

114547

**ASETİK ASİT – SU KARIŞIMLARINDAN
ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE
ASETİK ASİDİN KAZANILMASI**

Hakan Demiral

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2001

114547

**RECOVERY OF ACETIC ACID FROM
ACETIC ACID – WATER MIXTURES
BY VARIOUS METHODS**

Hakan Demiral

Ph. D. Thesis

Department of Chemical Engineering

2001

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**ASETİK ASİT – SU KARIŞIMLARINDAN
ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE
ASETİK ASİDİN KAZANILMASI**

Hakan Demiral

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisanüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Ekim 2001

HAKAN DEMİRAL'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "ASETİK ASİT – SU KARIŞIMLARINDAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE ASETİK ASİDİN KAZANILMASI" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

23 /11 2001

Üye: Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım



Üye: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan



Üye: Prof. Dr. Mustafa Kara



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.11.2001.....gün
ve 2001.11.3.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. M. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Atıklar son yıllarda dünya çapında önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Artan kirlilik nedeniyle, bu atıklar değerlendirilmelidir. Bununla birlikte, endüstriyel atıklar birçok organik bileşen içerebilir. Bu bileşenlerin geri kazanılması ekonomik olarak önemlidir.

Asetik asit en çok kullanılan karboksilli asitlerden biridir. Asetik esterlerin sentezi gibi birçok tepkimede ya da selüloz asetat üretiminde çözücü olarak kullanılabilir. Seyreltik asetik asit- su akımları , sentetik organik kimya endüstrisinde büyük miktarda üretilmektedir. Bu atık akımlarından asetik asidin geri kazanılması atıkları azaltacak ve bu tür kaynakları da değerlendirecektir. Geri kazanım için, beslemedeki asetik asit derişimine bağılı olarak özütlemeli damıtma, azeotropik damıtma ve özütleme gibi teknikler önerilmektedir.

Bu çalışmada önemli miktarda asetik asit içeren atıksuyun; normal damıtma (geri akışsız), kesikli zenginleştirme (rektifikasyon), sürekli zenginleştirme, özütlemeli damıtma, azeotropik damıtma ve özütleme yöntemleri uygulanarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla adiponitril, sülfolan, etilen diklorür, bütıl asetat, amil asetat, tri oktil amin gibi çeşitli çözücüler kullanılmıştır.

Uygulanan yöntemle göre, geri akış oranı, besleme hızı, çözücü türü, çözücü besleme hızı, çözücü besleme hızı /çözelti besleme hızı oranı, çözücü miktarı ve kademe sayısı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre asetik asidin atık akımlarından bu yöntemlerle %99,9 saflıkta elde edilebileceğı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELE

Asetik asit

Azeotropik damıtma

Damıtma

Özütleme

Özütlemeli damıtma

SUMMARY

Wastes have been considered to be a serious world wide environmental problem in recent years . Because of the increasing pollution, wastes should be treated. However, industrial wastes may contain a number of valuable organic components. Recovery of these components is important economically.

Acetic acid is one of the most widely used carboxylic acids. It is used in many reactions, for example, the synthesis of acetic esters, or it can be used as a solvent; for example, in the manufacturing of cellulose acetate or pharmaceutical products. Dilute acetic acid -wastewater streams are produced in large quantities by some of the synthetic organic chemical industry. Recovery of acetic acid from these waste streams for process recycling of the acetic acid would reduce waste and save valuable resources. For recovery of acetic acid in practice, special techniques, such as extraction, extractive distillation and azeotropic distillation are used depending on the concentration of acetic acid in the feed.

In this study normal distillation (without reflux), batch and continuous distillation, extractive distillation, azeotropic distillation and extraction were used.

In these techniques the effects of reflux ratio, feed rate; solvent type, feed rate of solvent and solvent feed rate/solution feed rate ratio, amount of solvents and the number of stages were investigated.

According to the experimental results, acetic acid has been separated from waste streams by these techniques with 99,9 % wt purity.

KEY WORDS

Acetic acid

Azeotropic distillation

Distillation

Extraction

Extractive distillation

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmalarım sırasında anlayış ve yardımını esirgemeyen; desteğini her an yanımda hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım'a,

Tez çalışmalarımda bana yardımcı olan eşim Araş. Gör İlknur Demiral'a, deneylerde kullanılan numuneyi sağladığı için Araş. Gör. Belgin Karabacakoğlu'na,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Her zaman maddi manevi yanımda olan aileme,

Deneyisel çalışmalarına maddi olarak destek sağlayan Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ASETİK ASİTİN ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. Kimyasal Tepkimeler.....	8
2.3. Asetik Asit Üretimi.....	10
2.3.1. Alkol fermantasyon süreci.....	10
2.3.2. Kayın ağacının bozunmalı damıtması.....	10
2.3.3. Sentetik yöntemler.....	10
2.3.3.1. Aset aldehitin oksidasyonu.....	11
2.3.3.2. Etanolün doğrudan oksidasyonu.....	11
2.3.3.3. Düz zincirli hidrokarbonların sıvı faz oksidasyonu.....	11
2.3.3.4. Metanol-karbon monoksit sentezi.....	12
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
3.1. Basit Damıtma Çalışmaları.....	13
3.2. Özütlemeli ve Azeotropik Damıtma Çalışmaları.....	14
3.3. Özütleme Çalışmaları.....	20
4. DAMITMA.....	23
4.1. Raoult Yasası.....	23
4.2. Henry Yasası.....	24
4.3. Bağlı Uçuculuk.....	24
4.4. Sabit Kaynayan Karışımlar.....	26

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5. Denge Grafikleri.....	26
4.5.1. İkili sistem için buhar basıncı-bileşim denge grafikleri.....	28
4.5.2. Sıcaklık-bileşim faz denge grafikleri.....	29
4.5.3. Entalpi-bileşim faz denge grafikleri.....	30
4.6. Damıtma Yöntemleri.....	31
4.6.1. Normal damıtma.....	31
4.6.2. Zenginleştirme (Rektifikasyon).....	31
4.6.2.1. Isı ve kütle denklilikleri.....	32
4.7. Raf Randımanı.....	33
5. ÖZÜTLEME.....	34
5.1. Özütlemeye Faz Dengesi.....	35
5.1.1. Üçgen koordinat grafikleri ve denge verileri.....	35
5.1.2. Üçlü sıvı sistemlerinde faz dengesi.....	35
5.1.2.1. Bir çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler (I. Tip üçlü sistemler).....	35
5.1.2.2. İki çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler (II. Tip üçlü sistemler).....	36
5.1.2.3. Üç çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler (III. Tip üçlü sistemler).....	36
5.1.2.4. Faz dengesi üzerine sıcaklığın etkisi	36
5.1.2.5. Faz dengesi üzerine basıncın etkisi.....	36
5.1.3. Dört bileşenli sistemler.....	36
5.1.4. Çok bileşenli sistemler.....	37
5.2. Özütleme Sistemleri.....	37
5.2.1. Tek kademe özütlemesi.....	37
5.2.2. Çok kademeli çapraz akım özütlemesi.....	37
5.2.3. Geri döngülü sürekli zıt akım çok kademe özütlemesi.....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3 Çözücü Seçimi ve Çözücünün Geri kazanılması	38
5.3.1 Seçicilik.....	38
5.3.2 Dağılım katsayısı.....	39
5.3.3 Çözücünün çözünabilirliği.....	39
5.3.4 Yeniden kullanılabilirlik.....	39
5.4 Çözücünün Geri Kazanılması.....	40
5.5 Sıvı- Sıvı Özütleme Cihazları.....	40
5.5.1 Dolgulu ve püskürtmeli kuleler.....	40
5.5.2 Vuruşlu kuleler.....	41
5.4.3 Engelli kolonlar.....	41
5.4.4 Delikli plakalı kolonlar.....	41
5.4.5 Karıştırıcı- çökeltici.....	41
5.4.6 Mekanik karıştırıcılı kolonlar.....	42
5.4.7 Merkezkaç özütleyciler	42
6. AZEOTROPİK VE ÖZÜTLEMELİ DAMITMA.....	43
6.1 Hidrojen Bağı.....	46
6.2 Sonsuz Seyrelmede Aktivite Katsayısı.....	48
6.3 Basit Tasarım İlişkileri.....	51
6.3.1 Denge ilişkileri.....	52
6.3.2 Entalpi denkliği.....	53
6.4 Azeotropik Damıtma.....	55
6.4.1. İkili azeotroplar.....	56
6.4.2 İkili azeotropun tahmini.....	58
6.4.3. Bir basınçtaki azeotrop veriler	58
6.4.4 İki ya da daha fazla basınçta azeotrop veriler.....	60
6.4.5 Üçlü azeotroplar.....	61
6.4.6 Azeotropik süreçler.....	63
6.5 Özütleme Damıtma.....	64
6.5.1 Kütle aktarım incelemeleri.....	68

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.5.2 Karışık çözücü teknolojisi.....	69
6.5.3 Tuz etkili özütlemeli damıtma.....	71
7. KURAMSAL HESAPLAMALAR.....	73
7.1 McCabe-Thiele Yöntemi ile Kuramsal Kademe Sayısı Hesaplamaları.....	74
7.1.1 Minimum kademe sayısı hesaplanması.....	75
7.1.2 Kuramsal kademe sayısı hesaplamaları.....	76
7.2 Kuramsal Kademeye Eşdeğer Yüksekliğin (HETP) Hesaplanması.....	78
8. DENEYSEL YÖNTEM.....	82
8.1 Kullanılan Atıksu.....	82
8.2 Kullanılan Cihazlar.....	82
8.3 Uygulanan Yöntemler.....	82
8.3.1 Normal damıtma deneyleri.....	84
8.3.2 Kesikli zenginleştirme deneyleri.....	84
8.3.3 Sürekli zenginleştirme deneyleri.....	84
8.3.4 Özütlemeli damıtma deneyleri.....	85
8.3.5 Azeotropik damıtma deneyleri.....	87
8.3.6 Özütleme deneyleri.....	87
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR.....	89
9.1 Normal Damıtma Deney Sonuçları.....	89
9.2 Kesikli Zenginleştirme Deney Sonuçları.....	90
9.3 Sürekli Zenginleştirme Deney Sonuçları.....	94
9.4 Özütlemeli Damıtma Deney Sonuçları.....	99
9.4.1 Kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları.....	99
9.4.1.1 Adiponitril ile yapılan deneyler.....	100
9.4.1.2 Sülfolan ile yapılan deneyler.....	103
9.4.1.3 Çözücü türü ve çözücü besleme hızının etkisi.....	107
9.4.2 Sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları.....	109
9.4.2.1 Adiponitril ile yapılan deneyler.....	109
9.4.2.2 Sülfolan ile yapılan deneyler.....	114

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9.4.2.3 Çözücü türü ve çözelti besleme hızının etkileri.....	118
9.4.2.4 Çözücü besleme yerinin etkisi.....	119
9.5 Azeotropik Damıtma Deney Sonuçları.....	124
9.5.1 Bütil asetat deney sonuçları.....	124
9.5.2 Etilen diklorür deney sonuçları.....	127
9.6 Farklı Çözücülerin Damıtma Üzerine Etkileri.....	131
9.6.1 Trikloro etilen deney sonuçları.....	131
9.6.2 Benzen deney sonuçları.....	133
9.6.3 Amil asetat deney sonuçları.....	135
9.7 Özütleme Deney Sonuçları.....	138
9.7.1 İzo metil bütil keton deney sonuçları.....	138
9.7.2 Tri oktil amin deney sonuçları.....	139
9.7.3 Amil asetat deney sonuçları.....	140
9.7.4 Etil valerat deney sonuçları.....	140
10 SONUÇ; TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	143
EK AÇIKLAMALAR A: AZEOTROPİK DAMITMA İÇİN ÖRNEK	
HESAPLAMA.....	150
EK AÇIKLAMALAR B: ÖZÜTLEMELİ DAMITMA İÇİN ÖRNEK	
HESAPLAMA.....	158
KAYNAKLAR.....	164
EK I: 70 mmHg'da SU-ASETİK ASİT SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ.....	171
EK II: 200 mmHg'da SU-ASETİK ASİT SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ.....	172
EK III:70 °C'de SU-ASETİK ASİT SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ.....	173
EK IV ÖRNEK F ÇİZELGESİ.....	174

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
2.1 Asetik asit - su çözeltilerinin yüzey gerilimleri (25 °C'de).....	5
2.2 Asetik asit – su çözeltilerinin kinematik viskoziteleri(25 °C'de).....	6
4.1 Kloroform- aseton sisteminin kaynama noktası grafiği.....	26
4.2 Tamamen karışan ikili sistemlerin y-x faz denge eğrileri.....	27
4.3 Sabit sıcaklıkta ideal bir sistem için basınç-bileşim grafiği.....	28
4.4 İdeal olmayan sistemler için basınç- bileşim grafikleri.....	29
4.5 Sıcaklık – bileşim grafikleri.....	30
4.6 Zenginleştirme kolonu.....	32
6.1 Kloroform (1)-metanol (2) sistemi (50 °C). Raoult yasasından pozitif sapmayla oluşan azeotrop.....	56
6.2 Aseton (1)- Kloroform (2) sistemi (50 °C). Raoult yasasından negatif sapma ile oluşan azeotrop.....	57
6.3 760 mmHg basınçta n-bütanol-su heterojen azeotropu.....	57
6.4 İkili azeotropların buhar- basınç eğrilerinin şematik gösterimi.....	61
6.5 Sürükleyici olarak benzen kullanılarak, heterojen azeotropik damıtma ile su-alkol azeotropunun ayrılması(Larian, 1958).....	64
6.6 Özütleme damıtma kolonu.....	68
7.1 Asetik asit – su sisteminin denge eğrisi.....	74
7.2 Minimum kademe sayısının hesaplanması.....	76
7.3 Geri akış oranı 4 için kuramsal kademe hesaplanması.....	77
7.4 Geri akış oranı 5 için kuramsal kademe hesaplanması.....	78
8.1 Özütleme damıtma deney düzeneği.....	83
9.1 Normal damıtmada sıcaklık-üst ürün asetik asit yüzdesinin ilişkisi.....	90
9.2 Kesikli zenginleştirmede sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesi ilişkisi(R=1)	91
9.3 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=1).....	92
9.4 Kesikli zenginleştirmede sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesinin ilişkisi (R=4).....	93
9.5 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=4).....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>ŞEKİL</u>	<u>..SAYFA</u>
9.6 Sürekli zenginleştirmede besleme hızının etkisi ($R=4$).....	98
9.7 Sürekli zenginleştirmede geri akış oranı etkisi (besleme hızı 5 ml/dk).....	98
9.8 Sürekli zenginleştirmede besleme hızı ve geri akış oranı ikili etkisi.....	99
9.9 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deneyleri için zamanla asetik asit derişimi ilişkisi.....	100
9.10 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=6ml/dk).....	102
9.11 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=9ml/dk).....	103
9.12 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deneyleri için zamanla asetik asit derişimi ilişkisi.....	105
9.13 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=6ml/dk).....	106
9.14 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=9ml/dk).....	107
9.15 Kesikli özütlemeli damıtmada çözücü türünün etkisi.....	107
9.16 Kesikli özütlemeli damıtmada çözücü besleme hızının etkisi (Adiponitril için).....	108
9.17 Kesikli özütlemeli damıtmada çözücü türü ve çözücü besleme hızı ikili etkisi.....	108
9.18 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zamanla üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki. (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).....	110
9.19 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=5 ml/dk).....	111
9.20 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (çözelti besleme hızı=3 ml/dk).....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>SEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
9.21 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=3ml/dk).....	113
9.22 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki(çözelti besleme hızı=5 ml/dk).....	114
9.23 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=5 ml/dk).....	115
9.24 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki. (besleme hızı=3ml/dk).....	116
9.25 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=3ml/dk).....	117
9.26 Sürekli özütlemeli damıtmada çözücü türünün etkisi.....	118
9.27 Sürekli özütlemeli damıtmada besleme hızının etkisi.....	118
9.28 Sürekli özütlemeli damıtmada çözücü türü ve besleme hızının ikili etkisi.	119
9.29 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (besleme hızı=3ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).....	120
9.30 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri) (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).....	121
9.31 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (besleme hızı=3ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).....	122
9.32 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).....	123
9.33 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=50ml).....	125
9.34 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=100 ml).....	126

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>ŞEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
9.35 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=200ml).....	127
9.36 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=50 ml).....	128
9.37 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=100 ml).....	129
9.38 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=200 ml).....	130
9.39 Azeotropik damıtma çözücülerinin karşılaştırılması.....	130
9.40 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	132
9.41 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	133
9.42 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi=100ml).....	134
9.43 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	135
9.44 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	136
9.45 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	137
9.46 Özütleme çözücülerinin karşılaştırılması.....	142
A.1 Çözücü/besleme oranı 1,941 için kütle denkliği kurulması.....	151
A.2 kolonun altı ve üstünde minimum geri akış oranının tahmin edilmesi.....	153

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Asetik asidin fiziksel özellikleri.....	4
2.2 Asetik asidin buhar basınçları	5
2.3 Asetik asit-su çözeltilerinin donma noktaları ve özgül ağırlıkları.....	5
6.1 Maksimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımları.....	46
6.2 Bazı minimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımlar.....	47
6.3 Raoult yasasından sapmalar.....	51
6.4 Bazı üçlü azeotropik karışımlar.....	65
6.5 Çözücü kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması.....	69
6.6 Asetik asiti geri kazanmak için ayırma yöntemi seçimi.....	70
7.1 760 mmHg'da asetik asit-su sisteminin x-y verileri (Haddad and Edmister, 1972).....	73
8.1 Sürekli zenginleştirmede deney tasarımı için seçilen parametreler.....	85
8.2 Özütlemeli damıtma çözücülerinin özellikleri.....	85
8.3 Kesikli özütlemeli damıtmada deney tasarımı için seçilen parametreler.....	86
8.4 Sürekli özütlemeli damıtmada deney tasarımı için seçilen parametreler.....	87
8.5 Azeotropik damıtma çözücülerinin özellikleri.....	87
9.1 Normal damıtma deney sonuçları.....	89
9.2. Kesikli zenginleştirme deney sonuçları (geri akı oranı, $R=1$).....	91
9.3 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı ($R=1$).....	92
9.4 Kesikli zenginleştirme deney sonuçları ($R=4$).....	93
9.5 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı ($R=4$)	94
9.6 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları($R=4$, besleme hızı=5 ml/dk).....	95
9.7 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı ($R=4$, besleme hızı=5ml/dk).....	95
9.8 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları($R=4$, besleme hızı=7 ml/dk).....	95
9.9 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı ($R=4$, besleme hızı=7 ml/dk).....	96
9.10 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları ($R=5$, besleme hızı=5ml/dk).....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.11 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=5, besleme hızı=5ml/dk).....	96
9.12 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları (R=5, besleme hızı=7 ml/dk.....	97
9.13 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=5, besleme hızı=7 ml/dk).....	97
9.14 . Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları (Besleme hızı=6ml/dk).....	100
9.15 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları (Besleme hızı=9ml/dk).....	100
9.16 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (Besleme hızı=6ml/dk).....	101
9.17 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (Besleme hızı=9ml/dk).....	102
9.18 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma sonuçları (Besleme hızı=6 ml/dk).....	104
9.19 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma sonuçları (Besleme hızı=9 ml/dk).....	104
9.20 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (Besleme hızı=6 ml/dk.....	105
9.21 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (Besleme hızı=9 ml/dk).....	106
9.22 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).....	109
9.23 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).....	110
9.24 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=3 ml/dk).....	112
9.25 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=3 ml/dk).....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.26 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).....	114
9.27 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=5ml/dk).....	115
9.28 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (besleme hızı=3ml/dk).....	116
9.29 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözücü besleme hızı=3 ml/dk).....	117
9.30 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları çözelti besleme hızı=3 ml/dk)(besleme konumu üstten 45. cm).....	120
9.31 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri çözelti besleme hızı=3 ml/dk)(besleme konumu üstten 45. cm).....	121
9.32 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları çözelti besleme hızı=3 ml/dk)(besleme konumu üstten 45. cm).....	122
9.33 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).....	123
9.34 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi= 50 ml.).....	124
9.35 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	125
9.36 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	126
9.37 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=50 ml).....	127
9.38 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=100ml).....	128
9.39 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=200 ml).....	129
9.40 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	131

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.41 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	132
9.42 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	133
9.43 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	134
9.44 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).....	135
9.45 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml).....	136
9.46 Farklı çözücülerin su faz bileşimleri (%w).....	137
9.47 Rafinat faz özellikleri (çözücü=İMBK).....	138
9.48 Özütleme faz özellikleri (çözücü=İMBK).....	138
9.49 Rafinat faz özellikleri (çözücü=tri oktil amin).....	139
9.50 Özütleme faz özellikleri (Çözücü= tri oktil amin).....	139
9.51 Rafinat faz özellikleri (Çözücü=amil asetat).....	140
9.52 Özütleme faz özellikleri (Çözücü= amil asetat).....	140
9.53 Rafinat faz özellikleri (Çözücü=etil valerat).....	141
9.54 Özütleme faz özellikleri (Çözücü= etil valerat).....	142
A.1 Azeotropik damıtmada kütle denkliği.....	152
A.2 Azeotropik damıtmada eşitlik sabitleri.....	154
A.3 Kolonun alt kısmı için kademe kademe hesaplama.....	155
A.4 Kolonun alt kısmı için kademe kademe hesaplama.....	156
A.5 Kolonun üst kısmı için kademe kademe hesaplama.....	157
B.1 Özütleme damıtmada kütle denkliği.....	158
B.2 Özütleme damıtmada toplam kütle denkliği.....	159
B.3 Özütleme damıtmada çalışma doğrusu sabitleri.....	160
B.4 Özütleme damıtmada kademe kademe hesaplamalar.....	161

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a	Orantı katsayısı
A	Margules eşitliği sabiti
A_i	Antoine eşitliği sabiti
$A_{1,2}$	Çözünen ve çözücü fonksiyonel grupları X_1 ve X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayılar
A_{12}	Margules ve Van Laar eşitliklerindeki sabit
A_{21}	Margules ve Van Laar eşitliklerindeki sabit
b	Margules sabitleri ve mutlak sıcaklık arasındaki orantı sabiti
B_i	Antoine eşitliği sabiti
B_2	Çözücü fonksiyonel grubu X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayı
B_i	Katsayı
B_{ij}	Redlich-Kister eşitliği sabiti
c	Margules sabitleri ve mutlak sıcaklık arasındaki orantı sabiti
C	Henry sabiti
C_{ij}	Redlich-Kister eşitliği sabiti
C_1	Çözünen fonksiyonel grubu X_1 'nin doğasına bağlı olan katsayı
d	Kolon çapı (in)
d_p	Dolgu çapı (ft)
D	X_1 ve X_2 'den bağımsız katsayı
D	Üst ürün debisi (mol/saat)
E	Murphree raf randımanı
F	Besleme akımı debisi (mol/saat)
F_2	Çözücü fonksiyonel grubu X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayı
F_i	i bileşenin kısmi molar serbest enerjisi
F_i^E	Aşırı molar serbest enerji
G	Buhar hızı (lb/(saat)(ft ²))
h	dolgu yüksekliği (ft)
H	Buhar faz entalpisi (kcal/saat)
h_D	Üst ürün entalpisi (kcal/saat)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
h_F	Besleme akımı entalpisi (kcal/kg)
h_W	Alt ürün entalpisi (kcal/saat)
K	Dağılım katsayısı
K_1	Dolgunun fonksiyonu olarak sabitler.
K_2	Dolgunun fonksiyonu olarak sabitler
K_3	Dolgunun fonksiyonu olarak sabitler
L	Sıvı faz debisi (mol/saat)
L_s	Sıvı hızı (lb/(saat)(ft ²))
M_a	Denge eğrisinin ortalama eğimi
n_1	Hidrokarbon radikalleri R_1 'nin karbon atomları sayısı
n_2	Hidrokarbon radikalleri R_2 'nin karbon atomları sayısı
p_A	A bileşeninin mol kesri x olan çözelti üzerindeki kısmi basıncı (mmHg)
p_B	B bileşeninin mol kesri x olan çözelti üzerindeki kısmi basıncı (mmHg)
P	Sistem basıncı (mmHg)
P_A	Saf A bileşeninin buhar basıncı (mmHg)
P_B	Saf B bileşeninin buhar basıncı (mmHg)
q_c	Yoğuşturucuda alınan ısı (kcal/saat)
q_r	Buharlaştırıcıya verilen ısı (kcal/saat)
Q	Damıtma için gereken minimum enerji (kcal/kg)
R	Hidrokarbon radikal grupları
S	Seçicilik
T_D	Üst ürün sıcaklığı (°C)
T_F	Besleme akımı sıcaklığı (°C)
T_W	Alt ürün sıcaklığı (°C)
V	Sistemden çıkan buhar debisi (mol/saat)
V_i^L	Sıvı haldeki i bileşenin molar hacmi
W	Alt ürün debisi (mol/saat)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
x	Sıvı faz mol kesri
x_D	Üst ürün mol kesri
x_F	Besleme akımı mol kesri
x_W	Alt ürün mol kesri
X	Fonksiyonel gruplar
y	Buhar faz mol kesri
y_n	Rafi terk eden buharın ortalama bileşimi
y_{n+1}	Rafa giren buharın ortalama bileşimi
y_n^*	Rafi terk eden sıvı fazla dengeye erişmiş olan buharın bileşimi
α	Bağıl uçuculuk
β	Seçicilik
γ	Aktivite katsayısı
λ	Buharlaştırma gizli ısı (joule/mol)
μ	Sıvı vizkozitesi (cp)
ρ	Sıvı yoğunluğu (g/cm ³)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DMSO	Dimetil sülfoksit
DPS	Di-n-propil sülfon
HETP	Kuramsal kademeye eşdeğer yükseklik
İMBK	İzo metil bütil keton
MCH	Metil siklo hegzan
MEK	Metil etil keton
MSULF	Metilsülfolan
NTS	Kuramsal kademe sayısı
PI	Orantılı integral kontrolör
SRV	İkincil geri akış ve buharlaştırma
SULF	Sülfolan

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre ve kalkınma bugüne kadar çatışan konular olarak kamuoyunun önüne gelmiştir. Artan çevre kirliliği ve insan duyarlılığı her geçen gün ilgili ilgisiz herkesi konunun biran önce ele alınması için zorlamaktadır. Kalkınmaya hizmet eden bütün sektörlerin önünde çözmeyi bekleyen konulardan biri de çevre kirliliği ve üretimde çevre tahribatıdır. Teknolojik alanda çevre boyutu iki türlü ele alınabilir. Bunların ilkinde çevre kirliliği ihtimali projelendirme aşamasında ele alınır, etkiler değerlendirilir ve gereken tedbirler kaynağında alınır. Diğerinde ise çevresel sorunlar üretimden tüketime kadar hiç ele alınmaz; ancak çevre tahribatıyla karşı karşıya gelindiğinde bazı önlemler alınır (Yılmaz, v.d., 2000).

Çeşitli amaçlarla kullanılan sularda bazı nitelikler aranmaktadır. Çünkü, su kaynakları atıklarla sürekli kirlenmekte ve özelliklerini yitirmektedir. Suların kirlenmesi ise yalnızca çevrenin bozulması sonucunu doğurmaz. Aynı zamanda insan ve doğa ile ilgili temel düzenin yanında ekonomik değerlerin kaybına da neden olmaktadır.

Günümüzde faaliyette bulunan endüstriyel tesislerin bazılarının atıksuları önemli miktarlarda uçucu organik bileşen içermektedir. Bu bileşenlerin geri kazanılmadan atıksu ile birlikte deşarj edilmesi ülke ekonomisine zarar verebileceği gibi atıksuların kirlilik yükünü artırarak çevre kirliliğine de neden olacaktır. Bu nedenle atıklardan ürün elde etme, atıkları yeniden kullanma imkanı sağlayacak basit, ucuz ve entegre çevre koruma yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Asetik asit en önemli asitlerden biridir. Asetik asit, selüloz asetat elyafı ve plastikler, ester çözücüler, boyar maddeler, metal tuzları ve birçok kimyasal maddenin üretiminde kullanılmaktadır (Kirk-Othmer, 1980).

Asetik asidin çözücü ya da hammadde olarak kullanıldığı pek çok süreçte büyük miktarlarda atık madde olarak asetik asit-su karışımları ortaya çıkmaktadır. Geleneksel damıtma teknikleri kullanılarak bu atık karışımından suyu üst ürün olarak, asetik asidi ise alt ürün olarak almak çok plakalı bir kolon ve yüksek geri akış oranı gerektirdiğinden yüksek enerji maliyetine neden olur (Kirk-Othmer, 1980).

Atıksulardan uçucu organik bileşenlerin geri kazanılması için damıtma ve özütleme gibi yöntemler kullanılabilir. Fakat bazı organik madde-su karışımları vardır ki bunları bu yöntemlerle ayırmak mümkün olmamaktadır. Bu şekilde olan sistemler

için özel tekniklerin uygulanması gerekir. Özütlemeli damıtma ve azeotropik damıtma bu özel tekniklerden ikisidir.

Özütlemeli damıtma bir besleme karışımındaki bileşenlerin bağıl uçuculuklarını değiştiren yüksek kaynayan bir çözücünün eklendiği sürece denir. Bileşenlerin buhar basınçları birbirine yakın olduğunda ya da bir azeotrop varlığında uçuculukları değiştirmek gerekir. Çözücü genellikle bileşenlerle yeni azeotroplar oluşturmayacak kadar yüksek sıcaklıkta kaynar. Aynı zamanda çözücünün katılmasıyla başlangıçtaki karışımda bulunan sorun yaratan azeotroplar da ortadan kalkar (Perry and Chilton, 1973).

Azeotropik damıtma, sıradan damıtma ile ayırmanın hem zor hem de imkansız olduğu ikili karışımların ayrılması için kullanılan çok bileşenli damıtmanın özel bir durumudur. İkili azeotropun oluşumu saflığa yakın ürün üretmeyi imkansız yapmaktadır. Bu koşullar altında bazen sürükleyici olarak adlandırılan üçüncü bir bileşen, yeni bir düşük kaynayan azeotrop oluşturmak için ikili karışıma eklenir (Treyball, 1980).

Bu çalışmada çeşitli çözücüler kullanılarak özütleme, azeotropik ve özütlemeli damıtma yöntemleriyle atıksuda bulunan asetik asidin geri kazanılması amaçlanmıştır.

Çizelge 2.1 Asetik asidin fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer, 1980)

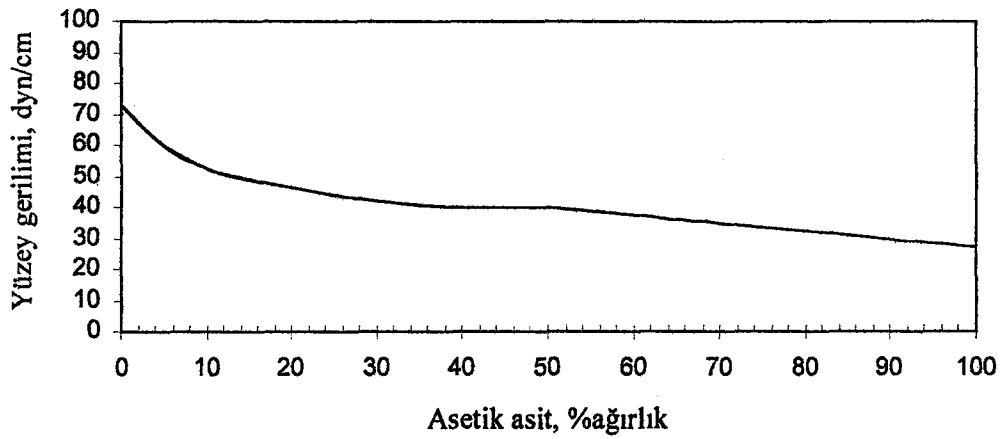
Ergime noktası (°C)	16,6
Kaynama noktası (760 mmHg'da)(°C)	118,8
Bağıl yoğunluk (d^{20}_4)	1,0428
Kritik basınç (atm)	57,2
Kritik sıcaklık (°C)	321,6
Elektriksel iletkenlik (25°C'de) (ohm/cm)	$1,12 \cdot 10^{-8}$
İyonlaşma sabiti (25°C'de)	$1,753 \cdot 10^{-5}$
Yüzey gerilimi (20 °C'de) (dyn/cm)	27,6
Viskozite (20 °C'de) (cp)	1,22
Viskozite (40 °C'de) (cp)	1,40
Özgül ısı (0 °C'de, katı) (cal/g °C)	0,487
Yanma ısısı (kcal/mol)	-209,4
Oluşum ısısı (kcal/mol)	-116,2
Ergime ısısı (16,7 °C'de) (cal/g)	44,7
Çözünme ısısı (18 °C'de)(kcal/mol)	0,375
Buharlaşma ısısı (118.1 °C'de)(cal/g)	96,8
Kendiliğinden yanma sıcaklığı (°C)	565
Parlama noktası (°C)	54,44

Çizelge 2.2 Asetik asidin buhar basınçları (Perry and Chilton, 1973)

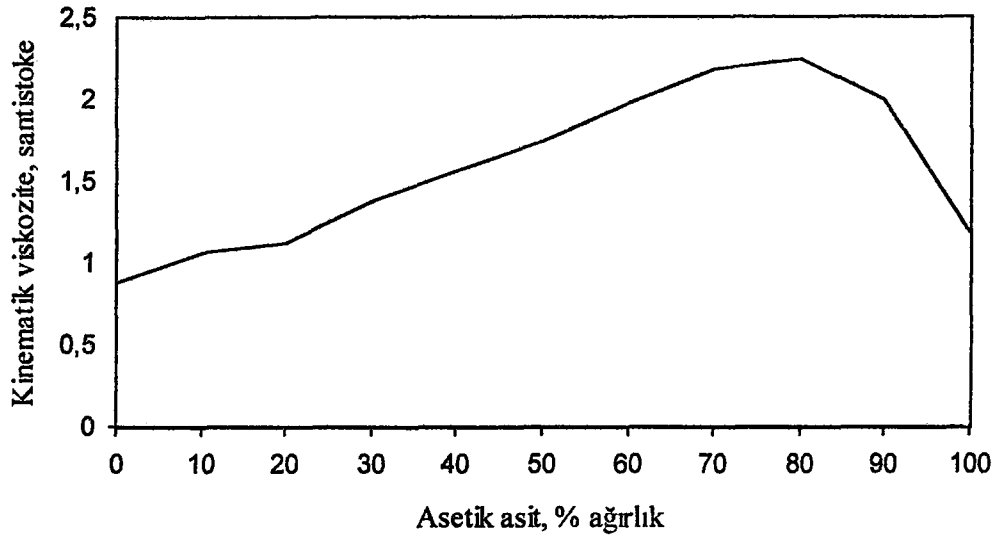
Buhar basıncı mmHg	Sıcaklık °C	Buhar basıncı mmHg	Sıcaklık °C
1	-17,2	60	51,7
5	6,3	100	63
10	17,5	200	80
20	29,9	400	99
40	43	760	118,1

Çizelge 2.3 Asetik asit-su çözeltilerinin donma noktaları ve özgül ağırlıkları
(Kirk-Othmer, 1980)

Asetik asit, %	Donma noktası, °C	Özgül ağırlık
99,9	16,43	1,0558
99,8	16,24	1,0561
99,7	16,04	1,0564
99,6	15,84	1,0566
99,5	15,65	1,0569
99,4	15,47	1,0572
99,3	15,28	1,0574
99,2	15,10	1,0577
99,1	14,92	1,0580
99,0	14,74	1,0582
98,9	14,57	1,0584
98,8	14,40	1,0587
98,7	14,23	1,0589
98,6	14,06	1,0592
98,5	13,90	1,0594

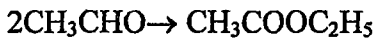


Şekil 2.1 Asetik asit - su çözeltilerinin yüzey gerilimleri (25 °C'de) (Kirk-Othmer, 1980).

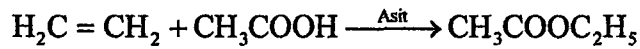


Şekil 2.2 Asetik asit – su çözeltilerinin kinematik viskoziteleri(25 °C’de) (Kirk-Othmer, 1980).

