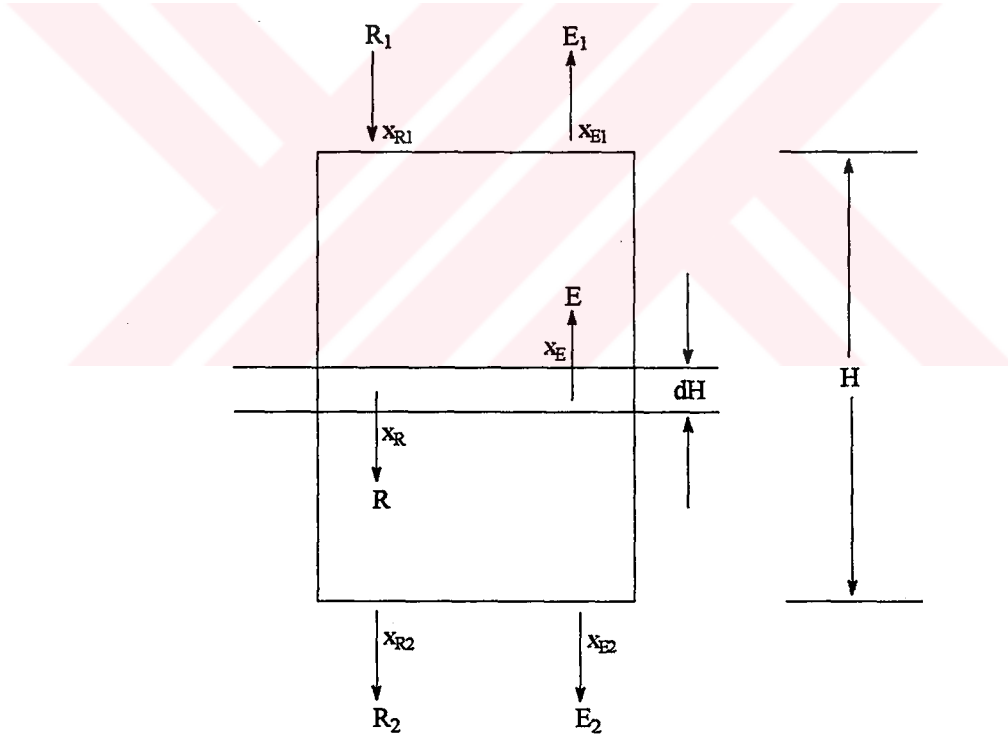
Ekstrakte edilecek çözelti ile ekstraksiyon solventi ekseriyetle dikey bir kolonda ters akım halinde temas getirilir. Eğer ekstrakte edilecek çözelti daha yoğun ise boş kolona üstten verilebilir ve kolonun bununla dolması sağlanır. Daha hafif olan solvent kolon tabanından püskürtülerek disperse edilir. Yukarıdan aşağı doğru rafinatı geçerek yükselen damlalar tepeden alınır. Her iki fazda disperse edilebilir. Karışmayan iki faz cihaz uzunluğu boyunca sürekli olarak temas halindedir. Bu tip cihazların kesit alanı, bu cihazdan geçen fazların miktarına bağlıdır. Diğer taraftan, bunların yüksekliği meydana gelen ekstraksiyonun derecesini direkt olarak etkilemektedir.

Tanımlanan tipteki sürekli cihazların dizaynı için çok kullanışlı olan metot, yıllar önce absorpsiyon ve destilasyon işlemlerine uygulanan metotlara benzerdir. İstenilen bir bileşim değişimini sağlamak için gereken teorik kademeye eşdeğer yükseklik (HETS) 'in kullanılmasıyla gerçek konsantrasyon kademeleri veya kontakt cihazının gerçek yüksekliği tayin edilir. Kolon yüksekliği, gerekli olan teorik ekstraksiyon kademe sayısı ile eşdeğer yüksekliğin çarpımına eşittir. Dolayısıyla, $H = n \text{ (HETS)}$ yazılabilir. Burada H kolon

yüksekliğidir. HETS kullanılan kolonun tipi kadar konsantrasyon, debi değeri, sistemin tipine ve çalışma şartlarına bağlı olarak geniş ölçüde değişmektedir. Bu yüzden tasarım için elimizde çok spesifik HETS verilerinin bulunması gerekmektedir.

2.2.2 Bireysel Transfer Birimleri

Rafinat ve ekstrakt fazlarının ters akıma göre aktığı Şekil-2.2.2 'deki ekstraksiyon kolonunu gözönüne alalım. Rafinat faz veya ekstrakte edilecek çözelti bir R_1 [mol/s (cm² olarak kolon kesit alanı)] yüzeysel molar kütle hızı değerinde kolona girer. Burada x_{R1} , mol fraksiyonu olarak dağıtılmış solutenin konsantrasyonudur. Bu akım x_{R2} konsantrasyonu ile R_2 değerinde kolonu terk eder. $R_2 < R_1$ 'dir. Benzer şekilde ekstrakt fazı oluşturan çözücü, E_2 [mol/s cm²] değerinde kolona girer ve konsantrasyonu x_{E2} 'den x_{E1} 'e değişir. E_1 değerinde de kolonu terk eder.



Şekil-2.2.2 Sürekli Ters Akım Kontakt

Bir cm² 'lik kolon kesit alanı için fazlar arasındaki toplam ara yüzey alanı A cm² ise kolonun birim hacmi başına ara yüzey alanı a [cm² /cm³] 'tür. Rafinat ve ekstrakt değerlerinin R ve E olduğu kolonda, bu fazların konsantrasyonundaki diferansiyel değişme bir dH

diferansiyel yükseklikte meydana gelir. Konsantrasyon derecelenmeleri R ve E fazlarına dağıtılmış çözünmüş maddenin difüzyonu neticesinde meydana gelir.

Bir sıvı-sıvı sisteminde, uygun bir ayırmayı belirlemede denge bağıntıları önemli olmasına rağmen, ekstraksiyon prosesinin uygulanmasında ve tasarlanmasında dengeye ulaşma hızı da aynı oranda önemlidir. Kesikli proseste bu hız, gerekli olan temas süresini belirler. Sürekli bir proseste ise, gerekli cihaz büyüklüğü ve kalış süresi (cihaz hacminin, fazların hacımsal akış hızlarına bölünmesi) denge özelliklerinde olduğu gibi kütle iletim hızına bağlıdır.

Dengede olmayan çok fazlı bir sistemi göz önüne alalım. Böyle bir sistem belli bir süre sonra temperatur, kimyasal potansiyel veya aktivite bakımından, her maddenin kendiliğinden her tarafta aynı özelliği gösterecek şekilde bir değişime uğrar. Sabit sıcaklıktaki kimyasal potansiyelinin konsantrasyona bağlı olduğu bu türden bir sisteme ait fazlardan birini göz önüne alırsak; her bir bileşenin bütün faz içerisinde üniform bir konsantrasyona ulaşması ile sonuçlanan bir değişimin meydana geldiğini görürüz. Çeşitli bileşiklere ait kendiliğinden meydana gelen ve üniform konsantrasyon ile sonuçlanan göçe difüzyon adı verilmektedir. Difüzyon madde taşınımının bir ölçüsüdür ve moleküler hareket sonucu meydana gelir. Eğer sıvı durgun ise, bu işlem çok uzun bir zaman alır. Bu işlem karıştırma ile hızlandırılabilir. Fakat net sonuç her iki halde de geçen zaman kaybı dışında aynıdır ve sonuçta üniform hale ulaşılır. Böylece iki durumu farklılandırmamız gerekmektedir. Bunlardan birisi moleküler difüzyon veya durgun bir sıvının kendiliğinden moleküler seviyede üniform olma çabası olarak tarif edilebilir. Diğeri ise, kütle hareket sonucu meydana gelen difüzyondur (Edi difüzyonu) ve moleküler difüzyonu örter.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği durumda, tamamen çözünmüş maddenin bir fazdan diğerine transfer hızı, difüzyon kanunları yardımıyla yönlendirilir. Sabit bir ortama göre birim alan başına çözünmüş maddenin difüzyonal kütle transfer hızı Fick'in 1. kanunuyla verilmiştir.

$$N = -D \frac{\delta C}{\delta z} \quad (2.2.2.1)$$

Burada,

$\frac{\delta C}{\delta z}$, konsantrasyon derecelenmesi

N , z yönündeki kütle aktarımı

C , çözünmüş maddenin konsantrasyonu

z , difüzyon mesafesi

D ise çözünmüş maddenin solvente göre moleküler difüzyon hızıdır. Bir çok sistem için D değeri literatürlerden veya % 10 veya daha az hata ile hesaplanabilen çeşitli korelasyon metodlarıyla bulunabilir.

Özellikle aktivite katsayısının 1'e eşit olmadığı sistemlerde akıyı aktivite derecelenmesiyle ilişkilendirerek ifade etmek daha uygundur. Bununla birlikte pratik uygulamalarda difüzyon hızının

tanımlanmasında konsantrasyon derecelenmesi kullanılır. Eğer akının (N) birimi [g.mol/cm².s], C 'ninki [g/cm³] ve z 'ninki de [cm] ise D 'de [cm² /s] dir.

A moleküllerinin sabit noktadan geçen miktarı;

$$N_A = U_A C_A \text{ ' dir.} \quad (2.2.2.2)$$

C_A molar konsantrasyondur. Sabit noktadan geçen moleküllerin net miktarı ($N_A + N_B$) dir.

Molar ortalama hız ise;

$$U_m = \frac{C_A U_A + C_B U_B}{C} \text{ dir.} \quad (2.2.2.3)$$

C , toplam molar konsantrasyondur. Sabit bir noktaya nazaran gerçekleşen N_A akışı, J_A akısından U_m ile gösterdiğimiz hacımsal akış hızının içerdiği A maddesi miktarı kadar büyük olması gerekir. Buna göre,

$$N_A = U_m C_A + J_A \quad (2.2.2.4)$$

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_A \frac{\delta C_A}{\delta z} \quad (2.2.2.5)$$

$$N_A = k C_{av} \Delta X_A \text{ yazılabilir.} \quad (2.2.2.6)$$

Eğer çözünmüş maddenin toplam transferi N [mol/cm² s] ise diferansiyel bölümdeki transfer değeri, mevcut duruma (2.2.2.6) denkleminin tatbikiyle tanımlanabilir.

$$dN = d(RX_R) = K_R dA C_{RM} (X_R - X_{Ri}) \quad (2.2.2.7)$$

Burada C_{RM} , C_R ve C_{Ri} değerlerinin ortalamasıdır. Bu denklemin kullanılması, (2.2.2.5) denkleminin dayandırıldığı difüzyon, solventlerinkini değil sadece çözünmüş maddeninkini kapsadığından solventlerin tamamıyla karışmaz olduğu veya nispeten seyreltik çözeltilere ait münasebetleri sınırlamaktadır.

Toplam rafinat değeri R , kolonun bir ucundan öteki ucuna değişir. Fakat çözünmüş madde içermeyen rafinat $R(1-X_R)$ sabit kalır. Netice olarak,

$$d(RX_R) = R(1-X_R) d\left(\frac{X_R}{1-X_R}\right) = \frac{R dX_R}{1-X_R} \quad (2.2.2.8)$$

Kütle transfer katsayısı k_R , kolonun her tarafında değişen bir $(1-X)_{iM}$, terimi içerir. Ayrıca; $dA = a dH$ 'dir. (2.2.2.9)

$$\frac{(1-X_R)_{iM} R dX_R}{1-X_R} = K_R a (1-X_R)_{iM} C_{RM} (X_R - X_{Ri}) dH \quad (2.2.2.10)$$

$$\frac{(1-X_R)_{iM} dX_R}{(1-X_R)(X_R - X_{Ri})} = \frac{K_R a (1-X_R)_{iM} C_{RM} dH}{R} \quad (2.2.2.11)$$

şeklinde modifiye edilebilir. $(1-X_R)_{iM}$ ve $(1-X_R)$ terimleri genellikle 1 'e eşittir. Transfer birimleri sayısı, deneysel olarak tayin edilen H_t beher transfer birimi yüksekliği ile çarpıldığında kolon yüksekliği bulunur. Dolayısıyla,

$$N_{iR} = \int_{X_{R2}}^{X_{R1}} \frac{(1-X_R)_{iM} dX_R}{(1-X_R)(X_R-X_{Ri})} = \int_0^H \frac{dH}{H_{iR}} = \frac{H}{H_{iR}} \quad (2.2.2.12)$$

(2.2.2.11) ve (2.2.2.12) 'den

$$H_{iR} = \frac{R}{k_R a (1-X_R)_{iM} C_{Rav}} \quad \text{bulunur.} \quad (2.2.2.13)$$

Benzer şekilde ekstrakt fazı için de,

$$N_{iE} = \int_{X_{E2}}^{X_{E1}} \frac{(1-X_E)_{iM} dX_E}{(1-X_E)(X_{E2}-X_{E1})} = \int_0^H \frac{dH}{H_{iE}} = \frac{H}{H_{iE}} \quad (2.2.2.14)$$

$$H_{iE} = \frac{E}{k_E a (1-X_E)_{iM} C_{Eav}} \quad \text{elde edilir.} \quad (2.2.2.15)$$

2.2.2.1 Toplam Transfer Birimleri

X_{Ei} ve X_{Ri} şeklindeki gösterilen denge durumundaki ara yüzey konsantrasyonlarının kullanımına geçildiğinde, pratikte ortaya çıkan güçlükler toplam kütle transfer katsayılarının konuya dahil edilmesini gerektirmektedir. K_E ve K_R toplam kütle transfer katsayıları, difüzyon hızını toplam konsantrasyon derecelenmeleri $(X_R - X_R^*)$ ve $(X_E^* - X_E)$ terimleri şeklinde ifade ederler. Bireysel kütle transfer katsayıları noksan olduğu durumlarda, bunların kullanılması dağılma katsayısı m 'nin hesaplanmalarında karşılaşılan konsantrasyon sınırları arasında sabit olması şartını gerektirir.