Asetik asit esterlerinin çoğu, uygun alkol ile doğrudan tepkimeye sokularak hazırlanır. Genellikle aset aldehitin Tishchenko tepkimesiyle elde edilen etil asetat dikkate alınması gereken bir istisnadır.

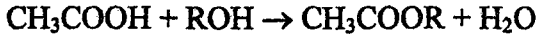


Etilene, asetik asidin doğrudan katılma tepkimesi ticari olarak uygulanmaktadır.



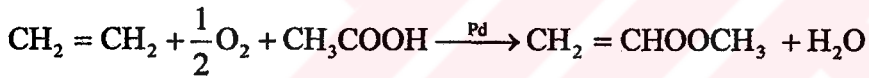
Bir miktar etil asetat sıvı faz hidrokarbon oksidasyonu ile asetik asit üretiminin yan ürünü olarak ayrılır.

Alkollerin katalizörsüz esterleşmesi iki ile beş misli fazla asetik asit sarfiyatına neden olur. Su miktarının artmasıyla tepkime yavaşlar. Tepkime suyu genellikle azeotropik damıtma ile uzaklaştırılır(Kirk-Othmer, 1980).

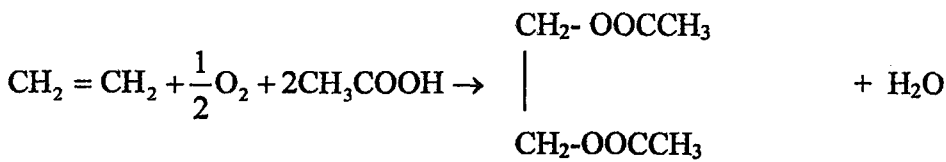


Alkolün katalitik esterleşmesi perklorik asit, fosforik asit ya da sülfürik asit gibi bir mineral asidin kullanılmasını gerektirmektedir. Benzen, sülfonik asit, metan sülfonik asit ve trifloro asetik asit de kullanılabilir. Ayrıca iyon değişirme maddeleri de kullanılabilir, fakat yüksek maliyete neden olmaları ve bozulmaya olan eğilimlerinden dolayı genellikle tercih edilmezler.

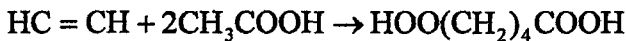
Olefinler, genellikle sekonder ve tersiyer alkollerin esterlerini vermek için susuz asetik asit ile tepkimeye girerler. Propilen, izopropil asetatı verir; izobütülen, tersiyer bütül asetatı verir. Ortamda suyun çok küçük miktarlarının bulunması tepkimenin gerçekleşmesini engeller. Doymamış esterler, değerli metal katalizörleri varlığında oksidasyon ve esterleşmenin birlikte uygulandığı bir süreçle meydana getirilebilirler. Etilen, bir Paladyum-Lityum asetat katalizörü üzerinden geçirilerek vinil asetat meydana getirir.



Vinil asetat üretimi çok büyük öneme sahip olmasına karşın bütadien, propilen, benzen ve çok sayıda doymamış hidrokarbonlar aynı şekilde tepkimeye girer. Değişen işlem şartları ya da katalizör, etilen glikol diasetatın oluşmasını sağlar(Kirk-Othmer, 1980).



Asetilen ve asetik asit cıva tuzlarıyla katalizlenir ve vinil asetatı meydana getirirler. Tepkimenin yaygın olarak kullanılmış olmasına rağmen günümüzde ticari kullanım alanı azdır. Tepkime buhar fazında daha verimlidir.



Pek çok metalin oksitleri ya da karbonatları basit tuzlar vermek üzere asetik asitte çözünürler. Alkali metal asetatlar hidroksitler ya da karbonatlardan hazırlanır.

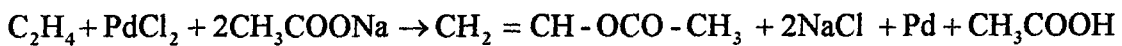
Bunların asetik asitle olan tepkimeleri, hidroklorik asit ya da sülfürik asit ile olan tepkimelerine göre daha yavaş gerçekleşir. Fakat tepkime hızı pek çok organik asidinkinden daha hızlıdır. Serbest metallerle geçiş metal asetatları meydana getirebilir. Bir oksitleyicinin az bir miktarının bulunması metalin çözünmesini kolaylaştırır. Kobalt nitrat ya da hidrojen peroksit asetik asitte kobalt metalinin çözünmesini katalizler. Asit içinden elektrik akımı geçirildiğinde kurşun tetra asetat vermek üzere kurşun elektrotların çözünmesini sağlar. Hatta değerli metaller bu yöntemle çözünebilir (Kirk-Othmer, 1980).

2.2 Kimyasal Tepkimeler

Asetik asit, bir rezonans hibriti olarak değerlendirilebildiği için ester protonlaşması oluşumunda en az üç farklı mekanizmayla karbonil oksijeni üzerinde meydana geldiği düşünülebilir. Esterleşmenin en genel metodu katalizör olarak bir inorganik asit yanında alkol ile tepkimesini içerir. Fosforil klorür de esterleşme tepkimeleri için iyi bir katalizör olarak gösterilebilir. Düşük molekül ağırlığına sahip esterler, suda iyice çözünürler ve çoğu esterler organik çözücülerde çözünürler.

Asetat esterlerinin oluşumu asetik asidin ticari kullanımı açısından çok önemlidir. Vinil asetat ve propenil asetat gibi doymamış esterleri vermek üzere asetik asit çözücüsü içinde olefinlerin oksitlendiği bulunmuştur.

Etilen dönüşümü üzerinden %97'lik bir verim ile vinil asetat eldesi, sodyum asetat içeren asetik asit çözeltilerinde paladyum klorürün etilen ile indirgendiği tepkime için verilir.



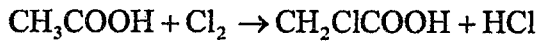
Asetik asit tuzları, asetik asidin bir alkali metal ile tepkimesi sonucu ya da bir asetat esterinin alkali ile hidrolizi ya da sabunlaşmasıyla doğrudan elde edilir. Eş molar oranlarda sodyum asetat ve asetik asit iyi bir tampon çözeltisi meydana getirir. Sodyum

asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve potasyum asetat (CH_3COOK) asetik asidin uygun bir bazla nötralleşme tepkimesi sonucu meydana gelir.

Asetik asitten ya da bakır asetattan elde edilen bakır amonyum asetat, bütillenlerden bütadieni absorplamak için kullanılır.

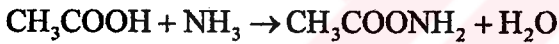
Organik ve inorganik tuzların oluşturulmasına ek olarak saflaştırma ve çözünme tepkimelerinde olduğu gibi halojenasyon, amid, nitril, keton, anhidrit ve asit klorürlerin oluşturulması da tipik asetik asit tepkimeleri olarak ele alınabilir (Kirk-Othmer, 1980).

Halojenasyon;

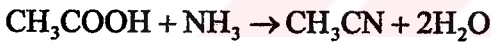


Metil grubunda yer değiştirme meydana gelir ve mono-, di- ve trikloro asetik asitler sıcak asetik asidin içinden klorun geçirilmesiyle oluşturulur.

Amid oluşumu



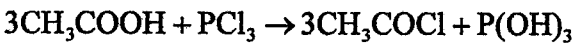
Nitril oluşumu



Keton oluşumu



Asit klorür oluşumu



Hidroksil grubunun bir klor atomu ile yer değişimi meydana gelir.

Çözünme tepkimesi

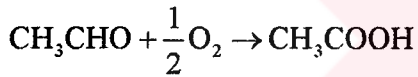
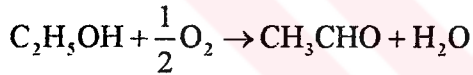


2.3 Asetik Asit Üretimi

Tarihsel olarak asetik asidin endüstrisi yaklaşık 5000 yıl önce alkolü fermantasyona uğratarak sirke üretimiyle başlamıştır.

2.3.1. Alkol fermantasyon süreci

Bu eski süreç, alkolün seyreltik asetik aside aerobik bakteriyal oksidasyonunu içerir. Çeşitli asetik asit bakterileri etil alkolün asetik aside oksidasyonunu sağlayan bir enzim içermektedir. Olası bir aset aldehit aracılığıyla asetik aside iki kademeli fermantasyon tepkimesi aşağıdaki gibi gerçekleşir (Kirk-Othmer, 1980).



2.3.2 Kayın ağacının bozunmalı damıtması

Kayın ağacının bozunmalı damıtmasından üretilen ham ağaç sirkesi asidi çözeltisi yaklaşık %7 asetik asit, %4 ham metanol ve aseton, % 9 katran ve yağ, %80 su içerir. Ağaç sirkesi asidi çözeltisi, çökme ve berrak sıvının katranlardan ayrılması için dinlendirilir. Ön damıtma ile çözünebilen katranlar uzaklaştırılır ve kaynatılmış bir çözelti elde edilir. Üst üründeki asitler önce kireçle nötrale edilir, metanol damıtma ile uzaklaştırılır ve kalsiyum asetat çözeltisinin tortuları kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Kalsiyum asetatın derişik sülfürik asit ile damıtması ve bunu takip eden rektifikasyon sonucunda yüksek saflıkta asetik asit elde edilir(Kirk-Othmer, 1980).

2.3.3 Sentetik yöntemler

Günümüzde asetik asit üretiminin büyük bir kısmı sentetik yöntemlerle yapılmaktadır. Aşağıda bazı sentetik yöntemler verilmiştir.

2.3.3.1 Aset aldehitin oksidasyonu

Sıvı fazda aset aldehitin sürekli oksidasyonu genellikle mangan asetat varlığında hava ya da oksijen kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Mangan asetat çözeltisi ve ham asit ile seyreltilmiş aset aldehit içeren tepkime karışımı, oksidasyon kulesinin içinden yukarıya doğru hareket eder. tepkime karışımı oksidasyon kulesinin üstünden alınır ve üç tane damıtma kolonundan geçirilir. Ham asit, damıtma kolonunun üstüne verilir ve mangan asetat içeren tortu alttan uzaklaştırılırken, bileşenler üstten alınır. Düşük sıcaklıkta kaynayan uçucu bileşenler üstten ikinci kolona alınır ve %99,6-99,8 saflıkta asetik asit kazandan alınır(Kirk-Othmer, 1980).

2.3.3.2.Etanolün doğrudan oksidasyonu

Bu oksidasyon süreci hava ve buharlaştırılmış yüksek saflıkta etanolün büyük ölçüde ısı açığa çıkaran ekzotermik tepkimesi olarak ilerler. Gümüş teli katalizörlerinin etkisiyle kısa bir tepkime zamanı, %85-95 ürün verimiyle geçiş başına %50-55'lik dönüşüme imkan verir. Bir yoğunlaştırucu ve yıkayıcıya geçen atık gazlar soğutulmuş su içinde hem astaldehit hem de tepkimeye girmeyen alkolü absorplar. Yıkayıcının altından alınan sıvı; su, aldehit ve etanolün üçlü bir karışımıdır. Aset aldehit ve etanol damıtma kolonunda genleştirildikten sonra üstten geri kazanmak üzere alınır. Üçlü karışım ve üst ürün, amonyaklı yoğunlaştırucular vasıtasıyla üst ürün olarak %99 saflıkta aset aldehitin geri kazanıldığı aldehit kolonuna girer(Kirk-Othmer, 1980).

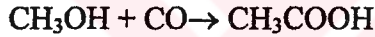
2.3.3.3 Düz zincirli hidrokarbonların sıvı faz oksidasyonu

Uygun bir katalizör yanında; esterler ve ketonlar gibi ara oksidasyon ürünlerinin oksitlenmesinin son ürünü olarak asetik asidi verir. Hava, oksijen ya da inert bir gazla seyreltilmiş oksijenin oksitleyici olarak kullanıldığı propan, bütan gibi hafif alifatik hidrokarbonların sürekli oksidasyonu 13,6-136,09 atm basınç altında ve 125-225 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Oksidasyon katalizörleri, organik asit- metal tuzlarının çok sayıda çeşitini içerir. Oksijenin tamamen tükenmesinin sağlandığı şartlar altında sıkıştırılmış hava ve bütan belirli hızlarda tepkime kabına beslenir. Su içeren üst ürün buharları, tepkimeye girmeyen hidrokarbonlar ve oksidasyon ürünleri, 0-120 °C

arasında çalışan havalı ısı değiştiriciler içeren seri bağlı yoğuşturuculara beslenirler. Azot ve diğer gazlar ayrılır. Tepkime suyundan oluşan sulu faz ve suda zlenen oksidasyon ürünleri asit deşişikleştirme ve geri kazanım ünitelerinden oluşan bir ayırma sisteminden geçirilir. Düşük sıcaklıkta kaynayan bileşikler, esterler, ketonlar ve alkoller asit ve sudan ayrılır. Asetik asit ve suyun n ayırması, tabanda asetik asidin %100'lk olduğu bir damıtma kolonunda yapılır. şt rn %15-20 arasında asetik asit içerir. Bu asetik asit özütleme ve damıtma ile geri kazanılır. Artık suyu ve yüksek kaynayan bileşikleri uzaklaştırmak için asit ilave kolonlarda damıtılır(Kirk-Othmer, 1980).

2.3.3.4 Metanol – karbon monoksit sentezi

Bu süreçte karbon monoksit ilk önce metanol üretmek amacıyla hidrojen ile birleştirilir. Metanol karbon monoksit ile reaksiyona girerek asetik asit oluşturur.



Karbon monoksit gazı bir reaktörde 210 C ve 510 atm'de kobalt karbonil katalizörü varlığında sıvı metanolden geçirilir. Sıvı ve gaz karışımı halindeki tepkime ürünleri reaktörün ştnden çekilir. Gaz akımı yaklaşık olarak 38 C'ye soğutulur ve tekrar kullanılacak olan tepkimeye girmeyen alkolü uzaklaştırmak için bir ayırıcıdan geçirilir. Daha sonra soğutulan gaz akımı bir karbon monoksit absorpsiyon kulesinin altına beslenir. Absorplanan karbon monoksiti uzaklaştırmak için alttan alınan sıvının üzerinden basınç kaldırılır. Atık sıvı ürün asetik asit, su, metil asetat ve katalizör içermektedir. Bunlar bir geri kazanım ünitesinde damıtma ile ayrılır(Kirk-Othmer, 1980).

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde atıklardan organik madde geri kazanımı, basit damıtma, özütlemeli damıtma, azeotropik damıtma ve özütleme ile ilgili yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

3.1 Basit Damıtma Çalışmaları

Yapılan bir çalışmada Eskişehir Alkol Fabrikası arıtım tesisi atığı kondensatta bulunan asetik asidin damıtma ile geri kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda geleneksel damıtma yöntemiyle asetik asidin ekonomik bir şekilde geri kazanılamayacağı görülmüştür (Demiral, 1997).

Organosilikon ürünlerinin üretiminden çıkan atıksulardan çözücülerin geri kazanımı çalışmasında; etil alkol, 1-bütül alkol, toluen ve klorbenzen atıksulardan damıtma ve özütleme ile ayrılır. Süreç başlangıç olarak damıtma ile ayrılan çözücülerden toluen, klorbenzen ve etilalkol uzaklaştığında basitleşir ve üst ürün rektifikasyonla klorbenzenden tolueni ayırmak ve sulu karışımlarından etanol, 1-bütül alkolün geri kazanımını takiben, alkollerden hidrokarbonları ayırmak için 1/(0,7-1,2) oranında su ile sürekli olarak ve zıt akımla temas ettirilmiştir (Borisiva, et al., 1992).

Etil alkol fermantasyonunda en önemli yan ürünler gliserin(%1,80), asetaldehit(%1,50), asetik asit (%1,10), laktik asit(%0,13) ve formik asittir (%0,10). Büyük miktarlarda üretilen gliserin, aset aldehit ve asetik asidin etkileri, damıtma sürecinin geliştirilmesi için çalışılmıştır. Yan ürünlerin, buhar-sıvı dengesi ve teorik plaka sayısı üzerinde hemen hemen hiç etkisi yoktur. Ticari etil alkol yakıtının özelliklerini karşılamak için sırasıyla asetik asit ve asetaldehit ayrılması durumunda 10 ve 11 plakaya sahip damıtma kolonları gereklidir (Kim and Yoo, 1992).

Seyreltik sulu çözeltilerinden asetik asidin geri kazanılması kimya ve petrokimya endüstrisinde önemli bir problemdir. Geri kazanım için geleneksel yöntemler azeotropik damıtma , basit damıtma ve sıvı-sıvı özütlemesidir. Damıtma ve özütleme gibi fiziksel ayırmalar bazı dezavantajlara sahiptir. n-bütanol/ izo-amil alkol ile asetik asidin sulu çözeltilerinin esterleşmesi tersinir bir tepkimedir. Yapılan bu çalışmada makro gözenekli iyon değişim reçineleri kullanılarak bir reaktif damıtma kolonunda n- bütanol ve izo-amil alkol ile tepkimeyle %30'luk asetik asit geri

kazanılması amaçlanmıştır. Deneyler reaktif damıtma kolonunda n-bütil asetat/ izo-amil asetatın sentezi için en uygun kolon konfigürasyonunu elde etmek için sürdürülmüştür. Toplam besleme akış hızı, katalitik bölüm uzunluğu, geri akış oranı, besleme konumu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir (Saha, et al., 2000).

3.2 Özütlemeli ve Azeotropik Damıtma Çalışmaları

Asetik asidin sulu çözeltisi bir katkı maddesinin varlığında damıtılmıştır. Üst ürün su ve katkı maddesinden, alt ürün asetik asit ve katkı maddesinden oluşmaktadır. Asetik asidin sulu çözeltisinin derişiminin %0,1-50 olması tercih edilir. Eklenen madde su ile azeotrop oluşturma yeteneğindedir ve asetik asitten yüksek kaynama noktasına sahiptir, böylece su-katkı maddesi azeotropu ile asetik asit arasındaki kaynama sıcaklığı farkını artırır (Minoru, et al., 1998).

Alkanolaminlerin varlığında p-kresol – 2,6 ksilenol karışımlarının özütlemeli damıtma ile ayrılması incelenmiştir. Sıvı faz modellerinin parametreleri ikili sıvı-buhar denge verilerinden tahmin edilmiştir. Alkanolaminlerin varlığında p-kresol - 2,6 ksilenol karışımlarının tahmin edilen değerleri deneysel verilerle karşılaştırılmıştır (Gaikar, et al., 1996).

Özütlemeli damıtma için çözücü belirlemede göz önüne alınması gereken en önemli parametre sonsuz seyrelmede seçiciliktir. Daha yüksek seçicilik, daha iyi çözücü demektir. Yapılan bir çalışmada özütlemeli damıtma sürecinde çözücü belirlemek için temel olarak seçiciliği kullanmanın doğruluğu araştırılmıştır. İnceleme için özütlemeli damıtma ile ayrılabilen üç tip ikili karışım seçilmiştir. En uygun çözücü hızının, ikili karışımın hızından 2 kat fazla olduğu belirlenince, her bir seçilen karışım ve farklı çözücüler için özütlemeli damıtmanın toplam maliyeti belirlenmiştir. Çözücüler özütlemeli damıtma için toplam yıllık maliyete göre sıralanmış ve bu sırada UNIFAC(aktivite katsayısı hesaplama yöntemi) yöntemiyle belirlenen sonsuz seyrelmede seçiciliğinkiyle karşılaştırılmıştır (Momoh, et al., 1991).

Kesikli özütlemeli damıtma süreci kullanılarak yapılan bir çalışmada ikili bir azeotropik karışımın (aseton-metanol) çalışma koşulları ve ürün geri kazanımı deneysel olarak incelenmiştir. Üst ürün gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Kazana 100 ml

aseton ve 100 ml metanol ile 100 ml suyun beslemesi en iyi üst ürün saflığını vermiştir (Milani, et al., 1999).

N, N-dimetilformamid kullanılarak, hegzan, heptan, siklohegzan, benzen ve toluen karışımından aromatiklerin ayrılması üzerine özütleme çözücüsü/hidrokarbon besleme oranı, geri akış oranı ve kolon yapısının etkisi deneysel ve simulasyon olarak çalışılmıştır. Sonuçlar çözücü/hidrokarbon besleme oranı ve kolon tabaka sayısı arttıkça, aromatik/aromatik olmayan hidrokarbon karışımlarının ayrılma etkinliğinin arttığını göstermiştir; fakat deneysel aralık içinde geri akış oranı ile etkilenmemektedir (Ruiz, et al., 1997).

Düşük bağıl uçuculuktan dolayı p- ve m-ksilenden etil benzenin rektifikasyonla ayrılması zordur. Etil benzen-p-ksilen bağıl uçuculuğu 1,06; etil benzen- m-ksilen bağıl uçuculuğu 1,08' dir. Bir çalışmada rektifikasyon kolonunda ayrılmalarında etilbenzen ve ksilenin bağıl uçuculuklarını artıracak bir özütlemeli damıtma sistemi geliştirmek amaçlanmıştır. Sürükleyici olarak oksijenli organik bileşikler kullanılmıştır. Etilbenzen-p-ksilen ve etilbenzen- m-ksilen bağıl uçuculukları 1,2 ve üzerine çıkartılmıştır. Böylece etilbenzen ksilenlerden rektifikasyon ile nispeten daha düşük kademe ile ayrılabilmiş ve özütlemeli damıtma kolonuna çok az ya da hiç bozunmadan döndürülebilmıştır (Berg, et al., 1983a).

Benzen ve tolueni rektifikasyon ile yakın kaynayan aromatik olmayan hidrakarbonlardan ayırmak mümkün değildir. Benzen ve toluen özütlemeli damıtma kullanılarak benzer kaynayan aromatik olmayanlardan kolaylıkla ayrılabilir. Bir çalışmada toluen ya da benzenin bağıl uçuculuğunu, orta sayıda teorik kademeye sahip bir kolonda ayırmaya izin verecek bir değere artıracak olan özütlemeli damıtma çözücüleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda benzen için tipik özütlemeli damıtma çözücüleri; fitalik anhidrit, maleik anhidrit ve adiponitril karışımı, toluen için ise maleik anhidrit, fitalik anhidrit ve gliserol triasetattır (Berg, 1983b).

Özütlemeli damıtma bazı durumlarda uçuculuğu tersine çevirebilir. Başka bir çalışmada, aseton-izopropil eter sisteminin uçuculuğu tersine çevrilmiştir. İzopropil eter ($K.N=68,5^{\circ}\text{C}$) aseton ile olan karışımından üst ürün olarak alınır; aseton ($K.N=56,2^{\circ}\text{C}$) kazandan alınır. Özütlemeli damıtmada sürükleyici olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır (Berg, et al., 1985).

Tetrakloroetilen özütlemeli damıtma ile bütil alkol, izobütanol ya da 2 bütanolden ayrılmıştır. Böylece 180 g tetrakloroetilen ve 120 g izobütanol içeren bir çözelti 7,3 teorik rafli bir kolonda damıtılmıştır. Özütleyici olarak 85 °C'ta kolana giren dimetil sülfoksit kullanılmıştır. Üst ürün %99,6 tetrakloroetilen ve %0,4 izobütanol, alt ürün %38 tetrakloroetilen %62 izobütanol içerir (Berg, 1992).

Bir başka çalışmada çözücü eleme çalışması yapılmıştır. Bu çözücü eleme çalışması glikollerin fermantasyon sularından özütlemeli damıtma ile susuz etanol üretmek için çok seçici çözücüler olduğunu göstermiştir. Önerilen çözücüler gliserin, etilen glikol, tetra etilen glikol ve trietilen glikoldür. Susuz etanol üretmek için, deneysel çözücü eleme verilerine dayanan gelişmiş bir özütlemeli damıtma süreci geliştirilmiştir. Bu sürecin temel fikri, etanol-su azeotropunu bozmak ve buhar- sıvı denge eğrisini damıtma için uygun hale getirmek için kolonun etanolce zengin kısmına bir özütleyici çözücü eklemektir. 18 teorik tepsili bir kolonda fermantasyon sularından susuz etanol üretilir. Düşük geri akış oranı (1,5) ve düşük çözücü/besleme oranı (0,27) ayırma için yeterlidir (Lee, et al., 1985).

Di-n-propil sülfon (DPS) ve 3 metilsülfolanın (3MSULF) özütlemeli damıtma çözücüsü olarak uygulamaları test edilmiştir. Çok bileşenli hidrokarbon beslemesi gibi ikili buhar-sıvı denge verileri DPS ve 3MSULF' ın özütlemeli damıtma ile aromatik ve aromatik olmayanların ayrılması için çok seçici olduğunu göstermiştir. İkinci bir sıvı faz oluşturmaksızın seçiciliğini artırma ve sıvı karışımının kaynama noktasını düşürmek için hidrokarbon karışımındaki DPS'ye %10' a kadar su eklenebilir. Kesikli ölçekli sürekli özütlemeli damıtma sistemi verileri %50 DPS ve %50 sülfolan(SULF) karışımı özütlemeli damıtma çözücüsü olarak SULF ve 3MSULF'ın ikisinden de iyi sonuç verir. Veriler çözücüdeki su içeriğinin, aromatik ürün saflığı ve geri kazanımını kontrol etmek için en duyarlı değişkenlerden biri olduğunu göstermiştir (Lee, 1986).

Sülfolanın çözücü olarak kullanıldığı iki sıvı fazlı özütlemeli damıtmanın, yüksek saflıkta aromatiklerin geri kazanılması için etkin bir süreç olduğu görülmüştür. Sülfolan çözücüsü içindeki su içeriği, çözücü/hidrokarbon besleme oranı ve geri akış oranı gibi süreç değişkenleri 4 in. çapında ve 75 delikli tepsi içeren bir özütlemeli damıtma kolonunda çalışılmıştır. Laboratuvar denge verileri, tek bir sıvı faz altında suyun sülfolan çözücüsünün seçiciliğini geliştirdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, iki sıvı faz altında tersi gözlenmiştir. Su sülfolanın kaynama noktasını düşürmektedir.

Sülfolanın buhar basıncı, sıcaklık ve su içeriğinin fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Laboratuvar verileri aynı zamanda iki sıvı fazlı özütlemeli damıtmanın; sıvı-sıvı özütleme ve rafinat fazın basit damıtmasının bir birleşimi olduğunu göstermiştir (Lee, et al., 1987).

Metanol sentezi tesisinde yan ürün su ve C_1-C_5 alkollerini içerir. Normal basınçta metanol su ile azeotropik karışım oluşturur. Bu, ayırma kesikli gerçekleşiyorsa yüksek alkollerin hiçbirinin uygun kalitede üretilemeyeceği anlamındadır. Bu çalışmanın amacı, uygun kalite ile yan üründe yüksek alkollerin ayrılma olasılığını incelemektir. Su ve alkollerin ayrılmasında metanol sürükleyici olarak kullanılmıştır, ayırma atmosferik basınçta başarılmıştır. Genel olarak, yeni bir terim olan ters özütlemeli damıtma, normal özütlemeli damıtma ile aynı amaçla kullanılır. Tek fark sürükleyici kolonda yukarı doğru hareket eder (Hunek, et al., 1989).

Kesikli bir zenginleştiricide özütlemeli damıtmanın çalışılması için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Farklı kolon bölgelerinde mümkün profiller hesaplanmış ve üçgen grafikte çizilmiş ve kademe sayısı, sürükleyici hızı, geri akış oranı gibi en önemli parametreler kesikli özütlemeli damıtmanın farklı adımları için belirlenmiştir. Bu süreç için, özütlemeli damıtmanın sıradışı davranışı incelenmiştir. Uygun olmayan bir bölge parametrelerin belirli değerlerine atanır; kazan bileşimi bu bölge içine yerleştirilirse, belirlenen ayırma sürdürülemez. Bu uygun olmayan bölgeyi yerleştirerek, kesikli bir zenginleştirici ve kazanı ortasında bulunan bir kolonda sürdürülebilen maksimum geri kazanımlar karşılaştırılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar; aseton- metanol- su karışımı için pilot tesis deneyleriyle doğrulanmıştır (Lelkes, et al., 1998).

Bir karışımın buhar- sıvı dengesi üzerinde organik tuzların etkisi; normal rektifikasyonla ayrılması zor ya da mümkün olmayan sistemler için özütlemeli damıtmanın potansiyel bir tekniğini sağlar. p-kresol/ 2,6 ksilenol, isporopanol/terbutanol ve sekonder butanol/tersiyer butanol gibi yakın kaynayan karışımların ayrılması için; sodyum toluat, sodyum toluen sülfonat, sodyum simen sülfonat, sodyum mesitilen sülfonat ve sodyum salisilat gibi çeşitli bileşikler denenmiştir. Bağlı uçuculuktaki değişiklikler bileşen derişimi ve bileşen/çözünen oranı ile artmaktadır (Agarwal, et al., 1992).

Kesikli özütlemeli damıtma süreci hem kesikli hem de özütlemeli damıtmanın avantajlarını sağlar. Bu süreç şimdiye kadar karmaşıklığından dolayı fazla

uygulanmamıştır. Geri akış oranının sabit tutulduğu, çözücü olarak suyun kullanıldığı 32 tepsi içeren pilot ölçekte bir kolonda aseton ve metanolun ayrılması için kesikli bir özütlemeli damıtma sürecinin deneylerini gösteren bir algoritma ve bilgisayar programı geliştirilmiştir. Lineer olmayan eşitliklerin çözümü için Runga-Kutta yöntemi kullanılmıştır. Deneysel ve hesaplanan değerler karşılaştırılmıştır. Makul işlem koşulları altında nispeten saf aseton elde edilmiştir. Bu çalışma kesikli özütlemeli damıtmanın sabit geri akış oranı ile gerçekleştirilebileceğini göstermiştir (Lang, et al., 1994).

Birinin kazanı diğerinin yoğunlaştırıcısı olarak görev yapan iki ya da daha fazla damıtma kolonunun paralel çalışmasının enerji tüketimini azaltacağı bilinmektedir. Benzer olarak özütlemeli damıtma kolonuna beslemeyi sıvı yerine buhar olarak vermek; önemli besleme bileşeni hafif olduğunda enerji tasarrufu sağlar. Bu iki kavramın birleştirilmesi sudan; hafif, azeotrop oluşturan organik bileşenleri ayırmak için etkin bir yöntem önerir. Böyle bir çalışmada ağırlıkça %6-10 etanol içeren beslemeden %99,9 saflıkta etanolu ayırmak için 4 ya da 5 kolonluk damıtma süreci için enerji tüketimi tahmin edilmiştir. Sonuçlar kg etanol başına 0,94-1,47 kg buhar tüketimini gerçekleştirdiğini göstermiştir. Bu 2100-3300 kJ/kg etanale karşılık gelmektedir (Lynn, et al., 1986).

Bir çalışmada, aseton-izopropil eter azeotropik karışımının kırılması için, özütlemeli damıtma için sürükleyici olarak kullanılan 9 çözücü ile elde edilen sonuçlar verilmiştir. Kullanılan çözücüler homolog serinin üyelerinden seçilmiştir (ketonlar, eterler, nitril ve aromatik bileşikler). Bu deneyler laboratuvar ölçekli bir düzenekte gerçekleştirilmiştir. En uygun davranış bütil eter ve p-ksilenden elde edilmiştir. Her iki çözücüyle sırasıyla 0,99 ve 0,962' lik üst ürün aseton mol kesri elde edilmiştir (Resa, et al., 2000).

Özütlemeli damıtma için çözücülerin bilgisayar destekli moleküler tasarımı için bir yöntem önerilmiştir. Yöntem algoritma ve bağıl uçuculukların tahmin edilmesi için UNIFAC yönteminin kullanılmasına dayanır. Yöntem bir bilgisayar programında gerçekleştirilmiştir. Birçok endüstriyel öneme sahip sistem incelenmiş ve tahmin edilen çözücüler kullanılan çözücülerle karşılaştırılmıştır (Dyk, et al., 2000).

Özütlemeli damıtma ile şarap hammadde olarak kullanılarak elde edilen alkollerin bileşimi üzerine CaCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 ve NaCl 'un etkileri araştırılmıştır. Tuzlar damıtma kolonuna ağırlıkça %0-17 derişim aralığında geri akış akımında

çözünerek verilir. CaCl_2 , CoCl_2 ve CuCl_2 etanol-su azeotropunu kırabilirler. NaCl azeotropu kıramamış fakat alkol ayırma etkisini artırmıştır (Martinez, et al., 1991).

Özütlemeli damıtma ile seyreltik sulu çözeltilerinden nitrik asit üretiminde sülfürik asit yerine magnezyum nitrat tuzu kullanılmıştır. Bu yöntem sülfürik asit kullanılan geleneksel özütlemeli damıtma süreci ile karşılaştırıldığında %50 enerji tasarrufu sağlamakta, daha yüksek kalitede ürün elde edilmekte ve daha az kirliliğe neden olmaktadır (Furter, 1993).

Kesikli damıtma ile azeotropik karışımların ayrılması teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Sürükleyici eklenmesi, kademeli damıtma ve absorpsiyon ya da çöktürme içeren süreç değişkenleri incelenmiştir. Etanol / 1-propanol / su ve etanol / su / etilen glikol karışımlarının denge grafikleri verilmiştir (Ralf, 1997).

Özütlemeli damıtmada kütle aktarım katsayısı üzerine çözücü derişiminin etkisi incelenmiştir. Dolgulu kolonlarda kütle aktarım katsayısının tahmini için kullanılan mevcut bazı ampirik eşitlikler karşılaştırılmıştır. Çözücüsüz olarak su-etanol karışımının özütlemeli damıtması için işlem grafikleri ve toplam hacimsel kütle aktarım katsayısı üzerine çözücü mol kesrinin etkisi grafiksel olarak sunulmuş ve analiz edilmiştir (Antonia, et al., 1994).

Altındaki bir değerle ayrılmanın imkansız olduğu minimum geri akışa ek olarak, her özütlemeli damıtma sistemi, üstündeki bir değerle ayrılmanın imkansız olduğu bir maksimum geri akış gösterir. Bu değerler, kolon beslemesi ve arzulanan ürün bileşimleri hakkındaki bilgiler bilinerek kolaylıkla hesaplanabilir. Maksimum ve minimum geri akış değerlerinin ikisi de özütlemeli damıtmanın tasarımı ve işletilmesi için önemlidir. Geri akış oranı aralığını sınırlayarak, maksimum geri akış oranı kolonun esnekliğini, çalıştırılmasını ve kontrol edilmesini etkiler. Minimum sürükleyici akışlarına göre sürükleyicilerin sıralanması en uygun çözücünün belirlenmesi için etkili bir yöntem sağlar (Knapp, et al., 1994).

Özütlemeli damıtmada ısıl tamamlama SRV'nin (ikincil geri akış ve buharlaşma) uygulanması çalışmaları yapılmıştır. Bu teknik, etanol-su-etilen glikol karışımı için özütlemeli damıtmanın sıyırma ve zenginleştirme bölgeleri arasındaki sıcaklık farkından yararlanarak bu iki bölge arasında ısı değişimine dayanır. Geleneksel kolonlarla karşılaştırıldığında bu kolonların enerji tüketiminde önemli bir azalma gösterdiği gözlenmiştir (Batista, et al., 1997).

İki kısımdan oluşan bir çalışmanın ilk kısmında, sürükleyici olarak benzenin kullanıldığı azeotropik damıtma ve sürükleyici olarak benzinin kullanıldığı özütlemeli damıtma ile etanolün susuzlaştırılma çalışmaları yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. İkinci kısmında ise yakıt olarak etanol üretimi için karışık çözücü olarak benzen ve n-oktanın kullanımına dayanan yeni bir susuzlaştırma süreci önerilmiştir. Benzen ile yapılan azeotropik damıtma süreci ile karşılaştırıldığında bu yöntemin daha ekonomik olduğu görülmüştür (Chianese, et al., 1990).

Bir çalışmada etil alkol çözeltilerinin saflaştırılması ve azeotropik bileşiminin değiştirilmesi için bilinen damıtma yöntemine alternatif bir yöntem olarak önerilen tuz katkılı özütlemeli damıtmada tuzun etkisi incelenmiştir. Etil alkolün su ile seyreltilmiş çözeltileri, değişik inorganik tuzlar kullanılarak belirli koşullarda tuz katkılı damıtma işlemi ile saflaştırılmıştır. İnorganik tuz olarak CaCl_2 , CH_3COOK , CH_3COONa , NaCl , KBr ve CaO kullanılmıştır (Elmas, 1998).