Toplam konsantrasyon derecelenmelerini kullanmak suretiyle, (2.2.2.11) ve (2.2.2.12) denklemleri; N_{iOR} ve N_{iOE} toplam transfer birimleri içinde tertip edilebilir.

$$N_{iOR} = \int_{X_{R2}}^{X_{R1}} \frac{(1-X_R)_{OM} dX_R}{(1-X_R)(X_R-X_R^*)} \quad (2.2.2.1.1)$$

$$N_{iOR} = \int_{X_{R2}}^{X_{R1}} \frac{dX_R}{(1-X_R) \text{Ln} \frac{(1-X_R^*)}{(1-X_R)}} = \frac{H}{H_{iOR}} \quad (2.2.2.1.2)$$

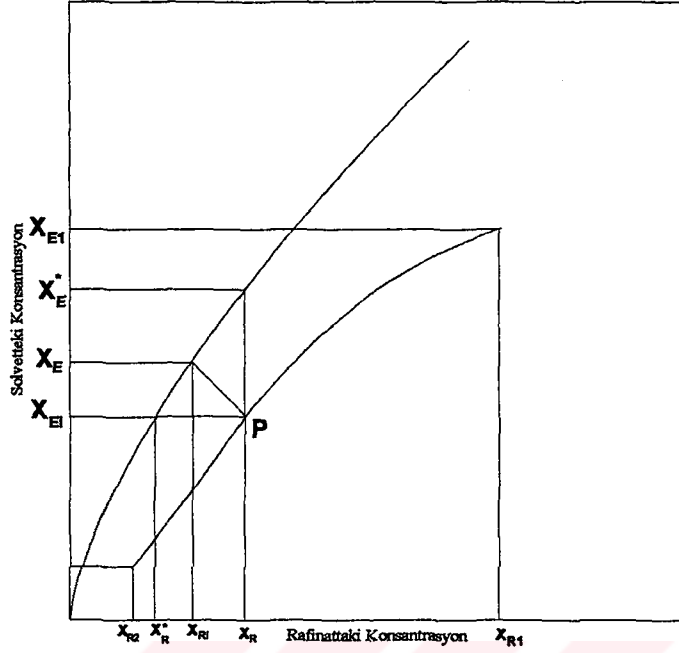
$$H_{iOR} = \frac{R}{K_R a (1-X_R)_{OM} C_{Rav}} \quad (2.2.2.1.3)$$

$$N_{iOE} = \int_{X_{E2}}^{X_{E1}} \frac{(1-X_E)_{OM} dX_E}{(1-X_E)(X_E^*-X_E)} \quad (2.2.2.1.4)$$

$$N_{iOE} = \int_{X_{E2}}^{X_{E1}} \frac{dX_E}{(1-X_E) \text{Ln} \frac{(1-X_E)}{(1-X_E^*)}} = \frac{H}{H_{iOE}} \quad (2.2.2.1.5)$$

$$H_{iOE} = \frac{E}{K_E a (1-X_E)_{OM} C_{Eav}} \quad \text{elde edilir.} \quad (2.2.2.1.6)$$

Difüzyon direncinin R fazında olduğu durumlarda (m büyük) (2.2.2.1.1) eşitliği, E fazında olduğunda da (m küçük) (2.2.2.1.4) eşitliği kullanılır.



Şekil-2.2.2.1 Dağılım Eğrisi

Rafinat faz ve ekstrakt faz konsantrasyonlarına dayandırılan transfer birimleri sayısı N_{IOR} ve N_{IOE} 'nin değerleri, yukarıdaki ifadelerin grafiksel integrasyonu ile veya Colburn tarafından teklif edilen bir formülle yaklaşık olarak bulunabilir [32].

Grafiksel integrasyon için, bir denge eğrisi ve işletme doğrusu içeren işletme diyagramı (Şekil-2.2.2.1) gözönüne alalım. İşletme doğrusundaki herhangi bir P noktası için denge eğrisine olan dikey mesafe toplam konsantrasyon farkı $(X_E^* - X_E)$ 'yi, yatay mesafe ise $(X_R - X_R^*)$ 'ı verir. N_{IOR} 'yi bulabilmek için ya

$$\frac{(1 - X_R)_{OM}}{(1 - X_R)(X_R - X_R^*)} \text{ veya } \frac{1}{(1 - x) \text{Ln} \frac{(1 - X_R^*)}{(1 - X_R)}}$$

niceliği işletme doğrusu üzerindeki bir çok nokta üzerinde hesap edilir ki X_R 'ye karşı çizim yapıldığında düzgün bir eğri verir. Elde edilen eğrinin altında kalan X_{R1} ve X_{R2} sınırları arasındaki alan istenilen değeri verir. N_{IOE} 'de benzer şekilde elde edilir.

2.2.2.1a Basitleştirilmiş Grafiksel İntegrasyon

Eğer $(1 - X_R^*)$ ve $(1 - X_R)$ oranı ikiden küçük ise $(1 - X_R)_{OM}$ için alınacak bir aritmetik ortalama, logaritmik ortalamaya göre en çok % 1.5 'lik bir hata içerecektir.

$$(1 - X_R)_{OM} = \frac{(1 - X_R^*) + (1 - X_R)}{2} \quad (2.2.2.1a.1)$$

ve (2.2.2.1a.1) denklemini (2.2.2.1.1) eşitliğinde yerine konursa,

$$N_{\text{TOR}} = \int_{X_{R2}}^{X_{R1}} \frac{dX_R}{(X_R - X_R^*)} + \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1 - X_{R2}}{1 - X_{R1}} \quad (2.2.2.1a.2)$$

ve

$$N_{\text{TOE}} = \int_{X_{E2}}^{X_{E1}} \frac{dX_E}{(X_E^* - X_E)} + \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1 - X_{E1}}{1 - X_{E2}} \quad \text{bulunur.} \quad (2.2.2.1a.3)$$

N_{TOR} için, $\frac{1}{(X_R - X_R^*)}$ 'in X_R 'ye karşı çizilmiş bir eğrisinin grafiksel integrasyonu yapılır.

Genellikle ağırlık fraksiyonları, mol fraksiyonları şeklindeki belirtme tarzına göre daha elverişlidir. Çünkü işletme diyagramlarının çizimlerinin yapılmasında yararlanılan üçgen denge diyagramları ağırlık fraksiyonu birimine göredir. Burada,

$$X = \frac{r x}{rx + 1 - x} \quad (2.2.2.1a.4)$$

r çözücünün molekül ağırlığının çözülmüş maddenin mol ağırlığına olan oranını göstermektedir. X 'in ağırlık fraksiyonu cinsinden değeri (2.2.2.1.1) ve (2.2.2.1.4) eşitliklerinde yerine konursa elverişsiz sonuçlara götürür. Fakat $(1-X)_{\text{OM}}$ için logaritmik ortalama yerine aritmetik ortalama kullanılır [].

$$N_{\text{TOR}} = \int_{X_{R2}}^{X_{R1}} \frac{dx_R}{(X_R - X_R^*)} + \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1 - X_{R2}}{1 - X_{R1}} + \text{Ln} \frac{X_{R2}(r-1)+1}{X_{R1}(r-1)+1} \quad (2.2.2.1a.5)$$

$$N_{\text{TOE}} = \int_{X_{E2}}^{X_{E1}} \frac{dx_E}{(X_E^* - X_E)} + \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1 - X_{E1}}{1 - X_{E2}} + \text{Ln} \frac{X_{E1}(r-1)+1}{X_{E2}(r-1)+1} \quad (2.2.2.1a.6)$$

Daha ileri giden bir basitleştirme (2.2.2.1a.2) eşitliğindeki integralin grafik yoldan ziyade formül integrasyonunu mümkün kılar. Seyreltik çözeltiler için, $(1-X_R)$ ve $(1-X_E)$ hemen hemen 1 'e eşittir. R ile E esas itibarıyla sabittir. Şekil-2.2.2 'deki kulenin aşağı kısmına ait bir kütle denkliği yaklaşık olarak şu şekli alır.

$$R (X_R - X_{R2}) = E (X_E - X_{E2}) \quad (2.2.2.1a.7)$$

mX_R^* 'in X yerine konularak düzenlenmesi sonucu,

$$R (X_R - X_{R2}) = E (mX_R^* - X_{E2}) \quad \text{elde edilir.} \quad (2.2.2.1a.8)$$

X_R^* yalnız bırakılırsa,

$$X_R^* = \frac{R}{mE} X_R - \frac{R}{mE} X_{R2} + \frac{X_{E2}}{m} \quad \text{bulunur.} \quad (2.2.2.1a.9)$$

$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{R}{mE}$ olduğundan,

$$X_R^* = \frac{1}{\varepsilon} (X_R - X_{R2}) + \frac{X_{E2}}{m} \quad \text{yazılabilir.} \quad (2.2.2.1a.10)$$

X_R^* 'yi (2.2.2.1a.2) denkleminde yerine koyulup integrali alınırsa,

$$N_{\text{TOR}} = \frac{\text{Ln} \left[\left(\frac{X_{R1} - X_{E2}/m}{X_{R2} - X_{E2}/m} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{1}{\epsilon} \right]}{1 - \frac{1}{\epsilon}} \quad (2.2.2.1a.11)$$

ve benzer şekilde,

$$N_{\text{TOE}} = \frac{\text{Ln} \left[\left(\frac{X_{E1} - mX_{R2}}{X_{E2} - mX_{R2}} \right) (1 - \epsilon) + \epsilon \right]}{1 - \epsilon} \text{ elde edilir.} \quad (2.2.2.1a.12)$$

Burada,

$\epsilon = m \frac{E}{R}$ ekstraksiyon faktörü, denge eğrisi m ise,

$$m = \frac{X_E}{X_R} = \frac{X_{Ei}}{X_{Ri}} = \frac{X_E^*}{X_R} \text{ dir. (Şekil-2.2.2.1)}$$

Ekstraksiyon faktörü, denge eğrisi eğiminin işletme hattı eğimine oranı şeklinde tanımlanır. Tasarım çalışmalarında çok önem taşır. Karşıt akımlı bir ekstraksiyonda, $m \frac{E}{R} < 1$ ise sonsuz sayıda plato veya transfer birimine ihtiyaç vardır. Çözünmüş maddenin, final rafinat fazında çok düşük konsantrasyonda kalabilmesi için ϵ 'nun muhakkak birden büyük olmalıdır. ϵ değeri büyüdükçe belirli bir zenginleşme için gerekli plato sayısı düşecektir. Diğer taraftan, çoğu ekstraksiyon işlemleri solventi geri kazanma prensibini öngörür. Bu açıdan bakıldığında ϵ büyüdükçe çözelti daha seyreceğinden solventi geri kazanmak o ölçüde zorlaşacaktır. Burada bir optimizasyon sorunu ile karşı karşıya kalınır. [32]

2.2.3 Teorik Kademe Sayısının Bulunması

Bir ekstraksiyonda gerekli olan teorik ekstraksiyon kademe sayısı, çözünürlük eğrileri, dağılma eğrileri ile ya da analitik olarak tayin edilebilir. Ayrıca kademe sayısı, rafinat fazdaki konsantrasyon değişiminin ortalama itici güce oranı olarak da hesaplanabilir [22].

$$n = \frac{C_{kh} - C_{kn}}{\Delta C_m} \quad (2.2.3.1)$$

Rafinat fazın sürekli faz olduğu kabul edilirse,

C_{kh} = Sürekli fazın başlangıç konsantrasyonu

C_{kn} = Sürekli fazın son konsantrasyonu

ΔC_m = Ortalama itici güç. Fazlar arasındaki yüksek değerler ile düşük değerler farkının logaritmasıdır.

$\Delta C_h = C_{dh} - C_{kh}$ yüksek değerler farkı

$\Delta C_n = C_{dn} - C_{kn}$ düşük değerler farkı

$$\Delta C = \frac{\Delta C_h - \Delta C_n}{\text{Ln} \frac{\Delta C_h}{\Delta C_n}} \text{ şeklinde yazılabilir.} \quad (2.2.3.2)$$

Modifiye Alders denklemi yardımı ile de teorik kademe sayısı hesaplanabilir.

$$n = \frac{\text{Ln}\left(\frac{G-1+q}{q}\right)}{\text{Ln } G} - 1 \quad (2.2.3.3)$$

G = Dağılım sayısı

$$G = \text{Dağılım sayısı} = k \frac{E}{R}$$

$$q = \text{Ekstraksiyon derecesi} = \frac{(A_R)_n}{A}$$

$(A_R)_n$ = n ekstraksiyondan sonra, rafinat fazdaki çözünmüş madde miktarı

E = Birim zamanda kolona giren solvent miktarı

R = Birim zamanda kolona giren rafinat mikraı

2.2.3.1 Grafiksel Olarak Kademe Sayısının Bulunması

Çok kademeli zıt akım sıvı-sıvı ekstaksiyonunda gerekli olan ekstraksiyon kademe sayısı grafiksel olarak yada hesapla bulunabilir. Bu tür ekstraksiyonda temperaturden başka şu değişkenler söz konusudur.

- Kademe sayısı
- Solvent oranı
- Rafinat fazın bileşimi
- Ekstrakt fazın bileşimi

Bunlar birbirine bağımlı oldukları için, değişkenlerin herhangi ikisi keyfi olarak seçilir ve diğer ikisi sabit tutulur. Genellikle R ve E fazlarının bileşimleri değişken olarak seçilir. Bunları elde etmek için, gerekli olan kademe sayısı ve uygun solvent oranı ya grafik ya da hesaplama yöntemi ile saptanır.

Grafik yöntem ile kademe sayısını tespit etmek için üçlü sisteme ait çözünürlük diyagramının bilinmesi gerekmektedir. Bu bilgilerden yararlanarak R_n bileşiminde bir rafinat elde etmek için gerekli olan ekstraksiyon kademe sayısını bulabiliriz. M noktası, Solvent debi değerinin besleme debi değerine oranıdır. F noktası S ile birleştirilir. R_n , M noktası ile birleştirilip uzatılıra E_1 noktası elde edilir. $\overline{E_1F}$ ve $\overline{SR_n}$ doğruları çizilerek bunların kesiştiği O noktası bulunur (Şekil-1.7.3b). Bu noktaya *Ekstraksiyon odağı* veya *Operasyon noktası* denmektedir. E_1 bilindiğinden E_1-R_1 bağlantı doğrusu çizilebilir. E_2 , $\overline{OR_1}$ doğrusunun uzatılmasıyla elde edilir. R_2 ise E_2 ile dengede olan fazdır. Bu şekilde R_n noktasına ulaşıncaya kadar işleme devam edilir.

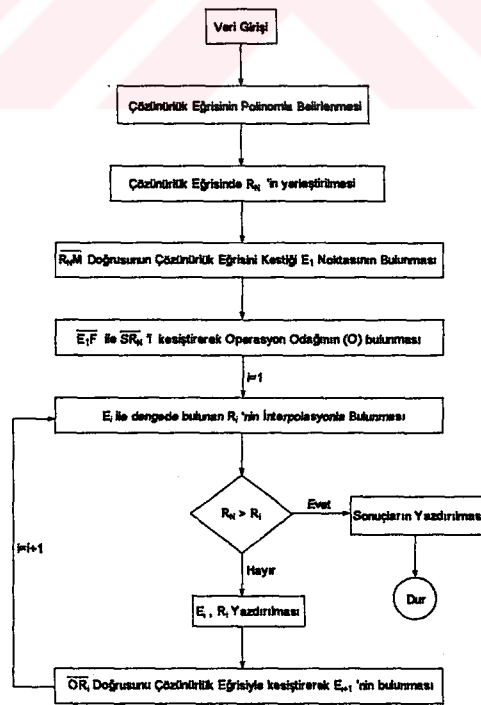
Böylece gerekli olan ekstraksiyon kademe sayısı saptanmış olur. Eğer kademe sayısı çok ise hesaplamalar üçgen koordinatlara bağımlı olarak basit bir dağılım diyagramı üzerinde daha

uygun olarak yapılır. Solvent içerikli veya solventsiz dağılım diyagramları ya kütle ya da mol esasına göre çizilir [1, 31, 32].

2.2.3.2 Bir Bilgisayar Programı Yardımıyla Teorik Kademe Sayısının Bulunması

Çok kademeli ters akım ekstraksiyon işlemlerindeki teorik kademe sayısını hesaplamak için bir bilgisayar programı geliştirildi. Bu program, Hunter -Nash tarafından tanımlanan ve üçlü sistemlere uygulanan grafiksel olarak kademe sayının bulunmasında ki (Şekil-1.7.3b) işlem sırasına göre çalışmaktadır. Bu program, interpolasyonla anılan işlem sırasına göre bağlantı doğrularını ve kesişme ile de geometrik metodlara göre düz bir hattın bir çözünürlük eğrisi ile keşimesini hesaplayan alt programları içermektedir. Programın Akış şeması Şekil-2.2.3.2 'de gösterilmiştir. Bu programı kullanabilmek için üçlü sistemlere ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu verileri gereklidir.

Bu programı test etmek için, Robert E. Treybal ve arkadaşlarının 1946 [33] yılına ait yayınlarındaki 1,1,2-trikloreten-su-aseton üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu değerlerinden yararlanarak Treybal 'ın sıvı ekstraksiyonu kitabının 233-234 'nolu sayfalarında grafiksel metod kullanarak elde ettiği teorik kademe sayısı problemini, geliştirdiğimiz bu bilgisayar programıyla çözüldü ve sonucun aynı olduğu görüldü. İşlem süresi 386DX CPU 'lu ve 4 MB RAM belleği olan bir bilgisayarda 4 saniyedir. Programın listesi ve sonuçlar Ek-1 'de verilmiştir.

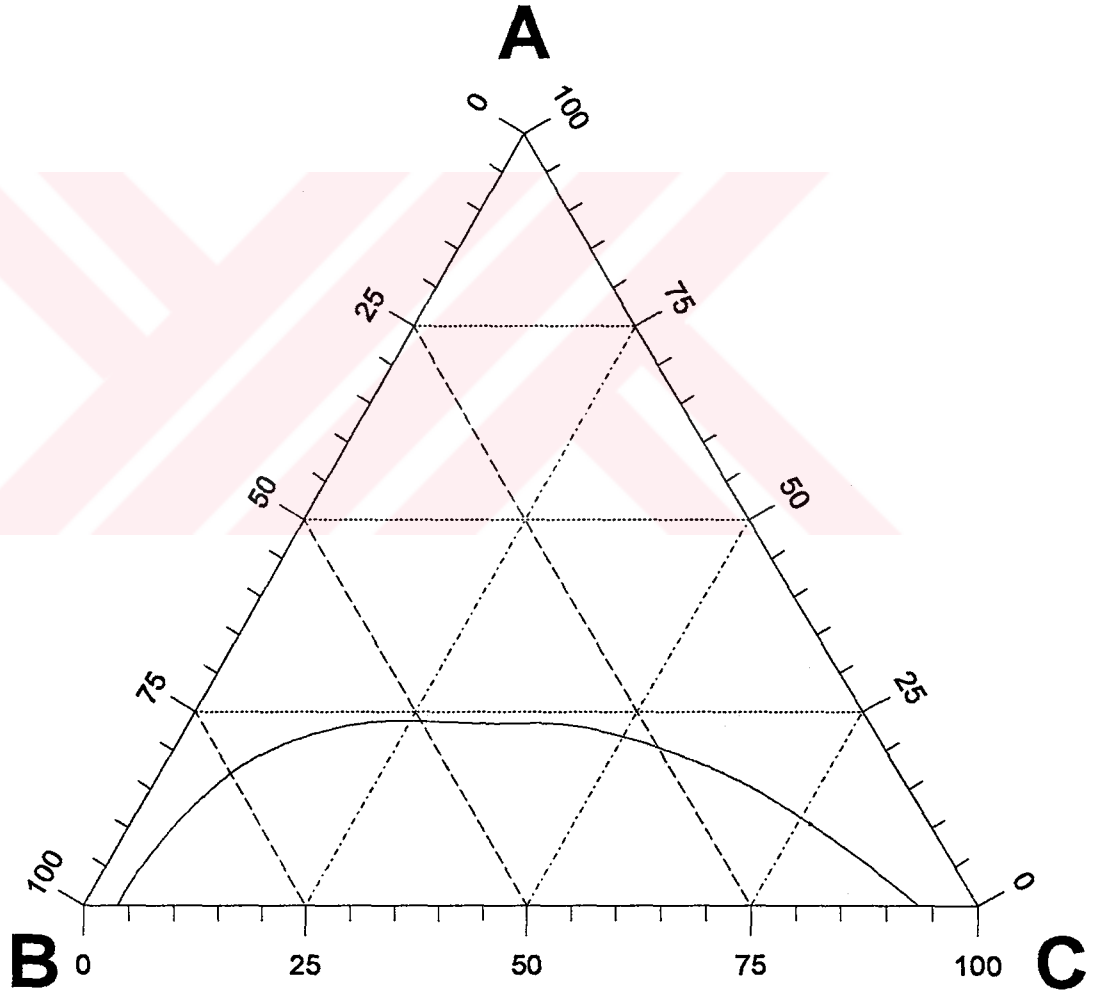


Şekil-2.2.3.2 Çok kademeli Ters Akım Ekstraksiyonu İçin Bilgisayar Programının Akış Şeması

2.2.4 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sisteminin Çözünürlük Eğrisi

Tablo 2.2.4 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sistemine Ait Çözünürlük Diyagramı Verileri [34]

Rafinat Kolundaki Ağırlıkça % Miktarlar			Solvent Kolundaki Ağırlıkça % Miktarlar		
Asetik asid	Su	Benzil Alkol	Asetik asid	Su	Benzil Alkol
9.37	84.29	6.35	8.81	11.82	79.37
18.21	72.85	8.93	16.30	18.50	65.20
23.66	55.19	21.15	21.13	29.58	49.30
23.46	35.18	41.36	23.43	41.42	35.15



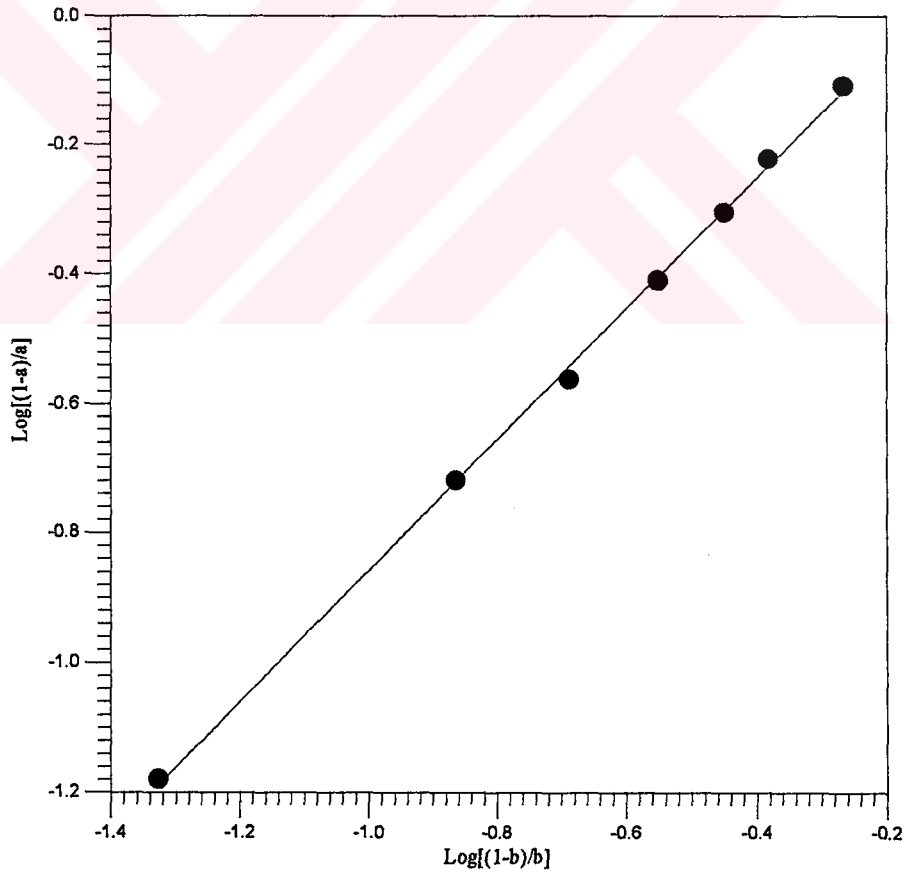
Şekil-2.2.4 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi

2.2.5 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sisteminine Ait Bağlantı Doğruları

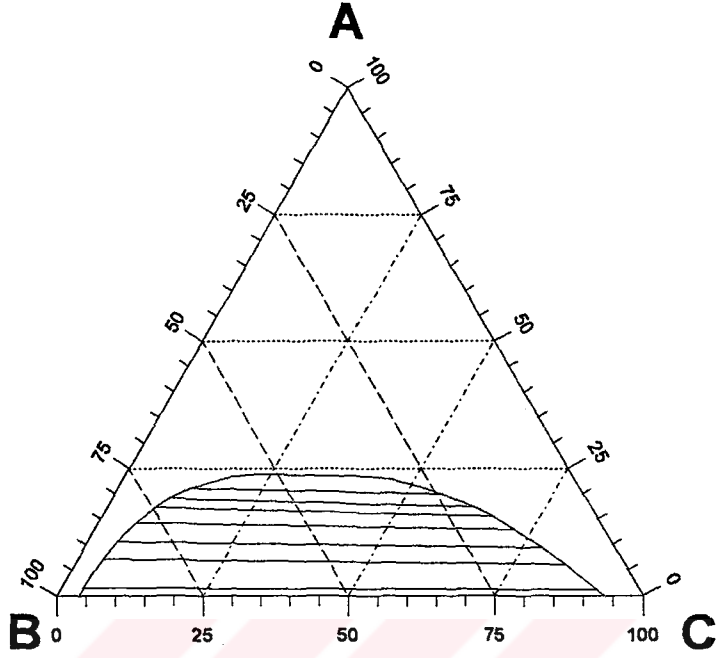
Tablo 2.2.5 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri [34]