Yapılan bir çalışmada, özütleme ve tuz etkili damıtmanın birleştirildiği ve tuz içeren özütlemeli damıtma olarak adlandırılan yeni bir süreç geliştirilmiştir. Süreç sürükleyici olarak tuz ile çözücü karışımlarını kullanarak, geleneksel özütlemeli damıtmanın dezavantajlarını ortadan kaldırır. Etanol-su-etandiyol-tuz sisteminin sonuçları; geleneksel özütlemeli damıtmayla karşılaştırıldığında bu sürecin 4-5 kat daha düşük çözücü oranı ve 3-4 kat daha kısa bir kolonu gerektirdiğini göstermiştir (Duan, et al., 1980).

Homojen azeotropik damıtmada kullanılan sürükleyici beslemesi basit damıtma ile karşılaştırıldığında yatışkın hal tasarımıyla fazladan bir serbestlik derecesi sağlar. Minimum sürükleyici beslemesine yakın bölgede azeotropik damıtma kolonlarının kontrolü incelenmiştir. Endüstriyel deneyim ve yapılan çalışmalar bunun zor bir iş olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, kolonun başlangıç cevabı incelenerek PI kontrolör ile kontrolün sağlanabileceği görülmüştür (Jacobsen, et al., 1991).

3.3 Özütleme Çalışmaları

Eskişehir Alkol fabrikası arıtım tesisi atığı kondensatta bulunan asetik asidin özütleme ile değerlendirildiği bir çalışmada hegzan, etil asetat gibi çözücüler kullanılarak bu atıktaki bulunan asetik asidin geri kazanılması amaçlanmıştır. Elde edilen

deneysel sonuçlara göre en iyi kazanımın etil asetat ile elde edilebileceği görülmüştür (Demiral, v.d, 1998).

Asetik asit ve metil asetat içeren sulu çözeltiden asetik asidin geri kazanılması için bir yöntem önerilmiştir. Yöntem dört basamaktan oluşur. İlk basamak asetik asit elde etmek için metil asetat geri kazanma adımı, ikinci basamak asetik asidi ayırmak için özütleme basamağı, üçüncü basamak ikinci adımdan elde edilen özüt fazı ayırmak için damıtma basamağı ve dördüncü adım üçüncü basamakta ayrılan özütleyici maddenin geri döngü adımıdır (Komotani, et al., 1999).

Bir özütleyici kullanarak asetik asit içeren atıksudan asetik asit özütlenmiştir. Çözücü aşağıdaki özelliklerde olmalıdır. Su ile azeotropik karışım oluşturmamalı, asetik asit ile azeotropik karışım oluşturmamalı, asetik asitten yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır (Mashiko, et al., 1999).

Düşük sınıflı mayalardan etil alkol geri kazanımı için özütleme ve özütlemeli damıtma süreci; sıvı-sıvı özütleme kolonu, özütlemeli damıtma kolonu ve çözücü rejenerasyon kolonunu içerir. En son kolon etil alkolü geri kazanır ve süreç için rejenere edilmiş çözücü sağlar. Isopar M (I), tridesiol alkol (II) ve tri bütıl fosfat çözücü karışımları kullanılmıştır. I ve II karışımları orta uçuculuk verirken saf I en yüksek su/etil alkol bağıl uçuculuğunu verir. Çözücü geri kazanım kolonundan geri kazanılan ürün %85-98 etil alkol içerir (Tedder, et al., 1986).

Alkoller, aldehitler ve ketonlar gibi oksijen içeren fermantasyon çözeltileri gibi organik bileşikler, sulu ortamlardan 4-20 karbonlu aldehit içeren organik sıvı özütleyici yardımıyla özütleme ile ayrılır. Böylece etil alkol ağırlıkça % 7 etil alkol içeren sulu çözeltilerden, çözücü olarak eşit miktarlarda hekzilaldehit kullanarak ayrılır. Sonuçta özüt faz ağırlıkça %3,6 etil alkol ve rafinat faz %3,3 etil alkol içerir (Schmidt, et al., 1987)

Yapılmış bir çalışmada asetik asidin özütlenmesi ile esterleşmiş füzel yağının arıtılmasına çalışılmıştır. Asetanhidrit ile füzel yağının esterleşme ürünü asetik asidin su özütlenmesi deneysel olarak belirlenmiştir. Su-asetik asit-asetat üçlü sistemi için çözünübilirlik verileri ve denge eğrileri deneysel olarak belirlenmiş ve sonuçlar tasarımda kullanılmıştır (Al-Mansi, et al., 1994).

Sulu atık akımlarından C₂-C₆ karboksilik asitlerin özütlenmesi tribütilfosfat ile 2-2,5 pH değerinde gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄ ve HCl'in bulunmasının C₂-C₆

karboksilik asitlerin dağılım katsayısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ölçümler Na_2SO_4 ve NaCl gibi inorganik tuzların varlığında gerçekleştirilmiştir (Ingale, et al., 1996).

Değiştirilmiş reaktif özütlemesi olan üç faz özütleme sürecinin, fermentasyon sularından organik asitlerin ayrılmasındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır. Reaktif özütlemesi, sıvı membran ayırması ve süperkritik akışkan özütlemesi ile karşılaştırılmıştır. Bu süreçler karboksilik asit, hidrokarboksilik asit ve aminokarboksilik asitler için polar olmayan çözücülerde çözünen amin özütleyicilerinin kullanılmasına dayanır. Bu yayında ayrıca sentetik sulu çözeltilerden ve fermentasyon sularından asitlerin özütlenebilirliği karşılaştırılmıştır (Hartl and Marr, 1993).

Bir başka çalışmada asidik organik polimer katalizör ile doldurulmuş bir kolonda metanol esterleşmesi ile seyreltik asetik asidin metil asetata dönüşümü çalışılmıştır. Süreç deneysel ve bilgisayar simülasyonu kullanılarak teorik olarak test edilmiştir. Geri akış oranı, besleme kademesi, besleme hızı gibi parametreler çalışılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır (Neumann and Sasson, 1984).

Siklohegzan ile seyreltilmiş trioktilamin ile seyreltik sulu çözeltilerden asetik asidin kompleks özütleme süreci çalışılmıştır. Tepkime sırasında eş zamanlı olarak oluşan üç tip bağ arasında rezonansın karışık mekanizması ve asetik asit - amin kompleksinin oranı kızılötesi (IR) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Deney sonuçlarını açıklamak için uygun bir matematiksel model ortaya konulmuştur. Çalışma sonucu seyreltik sulu çözeltilerden asetik asidin geri kazanılması için bir teori sağlanmıştır (Yan and Wong, 1997).

Alamin N235 ile seyreltik sulu çözeltilerden HCOOH , AcOH ve propiyonik asitin geri kazanımı ve özütlemesi çalışılmıştır ve özütleme üzerine sıcaklık, çözücü bileşiminin ve seyreltmenin etkileri tartışılmıştır. Çözücünün uygun bileşimi hacimce %20 Alamin N235+ %80 1,1,2-trikloroetandır. HCOOH , AcOH ve propiyonik asitin 3 kademedeki geri kazanım yüzdesi sırasıyla 99,5; 99,0 ve 99,8'dir (Tian, et al, 1994).

4. DAMITMA

Damıtma bir karışımın saflaştırılmasında bileşenlerin uçuculuk farklarından yararlanma tekniğidir. Bileşenleri uçucu olan bir sıvı karışımının bileşenlerini damıtma ile birbirinden ayırmak için temel şart denge durumuna erişmiş buhar-sıvı sisteminde, buharın sıvı fazdan farklı bir bileşime sahip olmasıdır (Çataltaş,1986).

4.1 Raoult Yasası

Bazı özel durumlar için, saf bileşenlere ait buhar basıncı değerlerinden yararlanarak, kaynama noktası grafiğinin hesaplanması mümkündür. Bu hesaplamaların esasını Raoult yasası oluşturur. Bu yasa, bir karışımı oluşturan bileşenlerden birinin sabit sıcaklıktaki kısmi basıncının saf bileşenin o sıcaklıktaki buhar basıncı ile mol kesrinin çarpımına eşit olduğunu ifade eder (Çataltaş,1986).

$$p_A = P_A \cdot x \quad (4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte p_A ; A bileşeninin mol kesri x olan çözelti üzerindeki kısmi basıncı; P_A ise çözelti sıcaklığındaki saf A bileşeninin buhar basıncını gösterir. Aynı şekilde B bileşeni için,

$$p_B = P_B(1-x) \quad (4.2)$$

yazılabilir.

Dalton yasasına göre kısmi buhar basınçları;

$$p_A = P \cdot y_1 \quad (4.3)$$

$$p_B = P \cdot y_2 \quad (4.4)$$

Denklemleriyle hesaplanır. Dalton ve Raoult denklemlerinin birbirine eşitlenmesiyle sıvı fazın bileşimi buhar fazın bileşimine;

$$P \cdot y_1 = P_A \cdot x = p_A \quad (4.5)$$

$$P \cdot y_2 = P_B(1-x) = p_B \quad (4.6)$$

eşitlikleriyle bağlanır (Erdik, 1986).

Buna göre,

$$y = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{P_A x}{P_A x + P_B (1 - x)} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilir.

Raoult kanununa uyan yani son bağıntı uyarınca her bileşenin kısmi basıncı sıvı fazdaki mol kesri ile doğrusal olarak değişen karışımlara ideal karışımlar denir. Bir başka deyişle, Raoult yasasına uyan karışımlar ideal olduğu gibi, Raoult yasası yalnızca ideal karışımlar için geçerlidir (Sarıkaya, 1993).

4.2 Henry Yasası

Raoult yasasına oldukça benzeyen diğer bir yasa Henry yasası olarak bilinir. Bu yasaya göre; çözelti fazı üzerindeki gaz fazında bir bileşenin kısmi basıncı, bileşenin çözelti fazındaki mol kesri ile orantılıdır.

$$p_A = C x \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte C, Henry yasası sabitidir. C'nin ancak sabit sıcaklıkta sabit olduğu kesinlikle söylenebilir (Çataltaş, 1986).

Henry yasası yalnızca seyreltik çözeltilerde ve düşük basınçlarda geçerlidir. HCl, NH₃, SO₂, NO₂ ve NH₃ gibi bazı gazlar su ile kimyasal tepkimeye girdiklerinden dolayı çok çözünürler ve oluşan bu çözeltiler Henry yasasına uymazlar (Erdik, 1986).

4.3 Bağlı Uçuculuk

Bir sıvının uçuculuğu p/x oranı olarak tanımlanır. Burada p buhar fazdaki basınç, x sıvı fazdaki mol kesridir. Saf sıvılar için x=1'dir ve uçuculuk buhar basıncı ile eşanlamlıdır.

Denge halinde buhar fazdaki bir bileşenin basıncı sıvı fazdaki buhar basıncına eşittir. Böylece ideal çözeltiler için Raoult yasasına göre p/x=P'dir ve her bileşenin uçuculuğu bileşimin tüm aralığı üzerinde sabittir. İdeal olmayan sistemler için çözelti

yeterince seyreltik ise bileşen çözücü olarak görev aldığı; Raoult yasasına göre $p/x=P$, aynı bileşen çözünen olarak görev aldığı; Henry yasasına göre $p/x=P'$ 'dir.

Yeterince seyreltik çözeltilerde bileşenin çözücü olarak görev alması dışında, ideal olmayan sistemler için bileşenlerin uçuculukları Raoult yasasına tahmin edilenden daha yüksek ya da daha düşük olabilir.

Belirli bir çözeltilerde bir bileşenin uçuculuğunu diğerine göre karşılaştırmak yararlıdır. Oran bağıl uçuculuk olarak bilinir.

$$\alpha = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} \quad (4.9)$$

burada A daha uçucudur. Dalton yasası uygulanırsa;

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{y_A}{y_B} \quad (4.10)$$

$$\alpha = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (4.11)$$

şeklinde bağıl uçuculuğun ikinci ifadesi yazılır.

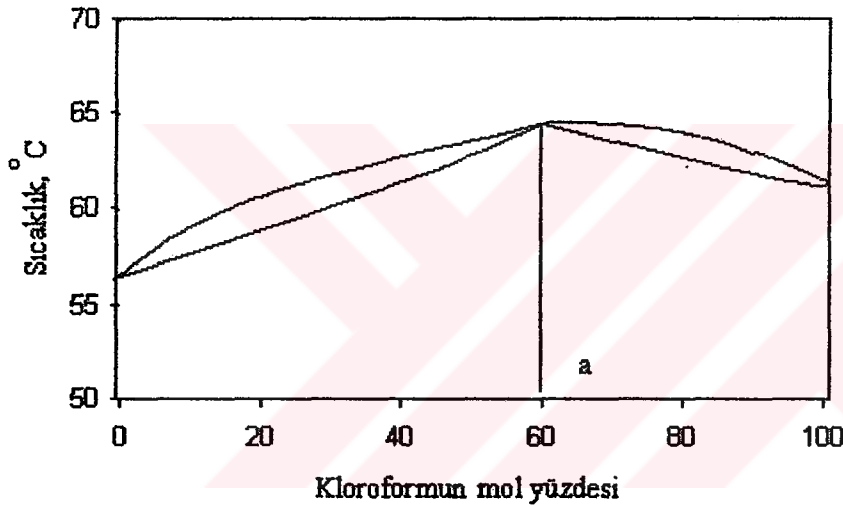
(y_A-x_A) farkı, sıvı fazın bileşimi x_A olduğunda herhangi bir anda buhar fazın zenginleşmesini verir. α değeri büyüdükçe buhar zenginleşmesi artar. Böylece bağıl uçuculuk, damıtma ile ikili bir sistemin ayrılma kolaylığının bir ölçüsüdür. Bağıl uçuculuk sıvı faz bileşimine ve sıcaklığa bağlıdır. Saf bir sıvının ya da bir azeotropun bağıl uçuculuğu 1'dir. İkili bir karışım, bileşenlerin uçuculukları farklı olduğunda damıtma ile ayrılabilir. İdeal sistemler için bağıl uçuculuk;

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (4.12)$$

şeklinde ifade edilir.

4.4 Sabit Kaynayan Karışımlar

Şekil 4.1 kloroform-aseton sisteminin kaynama grafiğini göstermektedir. a noktası ile gösterilen karışım bu iki bileşenin oluşturduğu karışımlar içersinde en yüksek kaynama noktasına sahiptir. Bu grafikte sıvı ve buhar eğrileri maksimum göstermektedir. Bu, minimum ya da maksimum kaynayan karışımların buhar bileşimleri ile aynı olması demektir. Buna göre sabit kaynayan (azeotropik) karışımlar saf bileşenlere ayrılamazlar (Çataltaş,1986).



Şekil 4.1 Kloroform- aseton sisteminin kaynama noktası grafiği (Çataltaş, 1986).

Sistem üzerindeki toplam basınç değiştirilecek olursa sabit kaynayan karışımın bileşimi değişebilir. Böylece karışımları basınç ya da vakum altında damıtmak mümkündür. Ayrıca üçüncü bir karışımı sisteme ilave ederek karışım ayrılabilir (Çataltaş,1986). Bu konu hakkında ayrıntılı bilgi daha sonraki bölümlerde verilecektir.

4.5 Denge Grafikleri

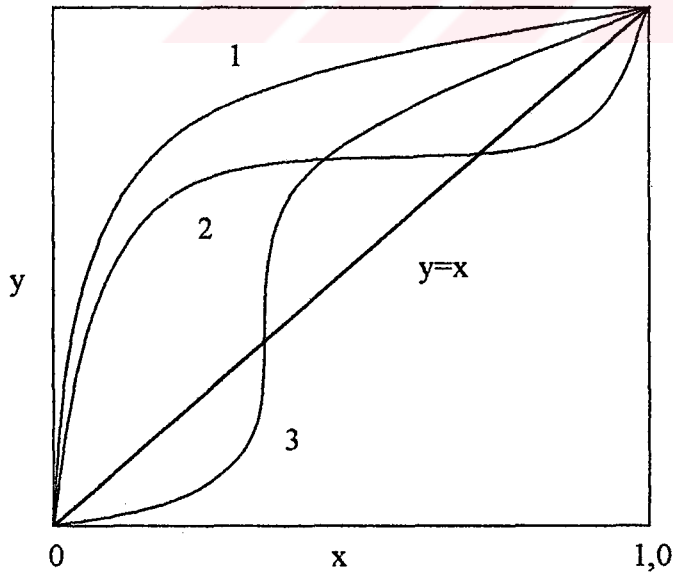
Faz dengesi grafikleri buhar faz bileşimine (y) karşı sıvı faz bileşimi (x) çizilerek hazırlanabilir, bileşimler denge halinde ölçülür. Grafik sabit sıcaklık ya da

basınçta ölçülen verileri temsil edebilir. Grafikleri farklı yollarla çizilen ve aynı verileri gösteren grafiklerden ayırt edebilmek için y-x grafikleri olarak gösterilir. Bu grafikler, sabit sıcaklıkta verilerin çizimini gösteren basınç-bileşim grafikleri (P-x,y), fazların sabit basınçta verilerin çizimini gösteren sıcaklık-bileşim grafikleri (T-x,y) ve son olarak hem sabit basınçta hem de sabit sıcaklıkta verileri gösteren entalpi-bileşim grafikleridir (H-x,y) (Larian,1958). Şekil 4.2 tipik ikili sistemler için y-x denge eğrilerini göstermektedir.

İkili sistemler şöyle sınıflandırılabilir:

- Azeotropik sistemler
- Azeotropik olmayan sistemler

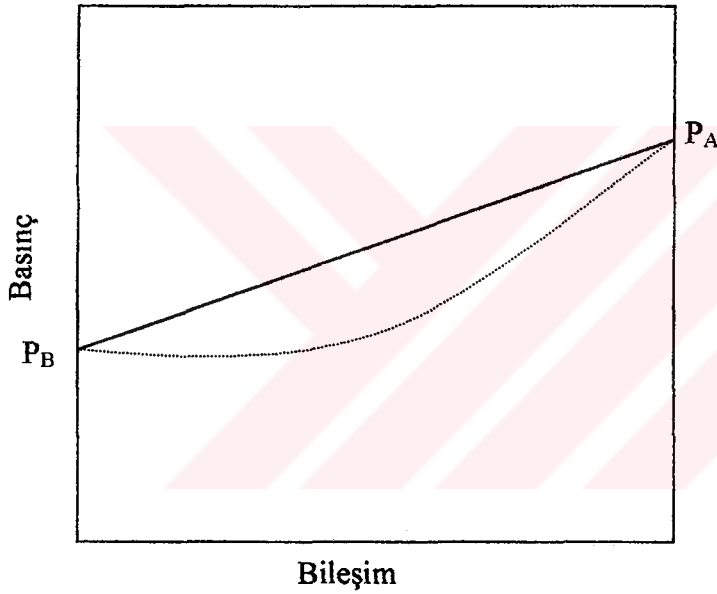
Azeotropik sistemler Şekil 4.2'deki 2 ve 3 nolu eğrilere benzer y-x eğrileriyle tanımlanır, ideal olmayan sistemler 1 nolu eğriye benzer y-x eğrileri ile tanımlanır. İkili sistemler ideal ve ideal olmayan sistemler olarak tanımlanır.



Şekil 4.2 Tamamen karışan ikili sistemlerin y-x faz denge eğrileri (Larian,1958).

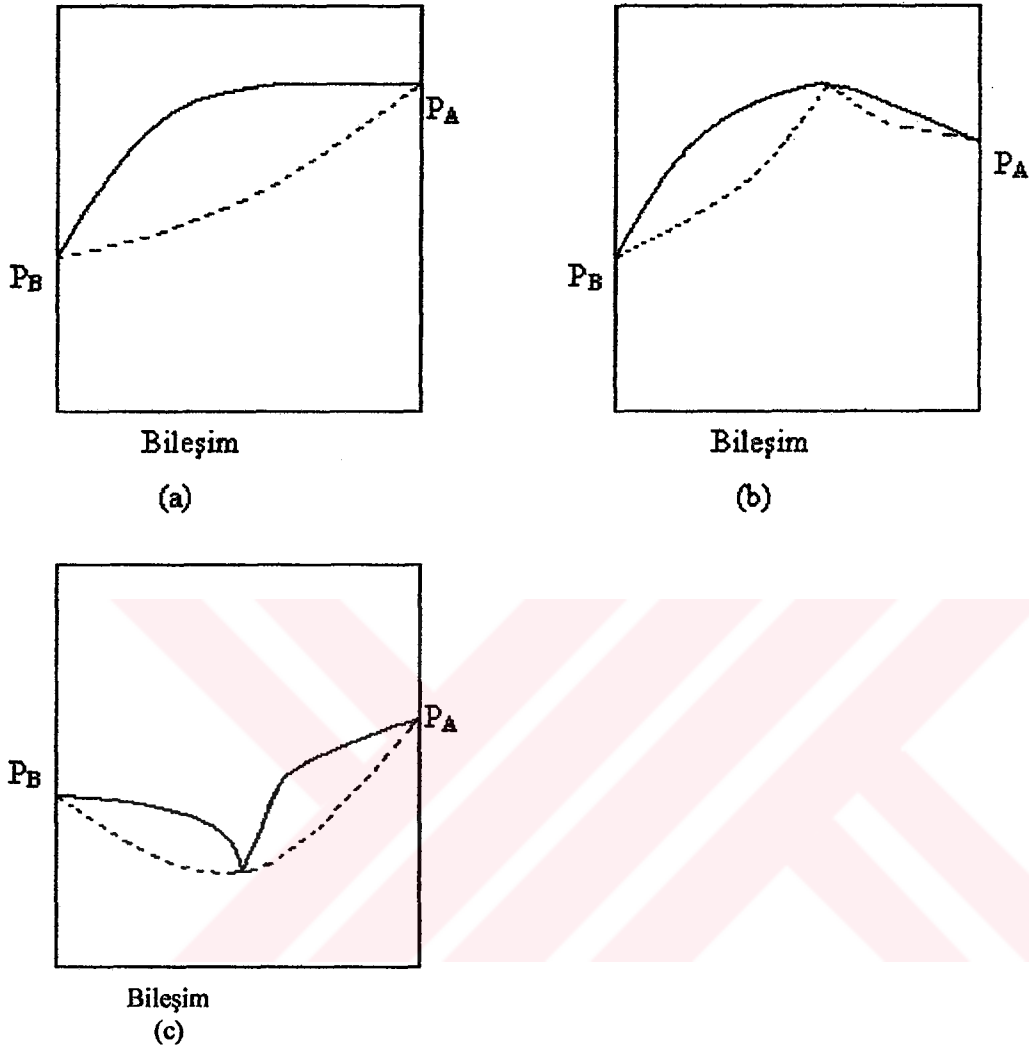
4.5.1 İkili sistem için buhar basıncı- bileşim denge grafikleri

İdeal sistemler: İdeal çözeltilerde her bileşenin molekülleri diğerlerinin moleküllerinden bağımsızdır. Bu yüzden moleküllerin kaçma eğilimi, diğerlerinin bulunmasıyla etkilenmeyecektir. Bundan dolayı, buhar basıncı ideal çözeltiler için artı bir özelliktir. Buhar basınçlarını hesaplamada Raoult yasası kullanılır. Şekil 4.3 ideal bir sistemin buhar basıncı-bileşim ilişkilerini göstermektedir.



Şekil 4.3 Sabit sıcaklıkta ideal bir sistem için basınç-bileşim grafiği (Larian, 1958).

İdeal olmayan sistemler: İdeal olmayan sistemler için faz dengesi grafikleri deneysel olarak belirlenir. Şekil 4.4 ideal olmayan sistemler için basınç- bileşim grafiklerini gösterir. Kalın çizgiler sıvı faz, kesikli çizgiler buhar faz içindir. Bu grafikleri kullanarak y-x grafikleri kolayca elde edilebilir.

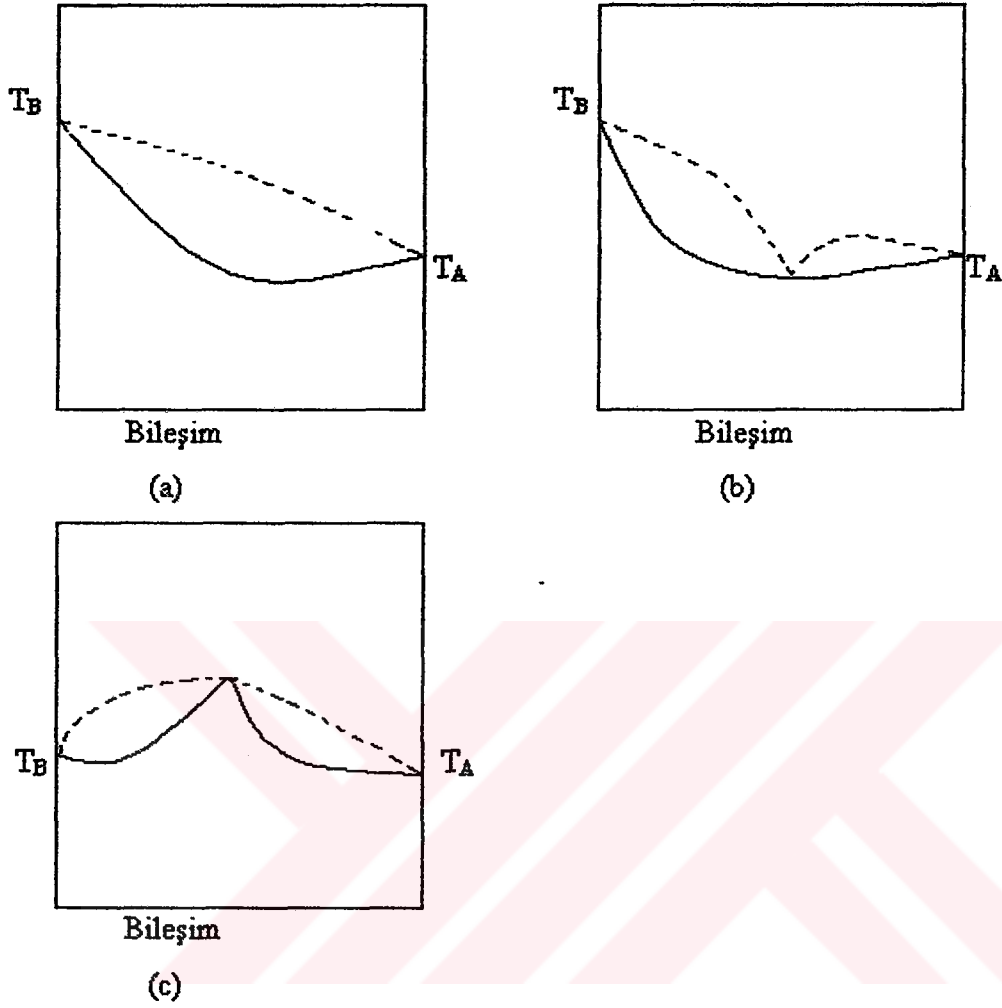


Şekil 4.4 İdeal olmayan sistemler için basınç- bileşim grafikleri a)Azeotrop olmayan, b)Maksimum noktalı azeotrop, c) Minimum noktalı azeotrop (Larian, 1958).

4.5.2 Sıcaklık-bileşim faz denge grafikleri

Basınç sabit varsayılarak faz dengesi üzerindeki veriler, bileşimin fonksiyonu olarak sıcaklık cinsinden çizilebilir. Tipik sıcaklık-bileşim grafikleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Kalın çizgiler sıvı faz, kesikli çizgiler buhar faz içindir.

Sıcaklık-bileşim grafikleri sabit basınç işlemlerinde önemli olabilir. Doymuş sıvı eğrisi sistemin damıtma sıcaklık eğrisidir ve doymuş buhar eğrisi yoğuşma sıcaklık eğrisidir (Larian, 1958).



Şekil 4.5 Sıcaklık – bileşim grafikleri a) Azeotropik olmayan sistem, b) Minimum noktalı azeotrop, c) Maksimum noktalı azeotrop (Larian, 1958).

4.5.3 Entalpi- bileşim faz denge grafikleri

İkili sistemlerin sıvı-buhar faz dengesi, değişkenler olarak bileşim, sıcaklık ve basınç cinsinden tanımlanmıştır. Denge durumundaki değişiklikler basınç, sıcaklık ve bileşimdeki eşdeğer değişiklikler ile tanımlanır.

Entalpi; bileşim, sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur. Böylece faz denge durumu sıcaklık, basınç ve bileşimin yerini alarak değişken olarak entalpi cinsinden tanımlanır. Bir karışımın oluşum entalpisi, karışımın oluştuğu uygun bir süreç boyunca hesaplanabilir (Larian, 1958).

4.6 Damıtma Yöntemleri

Damıtma pratikte normal damıtma ve rektifikasyon olmak üzere iki türlü yapılır.

4.6.1 Normal damıtma (Geri akışsız damıtma)

Ayrılacak sıvı karışımı kaynatılır ve buhar üretilir, buhar bir yoğuşturucudan geçirilerek yoğuşturulur ve hemen dışarı alınır. Normal damıtma iki şekilde yürütülür.

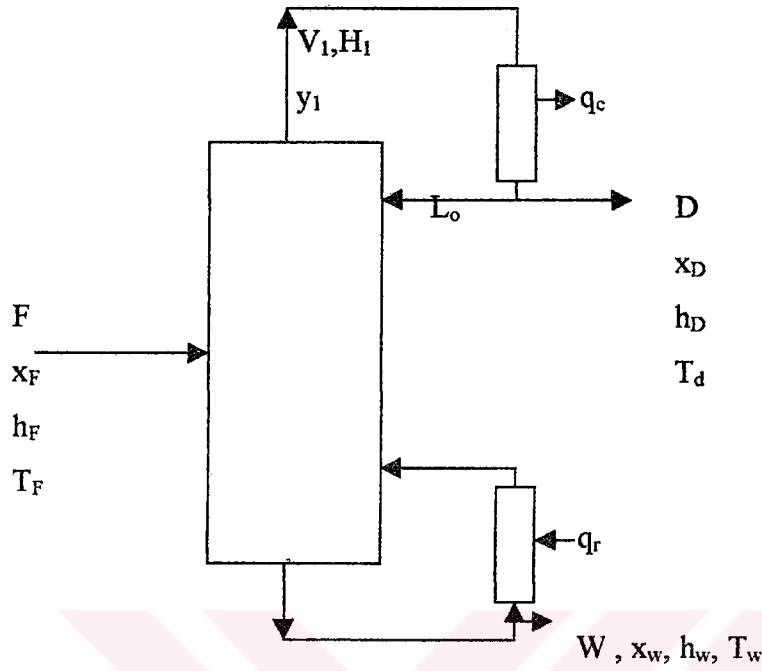
1.Denge damıtma: Sıvı karışımının belirli bir kısmı bir tank içerisinde buharlaştırılır, buhar fazı sıvı fazla temasta bırakılarak fazların denge durumuna erişmeleri sağlanır, buhar fazı alınır ve yoğuşturucuda yoğuşturulur.

2. Diferansiyel (basit) damıtma: Bu damıtma yönteminde üretilen buhar sıvı fazla temasta bırakılmaz ve oluşur oluşmaz yoğuşturulur .

4.6.2. Zenginleştirme (Rektifikasyon)

Bu damıtma tekniğinde sıvı kaynatılır, buhar üretilir ve üretilen buhar bir rektifikasyon kolonundan geçirilerek yoğuşturucuda yoğuşturulur. Yoğuşturulan buharın bir kısmı damıtma kolonunun üst ürünü olarak alınırken, diğer kısmı kolona gönderilerek buhar fazı ile temas sağlanır. Kolon içerisinde buhar fazı aşağıdan yukarıya yükselirken sıvı faz yukarıdan aşağıya iner ve bu iki faz, tekrar tekrar birbirleri ile temasa gelir. Sıvı faz kolon içerisinde aşağıya doğru inerken yüksek kaynayan bileşence; buhar fazı, kolon içerisinde yukarıya doğru yükselirken düşük kaynayan bileşence zenginleşir.

Rektifikasyon kolonu, buhar fazı ile sıvı fazı birbirleri ile temasa getirir. Bu esnada sıvı fazdaki düşük kaynayan bileşen buharlaşarak buhar fazına geçerek, buhar fazındaki yüksek kaynayan bileşen yoğuşarak sıvı faza katılır. Kolonun üst kısmı alt kısmına göre soğuktur. Bu nedenle sıvı faz aşağıya indikçe ısınır ve buhar fazı yükseldikçe soğur. Buhar ve sıvı fazların birbiri ile temasa gelmesi sonucu fazlar arasında bileşen aktarımı ile birlikte ısı aktarımı da meydana gelir. Bu nedenle fazların birbiriyle çok iyi temas etmeleri gerekir. Şekil 4.6'da bir rektifikasyon kolonu gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Rektifikasyon kolonu (Çataltaş, 1986).

4.6.2.1 Isı ve kütle denglikleri

Yatışkın durumda çalışan bir damıtma kolonu için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$F=D+W \quad (4.13)$$

$$F x_F = D x_D + W x_W \quad (4.14)$$

Sistemden çevreye herhangi bir yolla ısı kaybı meydana gelmediği kabul edilirse, kurulacak ısı dengliği aşağıdaki gibidir.

$$F h_F + q_r = D h_D + W h_W + q_c \quad (4.15)$$

Bu eşitlikte;

q_r = buharlaştırıcıya verilen ısı, kcal/saat

q_c =yoğuşturucuda alınan ısı, kcal/saat

Sadece yoğuşturucuyu göz önüne alan kütle ve enerji denklilikleri aşağıdaki şekilde kurulabilir.

$$V_1 = L_o + D \quad (4.16)$$

$$V_1 y_1 = L_o x_o + D x_D \quad (4.17)$$

$$V_1 H_1 = q_c + L_o h_o + D h_D \quad (4.18)$$

Tüm yoğuşturucu kullanıldığında $y_1 = x_o = x_D$ olur.

4.7 Raf Randımanı

Gerçekte kolonlar ideal çalışan raflardan yapılmamışlardır. Gerçek bir rafı terk eden buhar fazı, sıvı fazla dengeye erişmiş buhar fazına oranla uçucu bileşen bakımından daha fakirdir. McCabe-Thiele ya da entalpi –bileşim yönteminin pratikteki bir duruma uygulanması halinde teorik raf sayısının gerçek raf sayısına dönüştürülmesi gereklidir. Bu amaçla kullanılan faktöre raf randımanı adı verilir. İki türlü raf randımanı vardır. Bunlardan birincisi, teorik raf sayısını gerçek raf sayısına bölerek elde edilir ve kolonun tümünü kapsayan ortalama bir randımandır. Buna tüm raf randımanı adı verilir. Diğeri ise Murphree raf randımanıdır. Bu yöntem, tek bir rafın buhar ve sıvı faz bileşimlerini esas alarak, yalnız o raf için randımanı verir. Murphree raf randımanı eşitlik 4.19 ile hesaplanır.

$$E = 100 \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (4.19)$$

Bu eşitlikte,

E = Murphree raf randımanı

y_n = rafı terk eden buharın ortalama bileşimi

y_{n+1} = rafa giren buharın ortalama bileşimi

y_n^* = rafı terk eden sıvı fazla dengeye erişmiş olan buharın bileşimidir.

5. ÖZÜTLEME

Endüstrinin birçok dalında değişik şekillerde rastlanan özütleme işlemi, genel olarak katı ya da sıvı halde bulunan bir bileşenin uygun bir çözücü kullanarak karışmış olduğu diğer katı ya da sıvı bileşenlerden ayrılması işlemidir.

Bir sıvı çözelti içinde bulunan bir ya da daha çok bileşeni, bu çözeltiyi uygun bir çözücü ile temasa getirerek çözeltiden uzaklaştırma yöntemine sıvı-sıvı özütleme ya da kısaca sıvı özütleme adı verilir. Sıvı özütleme işleminin en basit şekli karışmayan iki çözücü arasında bir çözünenin dağılmasıdır. Katı-sıvı özütleme işlemindeki inert katı bileşenin yerini burada sıvı bir bileşen almıştır (Banchero and Badger, 1986).

Homojen sıvı karışımlarındaki bileşenleri sıvı özütleme işlemi ile ayırma, diğer sıvı faz içinde çözünürlük farkı temeline dayanır. Çözünürlük farkı, polarizasyon gibi tamamen fiziksel farklardan ortaya çıkabildiği gibi çözücü ve çözünen arasındaki kimyasal etkileşimler sonucunda da olabilir.