Rafinat Koldaki Ağırlıkça % Miktarlar			Solvent Koldaki Ağırlıkça % Miktarlar		
Asetik asid	Su	Benzil Alkol	Asetik asid	Su	Benzil Alkol
1.55*	94.20*	4.25*	1.25*	7.00*	91.75*
7.21	87.00	5.79	6.20	10.05	83.75
10.79	82.71	6.50	9.43	12.07	78.50
14.26	77.99	7.75	12.84	15.16	72.00
17.26	73.74	9.00	15.48	17.64	66.88
19.11	70.52	10.37	17.46	19.79	62.75
21.14	65.86	13.00	19.82	23.93	56.25

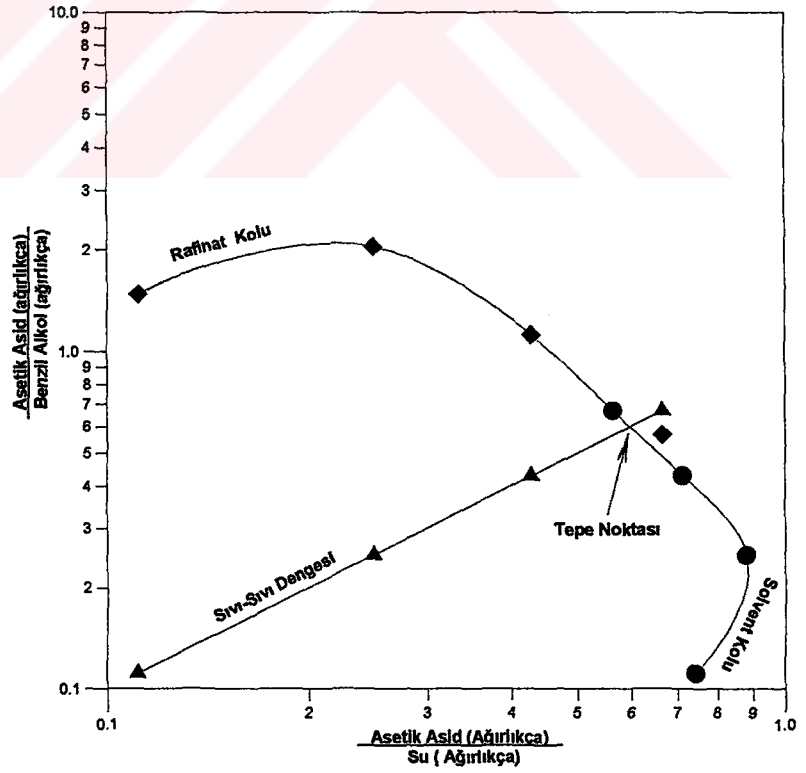
* Bağlantı doğrularının interpolasyonu ile elde edildi



Şekil-2.2.5 Othmer-Tobias Yöntemiyle Bağlantı Doğrularının Korelasyonu ve İnterpolasyonu



Şekil-2.2.5.1 Asetik asid-Su-Benzil Alkol Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğruları



Şekil-2.2.5.2 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sisteminin Hand tipi Üçlü Diyagramda Gösterilmesi

2.2.6. Etkinlik

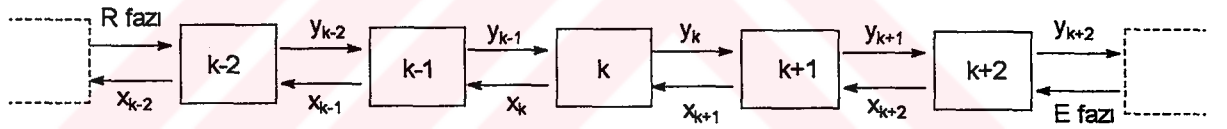
Hesaplamalarda, her bir kademede tam bir kütle transferinin meydana geldiği ve fazların tamamen ayrıldığı kabul edilmiştir. Böyle durumda, ideal bir ekstraksiyon kademesinden (veya teorik kademe) bahsedebiliriz.

Kolonun her tarafındaki etkinlik ε (ortalama kademe etkinliği), ideal kademe sayısı ile gerçek kademe sayısı arasındaki orandır.

$$\varepsilon = \frac{\text{ideal kademe sayısı}}{\text{gerçek kademe sayısı}}$$

Bazı kolonlar için gerçek kademe sayısı, direkt platoları sayarak basitçe bulunabilir. Fakat dolgu maddeli kolonlarda olduğu gibi bazı kolonlarda bu mümkün değildir. İdeal kademe sayısı ise, (2.2.3), (2.2.2.1), (2.2.3.1) ve (2.2.3.2) 'de tanımlanan metotlarla bulunabilir.

Kademe etkinliği ε 'nin hesaplanacağı bir formül geliştirmek için belli bir maddenin karışmayan sıvılar arasında dağıldığı ekstraksiyon sistemi gözönüne alınır. Belli bir ters akım ekstraksiyonundaki beslemeye A ve B bileşiklerinin bir karışımı olarak bakıldığında, solvent ve diğer besleme komponenti B arasında A bileşiğinin (ekstrakte edilecek) dağılımına yol açar. Çeşitli kademelerde transfer olan A 'nın miktarı, ekstrakt faz için x 'le ve rafinat faz için y ile gösterilirse Şekil-2.2.6.1 'de görülen k kademesi için kütle denklığı (2.2.6.1) eşitliğindeki gibidir.



Şekil-2.2.6.1 Ters Akım Ekstraksiyonunda k Kademe Sayısı

$$x_{k+1} + y_{k-1} - y_k - x_k = 0 \quad (2.2.6.1)$$

veya

$$x_{k+1} + y_k - x_k - y_{k-1} = 0 \quad \text{dır.} \quad (2.2.6.2)$$

Yükleme olmadığı ve kütle transferi tam olduğunda,

$$G = k \frac{V_S}{V_R} \text{ yazabiliriz. Buradan,} \quad (2.2.6.3)$$

$$k = \frac{x_k / V_S}{y_k / V_R} = \frac{x_k V_R}{y_k V_S} \text{ elde edilir.} \quad (2.2.6.4)$$

(2.2.6.4) de ki k değeri (2.2.6.3) bağıntısında yerine konulursa,

$$G = \frac{x_k V_R}{y_k V_S} \frac{V_S}{V_R} \Rightarrow x_k = G y_k \text{ bulunur.} \quad (2.2.6.5)$$

(2.2.6.5) denklemini (2.2.6.2) 'de yerine konulursa,

$$x_{k+1} - \frac{x_k}{G} - G y_k + y_{k-1} = 0 \quad (2.2.6.6)$$

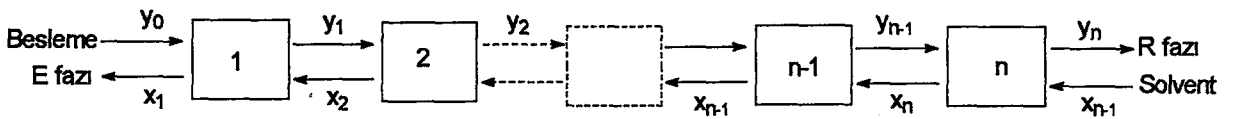
veya,

$$G x_{k+1} - x_k - G^2 y_k + G y_{k-1} = 0 \quad (2.2.6.7)$$

Böylece,

$$x_k - G y_{k-1} = G [x_{k+1} - G y_k] = 0 \quad (2.2.6.8)$$

$$\text{Buradan da } G = \frac{x_k - G y_{k-1}}{x_{k+1} - G y_k} \text{ elde edilir.} \quad (2.2.6.9)$$



Şekil-2.2.6.2 Ters Akım Ekstraksiyonunda n Kademe Sayısı

(2.2.6.9) bağıntısı sistemin bütün kademelerine uygulanabilir. Eğer bu ilişkiler birbiriyle çarpılırsa n kademe için,

$$G^n = \frac{x_1 - G y_0}{x_{n+1} - G y_n} \text{ 'e değişir (Şekil-2.2.6.2). } k \text{ kademe tam bir kütle transferi}$$

meydana gelmediği durumlarda (F 'in her bir kademe aynı değere sahip) ise,

$$F_k = \frac{x_k - G y_{k-1}}{x_{k+1} - G y_k} \text{ ve } n \text{ kademe içinde } F^m = \frac{x_1 - G y_0}{x_{n+1} - G y_n} \text{ yazılabilir.} \quad (2.2.6.10)$$

$1 < F_k < G$ dir ve kütle transferinin iyileşmesiyle F_k , G 'ye yaklaşır. Aynı ayırma uygulandığında, $F^m = G^n [m (\log F) = n (\log G)]$ olur. Kademe etkinliği için,

$$\varepsilon = \frac{\text{ideal kademe sayısı}}{\text{gerçek kademe sayısı}} = \frac{n}{m} \text{ geçerlidir ve}$$

$$\varepsilon = \frac{\log(F)}{\log(G)} \text{ şeklinde de yazılabilir.} \quad (2.2.6.11)$$

Kademe etkinliği; ekstraksiyon tipi, damla büyüklüğü, temas zamanı, sıvı hızı, ekstrakte edilecek bileşiğin dağılma katsayısı ve fazlar arası yüzey gerilim gibi büyüklüklere bağlıdır.

Bir ekstraksiyon kolonundaki ideal kademe sayısı besleme son ürünler (E ve R fazları) 'in analiziyle elde edilen verileri (2.2.3), (2.2.2.1), (2.2.3.1) ve (2.2.3.2) 'de tanımlanan metotlara uygulayarak bulunabilir. Bazı kolonlar için gerçek kademe sayısı ise, direkt platoları sayarak basitçe bulunabilir. Fakat dolgu maddeli kolonlarda olduğu gibi bazı kolonlarda ise bu mümkün değildir. Delikli-platolu bir kolonun kademe etkinliğinin 0.20-0.45, karıştırma-

durultma tipi ekstraksiyon cihazlarında ise 0.75-0.95 arasında olduğu çeşitli yayınlarda belirtilmiştir [1, 4, 6,7]].

Bu tür ekstraksiyon kolonlarının özelliklerini belirtmek (özellikle karşılıklı mukayese) için, ideal bir kademeye karşılık gelen kolon yüksekliği belirtilir. Bu da bir teorik kademeye eşdeğer yükseklik (HETS) olarak bilinmektedir.

2.2.7 Kapasite ve Boğulma (Flooding)

Birim zamanda bir ekstraksiyon kolonunundan geçirilen rafinat ve solvent miktarları, bu kolonun kapasitesini belirler. Beslemenin artan değeri temas zamanını azalttığı için kademe etkinliğini etkileyecektir. Genel olarak, birim zamanda kolona giren madde miktarı arttıkça ϵ değeri azalır. Bir kolonda belli bir kademe sayısını korumak için birim zamanda kolona giren madde miktarı için bir (maksimum) limit vardır.

Birim zamanda artan madde girişi, ideal kademe sayısını azaltmasından başka bir boğulmaya da neden olacaktır. Böylece, eğer sürekli fazın besleme değerinin çok yüksek olursa dispers faz damlalarının yukarı doğru akışı kuvvetli olur ve sürekli faz ile yüklenmesi geciktirilir. Diğer bir deyişle, kolonun bir ucundan giren faz karşıt uçdan kolonu terkedemediği akış şartları durumunda boğulma medana gelmektedir. Bu durum, beslemenin fazla veya ısıtmanın düşük olduğunda destilasyonda ki kolon boğulmasına benzerdir.