Sıvı özütleme işlemi ile bileşenlerin ayrılabilmesi için iki sıvı fazın bulunması gerekir. Damıtmada buhar fazın oluşumu için ısıtma kullanılırken, sıvı özütleme işleminde diğer bir sıvı fazın oluşumu için çözücü kullanılır. Damıtma işleminde buhar ve sıvı fazları kimyasal olarak oldukça benzerdir. Sıvı özütlemeye ise iki fazın bileşenleri kimyasal olarak oldukça farklıdır (Banchero and Badger, 1986).

Bileşenlerin kaynama noktalarının eldeki ısıtma ortamına göre çok yüksek olması ya da bazı bileşenlerin diğerlerinin kaynama sıcaklığında bozunması durumunda damıtma işleminin uygulanması imkansız olabilir. Örneğin; penisilin gibi ısıya duyarlı birçok ilaç endüstrisi ürünleri, düşük sıcaklıkta uygun bir çözücü ile özütleme yoluyla oldukça kompleks karışımlardan ayrılabilirler (Geankoplis, 1983).

Özütleme ve damıtma işlemlerinin her ikisinin de uygulanabildiği durumlarda işlemin seçimi maliyete bağlı olacaktır. Örneğin; asetik asidin sudaki seyreltik çözeltisinin damıtılması, yüksek geri akış oranında suyun büyük miktarda buharlaşmasını gerektirdiğinden pahalı bir işlemdir. Çünkü suyun buharlaşma gizli ısısı çok yüksektir (Treyball, 1980).

Özütlenmesi gereken sıvı çözelti, bir ya da daha fazla bileşeni özütleyen, orijinal karışımla kısmen karışabilen ya da karışmayan uygun bir çözücü ile temas eder.

Böylece bileşenler iki sıvı fazın bağıl çözünürlük farkı ile ayrılabilir. Kullanılan çözücüler çoğunlukla organik ve sulu çözücülerdir.

5.1 Özütlemeye Faz Dengesi

Sıvı özütlemeye biri çözünen diğeri seyrelten olarak adlandırılan karışabilir iki sıvının bir karışımı, çözücü olarak bilinen üçüncü bir sıvı ile muamele edildiğinde eğer çözücü karışmıyor ya da kısmen karışıyorsa iki sıvı faz oluşur(Larian, 1958). Çözücü bakımından zengin faz özüt (ekstrat), çözüneni uzaklaştırılmış artık sıvı faz rafinat olarak adlandırılır (Treyball, 1980).

Özütlemeye en az üç maddeden oluşan sistemler söz konusudur ve çözünmeyen fazların büyük bir kısmı kimyasal olarak oldukça farklıdır. Genellikle her üç bileşen her iki faz içinde az miktarda da olsa ortaya çıkar (Treyball, 1980).

5.1.1 Üçgen koordinat grafikleri ve denge verileri

Eşkenar üçgen koordinatlar üç bileşenli sistemlerin denge verilerini göstermek için sıklıkla kullanılır. Her bir köşe saf bir maddeyi gösterir. Üçgenin bir kenarı üzerindeki herhangi bir nokta ikili bir karışımı gösterir.

5.1.2 Üçlü sıvı sistemlerinde faz dengesi

Üç sıvı bileşenden meydana gelen sistemler “üçlü sistemler” olarak adlandırılır. Üç sıvı, üç tip sistem oluşturabilir. Bu sistemlerin her biri karşılıklı çözünürlüğe dayanır.

5.1.2.1 Bir çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler(I. tip üçlü sistemler)

Bu özütleme sisteminin en genel tipidir. Örnek olarak su (A)-kloroform (B)-aseton (C) sistemi gösterilebilir. C sıvısı, A ve B sıvıları içinde tamamen çözünür, fakat A ve B sıvıları birbirleri içinde yalnız sınırlı miktarlarda çözünürler(Treybal, 1980).

5.1.2.2. İki çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler (II. tip üçlü sistemler)

Bu sistemlere örnek olarak, klorbenzen(A)- su(B)- metil etil keton (C)sistemi verilebilir. Burada A ve C sıvıları ikili sistemi her oranda ya da tamamen çözünebilir. A-B ve B-C sıvılarının ikili karışımları sınırlı oranda çözünebilir (Treybal, 1980).

5.1.2.3 Üç çifti kısmen çözünebilen üç sıvı içeren sistemler(III. tip üçlü sistemler)

Bu sistemlerde ikili karışımların hepsi de belli bir sıcaklıkta kısmen karışabilir.

5.1.2.4 Faz dengesi üzerine sıcaklığın etkisi

I. tip üçlü sistemlerde sıcaklık artışı ile A ile B'nin karşılıklı çözünürlüğü artar. Yüksek sıcaklıklarda çözünürlükteki artış üçlü dengeyi bir hayli etkiler. Yüksek sıcaklıklarda sadece heterojen alanlar azalmaz, aynı zamanda bağlantı çizgilerinin eğimi de değişebilir. II. Tip üçlü sistemlerde de sıcaklık artışı genellikle karşılıklı çözünebilirliği artırır, aynı zamanda bağlantı doğrularının eğimini de etkiler (Treybal, 1980).

5.1.2.5 Faz dengesi üzerine basıncın etkisi

Çok yüksek basınçlar dışında, sıvı dengesine basıncın etkisi ihmal edilebilir. Bu nedenle sıvı özütleme atmosfer basıncında yapılır (Larian, 1958).

5.1.3 Dört bileşenli sistemler

İki sıvının bir karışımının, iki sıvı çözücünün karışımı ile muamele edilmesinden ya da üç sıvının bir karışımının çözücü olan dördüncü bir sıvı ile muamelesinden dört bileşenli basit bir sistem meydana gelir (Larian, 1958). Kısmen çözünebilen su ve karbon tetraklorür çözücüleri arasında formik asit ve asetik asidin dağılması buna örnek verilebilir (Treybal, 1980).

5.1.4 Çok bileşenli sistemler

Dörtten daha çok bileşen içeren karışımlar çok bileşenli sistemler olarak adlandırılır. Eğer böyle karışımlar içindeki bileşenlerin tümünün kimyasal özellikleri benzer ve molekül ağırlıkları birbirine yakınsa, fiziksel özellikleri de hemen hemen benzer olacaktır. Bunların damıtma ve özütleme gibi fiziksel bir yöntem yardımı ile ayrılmaları çok zor ya da imkansızdır. Çok bileşenli sistemlerin çoğu kimyasal olarak farklı bileşenler içerir (Larian, 1958).

5.2 Özütleme Sistemleri

Gaz-sıvı işlemleri gibi sıvı özütleme işlemleri de çok kademeli ve diferansiyel temas düzeneği şeklinde düzenlenebilen kademeli çalışan cihazlarla gerçekleştirilir (Treybal, 1980).

Kademeli tipteki düzeneklerde özütleme, sistemin türüne ve istenen ayırmanın miktarına bağlı olarak çeşitli şekillerde gerçekleştirilebilir. Teorik denge kademesinden dışarı akan özüt ve rafinat çözeltileri birbirleri ile dengededir. Her bir kademede çözünmeyen sıvılar temas eder ve ürün akımları ayrılır. Karıştırıcı ve çöktürücünün birleşimi tek bir kademedan meydana gelebilir ve çok kademeli işlemlerde bunların ard arda düzenlenmesi istenebilir (Treybal, 1980).

5.2.1 Tek kademe özütlemesi

Tek kademe özütlemesinde özütlenecek karışım ve çözücü çok iyi bir şekilde karıştırılabilir ve daha sonra özüt ve rafinat fazlar ayrılır. Bu yöntem en az etkileşimin olduğu yöntemdir ve endüstriyel ölçekte nadiren kullanılır . Tek kademe özütlemesi kesikli ya da sürekli bir işlem olabilir (Larian, 1958).

5.2.2 Çok kademeli çapraz akım özütlemesi

Tek kademe özütlemesinin büyütülmüşüdür. Her kademede taze çözücü kullanılır ve her kademede bir önceki kademedan gelen rafinat taze çözücü ile muamele

edilir. İşlem kesikli ya da sürekli olarak gerçekleştirilebilir. Özütleme işlemi sonunda tek bir son rafinat ve her bir kademedan alınan özütlerin birleşmesi ile bir karışık özüt elde edilir. İstenirse kademe sayısı daha da artırılabilir (Treybal, 1980).

5.2.3 Geri döngülü sürekli zıt akım çok kademe özütlemesi

Geri döngüsüz çalışan bir özütleyici gereken ayırmayı sağlamayabilir. Özütleme işlemlerinin çoğunda istenen ayırma geri döngü kullanarak elde edilebilir. Normal zıt akım işleminde tesisten ayrılan mümkün olan en zengin özüt ürünü yalnızca besleme çözeltisi ile dengede olduğunda gerçekleşir. Özütleme sisteminin sonundaki son özütün bir kısmının geri döngü olarak kullanımı, damıtma kolonu zenginleştirme kısmında olduğu gibi ürünün daha zengin olmasını sağlayabilir. Damıtmadan farklı olarak dizinin sonundaki rafinata geri döngü istenmez (Treybal, 1980).

5.3 Çözücü Seçimi ve Çözücünün Geri kazanılması

Özütleme işleminde kullanılacak çözücünün seçimi çok önemlidir. Bu nedenle çözücüyü seçerken düşünülmesi gereken bazı hususlar vardır. Ayrıca özütleme işleminin ekonomik olabilmesi için kullanılan çözücü özütleme işlemi sonunda geri kazanılabilmelidir.

Çözücü seçimi yapılırken düşünülecek nitelikler aşağıda verilmiştir.

5.3.1 Seçicilik

İyi bir çözücünün (B) en önemli özelliklerinden bir tanesi A ve C bileşenlerinden oluşan bir karışımdan C'yi özütleyebilme yeteneğidir. Dengedeki özüt fazdaki çözünenin (C), seyreltene (A) oranının, rafinat fazdaki çözünenin (C), seyreltene (A) oranına bölümü “ayırma faktörü” ya da “seçicilik” adını alır. Bu damıtmadaki bağıl uçuculuğa benzer.

$$\beta_{C;A} = K_C/K_A \quad (5.1)$$

Uygulanan bütün özütleme işlemleri için seçicilik 1'den büyük olmalıdır. Seçicilik ne kadar büyük olursa ayırım o kadar iyi olur. Zayıf seçicilik büyük çözücü/besleme hızı oranı anlamındadır (Treybal, 1980).

5.3.2 Dağılım katsayısı

Dengedeki özüt faz (E) içinde çözünen madde (C) derişiminin, rafinat faz (R) içinde çözünen madde (C) derişimine oranına “dağılım katsayısı” adı verilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir(Treybal, 1980).

$$K = \frac{y}{x} = \frac{\text{E içindeki C'nin derişimi}}{\text{R içindeki C'nin derişimi}}$$

Bu ifadede kütle kesri ya da mol kesri kullanılabilir. Dağılım katsayısının 1'den büyük olması gerekli değilken, yüksek değerler çözücü az olduğunda gerekli olacaktır (Treybal, 1980).

Özütlenen bileşiğin (C) dağılım katsayısının büyük olması istenir; çünkü belirli bir çözücü miktarı ve çözücü/besleme oranı için yüksek dağılım katsayısına sahip olması durumunda özütleme kademelerinin sayısı azalır, bu seçiciliği de etkiler(Treybal, 1980).

5.3.3 Çözücünün çözünebilirliği

I. tip üçlü sistemlerde seyreltenin (A) ve çözücünün (B) fazla çözünmemesi istenir. Bu durum K_A küçüldüğünde yüksek seçiciliğe neden olur. II. Tip üçlü sistemler için büyük miktarlarda çözücü gerekir (Treybal, 1980).

5.3.4 Yeniden kullanılabilirlik

Çözücü hem özüt fazdan hem de rafinattan elde edilmelidir. Damıtma en çok uygulanan yöntemdir. Uçucu çözücüler için düşük gizli buharlaşma ısısı istenir, buhar basıncı düşük olmalıdır (Treybal, 1980).

Çözücüde istenen diğer özellikler ise şöyledir.

- Viskozitesi ve donma noktası düşük olmalı,
- Kimyasal olarak sistemin diğer bileşenlerine karşı inert olmalı, tersinmez reaksiyonlar vermemeli,
- Zehirli ve korozyif olmamalı,
- Çabuk tutuşmamalı,
- Maliyeti düşük olmalıdır.

Bazı durumlarda bir çözücü karışımı, saf çözücülerle elde edilemeyen özellikler sağlamak için kullanılabilir.

5.4 Çözücünün Geri Kazanılması

Özütleme işleminin ekonomik olması için her zaman çözücünün geri kazanımı gerekir. Sadece özüt fazdan değil aynı zamanda içerisindeki çözücü içeriği nispeten küçük olsa da rafinattan da çözücünün kazanılması düşünülmelidir.

Çözücü geri kazanımı genellikle damıtma ile gerçekleştirilir. Eğer damıtma kullanılacaksa çözücü, çözünen ile azeotrop oluşturmamalı ve karışımların bağıl uçuculukları, düşük kazanım maliyeti için yüksek olmalıdır. Eğer çözücü buharlaştırılacaksa buharlaşma gizli ısısı düşük olmalıdır.

5.5 Sıvı- Sıvı Özütleme Cihazları

Pratikte kullanılan özütleme cihazlarının birçok farklı tipi vardır. Aşağıda çeşitli sıvı özütleme cihazları hakkında bilgi verilmiştir.

5.5.1 Dolgulu ve püskürtmeli kuleler

Püskürtmeli kule yapımı çok basit olan bir cihazdır. Dolgu maddesi ya da raf içermeyen tamamen boş kulelerdir. Sıvılardan biri sürekli faz olarak bütün kuleyi doldurur, diğer faz ise püskürtülerek bunun içerisine dağıtılır.

Verimi artırmak için kule dolgu maddeleri ile doldurulur. Dolgu maddelerinin kullanımı temas yüzeyini artırır ve fazların iyi bir şekilde birbirleri ile temasını sağlar.

Bu kulelerde kolon tamamen boş bir silindirden oluşur ve geniş yüzeye sahip bir dolgu maddesi ile doldurulur (McCabe and Smith, 1976).

5.5.2 Vuruşlu kuleler

Bir pompa vasıtasıyla bütün kule içeriği belirli aralıklarla kısa genlikte hareket ettirilir. Kule dolgulu ya da raflı olabilir. Dolgulu kulelerde sıvının yayılması sağlanır, böylece fazlararası temas büyük ölçüde artırılır. Raflı kolonlarda ise raf delikleri normalden küçüktür. Vuruş olduğunda akış gözlenir.

Pompanın vuruş hareketi, hafif sıvının ağır olanı içinde dağılmasını ve aşağı doğru ağır sıvının hafif sıvı içinde dağılmasını sağlar (McCabe and Smith, 1976).

5.4.3 Engelli kolonlar

Bu kuleler engel denilen birtakım yatay raflar içerir. Ağır sıvı bir engelden diğerine geçerken, hafif sıvı her bir engeli geçerek ağır faz içinde yukarıya doğru yol alır. Sıvı akışı düzgün olduğundan yön ve hızda ani değişiklik olmaz, dolayısıyla kolaylıkla emülsiyon haline gelen sıvılar için bu kuleler çok elverişlidir (McCabe and Smith, 1976).

5.4.4 Delikli plakalı kolonlar

Dağıtılan faz plakadaki delikler boyunca akar ve sıvıyı yeniden dağıtan bir sonraki plakanın üzerinde (dağıtılan faz ağır ise) ya da altında (dağıtılan faz hafif ise) toplanır. Ayrılmış kademeler, geri karışımı azaltmak için etkili olur. (McCabe and Smith, 1976).

5.4.5 Karıştırıcı- çöktirici

Bu cihazlar genellikle diğerlerinden daha karışıktır ve bağıl olarak geniş bir hacim kaplarlar. Zıt akım ya da çok kademeli özütleme serileri için kullanılabilirler.

5.4.6 Mekanik karıştırıcı kolonlar

Bu kolonlar aksel olarak kolon boyunca yerleştirilen, sıvı fazları dağıtmak için bir mil kullanılarak döndürülen karıştırıcıları içerirler. Böylece damla parçalanması ve kütle aktarımı artar.

5.4.7 Merkezkaç özütleyiciler

Bu tip özütleyicilerde, fazların dağıtılması ve ayrılması merkezkaç kuvvetle daha da hızlandırılır. Ağır sıvı akımı yarıçapsal olarak dışarıya doğru akarken yerini hafif sıvıya bırakır ve her ikisi de şafttan geçerek dışarıya akar (Treybal, 1980).



6. AZEOTROPİK VE ÖZÜTLEMELİ DAMITMA

Damıtma kimya ve petrol endüstrisinde en çok kullanılan ayırma tekniğidir. Bununla birlikte tüm sıvı karışımları sıradan damıtmaya uygun değildir. Sistemin bileşenleri düşük bağıl uçuculuğa sahipse ($\alpha < 1$) ayrılma çok sayıda kademe ve yüksek geri akış oranı gerektirdiğinden zor ve pahalı olur. Sistem azeotrop oluşturuyorsa farklı bir problem ortaya çıkar; bu da azeotrop bileşimin ayırmayı sınırlamasıdır (Yee, 2000).

Tasarım mühendisi basit damıtma ile ayrılmaları mümkün olmayan bileşenlerin ayrılmasını etkilemelidir. Bununla birlikte, aynı sıcaklıkta kaynayan bileşikler onların ayrılmaları için bir temel sağlar. Benzer kimyasal yapıya sahip bileşikler molekül ağırlığı farkından dolayı aynı sıcaklıkta kaynamazlar. Aynı sıcaklıkta kaynayan bileşikler farklı bileşik sınıfları ya da serilerinden olmalıdır (Smith, 1963).

Düşük ve orta basınçlarda buhar faz için ideal model varsayımı ile birçok karışımın buhar-sıvı faz dengesi aşağıdaki değiştirilmiş Raoult yasası ile açıklanabilir.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i \quad (6.1)$$

Burada;

y_i = buhar fazda i bileşeninin mol kesri

x_i = sıvı fazda i bileşeninin mol kesri

P = sistem basıncı

P_i = i bileşeninin buhar basıncı

γ_i = i bileşeninin sıvı faz aktivite katsayısı

$\gamma_i=1$ olduğunda karışımın ideal olduğu söylenebilir. İdeal olmayan karışımlar ($\gamma_i \neq 1$) pozitif ($\gamma_i > 1$) ya da negatif ($\gamma_i < 1$) sapmalar gösterir. İdeal olmayan karışımlarda bu sapmalar basınç- bileşim (P - x , y) ve sıcaklık- bileşim (T - x , y) faz grafiklerinde minimum ya da maksimum azeotrop noktası gösterecek kadar büyüktür. T - x , y faz grafiği durumunda bu noktalar minimum ya da maksimum kaynayan azeotrop olarak adlandırılır. Bilinen azeotropların %90'ı minimumdur. Bu minimum ve maksimum kaynayan azeotroplarda sıvı faz ve denge buhar fazı aynı bileşime sahiptir (Yee, 2000).

Çizelge 6.1 bazı maksimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımları, Çizelge 6.2 ise minimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımları göstermektedir.

Çizelge 6.1 Maksimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımlar (Perry and Chilton, 1973)

A	B	Mol, %A	Sıcaklık, °C	Basınç, mmHg
Su	Hidroflorik asit	65,4	120	760
	Hidroklorik asit	88,9	110	
	Perklorik asit	32,0	203	
	Hidrobromik asit	83,1	126	
	Nitrik asit	62,2	120,5	735
	Formik asit	43,3	107,1	760
Kloroform	Aseton	65,5	64,5	760
Formik asit	Dietil keton	48,0	105,4	-
	Metil propil keton	47,0	105,3	
Fenol	Siklohegzanol	90,0	182,45	
	Benzaldehit	54,0	185,6	-
	Benzil alkol	8,0	206,0	
Kresol (o)	Fenil asetat	42,5	198,6	
	Metil hegzil keton	97,0	191,5	-
	İzo amil bütirat	80,0	192,0	
Kresol (m)	Asetofenol	54,0	209,0	-
	İzoamil laktat	60,0	207,6	

Çizelge 6.2 Bazı minimum kaynama noktalı azeotropik ikili karışımlar(760 mmHg)
(Perry and Chilton, 1973)

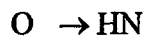
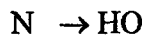
A	B	Mol,%A	Sıcaklık, °C
Su	Etanol	10,57	78,15
	Propiyonik asit	94,70	99,98
	Metil etil keton	33,00	73,45
	İzobütirik asit	94,50	99,30
	Etil asetat	24,00	70,40
	Bütil alkol	75,00	92,45
	Benzen	29,60	69,25
	Toluen	55,6	84,10
Asetik asit	Klorbenzen	72,5	114,65
	Benzen	2,5	80,05
	Toluen	62,7	105,4
	Ksilen (m)	40,0	115,8
Karbon tetra klorür	Metanol	44,5	55,70
	Etanol	61,3	64,95
	Propil alkol	75,0	72,80
	Etil asetat	43,0	74,75
Kloroform	Metanol	65	53,5
	Etanol	84	59,3
	İzopropil alkol	92	60,8
Bütil alkol	Siklohegzan	11	79,8
	Toluen	37	105,5
Amil alkol	Amil asetat	96,4	131,3
	Bütil propiyonat	8,5	130,5
Etil alkol	Metil etil keton	45	74,8
	Etil asetat	46	71,8
	Metil propiyonat	67,5	73,2
	Hegzan	33,2	58,68
	Toluen	31,0	76,65
Aseton	Metil asetat	61	56,1
	İzobütil klorür	81	55,8
	Dietil amin	43,5	51,5

6.1 Hidrojen Bağı

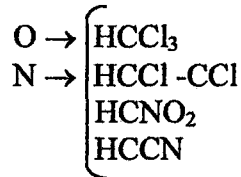
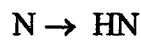
Ewell, Harrison ve Berg tüm sıvıları molekülleri benzeyen ya da benzemeyen moleküller ile moleküller arası bağ oluşturma yeteneğine göre beş grupta sınıflandırmışlardır. Moleküller arası bağlara girme yeteneği molekül içinde polarlaşma derecesine bağlıdır. Eğer molekül oksijen, azot, flor ya da klor gibi negatif atomlar içeriyorsa molekül içindeki elektronlar bağlandıkları hidrojen atomlarına göre, bu büyük atomlara yakın kalmaya yönelir. Bu yüzden hidrojen atomları negatif yük eksikliğine sahiptir ve negatif atomlara göre pozitif olur. Sırasıyla yeterince negatif atom ya da atom gruplarına bağlanan bir negatif atom ya da bir karbon atomuna bağlanan bir hidrojen atomu, elektron eksikliğini diğer bir molekül içindeki negatif bir atom ile moleküller arası bağ oluşturarak tamamlamaya çalışır (Smith, 1963).

Hidrojen bağı yüksek elektronegatiflikte bir atoma (F, O ya da N) bağlı bir hidrojen atomu komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte küçük bir atomu tarafından da eş zamanlı olarak çekildiği zaman oluşur (Petrucchi, 1989). Hidrojen bağının kuvveti negatif atomların doğasına bağlıdır. Kuvvetli ve zayıf bağlara aşağıdaki gibi örnekler verilebilir.

Kuvvetli bağ



Zayıf bağ



Bazı saf sıvılar; hem aktif hidrojen, hem verici atom, bazıları sadece verici atom, bazıları sadece aktif hidrojen içerir ve bazıları da aktif hidrojen ve verici atomun her ikisini de içermez. Ewell ve çalışma arkadaşları bu doğal sınıflandırmayı tüm sıvıları 5 gruba ayırmak için kullanmıştır. Bu sınıflar aşağıda açıklanmıştır.

I. Sınıf sıvılar

Kuvvetli hidrojen bağlarının üç boyutlu şebekesini oluşturma yeteneğindeki sıvılar. Örneğin; su, glikol, amino alkoller, hidroksilamin, hidroksi asitler, polifenoller, amidler v.b. Nitrometan ve asetonytril gibi bileşenler hidrojen bağlarının üç boyutlu şebekesini oluşturabilir fakat bağlar OH ve NH gruplarını içerenlerden daha zayıf olur. Bu yüzden bu tipteki bileşenler II. Sınıfta yer alır.

II. Sınıf sıvılar

Hem aktif hidrojen hem de verici atomlarını içeren diğer sıvılar. Örneğin; alkoller, asitler, fenoller, birincil ve ikincil aminler, amonyak, hidrazin, hidrojen florür, hidrojen siyanür v.b.

III. Sınıf sıvılar

Verici atomları içeren fakat aktif hidrojen atomlarını içermeyen molekül dizili sıvılar. Örneğin; eter, ketonlar, aldehytler, esterler ve nitriller gibi.

IV. Sınıf sıvılar

Aktif hidrojen atomları içeren verici atomları içermeyen moleküllü sıvılar. Bunlar bir hidrojen atomu alarak aynı karbon üzerinde iki ya da üç klor atomuna ya da aynı karbon atomu üzerinde bir klor ve bitişik karbon atomları üzerinde bir ya da daha fazla klor atomuna sahip molekülüdür. Örneğin CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$.

V. Sınıf sıvılar

Tüm diğer sıvılar yani hidrojen bağı oluşturma yeteneğinde olmayanlar. Örneğin; hidrokarbonlar, karbon di sülfür, sülfürler, merkaptanlar ve iyot, kükürt, fosfor gibi metal olmayan elementler.

Herhangi iki sıvı karıştığında oluşacak olan Raoult yasasından sapmaların yönü ve yaklaşık derecesi bu sınıflandırmadan anlaşılabilir. Eğer karışan iki sıvı hidrojen bağı

sayısında net bir azalmaya neden olursa, Raoult yasasından sapma pozitif olacaktır, yani moleküller sıvı çözeltiden daha kolay kaçabilecekler ve kısmi basınçlar Raoult yasasınca tahmin edilenden daha büyük olacaktır. Bu I ve IV. sınıf sıvılar karıştığında elde edilen sonuçtur. I. sınıf sıvılar hem aktif hidrojen hem de verici atom içerir. Bağ oluşturmama potansiyeline sahip olan moleküller ile aktif hidrojen ve verici atomların seyreltilmesi moleküller arası bağların sayısını azaltacak, önceden ilişkili atomları daha hareketli yapacak ve böylece sıvı fazdan kaçışlarını kolaylaştıracaktır. Sonuç olarak karışımın kaynama noktası Raoult yasasınca tahmin edilenden daha düşük olacaktır.

III. sınıf sıvının IV. Sınıf sıvıya eklenmesi negatif sapma verir, çünkü hidrojen bağı oluşturur ve hiçbirini kırılmaz. Moleküllerin sıvı faza kaçma eğilimi azalır ve sonuç olarak kısmi basınçlar azalır ve karışımların kaynama noktaları Raoult yasasından tahmin edilenden daha yüksek olur.

Farklı sınıfların karışma etkisi Çizelge 6.3'te özetlenmiştir. Sapmalar yeterince büyükse, bazı belirli karışımların kaynama noktaları saf bileşenlerin her birinden daha yüksek ya da daha düşük olabilir.

Hidrojen bağı kavramı birçok karışımda davranışı açıklamak için yeterli değildir. Örneğin aromatikler ve parafinlerin ikisi de V. sınıfa düşer ve yukarıda gösterildikleri manada hidrojen bağı içermemelerine rağmen karışımlarında pozitif sapma gösterirler.

6.2 Sonsuz Seyrelmede Aktivite Katsayısı

Ayırma faktörleri 1 ya da 1'e yakın olan sistemlerin ayrılması, sürükleyici olarak bilinen bileşenlerin kullanılmasını gerektirir. Özütlemeli damıtma durumunda sürükleyici, ayrılacak olan maddelerin aktivite katsayılarını etkilemek amacıyla eklenir. Ayrılacak olan bileşenlerin aktivite katsayılarının oranı seçicilik olarak gösterilir.

$$S_{ij} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \quad (6.2)$$

Çizelge 6.3 Raoult yasasından sapmalar (Smith, 1963)

Sıvı sınıfları	Sapmalar	Hidrojen bağı
I + V II + V	Her zaman (+) sapma, I+V sıklıkla sınırlı çözünürlüktedir.	Sadece hidrojen bağı kırılır
III + IV	Her zaman (-) sapma	Sadece hidrojen bağı oluşur
I + IV II + IV	Her zaman (+) sapma, I+IV sıklıkla sınırlı çözünürlüktedir.	Hidrojen bağı hem kırılır hem de oluşur, fakat I veya II sınıf sıvıların ayrışması daha önemli etkidir.
I + I I + II I + III II + II II + III	Genellikle (+) sapma , çok karmaşık grupturlar. Bazı (-) sapmalar bazı maksimum azeotroplar verirler.	Hidrojen bağı hem kırılır hem de oluşur
III + III III + V IV + IV IV + V V + V	İdeal gibi sistemler, her zaman (+) sapma veya ideal; azeotrop varsa minimum olacaktır	Hidrojen bağı içerilmez

Damıtma süreçlerinin sentezi ve tasarımıyla ayırma faktörü olarak bilinen iki bileşenin bağıl uçuculuğu çok kullanışlıdır.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i}{\gamma_j P_j} \quad (6.3)$$

Çünkü doygun buhar basınçları üzerine ek bilgiler yardımıyla olası üst ve alt ürün bileşimlerinin tahminine izin vermektedir (Christian, et al., 1997).

Sonsuz seyrelmede aktivite katsayıları özütlemeli damıtma ya da özütleme için seçici çözücülerin seçimi için doğrudan kullanıldığından, sınırlayıcı aktivite katsayıları endüstriyel problemler için önemli, pratik ve doğrudan uygulamalara sahiptir. Sonsuz

seyrelmede aktivite katsayılarının yardımıyla , azeotropik oluşum tahmin edilebilir (Gruber, 1997).

Pierotti ve çalışma arkadaşları Raoult yasasından sapmaların derecesinin kantitatif tahmininin yapılabileceği bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntem, çözeltide sonsuz seyrelmede çözünenin aşırı kısmi molar enerjisini bir seri çekim sabitlerine bağlayan bir ampirik eşitliğe dayanır. Aşırı kısmi molar serbest enerji aktivite katsayısına aşağıdaki gibi bağlıdır. Eğer standart haldeki 1 mol çözünen belirli miktardaki çözücü içine konursa çözünenin serbest enerjisindeki değişme karışımdaki aktivite katsayısıyla şöyle ilişkilendirilir.

$$\bar{F}_1 - F_1^\circ = RT \ln \frac{\bar{f}_1}{f_1^\circ} = RT \ln a_1 \quad (6.4)$$

İdeal olmayan çözelti için, $a_1 = \gamma_1 x_1$ ' dir.

$$\bar{F}_{1, \text{ideal olmayan}} - F_1^\circ = RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1 \quad (6.5)$$

oluşan çözelti ideal ise $\gamma_1 = 1,0$; $a_1 = x_1$ dir.

$$\bar{F}_{1, \text{idea}} - F_1^\circ = RT \ln x_1 \quad (6.6)$$

Aşırı kısmi molar serbest enerji eşitlik 6.6 ve 6.5 arasındaki fark ile tanımlanır.

$$F_1^E = \bar{F}_{1, \text{ideal olmayan}} - \bar{F}_{1, \text{idea}} = RT \ln \gamma_1 \quad (6.7)$$

Kullanılan çözücü miktarı, çözünene göre sonsuz ise elde edilen F_1^E ve γ_1 sonsuz seyrelmede değerler olacaktır.

Pierotti, moleküler yapı ile γ 'daki değişmeyi, çözücü ve çözünen moleküllerindeki yapısal grup çiftleri arasındaki karşılıklı etkilerin katkılarının toplamı olarak $\log \gamma$ cinsinden ele alan bir korelasyon yardımıyla tahmin eder.

R ve X sırasıyla hidrokarbon radikal ve fonksiyonel gruplarını temsil etsin. R_2X_2 'de sonsuz seyrelmede R_1X_1 çözeltisini göz önüne alalım . İki R_1X_1 molekülü arasında oluşan etkileşmeler; X_1-X_1 , X_1-R_1 ve R_1-R_1 dir. İki R_2X_2 molekülü arasındaki benzer etkileşmeler X_2-X_2 , X_2-R_2 ve R_2-R_2 'dir. Çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşmeler; X_1-X_2 , X_2-R_1 , X_1-R_2 ve R_1-R_2 'dir. Oluşan çeşitli etkileşmelerin

sayısı, karbon atomları fonksiyonel grupların etkisini hafifletmeye yöneleceğinden çözünen ve çözücü moleküllerindeki karbon atomlarının sayısına bağlı olacaktır. Zincir uzunluğunun hesaba katıldığı yöntem Eşitlik 6.8'de görülmektedir

$$\frac{F_1^E}{2,303RT} = \log \gamma_1^\infty = A_{1,2} + \frac{B_2 n_1}{n_2} + \frac{c_1}{n_1} + D(n_1 - n_2)^2 + \frac{F_2}{n_2} \quad (6.8)$$

F_1^E = 2 çözücüsünde sonsuz seyrelmede 1 çözüneninin aşırı kısmi molar serbest enerjisi

$\gamma_1 = R_2 X_2$ 'de sonsuz seyrelmede $R_1 X_1$ 'in aktivite katsayısı

n_1, n_2 = Sırasıyla hidrokarbon radikalleri R_1 ve R_2 'nin karbon atomları sayısı

$A_{1,2}$ = Çözünün ve çözücü fonksiyonel grupları X_1 ve X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayılar

B_2 = Çözücü fonksiyonel grubu X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayı

C_1 = Çözünen fonksiyonel grubu X_1 'nin doğasına bağlı olan katsayı

D = X_1 ve X_2 'den bağımsız katsayı

F_2 = çözücü fonksiyonel grubu X_2 'nin doğasına bağlı olan katsayı

Pierotti'nin korelasyonunun doğruluğu oldukça iyidir. Ortalama sapma yaklaşık %8 civarındadır. Korelasyonlar tüm bileşim aralığı üzerinde ikili sistemler için γ değerlerini tahmin etmek için kullanılır. Tahmin genellikle kabadır ve farklı eşitlikler farklı cevaplar verir (Smith, 1963).

6.3 Basit Tasarım İlişkileri

İdeal damıtma için kullanılan denge ilişkileri, kütle ve entalpi denklikleri gibi temel eşitlikler, azeotropik ve özütlemeli damıtma kolonlarının tasarımında kullanılır.

İki faktör azeotropik ve özütlemeli damıtmayı basit damıtmadan daha karmaşık yapar. Bunların ilki, kolon uzunluğu boyunca uygun çözücü derişimini sürdürme gereksiniminden dolayı çözücünün besleme kademesinden başka bir noktadan girmesini gerektirmesi, diğeri ise ideal olmayan faz davranışıdır. İdeal sıvı çözelti varsayımı

geçerli değildir ve aktivite katsayıları 1 olmayacaktır. Saf bileşen entalpileri yerine kısmi entalpiler toplam faz entalpilerinin hesaplanmasında kullanılmalıdır.

6.3.1 Denge ilişkileri

Herhangi basınçta ideal sıvı faz davranışı varsayarak elde edilen dağılım katsayıları doğru olmayacaktır. Aktivite katsayısının deneysel olarak belirlenmesi gerekir. Dağılım katsayısı, $K_i = y_i/x_i$, aktivite katsayılarından elde edilir. İdeal gaz çözeltileri varsayılarak; aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^*}{p} \exp \frac{(V_i^L - B_i)(p - p_i^*)}{RT} \quad (6.9)$$

Belirli sıvı faz bileşimi ve kademe sayısı için Eşitlik 6.9'un sağ tarafındaki nicelikler bilinir ve K hesaplanabilir. Denge ilişkisi bağıl uçuculuk formunda kullanılırsa;

$$\alpha_{i-r} = \frac{\gamma_i p_i^*}{\gamma_r p_r^*} \exp \left[\frac{(V_i^L - B_i)(p_i - p_i^*)}{RT} - \frac{(V_r^L - B_r)(p - p_r^*)}{RT} \right] \quad (6.10)$$

Eşitlik 6.9 ve 6.10'un kullanılması kademe sıcaklığının bilgisini varsayar. Bilgisayar uygulamasında, kademe sıcaklıkları denemenin başında sıcaklık profilinin varsayılmasıyla belirlenir. Bu önceden tahmin edilen kademe sıcaklıkları, eşitlik 6.9 ve 6.10'u değerlendirmek ve kademe kademe hesaplarında denge verilerini sağlamak için, hesaplanmış sıvı bileşimleri ile kullanılabilir. Yaklaşım yöntemi düzeltilmiş kademe bileşimlerini sağlamasından sonra, her kademedeki kabarcıklaşma noktası hesaplamaları yardımıyla yeni bir sıcaklık profili hesaplamak gerekir. İdeal olmayan sistemlerde eşitlik 6.9'u yeniden düzenlemek daha uygun olur.

$$p = \sum_{i=1}^c y_i p = \sum_{i=1}^c \gamma_i x_i p_i^* \exp \frac{(V_i^L - B_i)(p - p_i^*)}{RT} \quad (6.11)$$

Böylece hesaplanan basınç belirlenen kademe basıncına eşitleninceye kadar sıcaklığın ardışık varsayımlarıyla kabarcıklaşma noktası elde edilir (Smith, 1963).