Pulsasyonlu bir kolonda boğulmanın olmaması için, dispes ve sürekli faz akış miktarlarının toplamı puls frekansıyla puls genişliğinin çarpımına eşit olmalıdır [14, 31, 32]

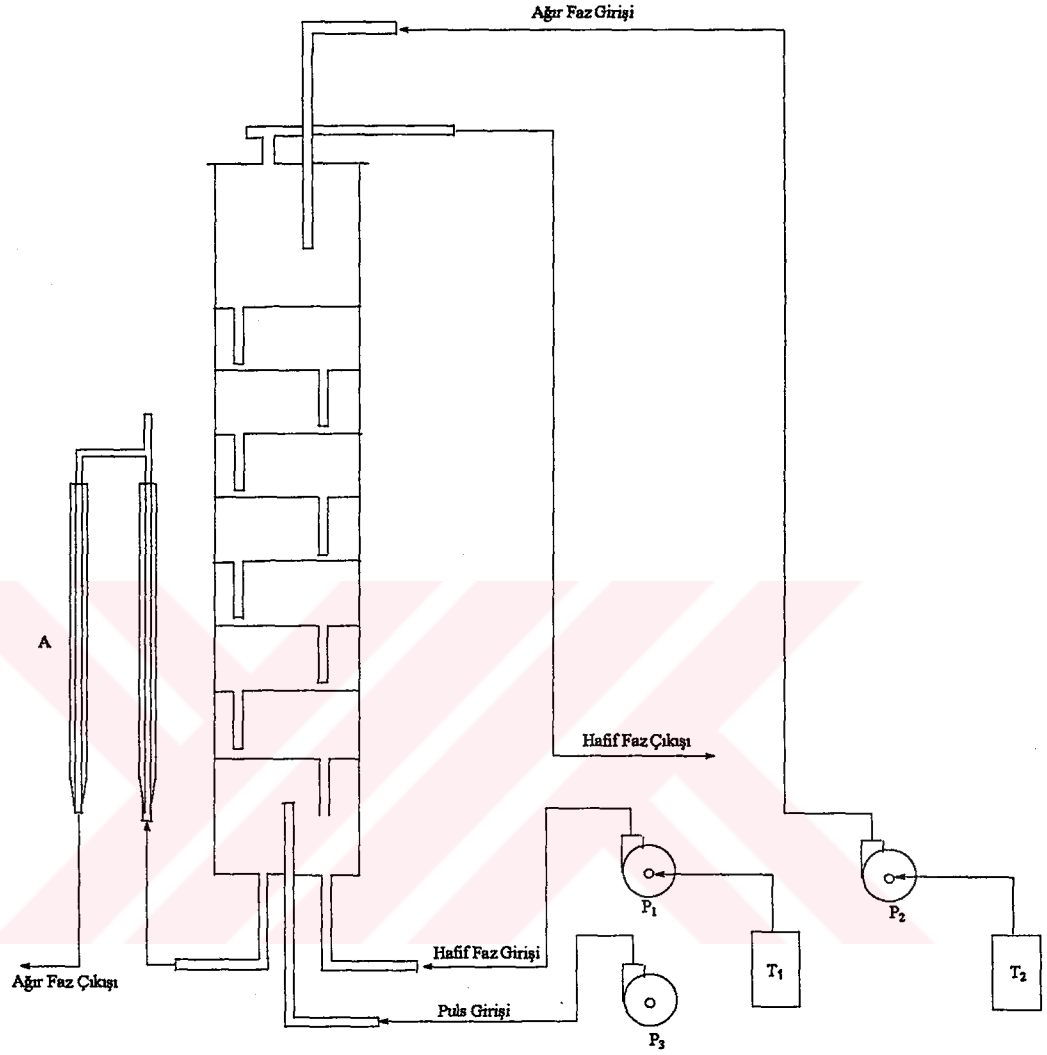
$$V_C + V_D = \omega f$$

2.3. Deneyde Kullanılan Cihaz

Bu cihaz esas itibariyle bir ekstraksiyon kolonu ile bu kolonda sürekli ve dağıtılmış (disperse) fazların kararlı akışını devam ettirecek yardımcı elamanlardan ibarettir. Kolon camdan yapılmış olup, deney düzeneği iki adet besleme kabı, ara yüzeyi muhafaza etmek için bir atmosferik açıklık, bağlantı boruları ve üç adet membranlı dozaj pompası içermektedir. Dozaj pompalarından ikisi rafinat ve solvent fazlarını kolona beslemek için, diğeri ise pulsasyonu sağlamak için kullanıldı. Yoğunlukların ölçülmesinde Westphalle-mohr terazi, titrasyon işlemlerinde ise mikro büret kullanıldı. Deneyde kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonuna ait geometrik veriler Tablo 2.3 'de görülmektedir.

Tablo 2.3 Delikli-platolu Pulsasyonlu Kolonun Geometrisi

Büyükük	Sembol	Birim	Değer
Kolon dış çapı	D_K	cm	3.50
Kolon iç çapı	$D_{K_{iç}}$	cm	3.20
Kolon yüksekliği	H_K	cm	60
Etkin kolon hacmi	V_K	cm ³	460
Kolon kesit alanı	A_K	cm ²	8.043
Serbest alan	ϵ	%	4.97
Plato sayısı	n	adet	20
Plato yüksekliği	h	cm	2.80
Platodaki delik sayısı	n_d	adet	80
Toplam delik sayısı	n_{td}	adet	1600
Delik yüksekliği	h_d	mm	1.20
Delik çapı	d	mm	0.80
Delik alanı	A_d	cm ²	0.005
Toplam delik alanı	A_{td}	cm ²	0.40



Şekil-2.3.1 Denemelerde Kullanılan Pulsasyonlu Delikli-plateolu Ekstraksiyon Kolonu ve Ekipmanlarının Şematik Akış Diyagramı

P₁ Hafif Fazı Besleme Pompası

P₂ Ağır Fazı Besleme Pompası

T₁ Hafif Faz Deposu

T₂ Ağır Faz Deposu

A Ara yüzey Fazı Ayarlama Kulanılan Atmosferik Açıklık

2.4. Deneyin Yapılışı

Rafinat ve solvent fazlarının asidlik ve yoğunlukları tespit edildi. Daha önce yapmış olduğum çalışmada bu sistem ve kolona ait uygun solvent/rafinat oranının 2.5 olduğu bulunmuştur. Dozaj pompalarının kalibrasyonları yapılarak uygun solvent/rafinat oranında kolona üstten ağır faz alltan da hafif faz beslendi. Temas yüzeyini dolayısıyla kolon etkinliğini arttırmak için kolon tabanına yerleştirilen bir pulsasyon pompası yardımıyla değişik genlik ve frekanslarda çalışıldı. Ayrıca, ara yüzeyi belli bir seviyede tutmak için atmosferik açıklık istenen yüksekliğe ayarlandı ve bu şekilde gerekli sınır faz yüksekliğine ulaşıldı.

Ekstraksiyon işlemi esnasında rafinat ve solvent çıkış akımlarından örnek alınarak asid tayini yapıldı. Bu işleme sistem dengeye gelinceye kadar devam edildi. Rafinat ve ekstrakt çıkış akımlarındaki asetik asid miktarları sabit olduğunda ekstraksiyon işlemine son verildi. Rafinat ve solvent fazlarının yoğunlukları yeniden tayin edildi.

Asid tayini fenolftalein indikatörlüğünde ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilerek yapıldı. Çalışmalar 17 ± 3 °C 'de yapıldı. Bu sıcaklık değişiminin denge dağılımı verileri üzerindeki etkisi ihmal edildi.

III. BULGULAR

Şekil-2.3.1 'de görülen delikli-platolu pulsasyonlu bir ekstraksiyon kolonu kullanıldı. Asetik asid -Su- Benzil alkol üçlü sistemi için değişik puls frekansında ve genliğinde çalışılarak elde edilen verilerle teorik kademe sayısı, HETS, toplam kütle transfer katsayısı ve kolon etkinliği hesaplandı.

Yapılan denemeler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.1 'de verildi.

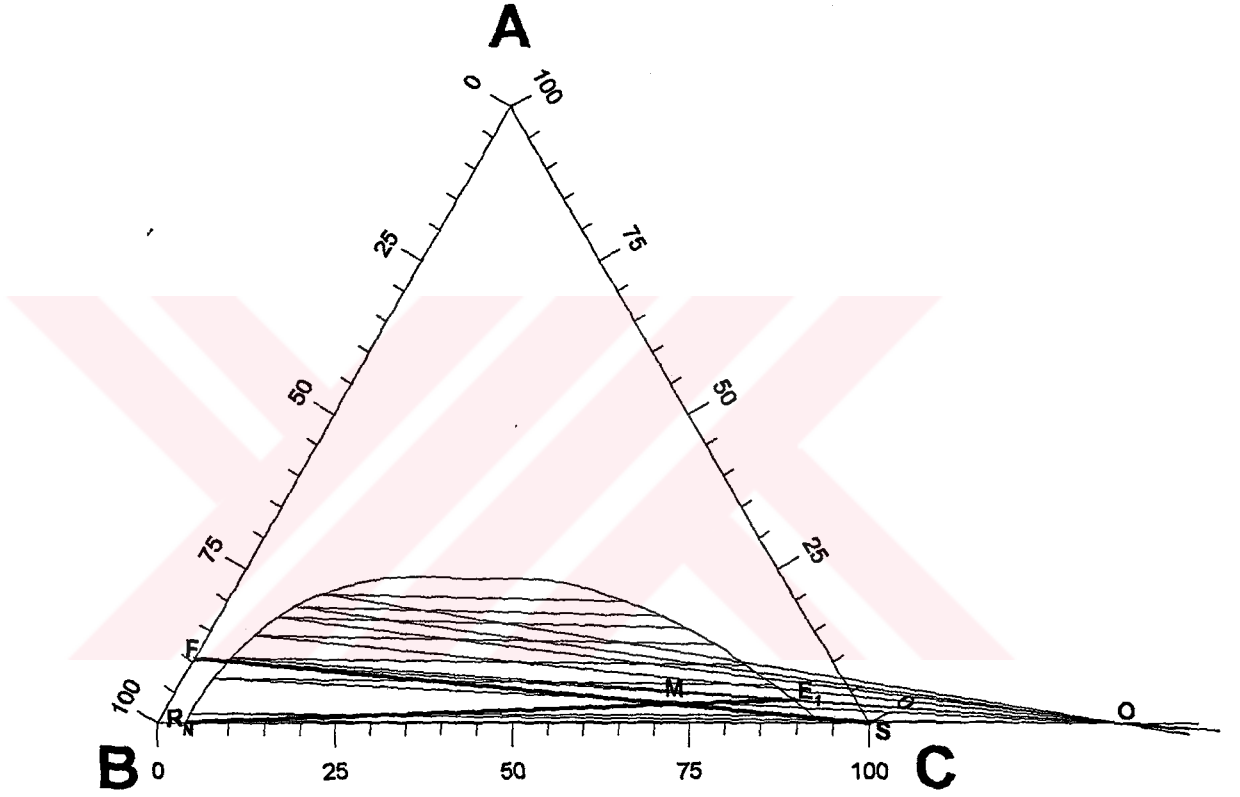
Tablo 3.1 Deneysel Veriler

Deney No	Puls	Rafinattaki % Asetik Asid		Ekstrakttaki % Asetik Asid	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
1	-	10.50	2.23	0.00	3.80
2	F=20 S=20	10.48	1.55	0.00	5.33
3	F=20 S=40	10.48	1.03	0.00	5.88
4	F=20 S=60	10.48	0.82	0.00	6.13
5	F=20 S=80	10.48	0.56	0.00	6.22
6	F=20 S=100	-	-	-	-
7	F=40 S=20	9.93	1.08	0.00	3.96
8	F=40 S=40	9.93	0.73	0.00	4.99
9	F=40 S=60	9.93	0.43	0.00	5.44
10	F=40 S=80	10.48	0.52	0.00	6.37
11	F=40 S=100	10.48	0.63	0.00	6.31
12	F=60 S=20	10.50	0.72	0.00	5.30
13	F=60 S=40	10.50	0.22	0.00	5.10
14	F=60 S=60	10.50	0.11	0.00	5.81
15	F=60 S=80	10.50	0.21	0.00	6.13
16	F=60 S=100	10.50	0.66	0.00	6.20
17	F=80 S=20	10.22	0.56	0.00	3.55
18	F=80 S=40	10.22	0.20	0.00	5.61
19	F=80 S=60	10.22	0.11	0.00	5.83
20	F=80 S=80	10.22	0.33	0.00	4.25
21	F=80 S=100	10.22	0.75	0.00	4.67

F = Frekans, S = Genlik

3.1 Grafiksel Olarak Operasyon Noktasının Bulunması

Grafiksel olarak kademe tayininde 13 'nolu deneme sonuçları kullanıldı. Buna göre, besleme fazındaki asetik asid yüzdesi 10.50, M (solvent beslemesi/rafinat beslemesi) noktası için 2.56 ve rafinat faz çıkışındaki asetik asid yüzdesi için de 0.22 alınarak grafiksel metotla operasyon noktası tespit edildi.



Şekil-3.1 Asetik Asid-Su-Benzil Alkol Sistemine Ait Operasyon Noktasının Bulunması

Şekil-3.1 'de,

$$F = 10.50$$

$$R_N = 0.22$$

$$M = \frac{E}{R} = \frac{\overline{FM}}{\overline{MS}} = 2.56$$

$$S = 0 \text{ olarak alındı.}$$

3.2 Grafiksel Olarak Kademe Sayısının Bulunması

Bağlantı doğrularının grafiksel interpolasyonundan ve korelasyonundan yararlanarak işletme grafiği çizildi. Bu grafiğe ait denel değerler Tablo 3.2a, 3.2b ve 3.2c 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2a Ekstrakt Faz İşletme Değerleri