6.3.2 Entalpi denkliği

n kademesini terk eden buhar ve sıvı fazların entalpileri şu şekilde hesaplanır.

$$H_n = \sum_{i=1}^c y_{i,n} \bar{H}_{i,n} \quad (6.12)$$

$$h_n = \sum_{i=1}^c x_{i,n} \bar{h}_{i,n} \quad (6.13)$$

Bu denklemlerde,

H_i = saf buhar olarak i bileşeninin molar entalpisi

$\bar{H}_i$ = gaz çözeltisinde i bileşeninin kısmi molar entalpisi

h_i = saf sıvı olarak i bileşeninin molar entalpisi

$\bar{h}_i$ = sıvı çözeltisinde i bileşeninin kısmi molar entalpisi

$\bar{H}_{i,n} = H_{i,n}$ varsayımı ihmal edilebilir bir hata içerir, böylece buhar faz entalpisi saf bileşen entalpisinden hesaplanabilir. Bu sıvı faz için doğru değildir ve $\bar{h}_i$ değerleri gereklidir. Bu değerler, bileşimin fonksiyonu olarak çözeltinin kısmi molar ısıları, L_i , mevcutsa kolayca hesaplanabilir.

$$L_{i,n} = \bar{h}_{i,n} - h_{i,n} \quad (6.14)$$

Sabit sıcaklık sürdürmek için karışıma ısı eklenirse, $\bar{h}_i > h_i$ dir ve L_i pozitiftir.

Isı açığa çıkarsa $\bar{h}_i < h_i$ dir ve L_i negatiftir. Çözeltinin kısmi molar ısıları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$\left(\frac{d \log \gamma_i}{d(1/T)} \right) = \frac{\bar{h}_i - h_i}{2,3R} = \frac{L_i}{2,3R} \quad (6.15)$$

Redlich-Kister tarafından türetilen aşağıdaki eşitlik ve 6.15 eşitliği kullanılarak ;

$$\log \gamma_1 = x_2^2 [B_{12} + C_{12}(4x_1 - 1)] \quad (6.16)$$

$$L_1 = x_2^2 [L_{12^{\infty}} + 2x_1(L_{21^{\infty}} - L_{12^{\infty}})] \quad (6.17)$$

Sonsuz seyrelme ısının fonksiyonu olarak çözeltinin kısmi molar ısısı için eşitlik verilir. Bu eşitlik çok bileşenli karışımlar için genişletilebilir.

Toplam karışım entalpisi (h), ideal çözelti entalpisinden (h*) daha büyüktür, burada

$$h^* = x_1 h_1 + x_2 h_2 \quad \text{ve} \quad h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2 \quad \text{şeklindedir.}$$

$$\bar{h}_1 = h + (1 - x_1) \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_T \quad (6.18)$$

$$\bar{h}_2 = h - x_1 \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_T \quad (6.19)$$

(h-h*) farkı x_1 bileşiminde karışımın molü başına çözeltinin integral ısısı olarak tanımlanır. O izotermal koşulları sürdürmek için karışıma eklenmesi gereken ısı miktarıdır ve çözeltinin kısmi molar ısısıyla şöyle ilişkilendirilir.

$$q = h - h^* = x_1 L_1 + x_2 L_2 \quad (6.20)$$

n. kademedeki çok bileşenli karışım için de benzer bir eşitlik yazılır.

$$q = h_n - h_n^* = \sum_{i=1}^c x_{i,n} L_{i,n} \quad (6.21)$$

6.20 eşitliğinde olduğu gibi çözeltinin integral ısısı çözeltinin 1 molü cinsinden ifade edilebilir.

$$q = x_1 q_1 = x_2 q_2 = h - h^* = x_1 L_1 + x_2 L_2 \quad (6.22)$$

Seyreltik karışımlarda h ve x_1 arasındaki ilişki düz bir doğruya yaklaşır. Kaba bir yaklaşım olarak düz olduğu varsayılabilir ve bu varsayım altında $L_2=0$ 'dır ve eşitlik 6.22 şu şekilde yazılabilir.

$$x_1 q_1 = h - h^* \cong x_1 L_1 \quad (6.23)$$

ve $q_1 \cong L_1$ ' dir. Bu yaklaşım özütlemeli damıtmada çözücü giriş noktası ve kolondaki daha alt kısımlar arasındaki sıvı fazdaki sıcaklık artışının tahmininde kullanışlıdır (Smith, 1963).

6.4 Azeotropik Damıtma

Azeotrop karışımları ayırmak için 5 farklı yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemler şöyledir.

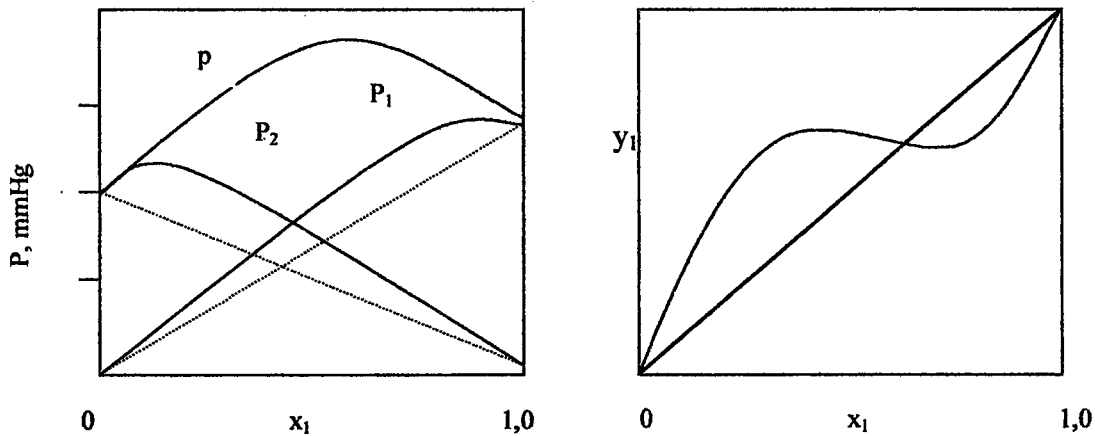
1. Sıvı ayırma sürükleyicilerinin tamamen karıştığı özütlemeli damıtma ya da homojen azeotropik damıtma .
2. Sürükleyicinin karışımdaki diğer bileşenler ile bir ya da daha fazla azeotrop oluşturduğu heterojen azeotropik damıtma.
3. İyonik tuzları kullanarak yapılan damıtma . Tuzlar sıvı karışımında ayrılır ve ayrılmayı mümkün kılacak kadar bağıl uçuculukları değiştirir.
4. Basınçla yapılan damıtma. Burada ikili azeotropu ayırmak için farklı basınçlarda çalışan bir seri kolon kullanılır. Bu kolonlarda basınç aralığı üzerinde bileşim hissedilir şekilde değişir.
5. Reaktif damıtma. Burada ayırma için kullanılan bileşen azeotrop oluşturan bileşenlerden biri ile tepkimeye girer. Tepkime ürünü tepkimeye girmeyen bileşenlerden damıtılır ve ilk bileşeni geri kazanmak için tersine çevrilir (Yee, 2000).

Azeotropik damıtma, sıradan fraksiyonlama ile ayırmanın hem zor hem de imkansız olduğu ikili karışımların ayrılması için kullanılan çok bileşenli damıtmanın özel bir durumudur (Treybal, 1980). Azeotrop tek fazlı sabit kaynayan karışımdır ve aynı bileşimde buhar verir (Larian, 1958). İkili azeotropun oluşumu, sıradan fraksiyonlama ile saflığa yakın ürün üretmeyi imkansız yapmaktadır. Bu koşullar altında sürükleyici olarak adlandırılan üçüncü bir bileşen yeni bir düşük kaynayan azeotrop oluşturmak için ikili karışıma eklenir (Treybal, 1980).

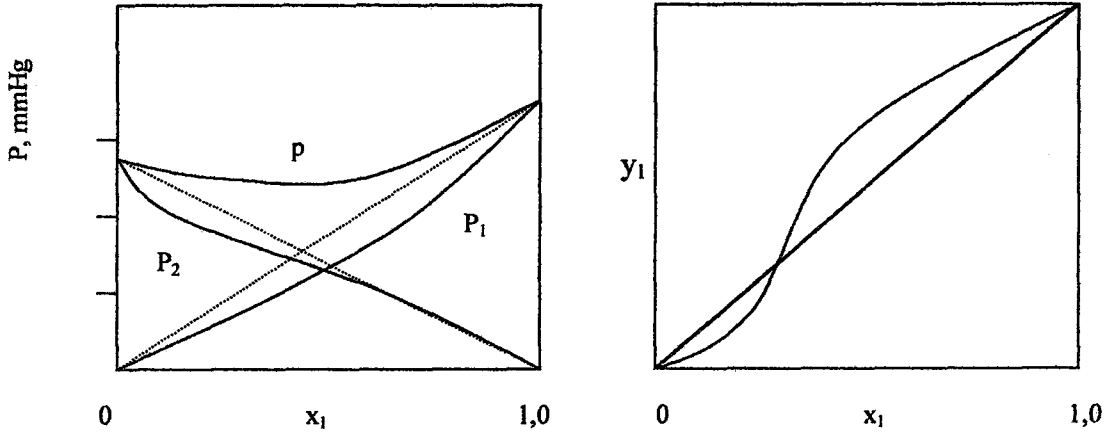
Bir azeotropun sadece bir sıvı fazı varsa homojen olduğu söylenir. Azeotroplar minimum ya da maksimum kaynayan olarak sınıflandırılır. Minimum kaynama koşulu Raoult yasasından (+) sapmaları, maksimum kaynama ise (-) sapmaları gösterir. Raoult yasasından pozitif sapmalar yeterince büyük ise, kısmi karışmazlık meydana gelebilir ve iki fazın varlığı kaynama noktasına kadar sürebilir. Bir buhar fazın iki sıvı fazla dengede olduğu bir minimum kaynama azeotropu böyle durumlarda oluşur. Böyle azeotropların heterojen olduğu söylenir; çünkü iki sıvı faz mevcuttur (Perry and Chilton, 1973).

6.4.1. İkili azeotroplar

Homojen ikili azeotroplar için grafikler Şekil 6.1 ve 6.2'de, heterojen azeotrop için grafik ise Şekil 6.3'te gösterilmiştir.

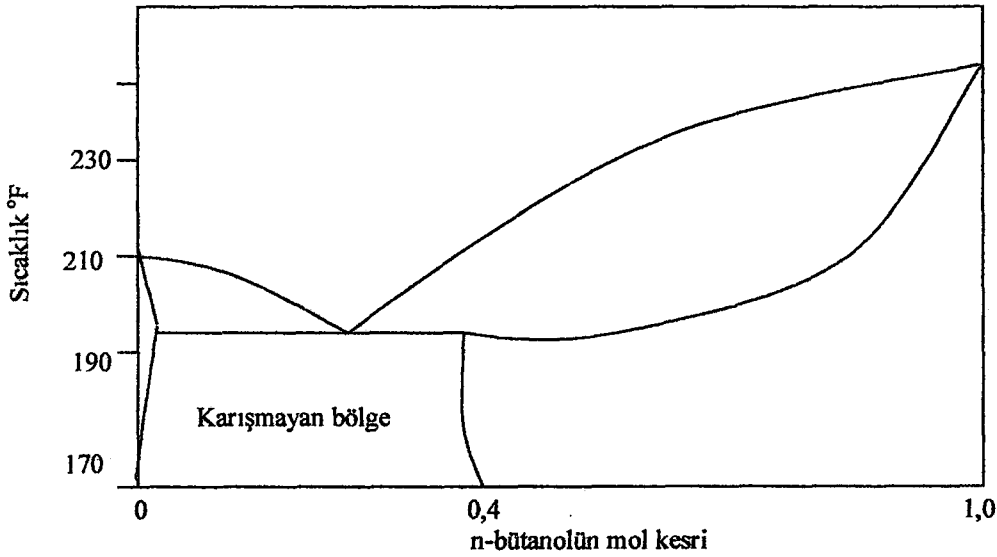


Şekil 6.1 Kloroform (1)-metanol (2) sistemi (50 °C). Raoult yasasından pozitif sapmayla oluşan azeotrop (Smith, 1963).



Şekil 6.2 Aseton (1)- Kloroform (2) sistemi (50 °C). Raoult yasasından negatif sapma ile oluşan azeotrop (Smith, 1963).

Toplam basınç eğrilerindeki minimum ya da maksimum, y-x eğrilerinde gösterilir. Raoult yasasından pozitif sapmadan sonuçlanan bir azeotrop saf bileşenden daha düşük kaynayacaktır ve minimum kaynayan azeotrop olarak adlandırılır. Maksimum kaynayan azeotrop Raoult yasasından negatif sapma gösterir. Şekil 6.1 ve 6.2'deki azeotroplar sırasıyla minimum ve maksimum kaynayan azeotrop olarak adlandırılır.



Şekil 6.3 760 mmHg basınçta n-bütanol-su heterojen azeotropu (Smith, 1963).

Karışmayan bölgeli birçok ikili sistem kaynama sıcaklığında heterojen azeotrop oluşturur, bu sabit kaynayan karışımın iki sıvı faz içermesi anlamındadır. Bununla birlikte, karışmazlık orijinal beslemeyi iki beslemeye ayırmak için kullanılabilir. Böylece bu iki besleme, üst ürün olarak minimum kaynama noktalı azeotrop oluşturan ve alt ürün olarak saf bileşenlerin birini üreten iki basit damıtma kolonuna beslenir (Smith, 1963).

6.4.2 İkili azeotropun tahmini

Azeotrop bileşimi sistemin basıncı ya da sıcaklığı değiştikçe değişir. Azeotrop, bileşim ölçeğinde sağa ya da sola hareket edecektir ve sıklıkla hep beraber kaybolacaktır. Atmosfer altı ya da atmosfer üstü basınçlarda damıtma gerçekleştirerek 1 atm de azeotrop gösteren iki bileşeni ayırmak bazı durumlarda mümkündür. Basıncın fonksiyonu olarak azeotropik bileşimlerin tahmini için çeşitli kurallar ve yöntemler önerilmiştir.

6.4.3. Bir basınçtaki azeotrop veriler

Bir basınçtaki azeotrop koşullar birçok sistem için bilinmektedir. Deneysel olarak belirlenen bir noktadan diğer basınçlardaki azeotropik koşulların tahmini için kullanılan yöntemler vardır. Wrevski, pozitif azeotropun (mimimum kaynayan) kaynama noktası arttıkça, daha yüksek buharlaşma molar gizli ısı bileşenin derişiminin artacağı genellemesini önermiştir. Ters olarak, negatif azeotropun (maksimum kaynayan) bileşimi daha düşük buharlaşma molar ısı bileşene doğru değişecektir.

Coulson ve Herington, bu problem için Margules eşitliğinin kullanımını genişletmişlerdir. Onlar Margules sabiti A'nın sıcaklıkla ters orantılı olduğunu varsaymışlardır ($A=a/T$). Buna göre Margules eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\log \gamma_1 = \frac{a}{T} x_2^2$$

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

Bir eşitlikten diğeri çıkarılarak;

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \log \frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{a}{T}(2x_2 - 1)$$

Aynı eşitlik başka bir sıcaklık , T' için de yazılarak,

$$\frac{(2x_2 - 1)T}{(2x_2 - 1)T'} = \frac{T \log(p_1^*/p_2^*)_T}{T' \log(p_1^*/p_2^*)_{T'}} \quad (6.24)$$

Bu eşitlik bir basınçtaki azeotropik bileşim ve sıcaklığını diğeri bir basınçtaki azeotropik koşullara ilişkilendirir.

Gilliland azeotrop üzerinde sıcaklığın etkisini belirlemek için Margules eşitliğinin benzer kullanımını gerçekleştirmiştir. Gilliland sabitlerin sıcaklığın 1/4. kuvvetiyle ters orantılı olduğunu varsaymış ve Margules eşitliklerini yeniden yazmıştır.

$$T^{0,25} \log \frac{p}{p_1^*} = x_2^2 (b + cx_2) \quad (6.25)$$

$$T^{0,25} \log \frac{p}{p_2^*} = x_1^2 (b + cx_2 + 0,5c) \quad (6.26)$$

Bir basınçtaki azeotropik veriler, eşitlik 6.25 ve 6.26'nın birlikte çözümü ile orantı sabitleri b ve c'yi elde etmek için kullanılır. Yeni sıcaklıkta buhar basınçları eşliğinde bu sabitler yeni sıcaklıkta azeotropik bileşimi elde etmek için kullanılır.

$$T^{0,25} \log \frac{p_1^*}{p_2^*} = b(2x_1 - 1) - c(1 - 3x_1 + 1,5x_1^2) \quad (6.27)$$

Joffe, Van Laar eşitliğinin kullanılması dışında Gilliland'inkine benzer bir yaklaşım sunmuştur. Sabitlerin sıcaklık bağımlılığı Van Laar eşitliğinin aşağıdaki değişikliğiyle hesaba katılmıştır.

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^n \log \gamma_1 = \frac{A_{12}x_2^2}{[(A_{12}/A_{21})x_1 + x_2]^2} \quad (6.28)$$

$$\left[\frac{T}{T_0} \right]^n \log \gamma_2 = \frac{A_{21} x_1^2}{[x_1 + (A_{21}/A_{12})x_2]^2} \quad (6.29)$$

Burada T_0 azeotrop bileşimin bilindiği mutlak sıcaklık ve T yeni azeotropik bileşim x_1 'e karşılık gelen sıcaklıktır.

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^n \log \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = A_{12} A_{21} \frac{A_{12} x_1^2 - A_{21} x_2^2}{(A_{12} x_1 + A_{21} x_2)^2} \quad (6.30)$$

$R = A_{12} + Bx_2$ şeklinde bir basitleştirme yapılırsa

$$x_1 = \frac{R - A_{21}}{A_{12} - A_{21}} \quad (6.31)$$

$$x_2 = \frac{A_{12} - R}{A_{12} - A_{21}} \quad (6.32)$$

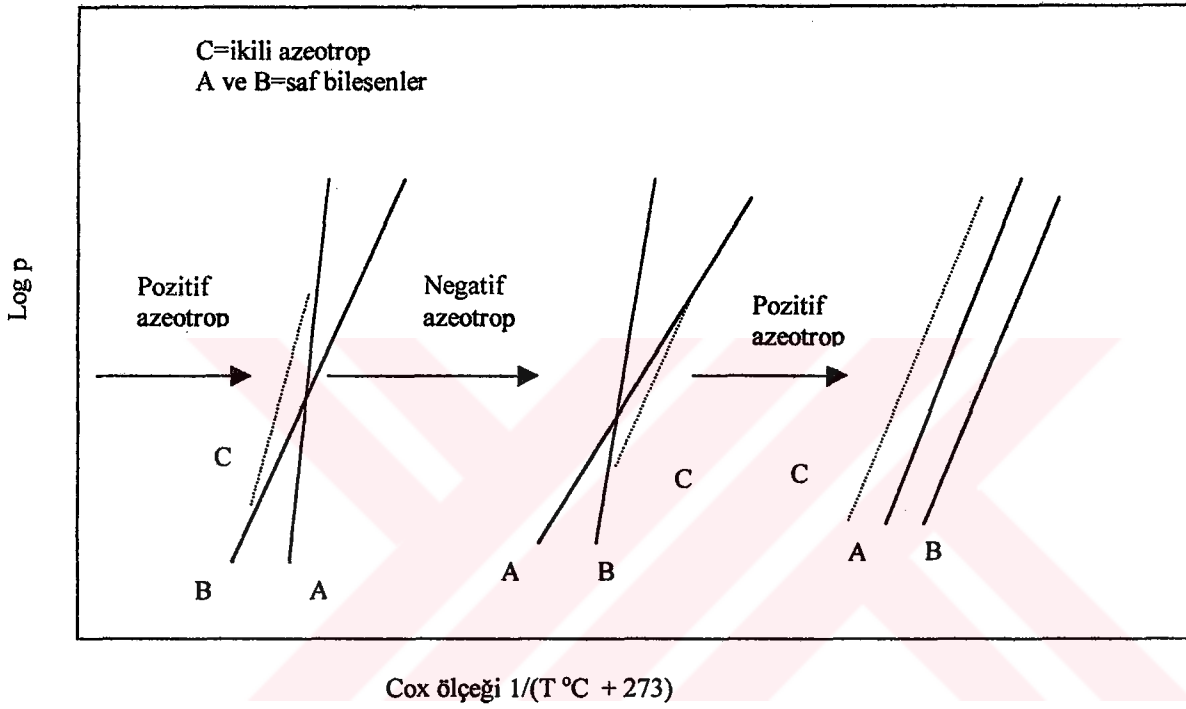
$$R_2 = \frac{A_{12} A_{21}}{1 - [(A_{12} - A_{21})/A_{12} A_{21}] (T/T_0)^n \log(p_1^*/p_2^*)} \quad (6.33)$$

Van Laar sabitleri, $T = T_0$ olduğu bilinen azeotropik bileşimde Eşitlik 6.28 ve 6.29'un birlikte çözümüyle elde edilir. Eşitlik 6.33 diğer bir sıcaklık T 'de azeotropik bileşimi sağlar (Smith, 1963).

6.4.4 İki ya da daha fazla basınçta azeotrop veriler

İkili azeotropun olduğu basınç aralığı Nutting ve Horsley tarafından tanımlanan çizim yöntemiyle iyi bir şekilde gösterilir. Azeotropik sıcaklık-basınç grafiği Cox grafiği üzerinde düz bir doğrudur. Bir azeotrop saf bileşenlerin her birinden daha yüksek ya da daha alçak buhar basıncına sahip olduğunda, azeotrop için "buhar basıncı eğrisi" saf bileşenler için olan eğrilerin üstüne ya da altına düşecektir. Bu Şekil 6.4'te gösterilmiştir, burada A ve B doğruları saf bileşenler için buhar basıncı eğrileri, C ise azeotrop için buhar basıncı eğrisidir. Eğer C eğrisi hem A hem B'yi keserse, azeotropik buhar basıncı bileşenlerin her ikisinden de daha büyük ya da daha küçük değildir ve sistem kesişme noktasında azeotropik olmayacaktır. Kesişme olmazsa,

azeotrop kritik basınca kadar devam eder. Azeotropik sıcaklık ve basıncın sadece bir basınçta bilindiği durumlarda, eğer azeotrop eğrisi iki bileşen eğrilerinin ortalama eğrisine eşit bir eğimle çizilirse, basıncın etkisinin kaba bir tahmini elde edilebilir.



Şekil 6.4 İkili azeotropların buhar- basınç eğrilerinin şematik gösterimi (Smith, 1963).

Skolnik, Şekil 6.4'teki kesişmelerin cebirsel olarak bulunabileceğini önermiştir. Cox grafiği üzerindeki buhar basınçları çizgileri Antoine eşitliği ile temsil edilir.

$$\log p_i^* = A_i + \frac{B_i}{t + 230} \quad (6.34)$$

Saf bileşenlerin her biri ile azeotrop için Antoine eşitliğinin birlikte çözümü kesişme noktasını verir. Sadece bir basınçta azeotropik koşullar biliniyorsa, diğer basınçlardaki buhar basıncı, buhar basıncı- sıcaklık nomografından elde edilebilir.

Licht ve Denzler, tüm tip azeotroplar için basınç- sıcaklık arasında Clapeyron tipi bir eşitlik ile ilişki kurulabileceğini göstermişlerdir.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V} \quad (6.35)$$

λ = buharlaşma gizli ısıdır. Saf sıvıların uygun miktarlarından birim kütlede buhar oluşturmak için gereken entalpidir. Azeotropik bileşimde hem gizli ısıyı hem de karışma ısını içerir.

6.4.5 Üçlü azeotroplar

Üçlü sistemlerde sıvı ve buhar fazlar için toplam basınç yüzeyi ve sıcaklık yüzeyleri ikili sistemlerdekine benzer maksimum ve minimum gösterirler. Yüksek ve düşük noktalarda buhar ve sıvı eğrileri değer. Değme noktasında dengedeki buhar ve sıvı faz bileşimleri birbirine eşittir. Çizelge 6.4'te bazı üçlü azeotroplar verilmiştir.

Çizelge 6.4 Bazı üçlü azeotropik karışımlar

Bileşen A	Bileşenler B ve C	%mol A ve B	Sıcaklık °C
Su	Karbon tetra klorür	57,6	61,8
	Etanol	23,0	2 faz
	Trikloroetilen	38,4	67,25
	Alil alkol	41,2	2 faz
	Trikloroetilen	51,1	71,55
	Propil alkol	16,6	2 faz
	Etanol	12,4	64,86
	Etil asetat	60,1	
	Alil alkolo	9,5	68,3
	Benzen	62,2	
	Propil alkol	8,9	68,48
	Benzen	62,8	
Karbon disülfür	Metanol	24,1	33,92
	Etil bromür	35,4	
Metil format	Etil bromür	23,8	16,95
	İzopentan	31,0	

6.4.6 Azeotropik süreçler

İdeal damıtma ve azeotropik damıtma arasındaki temel farklılık azeotropik damıtmada olası üst ve alt ürünlerin besleme bileşimine bağlı olmasıdır. Örneğin ideal karışımların ikili damıtmasında çok uçucu bileşen üst ürün olarak az uçucu bileşen ise alt ürün olarak alınır. Azeotropik karışımların ikili damıtmasında ise, ürünlerden biri bir bileşen diğeri ise azeotroptur (Michael, 1985).

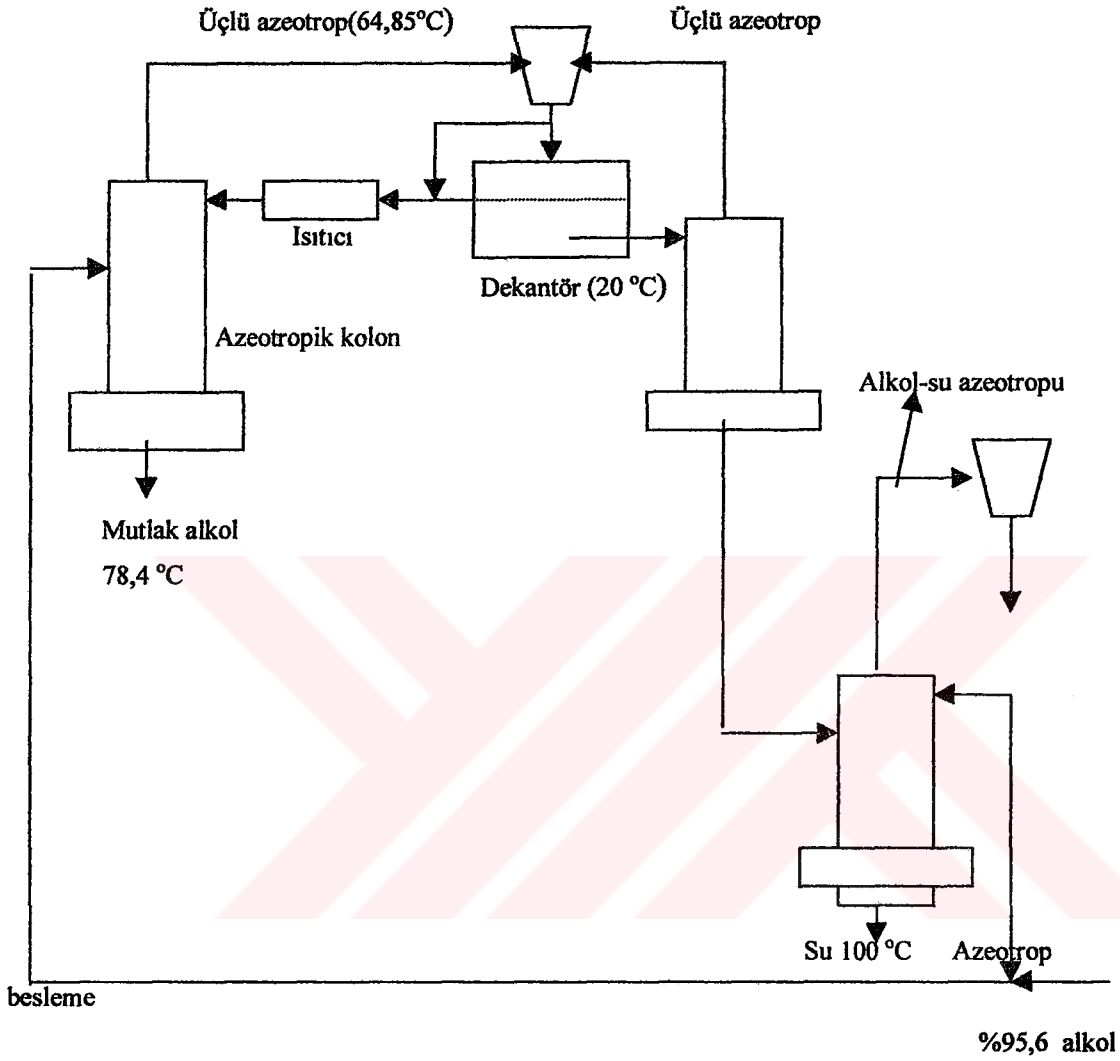
Azeotropik kolonda, sürükleyici daha yüksek bir konumdan beslenirken, besleme düşük bir konumdan beslenir. İki besleme arasındaki bölgede, sürükleyici varlığı iki azeotropik içeriğin ayrılmasını sağlar. Genellikle sürükleyici karışım termodinamiğini etkiler (Andersen, 1995).

Azeotropik damıtmanın homojen ve heterojen olmak üzere iki türlü olduğu daha önceden bahsedilmişti. Homojen azeotropik damıtmaya örnek olarak, toluen ve hidrokarbonlara ayrılacak olan esasen aynı kaynama noktalı parafin hidrokarbonları ile toluen karışımı verilebilir. Pratik olarak bu karışım rektifikasyon ile ayrılamaz. Sürükleyici olarak metil etil keton kullanılır.

Heterojen azeotropik damıtmaya bir örnek su ve etil alkol arasındaki azeotroptur. Sürükleyici olarak benzen kullanılır. Şekil 6.5'te bu süreç gösterilmiştir.

6.5 Özütlemeli Damıtma

Azeotropik damıtma gibi , özütlemeli damıtma da uygun bir üçüncü bileşenin varlığında kolonda gerçekleştirilen damıtmadır. Özütlemeli damıtmada sürükleyici olarak bilinen üçüncü bileşen ayrılacak karışımın düşük kaynayan bileşeni ile azeotrop oluşturmaz. Çözücü ve çözücü olmayan bileşenler kolon sıcaklığında karışmalıdır (Larian, 1958). Çözücü eklenmesinin nedeni bileşenlerin bağıl uçuculuklarını değiştirmektir. Uçuculukların değiştirilmesi besleme bileşenlerinin, buhar basınçlarının benzerliği ya da bir azeotropun bulunması nedeniyle istenir. Bunun yanında beslemede bulunan azeotroplar çözücü varlığında ortadan kalkar (Perry and Chilton, 1973).



Şekil 6.5 Sürükleyici olarak benzen kullanılarak, heterojen azeotropik damıtma ile su-alkol azeotropunun ayrılması(Larian, 1958).

Yakın bağıl uçuculuğa sahip olan kimyasal maddeleri ayırmanın en kullanışlı yollarından biri seçici çözücüler kullanmaktır. Bu çözücüler farklı kimyasal yapıya sahip bileşen karışımlarının ideal olmaması avantajını kullanır. Üç ayırma süreci; sıvı-sıvı özütleme, azeotropik damıtma ve özütlemeli damıtma böyle çözücülerin etkisine dayanır. Çizelge 6.5'te çözücü kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması verilmiştir.

Elbette, ayırmayı etkileyecek belli olmayan faktörleri meydana çıkarmak için, her bir uygulamanın özellikleri tamamen değerlendirilmelidir. Örneğin asetik asit sulu çözeltilerinden damıtma, özütleme, azeotropik damıtma ya da özütlemeli damıtma ile ayrılabilir. Bu durumda yöntem seçimi Çizelge 6.6'da görüldüğü gibi başlangıç bileşimine bağlı olacaktır (Lee, et al., 1997).

Özütlemeli damıtmada çözücü, karışımın bileşenleri ile etkileşmesi için eklenir. Bu etkileşmeler genellikle sıvı fazda olduğundan çözücü özütlemeli damıtma kolonunun üst kısımlarından eklenir, böylece alttaki tüm kademeler üzerindeki sıvı fazda yeterince çözücü mevcuttur. Ayrılacak olan karışım daha aşağıdan kolona beslenir. Kolonda daha büyük uçuculuğa sahip olan bileşen üst ürün olarak alınırken, diğer bileşenler kolonun altından çözücü ile ayrılır. Çözücü diğer bileşenlerden ikinci bir kolonda ayrılır ve ilk kolona geri gönderilir. Bir özütlemeli damıtma kolonunun akım şeması Şekil 6.6'da verilmiştir.

Özütlemeli damıtma ile minimum kaynayan azeotroplar, maksimum kaynayan azeotroplar ve azeotropik olmayan karışımlar ayrılabilir. Azeotropik damıtmada olduğu gibi özütlemeli damıtma sistemlerinin tasarımında da önemli adımlar vardır. Bunlar sırasıyla; çözücü seçimi, azeotrop koşullar gibi gerekli verilerin bulunması, ön inceleme, bilgisayar simülasyonu ve pilot ölçek testidir.

Başarılı bir özütlemeli damıtma gerçekleştirmek için iyi bir çözücü seçmek en önemli adımlardan biridir. Genelde çözücü seçim kriterleri şunlardan oluşur (Lee, 1997).

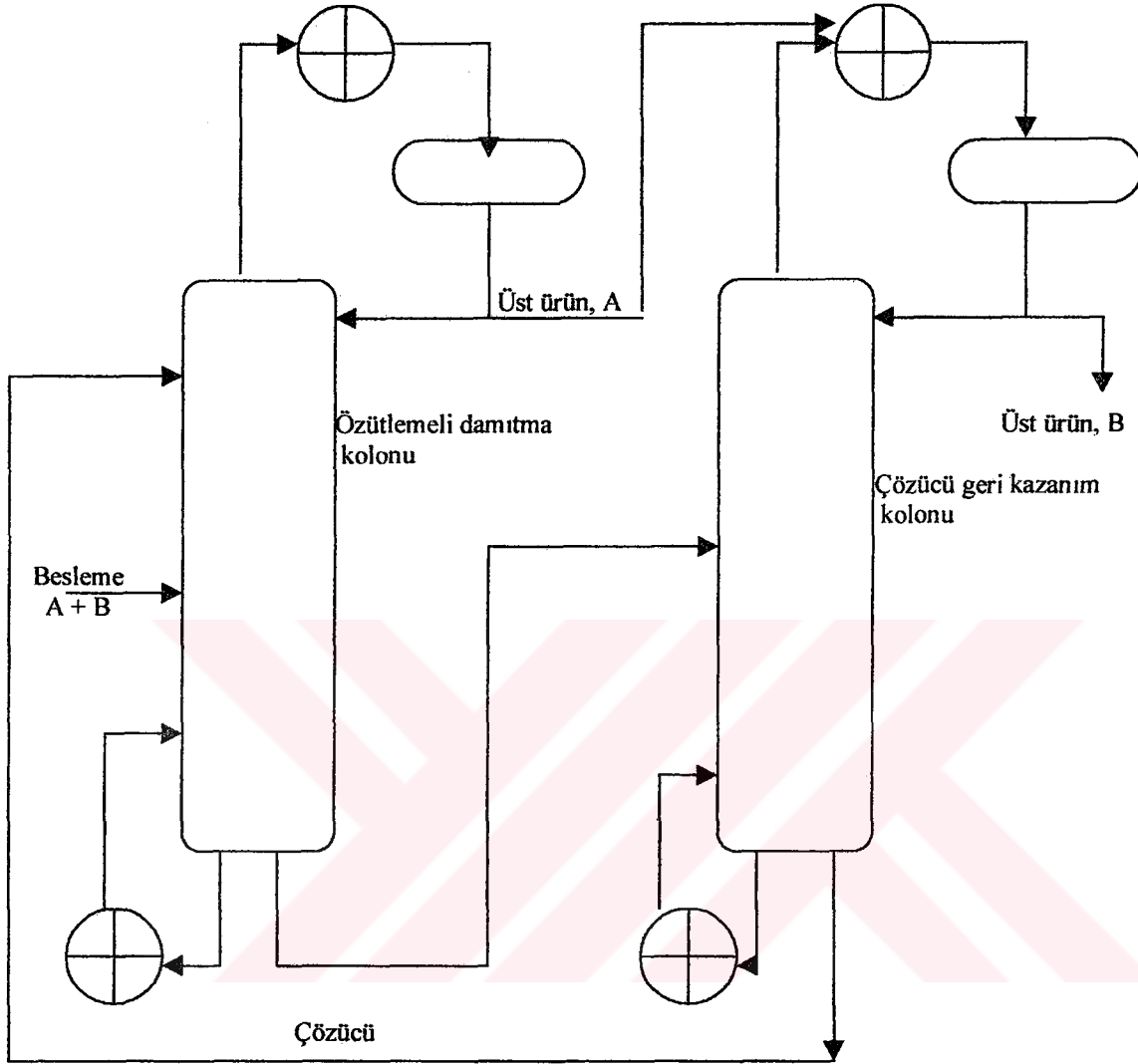
Çizelge 6.5 Çözücü kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (Lee, et al.,1997)

Sıvı-sıvı özütleme <u>Avantajları</u> Geniş kaynama noktası aralığına sahip kimyasal maddeleri ayırabilir. Isıya duyarlı maddeleri ayırabilir. Uçucu olmayan bileşenleri geri kazanabilir. <u>Dezavantajları</u> Aygıt kirlenmeye karşı duyarlıdır. Çözücü uzaklaştırma için ek saflaştırma basamakları gerektirir. Fazlar arasında sınırlı karışabilirliğe sahip iki sıvı faz oluşturmaktadır. Aygıt tasarımı daha karışık ve diğer seçeneklere göre daha maliyetlidir.
Azeotropik damıtma <u>Avantajları</u> Daha uçucu bileşenlerin seyreltik derişimlerini etkin olarak uzaklaştırabilir Bazı sistemler için daha ekonomiktir. <u>Dezavantajları</u> Sistem azeotrop oluşturmaktadır. Azeotropu kırmak ve ürünü geri kazanmak için ayrı bir teknik gerektirir.
Özütlemeli damıtma <u>Avantajları</u> Tam, tek başına işlem, Diğer işlemlere göre tasarımda daha fazla serbestlik derecesi, Aynı boyuttaki aygıtta sıvı-sıvı özütlemesinden daha yüksek kapasitede işlem. <u>Dezavantajları</u> Ayrılacak olan bileşenler arasında uçuculuk farkı gerektirir. Geniş kaynama aralıklı besleme ile daha az etkin olur. Isıl duyarlı maddeler için uygun değildir.

- Çözücü seçiciliği,
- Çözücü uçuculuğu, ayrılacak olan en yüksek kaynama noktalı bileşenle karşılaştırıldığında çok düşük olmalıdır. Aksi takdirde çözücüyü ayırmak zor olacaktır.
- Çözücü ısı olarak kararlı olmalıdır, böylece bozulma olmaksızın tekrar geri dödürülür.
- Çözücü temas ettiği besleme bileşenleri ile tepkimeye girmemelidir.
- Çözücü ucuz ve kolay bulunmalıdır.
- Korozyon olmamalı,
- Toksik olmamalı,
- Çözücü özütlemeli damıtma kolonundaki sıcaklık ve derişimlerdeki besleme karışımlarında uygun çözünürlükte olmalı,
- Çözücü kolayca ayrılabilmelidir

Çizelge 6.6 Asetik asidi geri kazanmak için ayırma yöntemi seçimi (Lee, et al.,1997)

Önerilen ayırma teknolojisi	Beslemedeki asetik asit derişimi ,%
Damıtma	>70
Azeotropik damıtma	50-80
Özütlemeli damıtma	30-70
Sıvı-sıvı özütleme (düşük kaynayan çözücü)	7-25
Sıvı-sıvı özütleme (yüksek kaynayan çözücü)	2-30
Hibrit asit geri kazanım süreci	0,5-5



Şekil 6.6 Özütlemeli damıtma kolonu (Lee et al., 1997).

6.5.1 Kütle aktarım incelemeleri

Özütlemeli damıtmayı uygulamanın temel nedeni ayrılacak olan iki bileşenin bağıl uçuculuklarını (α) artırmaktır. Bağıl uçuculuk, belirli bir ayırma için anahtar bileşenlerin etkin buhar basıncı oranının bir ölçüsüdür.

Ayırma maliyeti bu özellikle yakından ilgilidir. Genelde $\alpha < 1,15$ olduğunda geleneksel damıtma ekonomik değildir; çünkü çok sayıda kademe ve yüksek geri akış oranı gereklidir. Colburn ve Schoenborn'a göre kolonun altı ve üstü için %99+ saflık elde etmek için teorik kademe sayısı;

$$NTS = \frac{4}{\alpha - 1} \quad (6.36)$$

şeklinde hesaplanır. Örneğin, ayrılacak olan anahtar bileşenlerin bağıl uçuculuğu $\alpha=1,05$ olduğunda 80 teorik kademe, $\alpha=1,10$ olduğunda 40 kademe gereklidir. Gerekli NTS daha yüksek saflıkta ürün için artar. Birçok damıtma sürecinin ekonomik olması için bağıl uçuculuk 1,20'den büyük olmalıdır (Lee, 1997).

NTS'yi düşürmek , dolayısıyla yatırım ve işlem maliyetini düşürmek için, damıtma sistemine anahtar bileşenlerin bağıl uçuculuk farklarını artırmak için seçici bir çözücü eklenir.

Çözücü seçerken önceden bahsedildiği gibi birçok faktör göz önüne alınır. Bunların en önemlisi çözücü seçiciliğidir. Bu, anahtar bileşenler arasında bağıl uçuculuğu artırmak için çözücü yeteneğidir.

Grup seçiciliği bileşenlerin belirli gruplarına doğru çözücü ilgisinin bir ölçüsüdür. Polar çözücüler karışımdaki daha hafif bileşenler için daha fazla ilgiye sahiptir. Seçiciliğin diğer bir yönü bir sınıf bileşen içinde hafif/ağır seçiciliğidir.

Çözücünün seçiciliği, çözücü varlığında anahtar bileşenlerin aktivite katsayılarından belirlenebilir. Karışımdaki bileşen aktivite katsayılarının tahmin edilmesine izin verecek bir çok teorik ve ampirik yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bununla birlikte, polar bileşen içeren çözeltilerin davranışı tamamen anlaşılamamıştır. Birçok durumda, bu çözelti karışımları için buhar-sıvı denge verilerini elde etmek için gerçek deneyler yapılmalıdır (Lee, 1997).

6.5.2 Karışık çözücü teknolojisi

Çözücü seçerken göz önüne alınması gereken birçok ölçüt bulunmaktadır. Bunların arasında çözücü seçiciliği ve çözünürlüğü, ayrılacak olan anahtar bileşenlerin bağıl uçuculuklarını değiştiren birincil faktördür. Aromatik olmayanlardan aromatiklerin ayrılması gibi birçok zor ayrılma tek bir çözücü kullanılarak özütlemeli damıtma sistemleriyle etkin bir şekilde gerçekleştirilemez. Böyle ayırmalarda yüksek seçicilik ve çözünürlüğe sahip çözücüler gerekir; çünkü hem anahtar bileşenler arasındaki polarite farklılığı çok küçük hem de çözücü içinde anahtar bileşenlerin

çözünürlüğü çok düşüktür. Birçok durumda, özütlemeli damıtma sırasında çözücü performansı sisteme bir ya da daha fazla ortak çözücü (cosolvent) ekleyerek geliştirilebilir. Amaç çözücü davranışını değiştirmektir, böylece belirli bir ayırma için seçicilik ve çözünürlük optimize edilir.

Bağıl uçuculuğu etkileyen çözücü seçiciliği damıtma kolonunun maliyetini kontrol eden anahtar faktördür. Ortak çözücü eklenmesi, ayrılacak olan anahtar bileşenlerin bağıl uçuculuklarını artırarak özütlemeli damıtma kolonunun enerji tüketimini düşürür. İkili bir karışım için gereken minimum kazan enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir.

$$Q = \lambda \left[\frac{1}{(\alpha - 1)} - x_i \right] \quad (6.37)$$

burada;

Q = damıtma için gereken minimum enerji, kcal/kg

λ =yüksek kaynayan bileşenin buharlaşma gizli ısısı

α =bağıl uçuculuk

x_i =çok uçucu bileşenin mol kesri

Bu eşitliğe göre α , 1'e yaklaştıkça Q artar. Örneğin ortak çözücü ekleyerek α 'yı 1,02'den 1,22'ye çıkarmak enerji tüketimini azaltır ve ayırmayı ticari olarak mümkün kılar.

Birçok durumda ortak çözücü, çözücü karışımına çözücü performansını etkilemek için değil aynı zamanda süreç koşullarını geliştirmek için eklenir. Örneğin nispeten düşük kaynama noktalı ortak çözücüler, özütlemeli damıtma kolonunun sıcaklığını düşürür. Daha düşük sıcaklıklar, çözücü bozunma hızını azaltır ve böylece çözücü tüketimini düşürür, aynı zamanda daha düşük basınçlı su buharı gibi daha ucuz enerji kaynaklarının kullanılmasını sağlar. Ortak çözücü eklenmesi özütlemeli damıtma kolonlarından ürünlerin geri kazanılması ve saflığını kontrol etmek için en etkin işlem değişkenidir. Çözünürlük ve seçicilik gelişimine ek olarak ortak çözücünün eklenmesi diğer çözücülerin erime noktasını düşürür. Örneğin; ortak çözücü olarak 2-pirolidin

içine %5 su karıştırılması 2-pirolidinin erime noktasını 26 °C'den 13 °C'ye düşürür. Düşük viskoziteli ve yüzey gerilimli ortak çözücüler, karışmış çözücüler ve hidrokarbonlar arasındaki teması ve karışabilirliği geliştirir ve böylece tepsi ve dolgu etkinliğini artırır.

Uygun formüllendirilmiş ortak bir çözücü belirli bir ayırma için gerekli seçicilik ve çözünürlüğe sahip olmalıdır. Zor bir ayırma için karışmış çözücünün seçiciliğini sürdürürken, çözünürlüğü artırmak için bir ya da daha fazla ortak çözücü seçmek kolay değildir. Belirli bir ayırma için karışmış çözücünün performansını tahmin etmek için birçok teorik ve ampirik yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bununla birlikte polar bileşenleri içeren çözeltilerin davranışını anlamak zordur. Ortak çözücü eklemenin amacı karışık çözücünün çözünürlüğünü artırmak olduğundan, ortak çözücünün daha az seçiciliği (ya da polaritesi) olmalıdır.

Bir çözücünün polarlığı dielektrik sabiti, dipol momentı gibi özellikleriyle gösterilir. Bir çözücünün dipol momentı çözücü içindeki yük aktarımı ile ilişkilidir ve çözücü moleküllerinin polaritesini gösterir.

Dielektrik sabiti 20'den büyük ortak çözücüler çok polardır, bu yüzden çözücü karışımının çözünürlüğünü artırmak için çok miktarda ortak çözücü gerekebilir. Özütlemeli damıtma kolonu etrafında karışmış çözücü sirkülasyon hızlarından dolayı süreci ekonomik yapmaz. Yüksek sirkülasyon hızları daha yüksek çözücü maliyeti; çözücü ısıtılması, soğutulması ve pompalanması için yüksek enerji maliyeti gerektirir. Diğer taraftan 5'ten küçük dielektrik sabitli ortak çözücüler çözücü seçiciliğine zarar verir (Lee, 1997).

6.5.3 Tuz etkili özütlemeli damıtma

Çözünebilirliğin izin verildiği sistemlerde özütlemeli damıtma için ayırma aracı olarak bir sıvı yerine sıvı fazda çözünen bir tuz kullanmak uygun olabilir. "Buhar-sıvı dengesinde tuz etkisi" buhar fazda kendisi bulunmaksızın denge buhar fazının bileşimini değiştirmek için iki ya da daha fazla uçucu bileşen içeren sıvı fazda çözünmüş olan tuzun kabiliyetini gösterir. Sürükleyici olarak sıvı kullanılması durumunda olduğu gibi, etki tuz ve besleme bileşenleri arasında sıvı fazda seçici birleşmenin sonucudur. Sıvı yerine tuz kullanıldığında tuz, kolonun üstünde geri akış

girişinden önce geri akış içinde çözülerek kolona beslenir. Tuz uçucu olmadığından tamamen sıvı faz içinde bulunacaktır ve böylece sadece aşağı doğru akacaktır. Tuz alt ürün akımından buharlaştırma ya da kurutma ile geri kazanılır (Furter,1991).

Çözünürlüğün kullanımına izin verilen sistemlerde tuz önemli avantajlara sahiptir. Bir tuzun iyonları, besleme bileşenleri molekülleri üzerinde uyguladıkları çekim kuvvetinin gücü ve kullanılan seçiciliğin derecesi açısından sıvı sürükleyici moleküllerinden daha fazla etkiye neden olma yeteneğindedirler. Sonuç olarak, hem çözünebilir hem de etkin olan bir tuzun bulunduğu sistemler için, nispeten tuzun küçük derişimleri sıvının büyük derişimleri kadar aynı derecede bağıl uçuculuk değişikliğini başarabilir. Örneğin Cook ve Further, bu sistem için oldukça etkin bir tuz olan potasyum asetat kullanarak sulu etanolün seyreltik beslemelerinden susuz etanol üretebilmişlerdir. Bu sistemde tuz/ besleme oranı 0,06 olarak uygulanmıştır. Bu oran sıvı sürükleyici olarak etilen glikol kullanılan sistemin ellide biri kadardır. Özellikle geri döngü için tuzun geri kazanma işleminde olmak üzere büyük kapital ve enerji tasarrufu potansiyeli açıkça görülmektedir. Tuz kullanmanın diğer bir avantajı uçucu olmamasıdır, böylelikle tüm tuz sıvı fazda bulunacaktır ve kolonu alt ürün akımı ile terkedecektir. Sürüklenmeye karşı önlemlerin alınırca tuz buhar faz içinde dağılmayacak ve ek bir saflaştırma gerekmeden tuzsuz üst ürün kolonun üstünden üretilcektir.

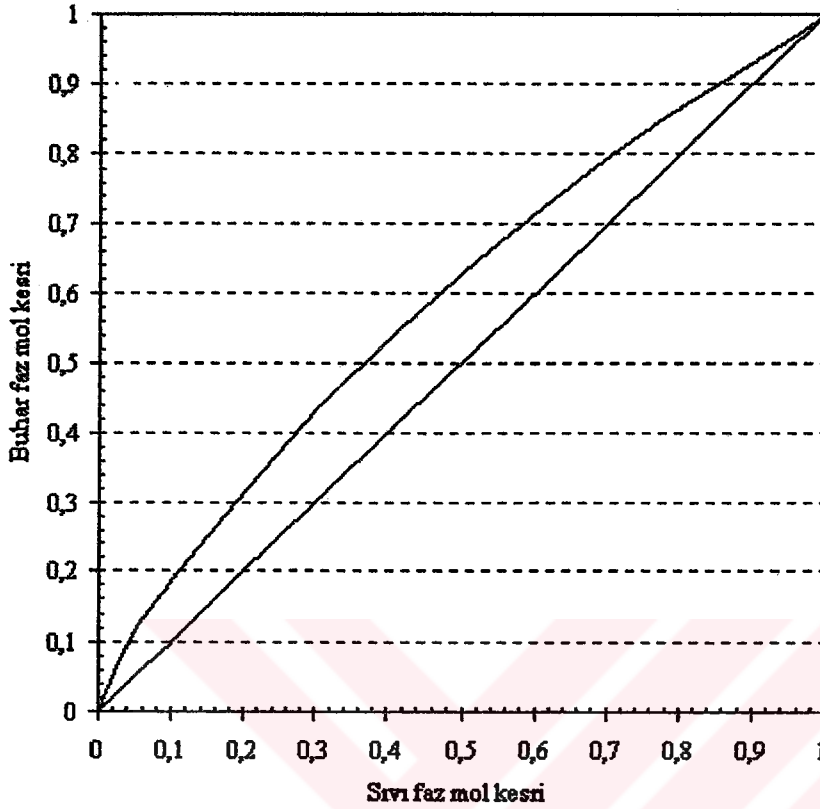
Tuz kullanmanın dezavantajları da vardır. Kolon boyunca sıvı fazda hem seçici hem de yeterince çözülebilir bir tuzun bulunduğu sistemlerin sayısı sıvı sürükleyicilerle karşılaştırıldığında sınırlıdır. Sıvılar ile karşılaştırıldığında katıların kullanılması ile ilgili dezavantajlar da vardır (Furter, 1991).

7. KURAMSAL HESAPLAMALAR

Bu bölümde Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1’de gösterilen asetik asit-su sistemine ait denge verilerinden yararlanarak damıtma için kuramsal hesaplamalar yapılacaktır. Hesaplamalarda belirli bir ayırma için, minimum kademe sayısı, teorik kademe sayısı ve minimum geri akış oranı gibi değerler hesaplanacaktır.

Çizelge 7.1 760 mmHg’da asetik asit-su sisteminin x-y verileri (Haddad and Edmister, 1972)

Sıcaklık (°C)	x_{su}	y_{su}
116,5	0,022	0,058
114,6	0,054	0,123
113,4	0,086	0,168
113,5	0,099	0,193
113,1	0,101	0,188
110,6	0,189	0,298
107,8	0,303	0,433
106,1	0,413	0,545
104,4	0,522	0,649
103,1	0,624	0,735
102,3	0,696	0,792
101,6	0,778	0,851
100,8	0,876	0,914
100,5	0,923	0,944
100,4	0,945	0,960
100,1	0,985	0,989



Şekil 7.1 Asetik asit-su sisteminin denge eğrisi (760 mmHg'da).

Asetik asit-su sistemine ait farklı sıcaklık ve basınçtaki denge verileri Ek I, Ek II ve Ek III'te verilmiştir.

7.1 McCabe-Thiele Yöntemi ile Kuramsal Kademe Sayısı Hesaplamaları

Ayrılacak olan asetik asit –su sisteminin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Besleme hızı: $F=6,84$ mol/saat

Besleme bileşimi: molce %34,1 su ve %65,9 asetik asit

Üst ürün bileşimi: molce %95 su, %5 asetik asit

Alt ürün bileşimi: molce %1 su, %99 asetik asit

Besleme doymuş sıvı; $q=1$

Mccabe- Thiele yöntemi ile grafiksel çözümün basamakları şu şekildedir.

1. Denge eğrisi ve köşegen ($x=y$) çizilir.

2. x_F , x_D ve x_W noktaları belirlenir.

$$3. \quad y = \frac{R_D}{1+R_D}x + \frac{x_D}{1+R_D}$$

denklemine göre eğim ya da kayma hesaplanır. Zenginleşme bölgesi çalışma doğrusunun başlangıç noktası (x_D, x_D) koordinatlarına sahiptir. Bu başlangıç noktasından ve eğim ya da kayma değerinden yararlanarak zenginleşme bölgesi çalışma doğrusu çizilir.

4. Besleme doğrusu (x_F, x_F) koordinatlarına sahiptir. Bu başlangıç noktasından ve q doğrusunun eğiminden yararlanarak besleme doğrusu çizilir.

5. Sıyırma bölgesinin çalışma doğrusunun başlangıç noktası (x_W, x_W)'dir. Bu noktadan ve q doğrusundan yararlanarak sıyırma bölgesi çalışma doğrusu çizilir.

Farklı geri akış oranları (R_D) için hesaplanan kayma ($x_D/(1+R_D)$) değerleri aşağıda verilmiştir.

R_D	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$X_D/(1+R_D)$	0,475	0,380	0,316	0,271	0,238	0,211	0,190	0,172	0,158

1,0- 3,0 arasındaki geri akış oranları için grafiksel çözüm yapılamamıştır.

7.1.1 Minimum kademe sayısı hesaplanması

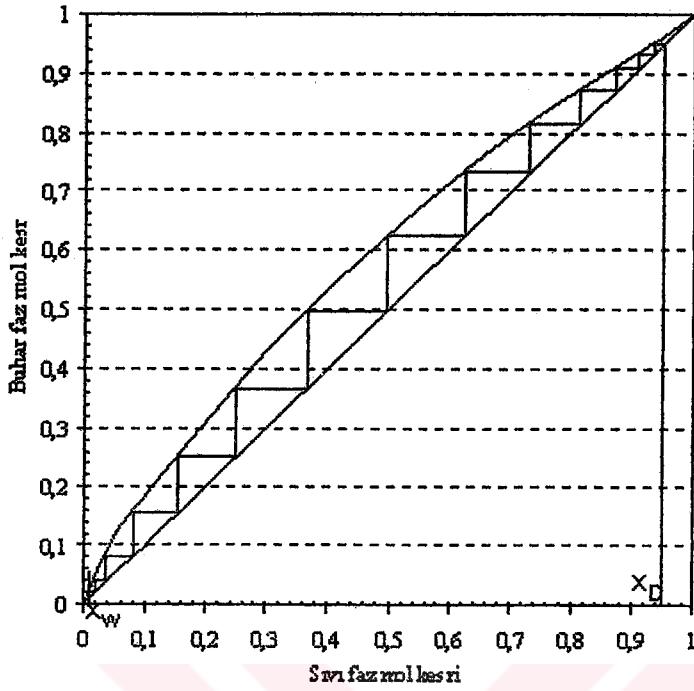
Kademe hesaplamalarında kullanılacak bileşimler şu şekildedir.

Üst ürün bileşimi : $x_D = 0,95$ (su)

Alt ürün bileşimi: $x_W = 0,01$ (su)

Besleme bileşimi: $x_F = 0,341$ (su)

Şekil 7.2'de minimum kademe sayısının grafiksel olarak hesaplanması gösterilmiştir.

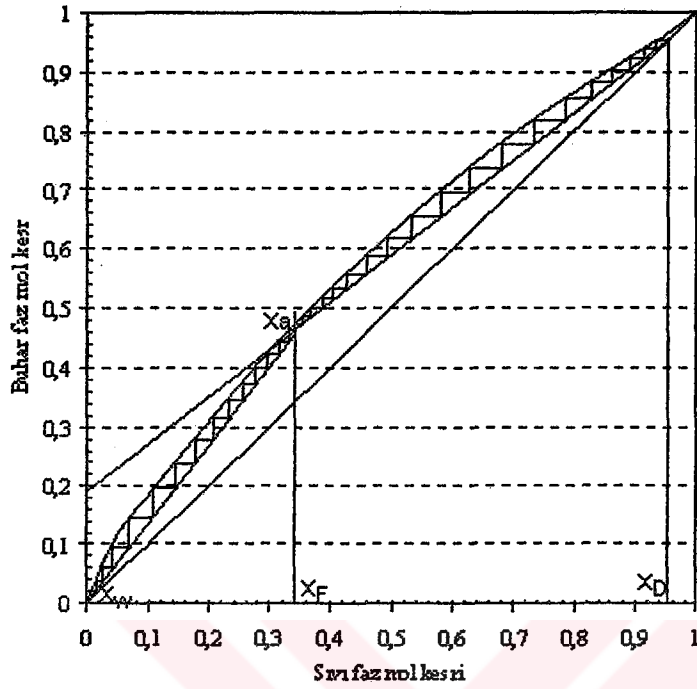


Şekil 7.2 Minimum kademe sayısının hesaplanması.

Hesaplamalar sonucu 13 kademe + kazan bulunduğu saptanmıştır.

7.1.2 Kuramsal kademe sayısı hesaplamaları

Geri akış oranı 4 için kuramsal kademe sayısı hesaplaması Şekil 7.3'te gösterilmiştir.



Şekil 7.3 Geri akış oranı 4 için kuramsal kademe hesaplanması.

Kuramsal kademe hesaplamaları sonucunda geri akış oranı 4 olarak uygulandığında 33 kademe + kazan bulunmuştur ve besleme 19. kademedен yapılmalıdır.

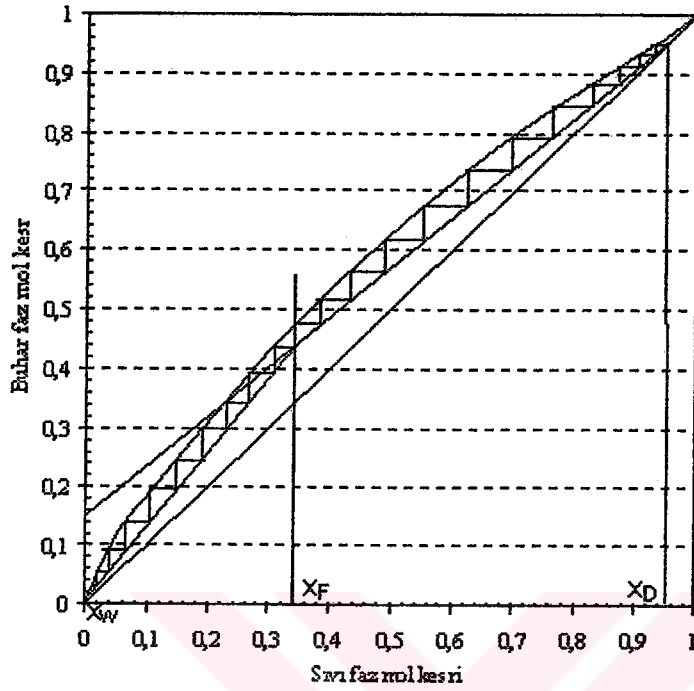
Aynı hesaplamalar geri akış oranı 5 için de yapılmıştır. Şekil 7.4'te bu hesaplamalar gösterilmiştir. Geri akış oranı 5 olması durumunda 22 kademe+kazan ve beslemenin 12. kademedен verileceği saptanmıştır.

Şekil 7.3'ten yararlanarak minimum geri akış oranı hesaplanmıştır.

$$\frac{R_{D,min}}{R_{D,min} + 1} = \frac{x_D - y_a}{x_D - x_a}$$

$$\frac{R_{D,min}}{R_{D,min} + 1} = \frac{0,95 - 0,48}{0,95 - 0,341}$$

$$R_{D,min} = 3,38$$



Şekil 7.4 Geri akış oranı 5 için kuramsal kademe hesaplanması.

7.2 Kuramsal Kademeye Eşdeğer Yüksekliğin (HETP) Hesaplanması

Kuramsal kademeye eşdeğer yüksekliğin hesaplanmasında çeşitli eşitlikler kullanılmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir (Perry and Chilton, 1973).

$$\text{HETP(in)} = K_1 G^{K_2} d^{K_3} h^{1/3} \frac{\alpha \mu}{\rho} \quad (7.1)$$

G =Buhar hızı (lb/(saat)(ft²))

μ =sıvı vizkositesi(cp)

d = kolon çapı (in)

ρ =sıvı yoğunluğu(g/cm³)

h =dolgu yüksekliği (ft)

K_1, K_2, K_3 = dolgunun fonksiyonu olarak sabitler.

α =bağıl uçuculuk

$$\text{HETP(ft)} = \frac{1}{\left[(1/d_p) (L_s/\mu) \right]^{1/2}} \quad (7.2)$$

d_p = dolgu çapı (ft) μ =sıvı vizkositesi (lb/(ft)(saat))
 L_s =sıvı hızı (lb/(saat)(ft²))

$$\text{HETP(cm)} = 28 d_p M_a (G/L)_m \quad (7.3)$$

M_a =denge eğrisinin ortalama eğimi $(G/L)_m$ =gaz/sıvı akış hızları molar oranı

Bu üç yöntem yardımıyla HETP hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.
 Kolon özellikleri şu şekildedir.

Dolgu maddesi çapı=0,5 cm = 0,1968 in = 0,0164 ft

Kolon çapı= 5 cm = 1,968 in = 0,164 ft

Dolgu yüksekliği= 115 cm= 45,27 in = 3,77 ft

Sıvı yoğunluğu $\cong 1,0474 \text{ g/cm}^3$ (Perry and Chilton, 1973)

Bağıl uçuculuk $\cong 1,369$

HETP hesaplamalarında besleme hızı 5 ml/dk ve geri akış oranı 5 olarak alınmıştır.
 Kütle denklıkları yardımıyla hesaplama için gerekli veriler şu şekilde elde edilmiştir.

L_o/D (geri akış oranı)= 5 L_o =835,82 g/saat

Zenginleşme bölgesinde sıvı debisi=87,32 lb/saat ft²

Sıyırılma bölgesinde sıvı debisi= 120,15 lb/saat ft²

Buhar debisi=105,56 lb/saat ft²

Kolon boyunca bileşim değiştiğinden Kendall- Monroe eşitliği ile ortalama vizkosite değerleri hesaplanmıştır.

$$\mu^{1/3} = x_1 \mu_1^{1/3} + x_2 \mu_2^{1/3} \quad (7.4)$$

Buna göre;

Beslemenin üst kısmı için $\mu=0,38$ cp=0,930 lb/ft h

Beslemenin alt kısmı için $\mu=0,427$ cp =1,034 lb/ft h bulunmuştur.

Esitlik 7.1'e göre HETP hesaplanması:

$$HETP = K_1 G^{K_2} d^{K_3} h^{1/3} \frac{\alpha \mu}{\rho} \quad (7.1)$$

Burada $K_1=2,10$, $K_2=-0,37$ ve $K_3=1,24$ olarak alınmıştır. Bu değerler dolgu maddesi çapı için en uygun değerlerdir (Perry and Chilton, 1973).

Beslemenin üst kısmı için

$$HETP=(2,10) (105,56^{-0,37})(1,968^{1,24})(3,77^{1/3})(1,369)(0,38)/1,0474 =0,67 \text{ in}=1,70 \text{ cm}$$

Beslemenin alt kısmı için

$$HETP=(2,10) (105,56^{-0,37})(1,968^{1,24})(3,77^{1/3})(1,369)(0,427)/1,0474=0,75 \text{ in}=1,91 \text{ cm}$$

Esitlik 7.2'ye göre HETP hesaplanması:

$$HETP = \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{d_p} \right) \left(\frac{L_s}{\mu} \right) \right]^{1/2}} \quad (7.2)$$

$$\text{Beslemenin üst kısmı için HETP} = \frac{1}{\left[(1/0,0164)(87,32/0,93) \right]^{0,5}} = 0,0132 \text{ ft} = 0,40 \text{ cm}$$

$$\text{Beslemenin alt kısmı için HETP} = \frac{1}{\left[(1/0,0164)(120,15/1,034) \right]^{0,5}} = 0,011 \text{ ft} = 0,36 \text{ cm}$$

Esitlik 7.3'e göre HETP hesaplanması:

$$\text{HETP} = 28 d_p M_a (G/L)_m \quad (7.3)$$

Beslemenin üstü için $L=25,09$ mol/saat

Beslemenin altı için $L=31,93$ mol/saat

$G=25,6$ mol/saat

Denge eğrisinin ortalama eğimi $=0,9557$

Beslemenin üst kısmı için $\text{HETP} = (28) (0,5) (0,9557) (25,6/25,09) = 13,64$ cm

Beslemenin alt kısmı için $\text{HETP} = (28) (0,5) (0,9557) (31,93/25,6) = 10,72$ cm

İlk iki yöntemde dolgu maddesi sabitleri (K_1 , K_2 , K_3), sıvı vizkoziteleri ve bağıl uçuculuk değerleri yaklaşık değerler alındığından elde edilen sonuçlar çok küçük çıkmıştır. Üçüncü yöntemde ise daha az varsayım yapıldığından sonuçların daha gerçekçi olduğu görülmüştür. Bu yöntem ile elde edilen değerlerden yararlanarak, kullanılan dolgulu kolonun HETP değerinin yaklaşık 10-11 arasında olduğu belirlenmiştir.

Sürekli zenginleştirme için yapılan kuramsal hesaplamalar, çözücü eklendikten sonra bağıl uçuculuk değerleri belirlenemediğinden özütlemeli ve azeotropik damıtma için yapılamamıştır. Bu yöntemler için örnek hesaplamalar Ek Açıklamalar A ve B'de verilmiştir.

8. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde deneysel çalışmalar hakkında bilgiler verilecektir.

8.1 Kullanılan Atıksu

Bölümümüzde bulunan bir araştırma grubu tarafından, kobalt (II) asetatтан elektro kimyasal yöntemle kobalt (III) asetat eldesi sırasında çözücü olarak zayıf bir asit olan asetik asit kullanılmaktadır. Çözeltide ayrıca iletkenliği artırmak için destek elektrolit olarak sodyum asetat kullanılmaktadır. Çalışmada asetik asit saflığının ürün verimine önemli ölçüde etkisi vardır ve bu nedenle tüm çözeltiler %100 saflıkta asetik asitten hazırlanmıştır. Elektro kimyasal reaktörden alınan kobalt(III) asetat içeren çözeltideki ürün eter ile özütleme yardımı ile alınmıştır. Geriye kalan çözelti ağırlıkça %84,9 oranında asetik asit içermekte olup sürecin ekonomik olabilmesi için bu asetik asitin geri kazanılması kaçınılmaz olmaktadır. Yapılan çalışmalarda asetik asit içeren bu atıksu kullanılmıştır.

8.2 Kullanılan Cihazlar

Damıtma deneyleri 135 cm uzunluğunda, 5 cm iç çaplı ve içi 0,5 cm çapında Raschig halkaları ile doldurulmuş Şekil 8.1'de gösterilen dolgulu damıtma düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde 2 litre kapasiteli kazan bulunmaktadır. Kolonun üst kısmının ve kazanın sıcaklıkları termometreler yardımıyla belirlendi. Çözücü ve çözelti besleme hızları akış ölçerler yardımıyla ayarlandı. Deneyler sonucu elde edilen örnekler Unicam 610 marka gaz kromatografisinde alev iyonlaşma dedektörü ve kapiler kolon kullanılarak analiz edildi. Analizlerde sıcaklık programı kullanıldı. GC çalışma şartları şu şekildedir.