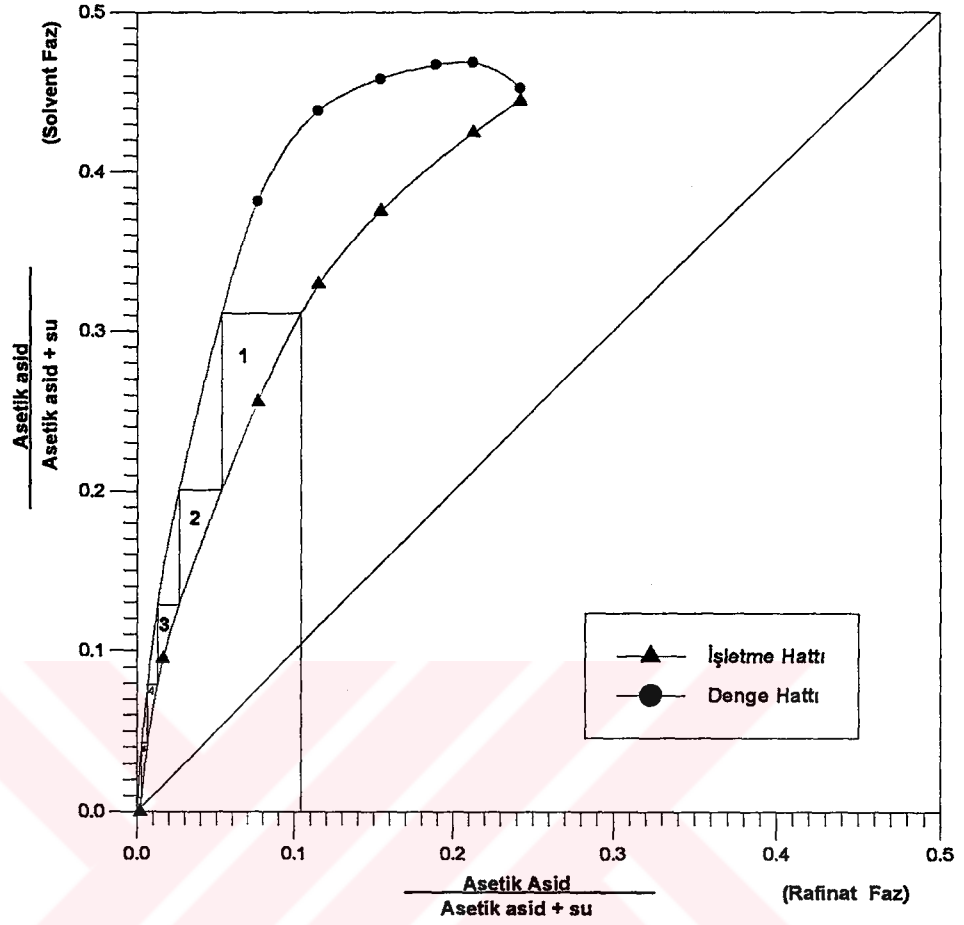
Asetik Asid % 'si	Su % 'si	Benzil Alkol %'si	Asetik asid % si (solventsiz)
0.75	7.10	92.15	0.1034
2.75	8.00	89.25	0.2558
4.25	8.65	87.10	0.3294
5.82	9.68	84.50	0.3755
7.75	10.50	81.75	0.4246
8.60	11.65	79.75	0.4247
10.50	13.10	76.40	0.4449

Tablo 3.2b Rafinat Faz Denge Değerleri

Asetik Asid % 'si	Su % 'si	Benzil Alkol %'si	Asetik asid % si (solventsiz)
1.55	92.20	4.25	0.0162
7.21	87.00	5.79	0.0765
10.79	82.71	6.50	0.1154
14.26	77.99	7.75	0.1546
17.26	73.74	9.00	0.1897
19.11	70.52	10.37	0.2132
21.14	65.86	13.00	0.2430

Tablo 3.2c Ekstrakt Faz Denge Değerleri

Asetik Asid % 'si	Su % 'si	Benzil Alkol %'si	Asetik asid % si (solventsiz)
1.25	7.00	91.75	0.1515
6.20	10.05	83.75	0.3815
9.43	12.07	78.50	0.4386
12.84	15.16	72.00	0.4586
15.48	17.64	66.88	0.4673
17.46	19.79	62.75	0.4687
19.82	23.93	56.25	0.4530



Şekil-3.2 Asetik asid-su-Benzil Alkol Sistemine Ait İşletme Grafiği

Şekil-3.2 'de, 13 'nolu deneme sonuçlarından yararlanılarak grafiksel olarak gerekli olan kademe sayısı 6 olarak bulundu. Diğer metodlarla elde edilen sonuçlar Tablo 3.3 'de verildi. Bu verilerden yararlanarak Şekil-3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6 görülen grafikler çizildi.

3.3 HETS, Kolon Etkinliği, Kütle Transfer Katsayısı ve Kademe Sayıları

Tablo 3.3 Hesaplanan HETS, Kolon Etkinliği, Kütle Tranfer Katsayısı ve Kademe Sayıları

Deney No	Teorik Kademe Sayısı				HETS**	% Kolon	K _R a***
	N _{IOR} *	n _{Alders} ♦	n _{Planovskii} °	n _{Bilgisayar} °	cm	Etkinliği	(g.mol/cm ³ s ΔC)
1	1.92	1.36	1.65	2	31.25	9.60	3,16.10 ⁻⁴
2	2.47	1.75	1.72	3	24.29	12.35	3,68.10 ⁻⁴
3	3.03	2.2	1.93	3	19.80	15.15	3,72.10 ⁻⁴
4	3.63	2.50	2.06	4	16.50	18.18	5,61.10 ⁻⁴
5	3.84	2.90	2.34	4	15.63	19.20	5,88.10 ⁻⁴
6	-	-	-	-	-	-	-
7	2.95	2.10	2.09	3	20.33	14.75	380.10 ⁻⁴
8	3.59	2.54	2.24	4	16.90	17.75	5,3.10 ⁻⁴
9	4.38	3.15	2.59	5	13.70	21.90	7,3.10 ⁻⁴
10	4.07	2.99	2.37	5	14.74	20.35	7,8.10 ⁻⁴
11	3.86	2.77	2.23	4	15.58	20.16	6,34.10 ⁻⁴
12	3.67	2.62	2.29	4	16.35	18.35	3,9.10 ⁻⁴
13	5.54	2.01	3.34	6	10.83	27.70	8,8.10 ⁻⁴
14	6.69	4.85	3.84	7	9.96	30.25	1,04.10 ⁻³
15	3.87	4.07	3.20	6	10.56	19.35	9,8.10 ⁻⁴
16	3.70	2.72	2.21	4	15.21	18.50	4,0.10 ⁻⁴
17	4.03	2.88	2.70	4	14.89	20.14	5,0.10 ⁻⁴
18	5.64	4.01	3.27	6	10.65	28.18	8,95.10 ⁻⁴
19	6.62	4.81	3.78	7	9.06	33.13	1,08.10 ⁻³
20	4.14	3.50	3.06	5	12.32	20.70	6,8.10 ⁻⁴
21	3.56	2.54	2.31	4	16.85	17.80	3,2.10 ⁻⁴

* (2.2.2.1a.11) bağıntısı yardımıyla,

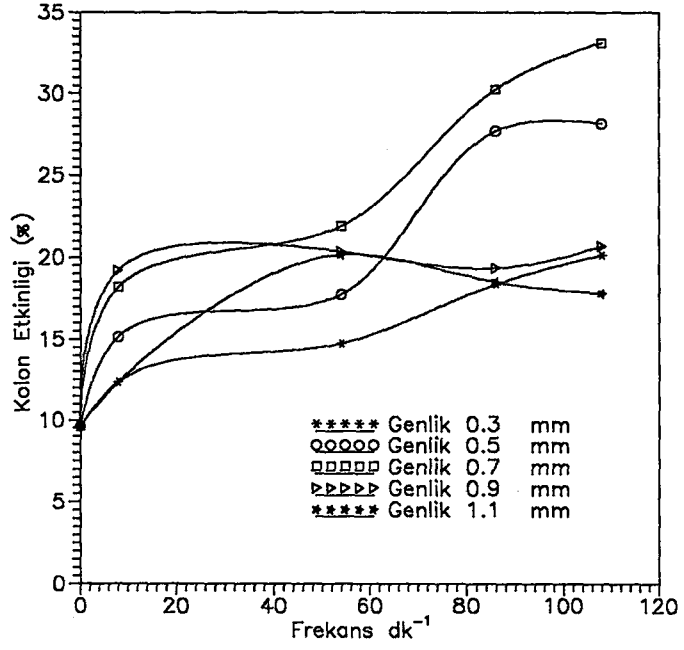
** N_{IOR} değerleri temel alınarak,

*** (2.2.2.7) bağıntısı yardımıyla ,

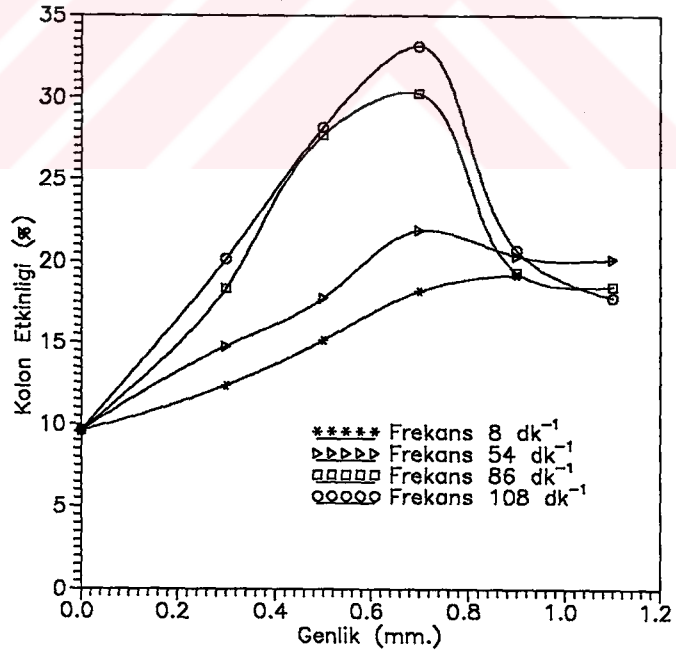
♦ (2.2.3.3) bağıntısı yardımıyla,

° Ek 'te verilen bilgisayar programı yardımıyla,

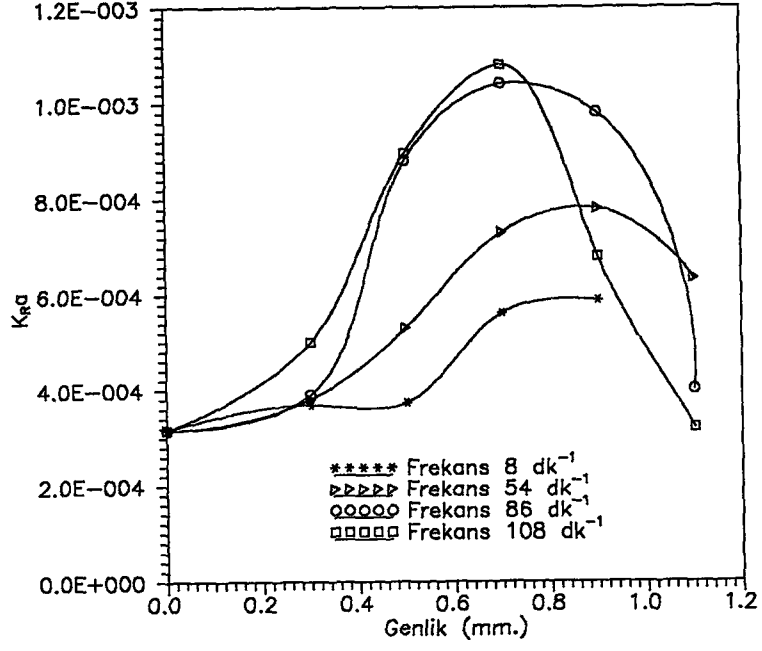
• (2.2.3.1) bağıntısı yardımıyla hesaplandı.



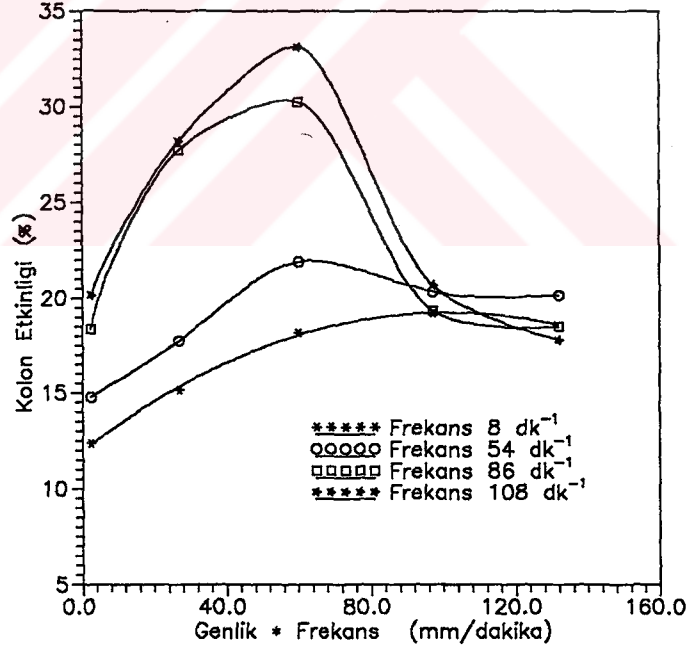
Şekil-3.3 Puls Frekansıyla Kolon Etkinliğinin Değişimi



Şekil-3.4 Puls Genliğiyle Kolon Etkinliğinin Değişimi



Şekil-3.5 Puls Genliği ve Frekansı ile Kütle Transferinin ($K_R a$) Değişimi



Şekil-3.6 Puls Şiddetiyle Kolon Etkinliğinin Değişimi

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Şekil-2.3.1 'de görülen delikli-platolu pulsasyonlu bir kolonda puls frekansına bağlı olarak kütle transfer değeri ve kademe etkinliği değişimleri incelendi.