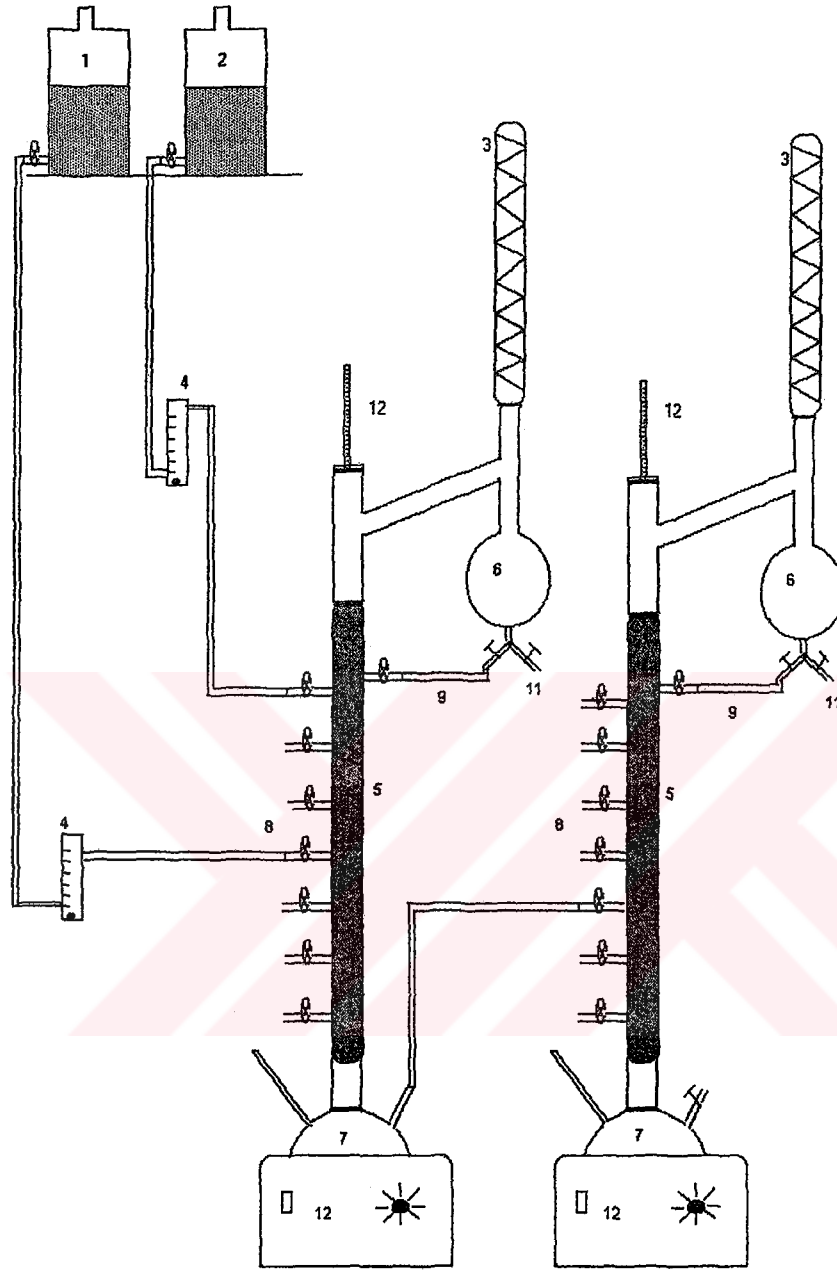
Taşıyıcı gaz: N₂

Taşıyıcı gaz hızı: 1 ml/dk

Dedektör sıcaklığı: 250 °C

Enjektör sıcaklığı: 200 °C

Yazma hızı: 2 cm/ dakika



1. Çözelti besleme tankı
2. Çözücü besleme tankı
3. Yoğusturucu
4. Akış ölçer
5. Damıtma kolonu
6. Üst ürün toplama kabı

7. Kazan
8. Besleme muslukları
9. Geri akış
10. Termometre
11. Ürün alma muslukları
12. Isıtıcı

Şekil 8.1 Damıtma deney düzeneği.

8.3. Uygulanan Yöntemler

Deneylerde normal damıtma (geri akışsız), kesikli damıtma (rektifikasyon), sürekli damıtma, özütlemeli damıtma, azeotropik damıtma ve özütleme yöntemleri uygulanmıştır.

8.3.1 Normal damıtma deneyleri

Normal damıtma deneylerinde damıtma düzeneğinin kazanına belirli miktarda (500 ml) ağırlıkça %84,9 asetik asit içeren atıktan konuldu ve damıtma işlemi geri akış uygulanmadan gerçekleştirildi. Deney süresince üst ürün sıcaklığı kontrol edildi. Üst ürün sıcaklığı değiştikçe ürün toplama şişeleri değiştirildi. Her sıcaklıkta alınan örneklerin hacimleri ve asetik asit derişimleri belirlenerek üst ürün bileşimleri tespit edildi.

8.3.2 Kesikli damıtma deneyleri

Kesikli zenginleştirme deneylerinde kazan belirli hacimde (700 ml)) ağırlıkça %84,9 asetik asit içeren sıvı karışımıyla dolduruldu. Kazanın içinde bulunduğu mantolu ısıtıcı çalıştırılarak damıtma işlemi başlatıldı. Kesikli damıtmada geri akış oranı (R) 1 ve 4 olarak alınmıştır. Deney süresince üst ürün sıcaklığı kontrol edilmiştir. Üst ürün sıcaklıkları kontrol edilerek sıcaklık değiştikçe ürün toplama kapları değiştirildi. Her sıcaklıkta toplanan ürünlerin hacimleri ölçüldü, titrasyon yöntemiyle asetik asit derişimleri bulunarak üst ürün bileşimi bulundu. Ayrıca belirli zaman aralıklarında damıtma kolonu boyunca bulunan musluklardan örnekler alınarak derişimleri belirlendi.

8.3.3 Sürekli zenginleştirme deneyleri

Sürekli zenginleştirme deneylerinde ayrılacak olan karışımdan kolona sürekli besleme yapılmıştır. Besleme hızları; 5 ml/dk ve 7 ml/dk olarak , geri akış oranları 4 ve 5 olarak seçilmiştir. Besleme kolonun üstünden itibaren 80. cm'de bulunan musluktan

yapılmıştır. Teorik hesaplamalar sonucu minimum geri akış oranı 3,38 olarak hesaplanmıştır. Geri akış oranının minimum değerden yüksek olması gerektiğinden, geri akış oranları 4 ve 5 olarak seçilmiştir. Ayrıca kolonun belirli noktalarından belli zaman aralıklarında numuneler alınarak kolon boyunca derişim dağılımı belirlenmiştir.

Sürekli zenginleştirme deneylerinde iki düzeyli 2^2 faktöriyel deney tasarımı seçilmiştir. Seçilen parametreler geri akış oranı ve besleme hızıdır. Deney tasarımı için seçilen parametreler Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Sürekli zenginleştirmede deney tasarımı için seçilen parametreler

	Düşük düzey (-1)	Yüksek düzey(+1)
Geri akış oranı	4	5
Besleme hızı (ml/dk)	5	7

Deney tasarımı kapsamında yapılan F testinde deneysel sonuçlar yardımıyla bir F değeri hesaplanmış ve F dağılım çizelgesi yardımıyla bulunan kritik F değeri ile karşılaştırılarak seçilen parametrelerin asetik asit geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. F dağılım çizelgesindeki F değerleri, gözlemlenen F değerlerinden %95’inin (ya da %99) çizelge değerinden daha küçük değerler alacak şekilde düzenlenmiştir. F değerlerinin %5’inin (ya da %1) ise çizelgedeki F değerinden büyük olması beklenir. Gözlemlenen F değeri çizelge değerinden küçük olduğu an işlemin anlamlı etkisi olmadığına karar verilir. Örnek bir F çizelgesi Ek IV’te verilmiştir.

8.3.4 Özütlemeli damıtma deneyleri

Özütlemeli damıtma deneylerinde, çözücü olarak adiponitril ve sülfolan kullanılmıştır. Çözücülerin özellikleri Çizelge 8.2’de verilmiştir

Özütlemeli ve azeotreopik damıtma deneylerinde Hacimce %50 asetik asit içeren karışım kullanılmıştır. Zenginleştirme yöntemiyle alt üründen saflığa yakın ürün elde edilirken üst üründen ise %50-60 asetik asit içeren karışım elde edilmektedir. Bu yüzden deneylerde bu üst ürünün besleme olarak kullanılabileceği görülmüştür

Çizelge 8.2 Özütlemeli damıtma çözücülerinin özellikleri

Özellikler	Adiponitril	Sulfolan
Formül	NC(CH ₂) ₄ CN	C ₄ H ₈ O ₂ S
Molekül ağırlığı	108	120,18
Kaynama noktası (°C)	295	287,3
Donma noktası (°C)	1	28,45
Bağıl yoğunluk	0,965	1,2604
Viskozite (cp)	-	10,29

Özütlemeli damıtma deneyleri kesikli ve sürekli olarak gerçekleştirilmiştir.

Kesikli özütlemeli damıtmada kazana 150 ml karışım konulmuştur. Çözücü kolonun üstünden itibaren 30. cm'de bulunan musluktan beslenmiştir. Besleme oda sıcaklığında yapılmıştır. Oda sıcaklığında sülfolan Çizelge 8.2'den de görüleceği gibi katı halde bulunmaktadır. Bu yüzden sülfolan inkübatörde 30-35 °C'de tutulmuş ve kullanılmıştır. Çözücü akış hızları, 6 ml/dk ve 9 ml/dk olarak kullanılmıştır. Deney süresince üst ürün sıcaklıkları kontrol edilerek belirli zaman aralıklarında (10 dakika) ürünler alınarak hacimleri ölçülmüş ve titrasyon yöntemiyle asetik asit miktarları belirlenmiştir. Ayrıca üst üründen alınan sulu fazın gaz kromatografisi (GC) ile bileşimleri bulunmuştur. Elde edilen verilerden yararlanarak zamana karşı derişim ve bileşim grafikleri çizilmiştir.

Kesikli özütlemeli damıtma deneylerinde iki düzeyli 2² faktöriyel deney tasarımı seçilmiştir. Seçilen parametreler, çözücü türü ve çözücü besleme hızıdır. Deney tasarımı için seçilen parametreler Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.3. Kesikli özütlemeli damıtmada deney tasarımı için seçilen parametreler

	Düşük düzey (-1)	Yüksek düzey(+1)
Çözücü türü	Adiponitril	Sülfolan
Besleme hızı (ml/dk)	6	9

Sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde çözücü besleme hızı 10 ml/dk, asetik asit- su karışımı besleme hızı; 3 ve 5 ml/dk olarak seçilmiştir. Geri akış oranı 4 olarak kullanılmıştır. Çözücü üstten 30. cm'deki, karışım ise üstten 80.cm'deki musluklardan beslenmiştir. Deney süresince kesikli damıtmada olduğu gibi üst ürün sıcaklıkları kontrol edilerek belirli zaman aralıklarında (10 dakika) ürünler alınarak hacimleri ölçülmüş ve titrasyon yöntemiyle asetik asit miktarları belirlenmiştir. Titrasyon ile belirlenen asetik asit miktarları ve GC analizleri yardımıyla üst ürün bileşimleri bulunmuştur.

Ayrıca hem kesikli hem de sürekli özütlemeli damıtma sonucunda alt üründen alınan karışım ikinci bir kolona beslenerek çözücü ve asetik asit birbirinden ayrılmış ve elde edilen asetik asidin yüzdesi hem titrasyon hem de GC ile belirlenmiştir.

Sürekli özütlemeli damıtma deneyleri için iki düzeyli 2^2 faktöriyel deney tasarımı seçilmiştir. Seçilen parametreler Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4 Sürekli özütlemeli damıtmada deney tasarımı için seçilen parametreler

	Düşük düzey (-1)	Yüksek düzey(+1)
Çözücü türü	Adiponitril	Sülfolan
Besleme hızı (ml/dk)	3	5

8.3.5 Azeotropik damıtma deneyleri

Azeotropik damıtma deneylerinde çözücü olarak etilen diklorür ve bütül asetat kullanılmıştır. Çözücü özellikleri Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.5 Azeotropik damıtma çözücülerinin özellikleri

Özellikler	Etilen di klorür	Bütül asetat
Formül	$C_2H_4Cl_2$	$CH_3CO_2(CH_2)_2C_2H_5$
Molekül ağırlığı	98.95	116,6
Kaynama noktası (°C)	57	125
Donma noktası (°C)	-97	-76,3
Bağıl yoğunluk	1,25	0,882

Azeotropik damıtma deneyleri kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Damıtma kolonunun kazanına 100 ml numune konulmuş, üzerine de 50, 100 ve 200 ml çözücü ilave edilmiştir. Karışım ısıtmaya başlanmış ve üst ürün sıcaklığı gözlenmiştir. Üst ürün sıcaklığına bağlı olarak numuneler alınmış, hacimleri ölçülmüş, su ve çözücü fazı ayrılarak her bir fazdaki asetik asit derişimi titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

8.3.6 Özütleme deneyleri

Özütleme deneylerinde izo metil bütıl keton, amil asetat, tri oktil amin ve etil valerat olmak üzere dört farklı çözücü kullanılmıştır. Deneyler dört kademede gerçekleştirilmiştir. Numune miktarı/ çözücü oranı (1/1) olarak alınmıştır. Başlangıç miktarı olarak 25 ml % 50'lik asetik asit çözeltisi ve 25 ml çözücü ayırma hunisine konulmuş ve 10 dakika çalkalanarak fazların ayrılması beklenmiştir. Faz ayrılmaları her çözücü için farklı zamanda olmuştur. Fazlar ayrıldıktan sonra rafinat ve özüt fazların asetik asit derişimleri titrasyon yöntemiyle belirlenmiş, kalan rafinat hacmi kadar çözücü ekleyerek deneylere devam edilmiştir.

9. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR

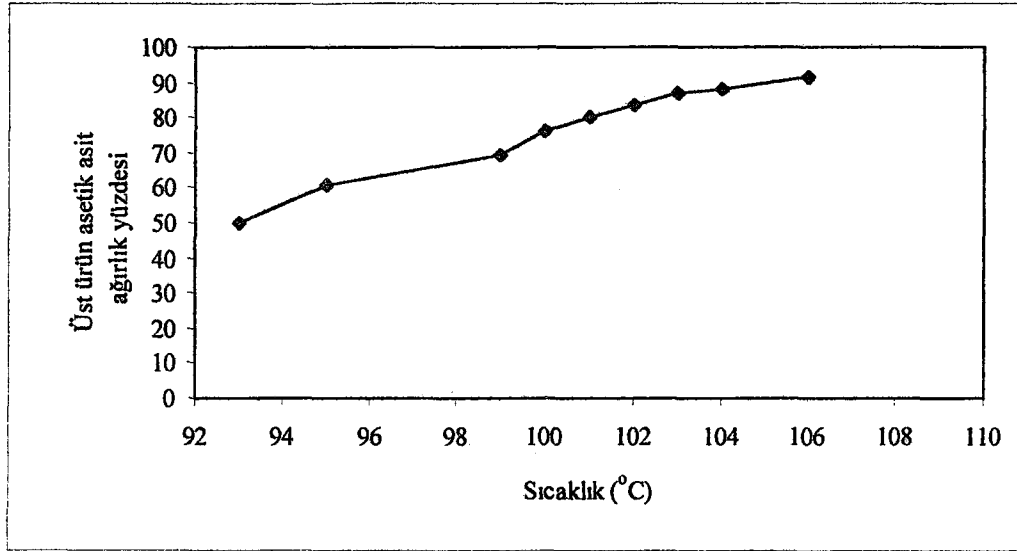
Bu bölümde deneysel sonuçlar verilmiştir.

9.1 Normal Damıtma Deney Sonuçları

Normal damıtma deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 9.1’de, sıcaklık ile üst ürün asetik asit yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Normal damıtma deney sonuçları

T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
93	19,8	515,00	50,26	49,74
93-98	24	627,80	60,96	39,04
99	36	717,69	69,43	30,57
100	46	789,31	76,07	23,93
101	76	835,02	80,31	16,69
102	54	868,54	83,40	16,60
103	26	908,17	87,05	12,95
104	25,8	920,35	88,12	11,88
106	53,5	956,92	91,52	8,48
Kazan	105	1039,21	99,50	0,05



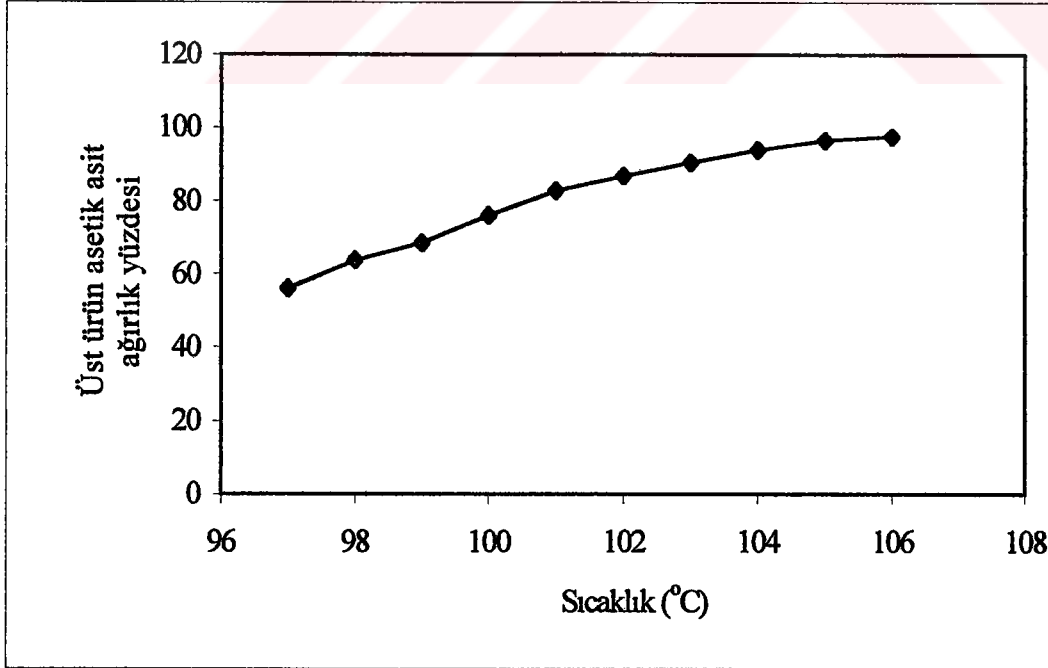
Şekil 9.1 Normal damıtmada sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesinin ilişkisi.

9.2 Kesikli Zenginleştirme Deney Sonuçları

Kesikli zenginleştirme deneylerinde geri akış oranı 1 ve 4 olarak uygulanmıştır. Geri akış oranı 1 için bulgular Çizelge 9.2’de, sıcaklıkla asetik asit yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 9.2’de, kolon boyunca derişim dağılımları da Çizelge 9.3 ve Şekil 9.3’te verilmiştir.

Çizelge 9.2.Kesikli zenginleştirme deney sonuçları (geri akış oranı,R=1)

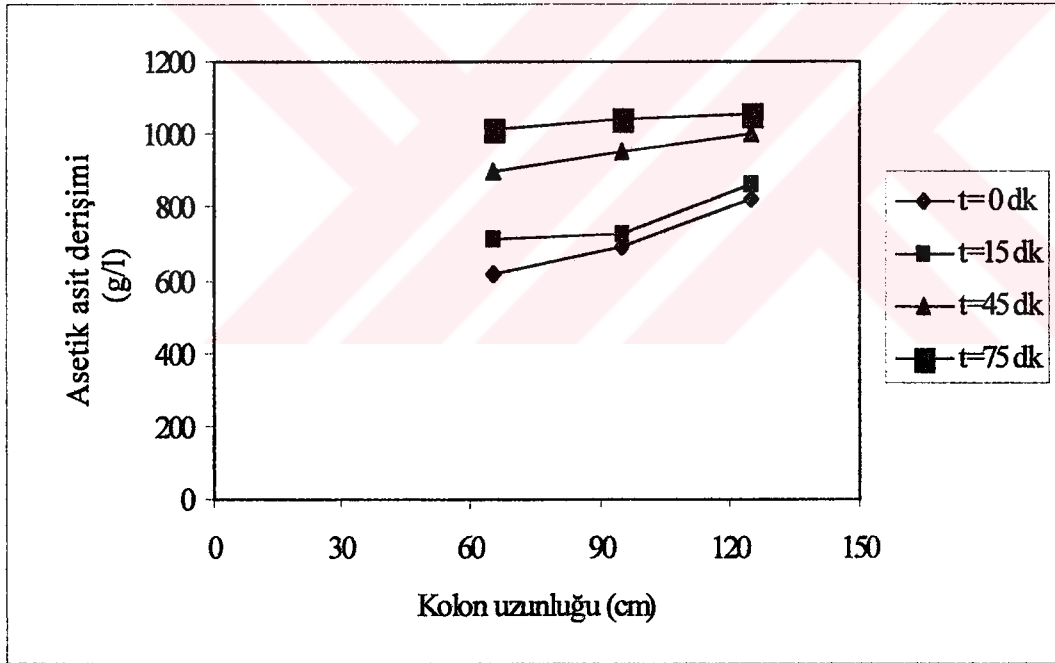
T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
97	24	546,90	56,11	43,89
98	62	656,89	63,69	36,31
99	71	708,80	68,55	31,45
100	68	788,27	75,90	24,10
101	58	863,13	82,90	17,10
102	46	904,38	86,70	13,30
103	38	947,15	90,62	9,38
104	26	983,82	93,97	6,03
105	27	1011,30	96,48	3,52
106	23	1023,54	97,59	2,41
Kazan	255	1050,75	100	-



Şekil 9.2 Kesikli zenginleştirmede sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesi ilişkisi (R=1).

Çizelge 9.3 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l)(R=1)

Zaman(dk)	Kolon uzunluğu (kolonun üst kısmından itibaren) (cm)		
	65	95	125
15	617,17	690,50	824,94
30	714,95	727,17	861,90
60	898,27	953,26	1002,15
90	1012,45	1038,92	1054,67

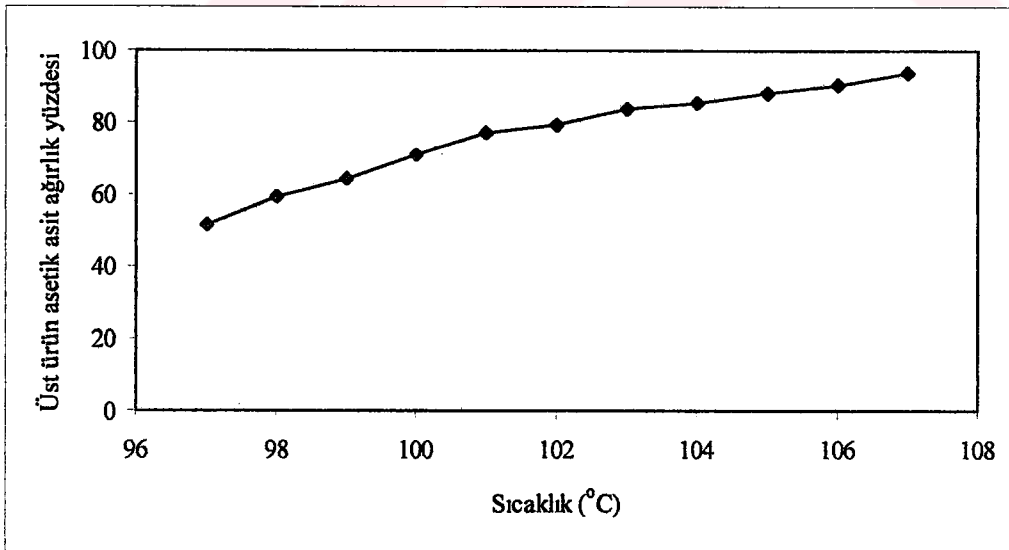


Şekil 9.3 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=1).

Kesikli zenginleştirmede geri akış oranı 4 için elde edilen veriler Çizelge 9.4'te, sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesi ilişkisi Şekil 9.4'te, kolon boyunca derişim dağılımı Çizelge 9.5 ve Şekil 9.5'te verilmiştir.

Çizelge 9.4 Kesikli zenginleştirme deney sonuçları (R=4)

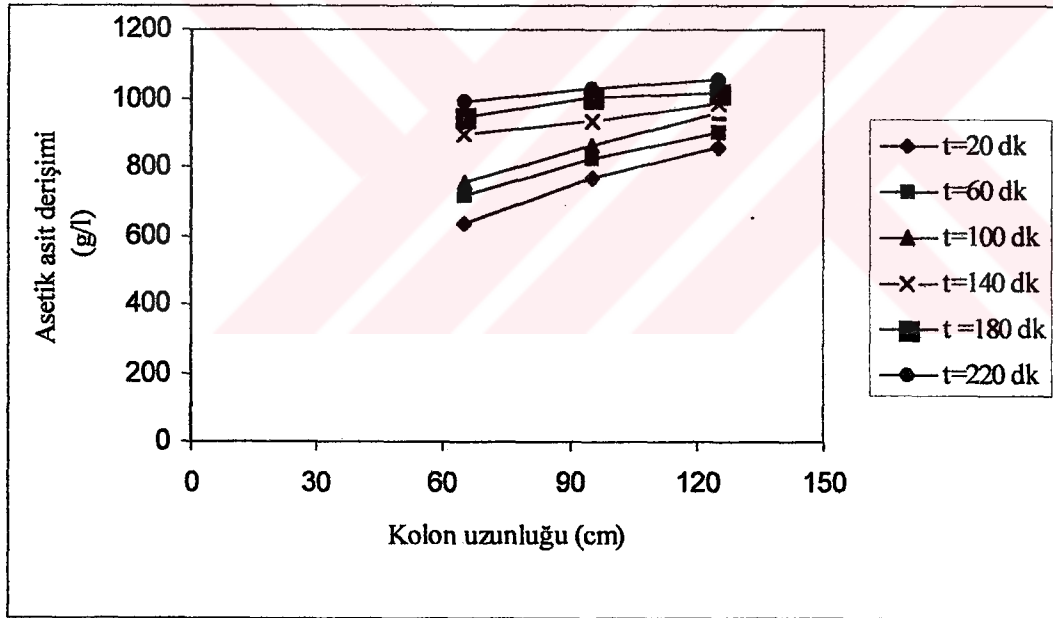
T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
97	73	531,62	51,85	48,15
98	72	614,124	59,66	40,34
99	25	666,06	64,55	35,45
100	34	736,33	71,13	28,87
101	25	803,55	77,39	22,61
102	25	824,94	79,37	20,63
103	20	873,82	83,89	16,11
104	8	892,16	85,58	14,42
105	13	919,65	88,10	11,90
106	14	944,18	90,34	9,66
107	10	980,76	93,77	6,23
Kazan	310	1050,45	100	-



Şekil 9.4 Kesikli zenginleştirmede sıcaklıkla üst ürün asetik asit yüzdesinin ilişkisi (R=4).

Çizelge 9.5 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l) (R=4)

Zaman(dk)	Kolon uzunluğu (cm)		
	65	95	125
20	635,51	769,94	855,49
60	714,95	824,94	904,38
100	757,72	861,60	959,37
140	898,27	934,93	983,82
180	947,15	1002,30	1014,37
220	989,93	1027,45	1054,20



Şekil 9.5 Kesikli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (R=4).

9.3 Sürekli Zenginleştirme Deney Sonuçları

Sürekli zenginleştirme deneylerinde besleme hızları; 5 ml/dk ve 7 ml/dk, geri akış oranları 4 ve 5 olarak seçilmiştir.

Geri akış oranı 4 için elde edilen deney sonuçları besleme hızı=5ml/dk için Çizelge 9.6 ve 9.7’de, besleme hızı 7 ml/dk için ise Çizelge 9.8 ve 9.9’da verilmiştir.

Çizelge 9.6 Sürekli damıtma deney sonuçları(R=4, besleme hızı=5 ml/dk)

T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
97	32	666,56	63,48	36,52
98	134	684,57	65,197	34,803
Kazan	560	1035,00	98,60	1,40

Çizelge 9.7 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l)

(R=4, besleme hızı=5ml/dk)

Zaman (dk)	Kolon uzunluğu (cm)		
	65	95	125
20	696,58	792,66	912,76
40	750,62	852,71	936,78
60	756,63	864,72	942,78
80	756,63	876,73	942,78
100	756,63	876,73	942,78

Çizelge 9.8 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları(R=4, besleme hızı=7 ml/dk)

T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
98	180	606,50	57,76	42,24
Kazan	850	943,26	89,83	10,07

Çizelge 9.9 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l)
(R=4, besleme hızı=7 ml/dk)

Zaman (dk)	Kolon uzunluğu (cm)		
	65	95	125
20	666,55	744,62	900,75
40	672,56	747,56	942,78
60	684,57	747,56	942,78
80	684,57	747,56	942,78
100	684,57	747,56	942,78

Geri akış oranı 5 için elde edilen deney sonuçları besleme hızı=5 ml/dk için Çizelge 9.10 ve 9.11’de, besleme hızı 7 ml/dk için ise Çizelge 9.12 ve 9.13’de verilmiştir.

Çizelge 9.10 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları (R=5, besleme hızı=5ml/dk)

T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
98	120	649,63	61,83	38,17
Kazan	620	918,00	87,95	12,05

Çizelge 9.11 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l)
(R=5, besleme hızı=5ml/dk)

Zaman (dk)	Kolon uzunluğu (cm)		
	65	95	125
20	686,01	777,88	1004,51
40	722,76	826,88	100,89
60	728,88	839,13	1022,89
80	728,88	839,13	1022,89

Çizelge 9.12 Sürekli zenginleştirme deney sonuçları (R=5, besleme hızı=7 ml/dk)

T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	Üst ürün bileşimi (ağırlık yüzdesi)	
			Asetik asit	Su
98	120	554,32	52,79	47,21
Kazan	940	898	85,66	14,34

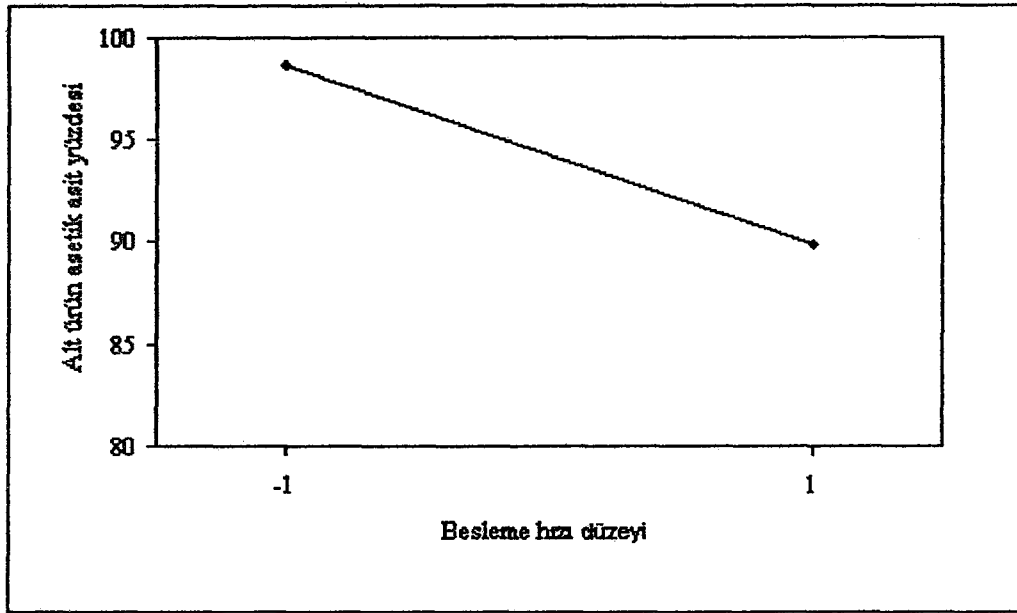
Çizelge 9.13 Sürekli zenginleştirmede kolon boyunca derişim dağılımı (g/l)

(R=5, beslemehızı=7 ml/dk)

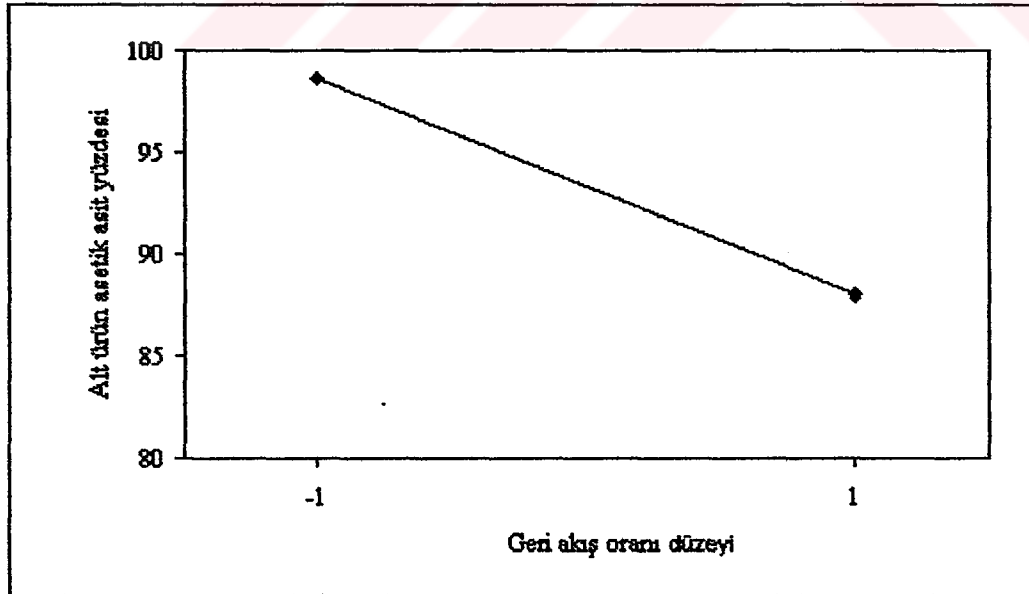
Zaman (dk)	Kolon uzunluğu (cm)		
	65	95	125
20	630,88	692,13	790,13
40	637,01	716,63	906,51
60	637,01	716,63	918,76
80	637,01	716,63	918,76

Sürekli damıtmada geri akış oranı ve besleme hızının etkilerini veren grafikler

Şekil 9.6, 9.7 ve 9.8'de verilmiştir.



Şekil 9.6 Besleme hızının etkisi ($R=4$).



Şekil 9.7 Geri akış oranı etkisi (besleme hızı 5 ml/dk).



Şekil 9.8 Besleme hızı ve geri akış oranı ikili etkisi.

9.4 Özütlemeli Damıtma Deney Sonuçları

Özütlemeli damıtma deneylerinde, çözücü olarak adiponitril ve sülfolan kullanılmıştır. Özütlemeli damıtma deneyleri kesikli ve sürekli olarak gerçekleştirilmiştir.

9.4.1 Kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları

Kesikli özütlemeli damıtmada çözücü akış hızları, 6 ml/dk ve 9 ml/dk olarak kullanılmıştır.

9.4.1.1 Adiponitril ile yapılan deneyler

Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deneylerinin sonuçları Çizelge 9.14 ve 9.15'te verilmiştir.

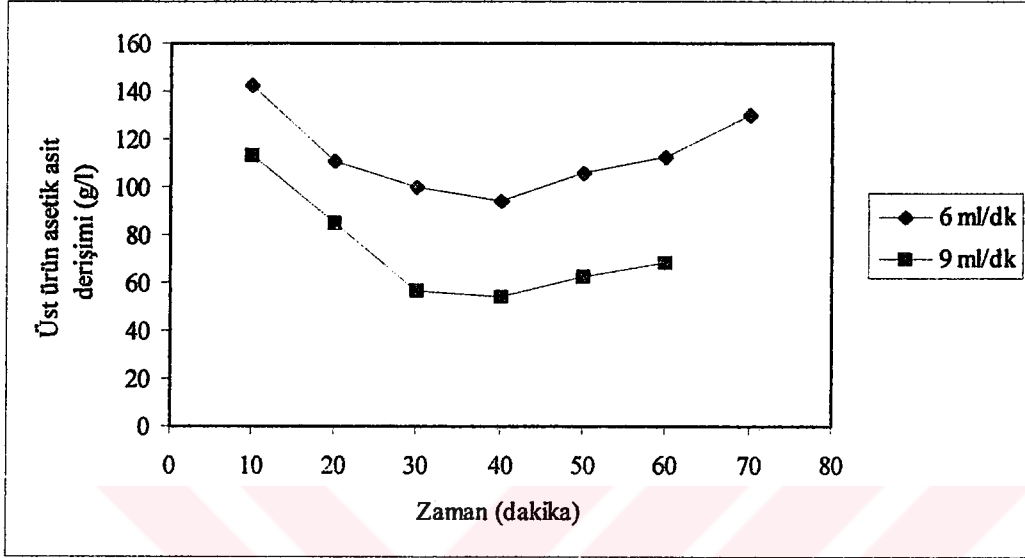
Çizelge 9.14 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları
(besleme hızı=6ml/dk)

t (dakika)	Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	94,7	12,3	142,52
20	94,7	11,5	110,687
30	94,8	12,0	100,07
40	95	12,0	94,08
50	95	12,5	106,16
60	95	13,2	112,20
70	95	11	130,39
Kazan	118	500	154,65

Çizelge 9 15 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deney sonuçları
(besleme hızı=9ml/dk)

t (dakika)	Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi(g/l)
10	95	11,5	113,61
20	95	11,5	85,21
30	95	10,0	56,80
40	95	12,2	53,96
50	95	12,5	62,48
60	95	11,5	68,15
Kazan	106	700	106,51

Zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki Şekil 9.9'da verilmiştir.