Kolon etkinliği ve kütle transfer değişimi, küçük pulsasyon şiddetlerinde (genlik * frekans) düşük bir seviyede seyrederken 25.8 mm/dak. 'lık bir pulsasyon şiddetinde ani bir artış gözlemlendi (Şekil-3.6, 3.5). Pulsasyon vasıtasıyla fazlar arası temas yüzeyi arttırılmakta ve kolon içinde şiddetli bir türbülans meydana gelmektedir. Bunun, kütle transfer katsayısının büyümesine neden olduğu düşünülmektedir. Küçük pulsasyon şiddetlerinde ise çok büyük damlacık büyüklüğü dağılımı elde edilir. Bu da farklı damlacık yükselme hızlarından dolayı damlaların ekstraksiyon cihazında çok farklı alıkonma zamanlarına neden olur. Bu etkiden dolayı, bir kolon kesitinde taşınan madde miktarı üzerinde yapılan araştırmalarda, geniş damlacık büyüklüğü dağılımlarında madde taşınımının gözle görülen oranda kötüleştiği ve böylece ekstraksiyon cihazı veriminin dolayısıyla da kolon etkinliğinin düştüğü ortaya konmuştur [6, 23, 7]. Puls şiddetinin çok fazla olması ise çok daha küçük damlacıkların oluşmasını sağlayacak, bunların yüksek karşı akımdan dolayı sürekli fazla beraber sürüklenmesine neden olacaktır. Bundan dolayı büyük geri karışım olayları oluşur. Bu yüzden, büyük pulsasyon şiddetlerinde spesifik yüzey alanının artmasıyla ayırma veriminin artması beklenmesine rağmen artmadığı gözlemlendi.

Geliştirdiğimiz bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanan teorik kademe sayısı, diğer hesaplama metodları ile bulunan değerler ile karşılaştırıldığında birbirlerine oldukça yakın değerler bulunduğu görülmüştür. (Özellikle N_{TOR} değerleri ile karşılaştırıldığında, Tablo 3.3)

Ekstraksiyon kolonu etkinliğinin, puls frekansına bağlı olarak %10-30 arasında değiştiği bulundu.

V. ÖZET

Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonunun, bir çözeltinin bileşenlerini ayırmada büyük endüstriyel öneme sahip olduğu kabul edilmektedir. Delikli-platolu ekstraksiyon kolonları yüksek ekstraksiyon etkinliği sağladığı için petrol rafinasyonu ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların endüstriyel ölçekteki uygulamaları sınırlıdır. Bununla beraber, destilasyon, buharlaştırma ve kristalizasyon gibi ayırma metodlarının uygun olmadığı durumlarda gözönüne alınmaktadır. Günümüzde sıvı-sıvı ekstraksiyonu, artan enerji maliyetlerinin sonucunda daha elverişli bir ortam bulmuştur. Bu, diğer ayırma işlemlerine karşı ekonomik bir alternatif olabilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun endüstriyel uygulamalarındaki gelişmeler araştırmalardaki artışa paraleldir. Kolona bir dış enerji ilavesiyle bir çok cihaz tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Pulsasyonlu platolu ekstraksiyon kolonları bu cihazlardan biridir.

Pulsasyonlu platolu ekstraksiyon kolonları, radyoaktif maddelerin solvent ekstraksiyonu ile ayırma işleminin uygulandığı 1940'lı yılların sonlarına kadar Kimya endüstrisinde nadir olarak kullanılmaktaydı. Bu tarihten itibaren pulsasyonlu delikli-platolu solvent ekstraksiyon kolonları radyokimyasal ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nükleer endüstride cihaz büyüklüğü ve hacmi önemli bir ekonomik faktör olduğundan, pulsasyonlu kolonların küçük boyutlu ve yüksek etkinliğe sahip olmaları radyokimyasal ayırma işlemlerinin maliyetini büyük ölçüde azaltır.

Bu çalışmada Asetik asid-Su-Benzil alkol üçlü sistemi kullanılarak delikli platolu pulsasyonlu bir kolonda puls frekansının değişmesinin kolon etkinliğine ve kütle transferine etkisi incelendi.

Sabit sürekli akış oranlarında (solvent/rafinat=2.5) bir seri çalışmalar yapıldı. Bu çalışmaların verileri ve hesaplanan sonuçlar Tablo 3.3'de gösterildi ve Şekil-3.3,3.4,3.5 ve 3.6 da çizildi.

Puls genişliği ve frekansındaki bir artışla ekstraksiyon etkinliğinin büyük ölçüde iyileştiği görüldü. Bununla beraber ekstraksiyon etkinliği en çok yüksek frekans ve genlikte azalmaktadır.

Ulaşılabilen en yüksek ortalama plato etkinliği yaklaşık olarak %30'dur.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE VARIATION OF MASS TRANSFER RATES AND STAGE EFFICIENCY WITH PULSE FREQUENCY IN A PULSED COLUMN

Liquid-Liquid extraction has in recent years assumed major industrial significance as a means of separating the components of a solution. Perforated-plate extraction columns are widely employed in petroleum refining and other industries, mainly because of the high order of extraction efficiencies encountered in this type of column. Its application on a industrial scale has been limited. However, it has been considered only when separation by other methods such as distillation, evaporation, or crystallization are unsuitable. As a results of escalating energy costs, there is now a more favorable climate for liquid-liquid extraction. It can often be an economic alternative to other separation processes.

The growth in the industrial application of liquid-liquid extraction has been paralleled by increased research. Many devices have been designed and invented to add outside energy column. The pulsed-plate extraction column is one of these devices.

The pulsed-plate extraction column was seldom used in chemical industry until its application to solvent extraction separation for radioactive chemicals in the late 1940s. Since then, pulsed perforated-plate solvent extraction columns are widely used in radiochemical separation processes. Because size and space are important economical factors in the nuclear industry, the greater efficiency and smaller size of the pulsed columns greatly reduce over-all cost of radiochemical separations.

In this study, the effect of pulse frequency change to the column efficiency and to the mass transfer by using of Acetic acid-Water-Benzyl alcohol ternary system in a pulsed perforated-plate column was examined.

A series of runs was made at constant continuous flow rates $\left(\frac{\text{feed solvent}}{\text{feed raffinate}} = 2.5 \right)$.

The data and calculated results of these runs are shown in Table 3.3 and plotted in Figures 3.3, 3.4, 3.5, 3.6. It was seen that extraction efficiency is greatly improved by an increase in either pulse amplitude or frequency. However, at very high frequency and amplitude extraction efficiency is reduced.

The highest attainable average plate efficiency was about 30%.

VI. KAYNAKLAR

- 1 - ALDERS, L., (1955) : Liquid-Liquid Extraction, McGraw Hill, New York
- 2 - BÄCKER, W., SCHÄFER, J. P., SCHRÖTER, J., (1991) : Einsatz von Geordneten Packung in der Flüssig/Flüssig Extraktion, Chem. Ing. Tech., 63 (10), 1008-1011
- 3 - BAYKUT, S., BERKEM, A. R., (1984) : Fizikokimya, İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul
- 4 - BERGER, R., LEUKEL, W., WOLFF, O., (1978) : Untersuchungen zur Betriebscharakteristik von Pulierten Siebbodenkolonnen für Flüssig/Flüssig-Extraktion, Chem. Ing. Tech., 50 (7), 544-545
- 5 - BLASS, E., ZIMMERMAN, H., (1984) : Mathematical simulation and experimental determination of the unsteady behavior of a liquid-pulsated, sieve-plate column in liquid-liquid extraction, International Chemical Engineering, 24 (2), 214-226
- 6 - CHANTRY, W. A., VON BERG, R. L., WIEGANDT, H. F., (1955) : Application of Pulsation to Liquid-Liquid Extraction, 47 (6), 1153-1159
- 7 - COHEN, R. M., BEYER, G. H., (1953) : Performance of a Pulse Extraction Column, Chemical Engineering Progress, 49 (6), 279-286
- 8 - ÇATALTAŞ, İ., (1975) : Sıvı Stokiyometri, Beka Yayınevi, İstanbul
- 9 - ÇATALTAŞ, İ., (1975) : Kimya Mühendisliğine Giriş, Beka Yayınevi, İstanbul
- 10 - DPT, (1991) : Kimyasal Madde Araştırması, Asetik asit Esterleri, T. C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı, Ankara
- 11 - HANSON, C., (1975) : Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, 2nd ed., ISBN 0 08 0156782 7, Pergamon Press, New York
- 12 - HARTLAND, S., (1970) : Counter-Current Extraction, 1nd ed., Pergamon Press, New York
- 13 - HECK, J., DICHTL, G., PILHOFER, T., (1985) : Trennwirkung von Siebboden-Extraktions-kolonnen mit unterschiedlicher Zufuhr von Pulstionenergie, Chem. Ing. Tech., 57 (8), 689
- 14 - KIRK-OTHMER, (1980) : Encyclopedia of Chemical Technology
- 15 - KUMAR, A., HARTLAND, S., (1989) : Prediction of Continuous-Phase Axial Mixing Coefficients in Pulsed Perforated-Plate Extraction Columns. American Chemical Society, 28 (10), 1507-1513
- 16 - MAR, B. W., BABB, A. L., (1959) : Pulsed Sieve Plate Extraction Column, Industrial and Engineering Chemistry, 51 (9), 1011-1014

- 17 - MIYAUCHI, T., OYA, H., (1965) : Longitudinal Dispersion in Pulsed Perforated-Plate Columns, A.I.Ch.E. Journal, 11 (3), 395-402
- 18 - NAJIM, K., LENANN, M. U., CASAMATTA, G. (1987) : Learning Control of a Pulsed Liquid-Liquid Extraction Column, Chemical Engineering Science, 42 (7), 1619-1628
- 19 - OTHMER, D. F., TOBIAS, P. E., (1942) : Ind. Eng. Shem. 34, 690 (1942)
- 20 - PERRY, R. H., (1984) : Perry's Engineers Handbook 6nd ed., McGraw Hill
- 21 - PIETZSCH, W., PILHOFER, TH., (1984) : Calculation of the Drop Size in Pulsed Sieve-Plate Extraction Columns, Chemical Engineering Science, 39 (6), 961-965
- 22 - PLANOVSKII, A., BULATOV, M., (1960), Khim. Mashinostr., 2 (10), 9-10
- 23 - RAUSCHER, H., BLASS, E., (1991) : Untersuchungen an einer Pulsierten Siebbodenextraktionskolonne bei extremen Phasenverhältnissen, Chem. Ing. Tech., 63 (2), 150-151
- 24 - REISSINGER, K.H., SCHRÖTER, J., (1978) : Selection criteria for liquid-liquid extractors, Chemical Engineering, November (6), 109-118
- 25 - SEHMEL, G. A., BABB, A. L., (1963) : Holdup studies in a Pulsed Sieve-Plate Solvent Column, I&EC Process Design and Development, 2 (1), 38-40
- 26 - SEHMEL, G. A., BABB, A. L., (1964) : Longitudinal Mixing Studies in a Pulsed Extraction Column, I&EC Process Design and Development, 3 (3), 210-212
- 27 - SEIBERT, A. F., FAIR, J. R., (1993) : Mass Transfer Efficiency of a Large-Scale Sieve Tray Extractor, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2213-2219
- 28 - SKELLAND, A. H. P., CONGER, W. L. (1973) : A rate Approach to Design of Perforated-Plate Extraction Columns, Ind. Eng. Process Des. Develop. 12 (4), 448-454
- 29 - SMOOT, L. D., BABB, A. L., (1962) : Mass Transfer Studies in a Pulsed Extraction column. I&EC Fundamentals, 1 (2), 93-98
- 30 - SMOOT, L. D., MAR, B. W., BABB, A. L., (1959) : Flooding Characteristics and separation efficiencies of Pulsed Sieve-Plate Extaction Columns.
- 31 - TREYBAL, R. E., (1963) : Liquid Extraction 2nd ed., McGraw-Hill, New York
- 32 - TREYBAL, R. E., (1981) : Mass Transfer Operations, McGraw-Hill, New York
- 33 - TREYBAL, R. E., WEBER, L. D, DALEY, J. F., (1946) : The System Acetone-Water-1,1,2-Trichloroethane Ternary Liquid and binary vapor equilibria, Industrial and Engineering Chemistry, 817-821
- 34 - ULUSOY, E., DRAMUR, U., (1981) : Die Untersuchung der Extraktiven Trennung der Essigsäure von Wasser mit Hochsiednden Lösungsmitteln., Chimica Acta Turcica, 9 (1), 137-143

VII. EKLER

7.1. Teorik Kademeyi Hesaplayan Bilgisayar Programı

```
5 CLS:PRINT :PRINT :PRINT
10 PRINT " *****"
20 PRINT " * Bu Programdaki solvent, rafinat ve konodeye ait veriler          *"
30 PRINT " * Ind. Eng. Chem. 38, 817 (1946) 'den alınmıştır.                *"
40 PRINT " * Kademe sayısı hesabı Treybal'ın LIQUID EXTRACTION kitabının   *"
50 PRINT " * nın 233-234 sayfasında mevcuttur. Kademe sayısı 6 olarak      *"
60 PRINT " * verilmiştir                                                    *"
70 PRINT " *****": PRINT
:PRINT :PRINT :PRINT :PRINT
80 PRINT " Devam Etmek İçin Herhangi bir tuşa basınız"
90 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 90
100 DIM X(100),Y(100),A(10,10),C(20),T(50),CS(20),CR(20),CK(20),YR(10),YS(10)
110 DIM XX(100),YX(100):CLS
120 LOCATE 6,5: INPUT "POLİNOMUN DERECESİ.....:N=";N
130 LOCATE 8,5: INPUT "VERİ SAYISI.....:Z=";Z
140 LOCATE 10,5:INPUT "SOLVENT,RAFİNAT ve KONODE SAYISI EŞİT Mİ [E/H] : ",CS
150 IF C$="e" OR C$="E" THEN 180
160 LOCATE 12,5:INPUT "SOLVENT,RAFİNAT ve KONODE VERİ SAYISINI GİRİNİZ : ",NS,NR,NK
170 GOTO 190
180 NS=Z:NR=Z:NK=Z
190 DATA .9989,.0,.9473,.0501,.9011,.0953,.8465,.1476,.7958,.1966,.7572,.2329,.7
    .036,.2821,.6752,.3104,.6417,.3396,.6006,.3783,.5488,.4214,.4878,.4721,.4388,
    .5112,.3831,.5485,.3167,.5855,.2639,.6026,.2404,.6059
200 DATA .0044,.0,.0052,.0482,.0065,.1172,.0070,.1436,.0078,.1882,.0092,.2454,.0
    .102,.2718,.0117,.3225,.0172,.3717,.0218,.4185,.0435,.4718,.0677,.5188,
    .0963,.5499,.10,.5504,.1539,.5833,.2071,.5998,.232,.6017
210 DATA .0875,.0596,.1028,.0651,.2078,.1397,.2514,.1704,.2766,.1905,.3706,.26,.
    .3852,.2692,.3939,.2763,.4167,.2954,.4297,.3088,.4821,.3573,.5395,.4090
    .5740,.4605,.6034,.5178
220 DATA 0.0,.0044,.0482,.0052,.1172,.0065,.1436,.0070,.1882,.0078,.2454,.0092,.
    .2718,.0102,.3225,.0117,.3717,.0172,.4185,.0218,.4718,.0435,.5188,.0677,.5499
    .0963,.5504,.10,.5833,.1539,.5888,.2071,.6017,.2320
240 DATA .0596,.0875,.0651,.1028,.1397,.2078,.1704,.2514,.1905,.2766,.26,.3706,.
    .2692,.3852,.2763,.3939,.2954,.4167,.3088,.4297,.3573,.4821,.4090,.5395
    .4605,.574,.5178,.6034
250 LOCATE 14,5:INPUT "DENEYSEL VERİLERLE HESAPSAL DEĞERLER KARŞILAŞTIRILACAK MI
    : ",D$
260 IF D$="E" OR D$="e" THEN DD=1
270 OPEN "O",#1,"SOLVENT.DAT"
280 GOSUB 2730
290 OPEN "O",#1,"RAFİNAT.DAT"
300 GOSUB 2730
310 OPEN "O",#1,"KONODE.DAT"
320 Z=NK
330 GOSUB 2730
340 OPEN "O",#1,"XRAF.DAT"
350 Z=NR
360 GOSUB 2730
```



```

370 P$="SOLVENT.DAT"
380 GOSUB 1440
390 IF DD<>1 GOTO 430
400 CLS:PRINT "    SOLVENT FAZA AİT DENGE DEĞERLERİ    "
410 PRINT "=====":PRINT
420 GOSUB 1830
430 FOR I=1 TO N+1
440 CS(I)=C(I):NEXT I
450 P$="RAFINAT.DAT"
460 GOSUB 1440
470 IF DD<>1 GOTO 510
480 CLS:PRINT "    RAFİNAT FAZA AİT DENGE DEĞERLERİ    "
490 PRINT "=====":PRINT
500 GOSUB 1830
510 FOR I=1 TO N+1
520 CR(I)=C(I):NEXT I
530 P$="KONODE.DAT"
540 Z=NK
550 GOSUB 1440
560 IF DD<>1 GOTO 600
570 CLS:PRINT "    KONODE'YE AİT DENGE DEĞERLERİ    "
580 PRINT "=====":PRINT
590 GOSUB 1830
600 FOR I=1 TO N+1
610 CK(I)=C(I):NEXT I
620 CLS:INPUT "N KADEME SONUNDA RAFİNATTAKİ SOLUTE MİKTARI...R=";R
630 FOR J=1 TO N+1
640 C(J)=CR(J):NEXT J:Z=NS
650 GOSUB 1950
660 X1=X:Y1=R:PRINT "X1=";X1;"Y1=";Y1
670 INPUT " SOLVENT/RAFİNAT ORANINI GİRİNİZ.....Q=";Q
680 INPUT "BESLEMEDEKİ SOLUTE MİKTARI .....B1=";B1
690 X2=Q/(Q+1):Y2=(1/(Q+1))*B1
700 PRINT "X2=";X2;"Y2=";Y2
710 M=(Y2-Y1)/(X2-X1)
720 P=(-X1*M)+Y1
730 PRINT "M=";M;"P=";P
740 FOR J=1 TO N+1
750 C(J)=CS(J):NEXT J
760 GOSUB 2080
770 X3=X:Y3=F:PRINT "X3=";X3;"Y3=";Y3
780 M1=(Y3-B1)/(X3-0):N1=B1
790 M2=(0-Y1)/(1-X1)
800 N2=(-X1*M2)+Y1
810 X4=(N2-N1)/(M1-M2)
820 Y4=M1*X4+N1:YY4=M2*X4+N2
830 PRINT "M1=";M1;"N1=";N1;"M2=";M2;"N2=";N2
840 PRINT "X4=";X4;"Y4=";Y4;"YY4=";YY4
850 OPEN "O",#1,"XKONODE":Z=NK
860 GOSUB 2730:TK=0
870 XARG=B1:YR(TK)=XARG:P$="XKONODE":GOSUB 2320
880 YS(TK)=YTAH :XR(TK)=0
890 P$="SOLVENT.DAT":Z=NS
900 R=YTAH:GOSUB 1950
910 XS(TK)=X
920 XARG=Y3:TK=1:XS(TK)=X3
930 YS(TK)=XARG
940 P$="KONODE.DAT":Z=NK

```

```

950 GOSUB 2320
960 YR(TK)=YTAH:YTAH=0
970 PS="XRAF.DAT":Z=NR
980 XARG=YR(TK)
990 GOSUB 2320
1000 PRINT "YTAH=";YTAH
1010 XR(TK)=YTAH
1020 IF YR(TK)<Y1 THEN GOTO 1130
1030 M=(YR(TK)-Y4)/(XR(TK)-X4)
1040 P=(-X4*M)+Y4
1050 PRINT "M=";M;"P=";P
1060 FOR J=1 TO N+1
1070 C(J)=CS(J):NEXT J
1080 PRINT "RAFINAT KOLU ICIN"
1090 GOSUB 2080
1100 PRINT "XB=";XB,"X=";X,"F=";F :TK=TK+1
1110 XARG=F :XS(TK)=XB
1120 GOTO 930
1130 CLS: PRINT "KADEME NO   YR       XR       YS       XS"
1140   PRINT "=====  =====  =====  =====  ====="
1150 FOR J=0 TO TK
1160   IF J=TK THEN YR(TK)=Y1:YS(TK)=0
1170   PRINT J,USING "##.####" ;YR(J),XR(J),YS(J),XS(J)
1180 NEXT J:PRINT :PRINT
1190 COLOR 0,7:PRINT "KADEME SAYISL.....N=";TK:COLOR 7,0
1220 END
1440 'POLİNOMUN ÇÖZÜMÜ
1450 OPEN "I",#2,PS
1460 FOR I=1 TO Z
1470   INPUT #2,X(I),Y(I):NEXT I
1480 CLOSE #2
1490 'TOPLAMLARIN OLUŞTURULMASI
1500 FOR I=1 TO 2*N+1
1510   T(I)=0
1520   FOR J=1 TO Z:T(I)=T(I)+X(J)^(I-1):NEXT J:NEXT I
1530   FOR I=1 TO N+1:C(I)=0
1540   FOR J=1 TO Z:C(I)=C(I)+X(J)^(I-1)*Y(J):NEXT J:NEXT I
1550   K=1
1560   FOR I=1 TO N+1
1570     L=0
1580     FOR J=K TO N+K
1590       L=L+1
1600       A(I,L)=T(J):NEXT J:K=K+1
1610     NEXT I
1620     N=N+1
1630     FOR I=1 TO N-1
1640       FOR J=I+1 TO N
1650         W=A(J,I)/A(I,I)
1660         C(J)=C(J)-W*C(I)
1670         FOR K=I+1 TO N
1680           A(J,K)=A(J,K)-W*A(I,K)
1690         NEXT K
1700       NEXT J
1710     NEXT I
1720     C(N)=C(N)/A(N,N)
1730     FOR I=2 TO N
1740       K=N-I+1
1750       B=0

```



```

1760 FOR J=K+1 TO N
1770 B=B+A(K,J)*C(J)
1780 NEXT J
1790 C(K)=(C(K)-B)/A(K,K)
1800 NEXT I
1810 N=N-1
1820 RETURN
1830 PRINT TAB(2);"DATA SAYISI";TAB(16);"X";TAB(30);"Y(DENEYSEL)";TAB(44);"Y(HESAPSAL)"
1840 H=0
1850 FOR I=1 TO Z
1860 Y=0
1870 FOR J=1 TO N+1
1880 Y=Y+C(J)*X(I)^(J-1):NEXT J
1890 H=H+(Y-Y(I))^2
1900 PRINT " ";I,USING "###.####" ";X(I),Y(I),Y
1910 NEXT I
1920 S=SQR(H/(Z-1))
1930 PRINT "STANDART SAPMA..S=";S :PRINT :PRINT
1940 RETURN
1950 'Y NOKTASI BİLİNER BİR POLİNOMUN X NOKTASINI BULMA
1960 F=0:T=0:TI=0:G=0
1970 FOR J=1 TO N+1
1980 F=F+C(J)*X^(J-1):NEXT J
1990 FOR J=1 TO N
2000 T=T+C(J+1)*J*X^(J-1):NEXT J
2010 G=F-R
2020 XA=X-G/T
2030 IF ABS(XA-X)<.001 THEN GOTO 2070
2040 X=XA
2050 TI=TI+1:T=0:F=0:G=0
2060 GOTO 1970
2070 RETURN
2080 'BİR POLİNOMLA BİR DOĞRUNUN KESİŞTİĞİ NOKTAYI BULMA
2090 F=0:T=0:G=0:D=0:I=0:DELTA=0
2100 IF TK=0 THEN 2120
2110 X=XS(TK):GOTO 2130
2120 X=.3
2130 FOR J=1 TO N+1
2140 F=F+C(J)*X^(J-1):NEXT J
2150 IF DELTA=1 THEN RETURN
2160 FOR J=1 TO N
2170 T=T+C(J+1)*J*X^(J-1):NEXT J
2180 G=F-M*X-P
2190 D=T-M
2200 XB=X-G/D
2210 IF ABS(XB-X)<.001 THEN DELTA=1
2220 X=XB
2230 I=I+1:F=0:T=0:G=0:D=0
2240 GOTO 2130
2250 PRINT X,I
2260 RETURN
2270 'X NOKTASI BELLİ BİR POLİNOMUN Y NOKTASINI BULMA
2280 S=0
2290 FOR J=1 TO N+1
2300 S=S+C(J)*X^(J-1):NEXT J
2310 RETURN
2320 REM *-----*
2330 REM * LAGRANGE İNTERPOLASYONU *
```

```

2340 REM * Bir polinomun değerleri değişkenin bazı *
2350 REM * değerleri için biliniyorsa  $X_a < X < X_b$  aralı-*
2360 REM * ęındaki X için polinomun alacağı değer *
2370 REM * tahmin edilebilir. *
2380 REM *-----*
2390 OPEN "I",#2,P$
2400 FOR I=1 TO Z
2410 INPUT #2,X(I),Y(I)
2420 IF DD<>1 GOTO 2440
2430 PRINT X(I),Y(I)
2440 NEXT I
2450 CLOSE #2
2460 FOR I=1 TO Z
2470 IF XARG > X(I) THEN MIN=I
2480 NEXT I
2490 ID=2
2500 'MIN:Interpolasyonun başlayacağı en küçük verinin indisi
2510 'ID : Polinomun derecesi
2520 CLS:GOSUB 2570
2530 PRINT "Değisken=";XARG;" Fonksiyon=";YTAH
2540 PRINT "En küçük numaralı indis.....";MIN
2550 PRINT "Polinomun Derecesi.....";ID
2560 RETURN
2570 FAKTOR=1:MAKS=MIN+ID
2580 IF MAKS>Z THEN MAKS=Z
2590 FOR I=MIN TO MAKS
2600 IF XARG<>X(I) THEN 2620
2610 FLAG=Y(I):RETURN
2620 FAKTOR=FAKTOR*(XARG-X(I))
2630 NEXT I
2640 YTAH=0
2650 FOR I=MIN TO MAKS
2660 TERIM=Y(I)*FAKTOR/(XARG-X(I))
2670 FOR J=MIN TO MAKS
2680 IF I<>J THEN TERIM=TERIM/(X(I)-X(J))
2690 NEXT J
2700 YTAH=YTAH+TERIM:NEXT I
2710 FLAG=YTAH
2720 RETURN
2730 FOR I=1 TO Z
2740 READ X(I),Y(I)
2750 PRINT #1,X(I),Y(I)
2760 NEXT I
2770 CLOSE #1
2780 RETURN

```

VIII. ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Erzurum 'da doğdu. İlk öğrenimini Kırklareli-Vize Namık Kemal İlkokulunda bitirdi. 1974-1977 yılları arasında İzmit Lisesinde orta öğrenimini tamamladı. 1978 yılında İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazanarak 1982 yılında Lisans, 1984 yılında da İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 1984-1986 yılları arasında vatani görevini asteğmen olarak yerine getirdi. 1986-1988 yılları arasında NASAŞ 'ta kalite kontrol mühendisi olarak çalıştı. 1988 yılından beri İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalında Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