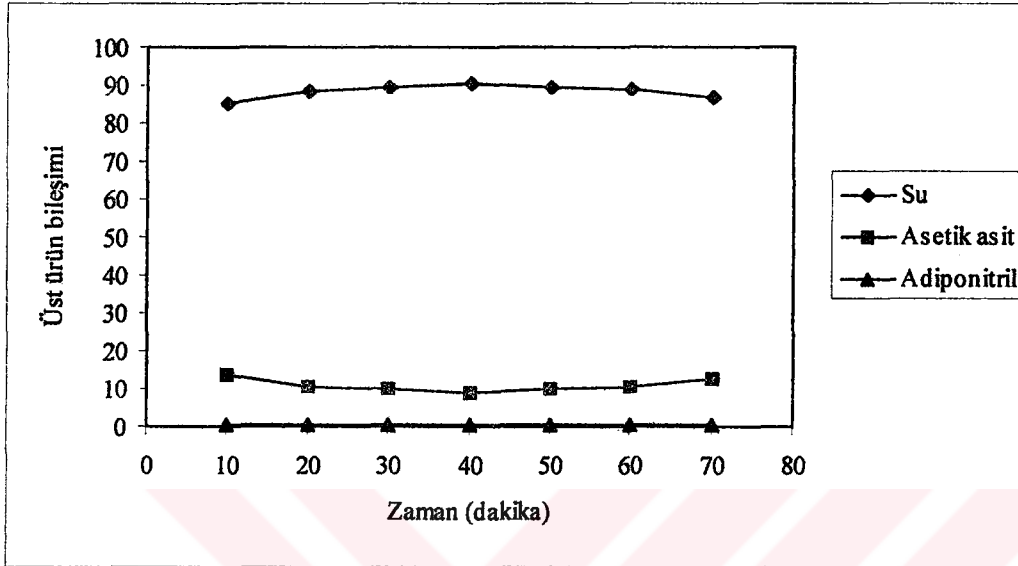
Şekil 9.9 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deneyleri için zamanla asetik asit derişimi ilişkisi.

Adiponitril ile yapılan deneylerde üst ürün bileşimleri gaz kromatografisi ve titrasyon yardımıyla belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 9.16 ve 9.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.16 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık)(besleme hızı=6ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Adiponitril
10	85,41	13,50	0,68
20	88,61	10,54	0,51
30	89,70	9,81	0,48
40	90,60	8,96	0,52
50	89,39	10,10	0,51
60	88,79	10,68	0,52
70	86,90	12,40	0,60

6ml/dk besleme hızı için zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi Şekil 9.10'da gösterilmiştir.

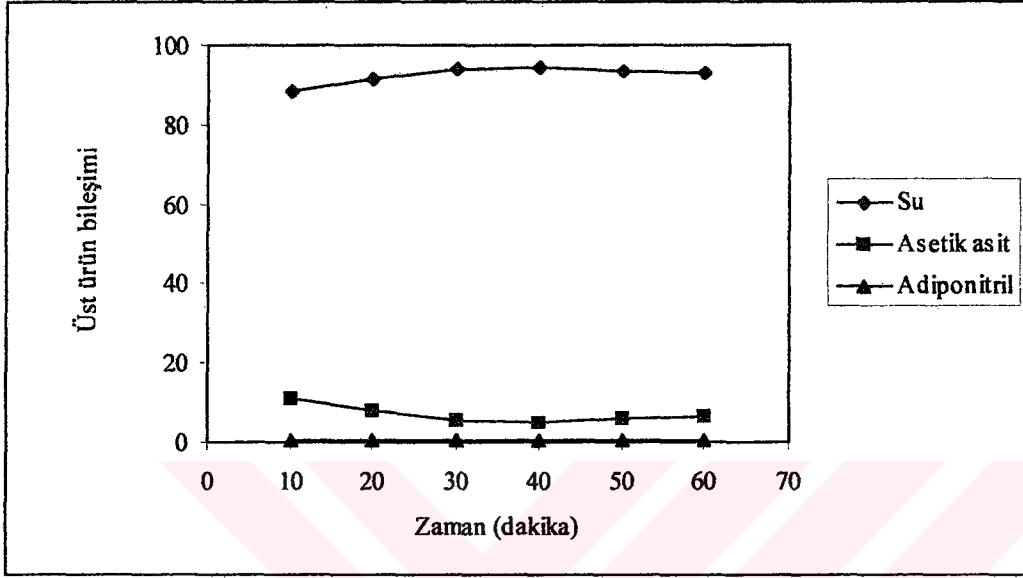


Şekil 9.10 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=6ml/dk).

Çizelge 9.17 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık)(besleme hızı=9 ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Adiponitril
10	88,64	10,82	0,53
20	91,49	8,11	0,39
30	94,19	5,40	0,41
40	94,49	5,13	0,38
50	93,60	5,95	0,45
60	93,08	6,49	0,43

9 ml/dk besleme hızı için zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi Şekil 9.11’de gösterilmiştir.



Şekil 9.11 Adiponitril ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=9ml/dk).

9.4.1.2 Sülfolan ile yapılan deneyler

Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma sonuçları Çizelge 9.18 ve 9.19’da verilmiştir.

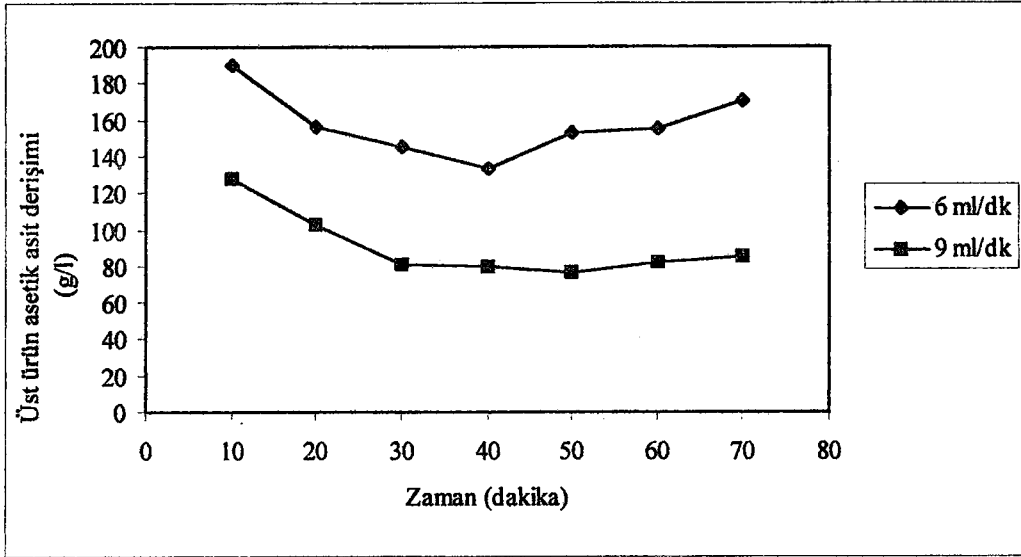
Çizelge 9.18 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma sonuçları (besleme hızı=6 ml/dk)

t (dakika)	Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	95	13,5	190,30
20	95	11,0	156,22
30	95	11,2	144,85
40	95	11,5	133,49
50	95	12,4	153,37
60	95	12,0	154,76
70	95	12,5	170,42
Kazan		520	130,65

Çizelge 9.19 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma sonuçları (besleme hızı=9 ml/dk)

t (dakika)	Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	96	10,0	127,82
20	96	11,3	102,25
30	96	11,5	80,95
40	96	11,0	79,53
50	96	11,5	76,68
60	96	11,5	82,37
70	96	10,8	85,21
Kazan	-	720	99,41

Zaman ile asetik asit derişimi arasındaki ilişki Şekil 9.12’de verilmiştir.



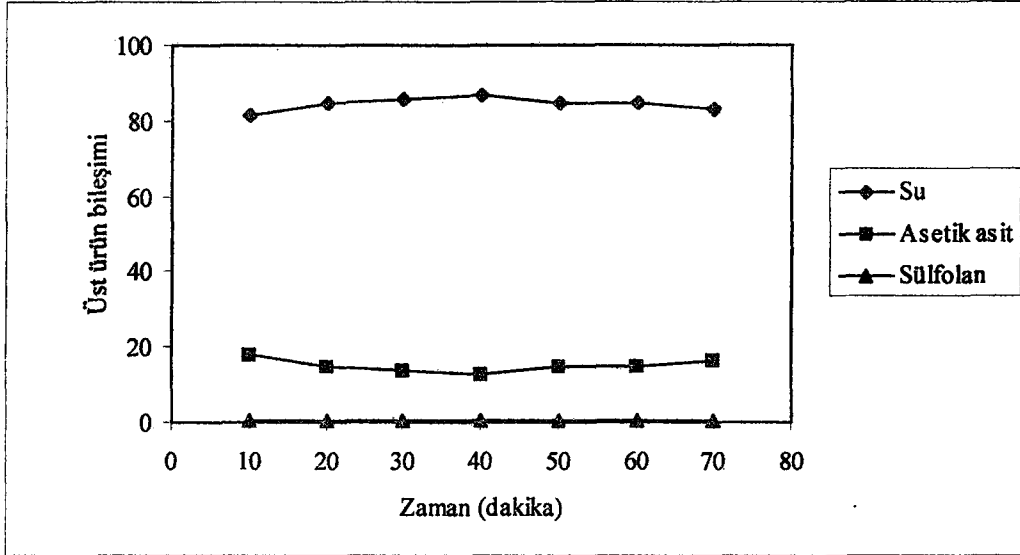
Şekil 9.12 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtma deneyleri için zamanla asetik asit derişimi ilişkisi.

Sülfolan ile yapılan deneylerde üst ürün bileşimleri gaz kromatografisi ve titrasyon yardımıyla belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 9.20 ve 9.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.20 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık) (Besleme hızı=6 ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Sülfolan
10	81,22	18,12	0,65
20	84,59	14,87	0,53
30	85,70	13,79	0,50
40	86,75	12,71	0,54
50	84,87	14,60	0,53
60	84,72	14,74	0,53
70	83,10	16,23	0,58

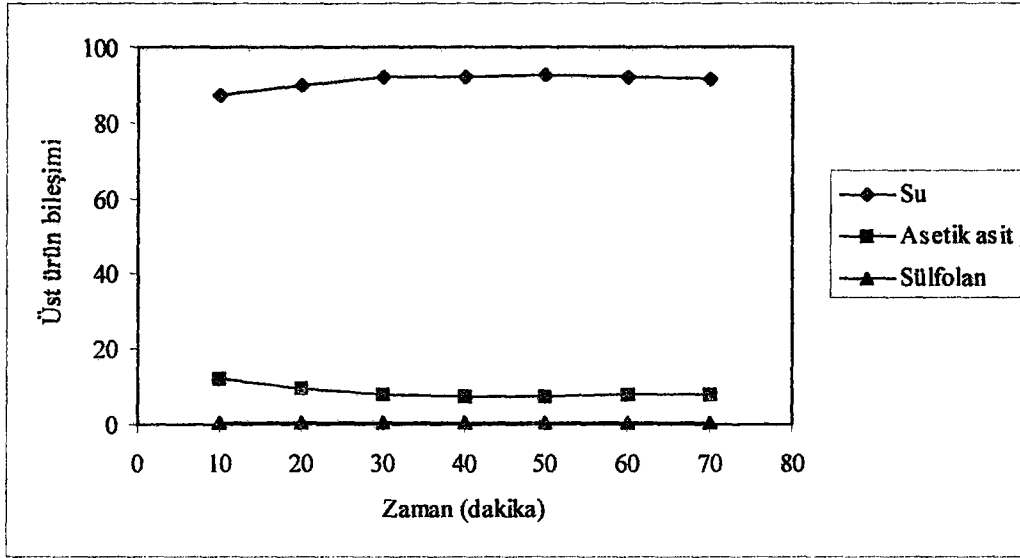
Sülfolan ile yapılan deneylerde zaman ile üst ürün bileşiminin değişimini gösteren grafikler Şekil 9.13 ve 9.14’te verilmiştir.



Şekil 9.13 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=6ml/dk).

Çizelge 9.21 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (ağırlık)(Besleme hızı=9ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Sülfolan
10	87,38	12,17	0,44
20	89,86	9,73	0,51
30	92,02	7,70	0,29
40	92,09	7,57	0,54
50	92,38	7,30	0,32
60	91,88	7,84	0,41
70	91,59	8,11	0,38

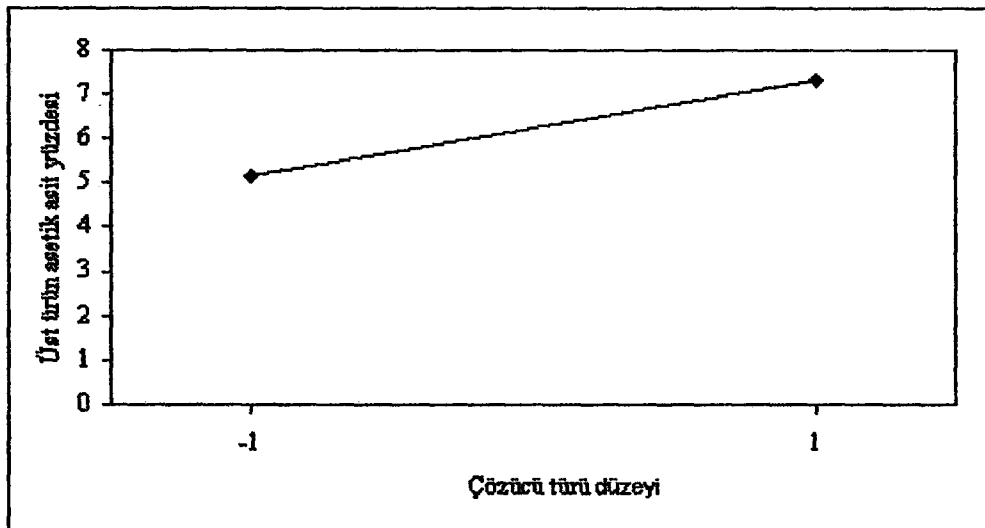


Şekil 9.14 Sülfolan ile yapılan kesikli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=9ml/dk)

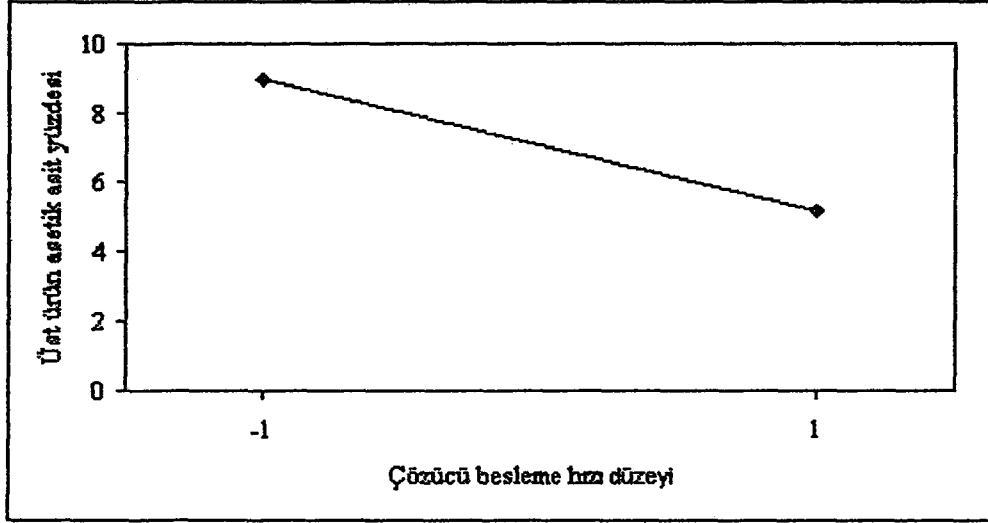
9.4.1.3 Çözücü türü ve çözücü besleme hızlarının etkisi

Kesikli özütlemeli damıtmada çözücü türü ve çözücü besleme hızlarının etkileri

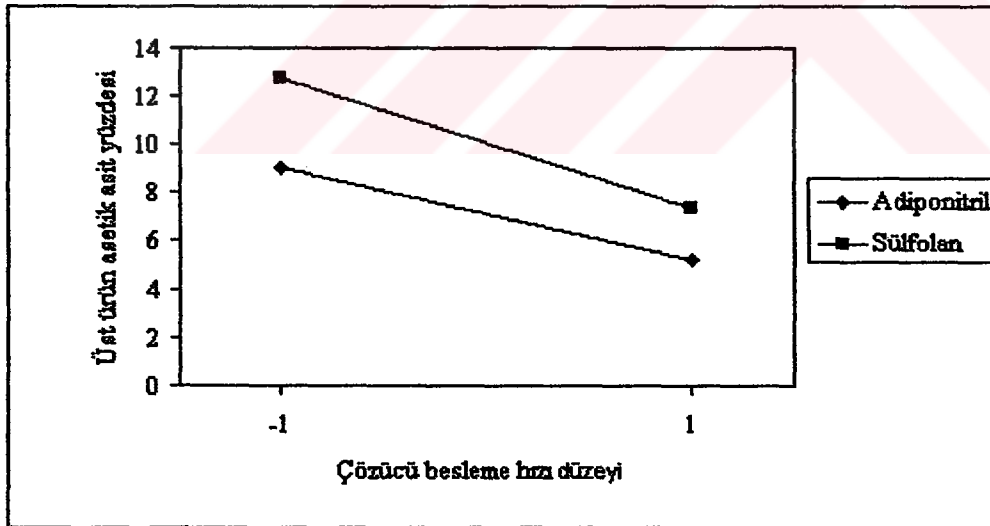
Şekil 9.15, 9.16 ve 9.17’de verilmiştir.



Şekil 9.15 Çözücü türünün etkisi.



Şekil 9.16 Çözücü besleme hızının etkisi (Adiponitril için)



Şekil 9.17 Çözücü türü ve çözücü besleme hızı ikili etkisi.

9.4.2 Sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları

Sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde çözücü besleme hızı 10 ml/dk, asetik asit- su karışımı besleme hızı; 3 ve 5 ml/dk olarak seçilmiştir. Geri akış oranı 4 olarak uygulanmıştır.

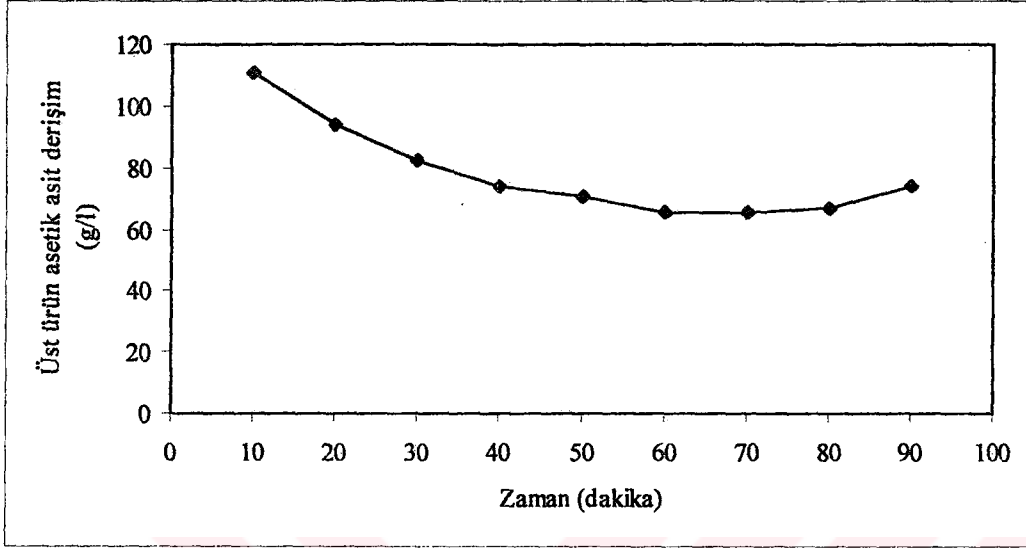
9.4.2.1 Adiponitril ile yapılan deneyler

Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde çözelti akış hızı, 5ml/dk olarak kullanıldığında elde edilen sonuçlar Çizelge 9.22’de verilmiştir.

Çizelge 9.22 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=5 ml/dk)

t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	95	10,5	110,77
20	95	10,0	93,73
30	95	11,5	82,37
40	95	9,5	73,84
50	95	11,4	71,00
60	95	10,2	65,32
70	95	10,5	65,32
80	95	9,5	66,74
90	95	11,0	73,84
Kazan	-		191,725

Şekil 9.18’de çözelti besleme hızı 5 ml/dk olması durumunda zaman ile asetik asit derişiminin değışimi gösterilmiştir.



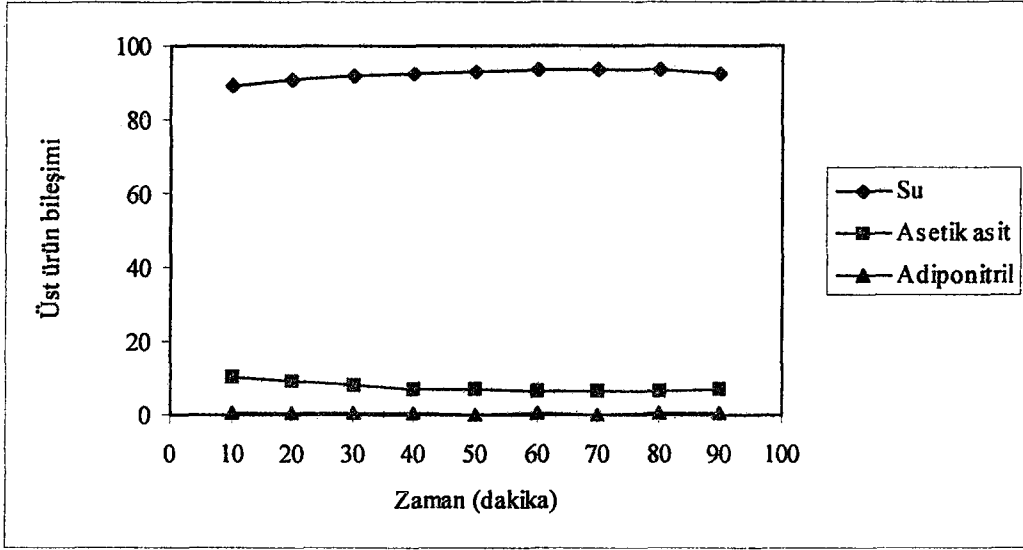
Şekil 9.18 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zamanla üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).

Titrasyon ile asetik asit miktarları belirlenmiş ve gaz kromatografisi yardımıyla da üst ürün bileşimleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 9.23’de verilmiştir.

Çizelge 9.23 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık) (çözelti besleme hızı=5 ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Adiponitril
10	89,12	10,54	0,33
20	90,80	8,92	0,28
30	91,87	7,84	0,29
40	92,62	7,03	0,34
50	92,99	6,76	0,25
60	93,48	6,22	0,3
70	93,53	6,22	0,25
80	93,37	6,35	0,28
90	92,66	7,03	0,31

Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri Şekil 9.19’da verilmiştir (çözelti besleme hızı=5 ml/dk).



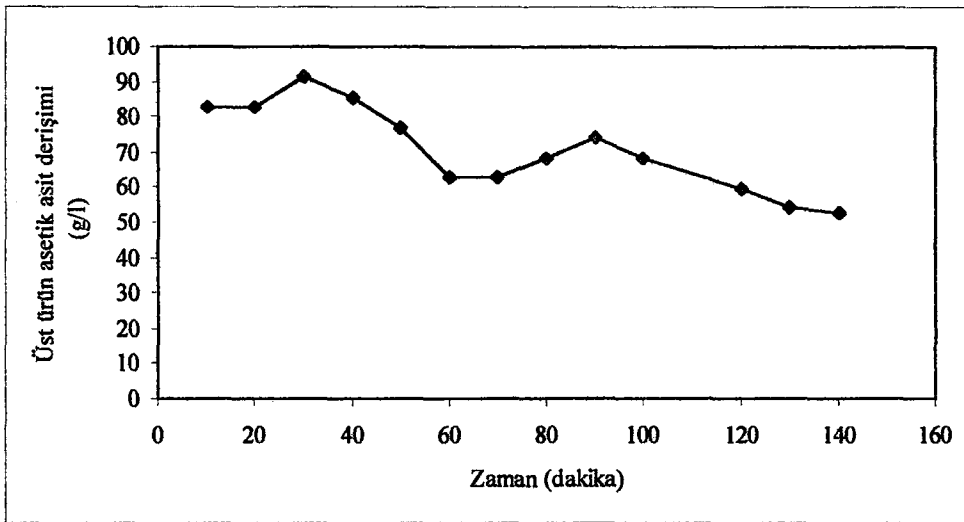
Şekil 9.19 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=5 ml/dk).

Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde çözelti akış hızı, 3ml/dk olarak kullanıldığında elde edilen sonuçlar Çizelge 9.24'te, zamanla üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki Şekil 9.20'de, üst ürün bileşimleri ise Çizelge 9.25 ve Şekil 9.21'de verilmiştir.

Çizelge 9.24 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti

besleme hızı=3 ml/dk)

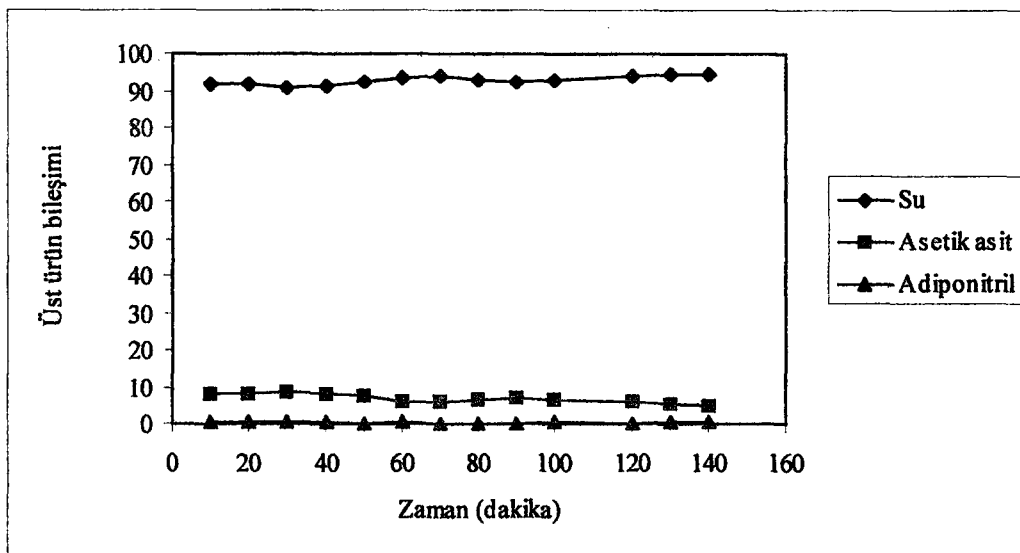
t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	95	9,5	82,71
20	95	10,0	82,71
30	95	10,2	91,27
40	95	11,5	85,57
50	95	11,5	77,01
60	95	11,2	62,75
70	95	12,0	62,75
80	95	10,5	68,45
90	95	12,5	74,16
100	95	10,0	68,45
120	95	9,8	59,89
130	95	9,5	54,19
140	95	11,0	52,76
Kazan	-		189,68



Şekil 9.20 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (çözelti besleme hızı=3 ml/dk).

Çizelge 9.25 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık) (çözelti besleme hızı=3 ml/dk)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Adiponitril
10	91,79	7,87	0,34
20	91,72	7,87	0,41
30	90,94	8,69	0,37
40	91,57	8,14	0,29
50	92,42	7,33	0,25
60	93,75	5,97	0,28
70	93,82	5,97	0,21
80	93,24	6,51	0,25
90	92,70	7,06	0,24
100	93,20	6,51	0,29
120	94,06	5,70	0,24
130	94,54	5,16	0,30
140	94,67	5,02	0,31



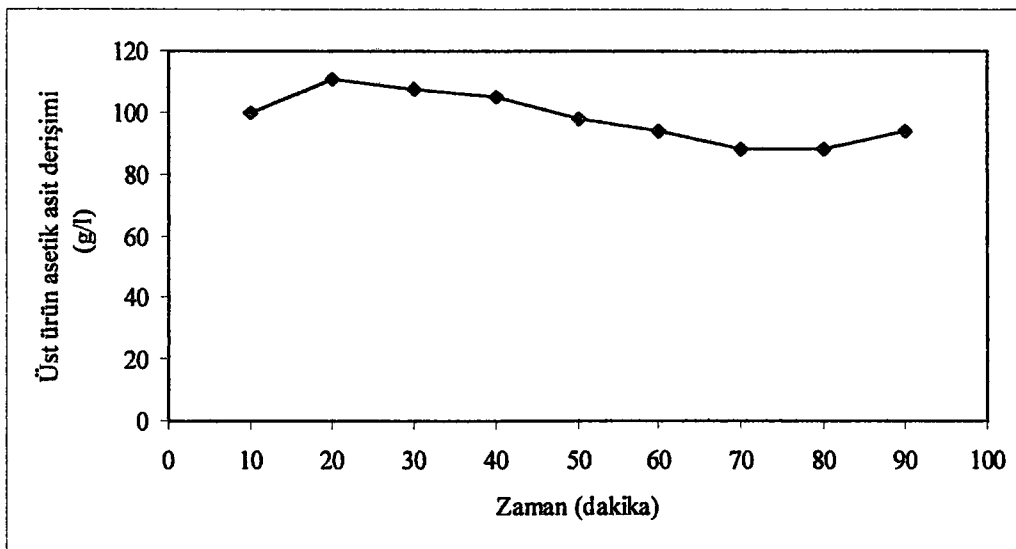
Şekil 9.21 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=3ml/dk).

9.4.2.2 Sülfolan ile yapılan deneyler

Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde çözelti akış hızı, 5ml/dk (çözücü akış hızı= 10 ml/dk, geri akış oranı=4) olarak kullanıldığında elde edilen sonuçlar Çizelge 9.26, 9.27’de ve Şekil 9.22, 9.23’de verilmiştir.

Çizelge 9.26 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=5 ml/dk)

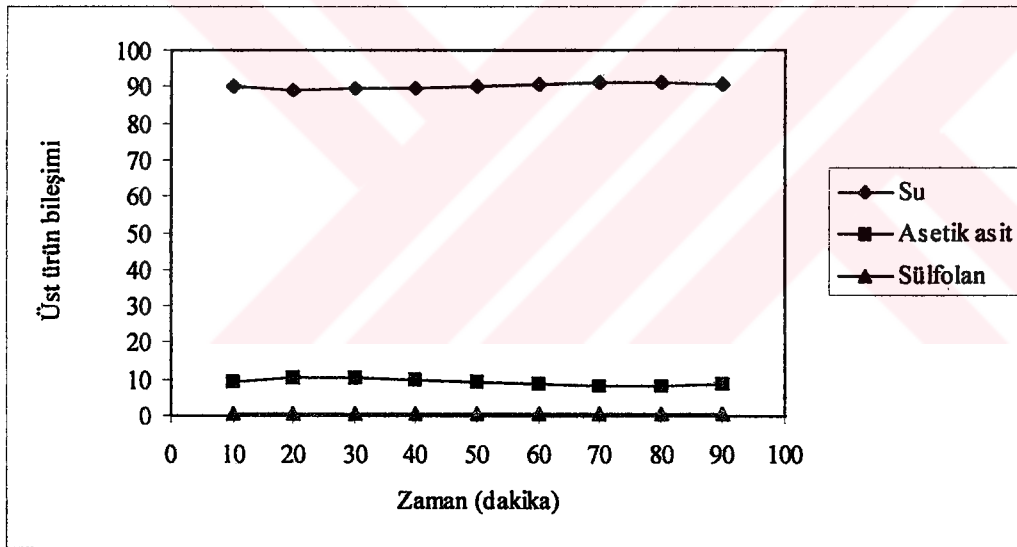
t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi(g/l)
10	96	8,5	99,89
20	96	10,5	110,77
30	96	10,0	107,93
40	96	11,2	105,09
50	96	11,5	97,99
60	96	11	94,25
70	96	9,5	88,05
80	96	11,5	88,05
90	96	12,0	93,73
Kazan	-		181,78



Şekil 9.22 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki(çözelti besleme hızı=5 ml/dk).

Çizelge 9.27 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri
(%ağırlık) (çözelti besleme hızı=5ml/dk)

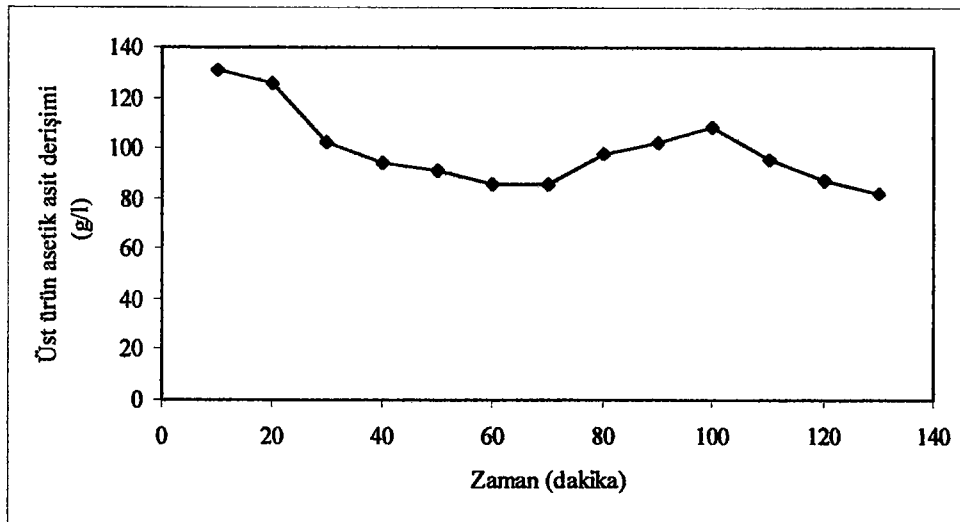
t (dakika)	Su	Asetik asit	Sülfolan
10	90,14	9,51	0,35
20	89,07	10,54	0,39
30	89,39	10,27	0,34
40	89,63	10,00	0,37
50	90,38	9,33	0,29
60	90,70	8,97	0,33
70	91,31	8,38	0,31
80	91,27	8,38	0,35
90	90,75	8,92	0,33



Şekil 9.23 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=5 ml/dk)

Çizelge 9.28 Sulfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (besleme hızı=3ml/dk)

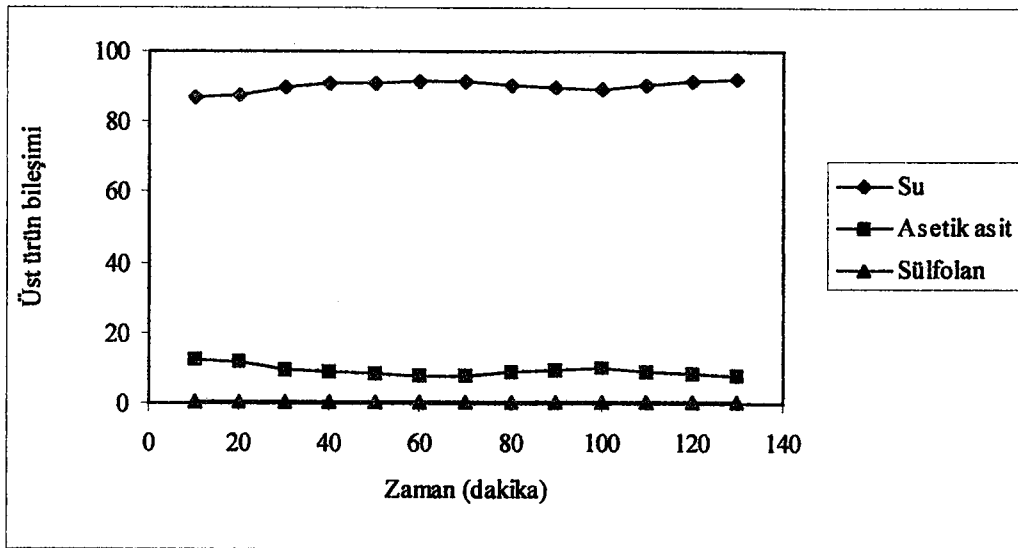
t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	96	8,5	131,20
20	96	9,5	125,50
30	96	10,0	102,68
40	96	10,5	94,12
50	96	11,2	91,27
60	96	11,0	85,57
70	96	10,5	85,57
80	96	11,5	97,99
90	96	11,5	102,68
100	96	12,0	108,39
110	96	10,2	95,55
120	96	9,5	86,99
130	96	10,5	82,37
Kazan			177,65



Şekil 9.24 Sulfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki. (besleme hızı=3ml/dk).

Çizelge 9.29 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri
(%ağırlık)özücü besleme hızı=3 ml/dk)

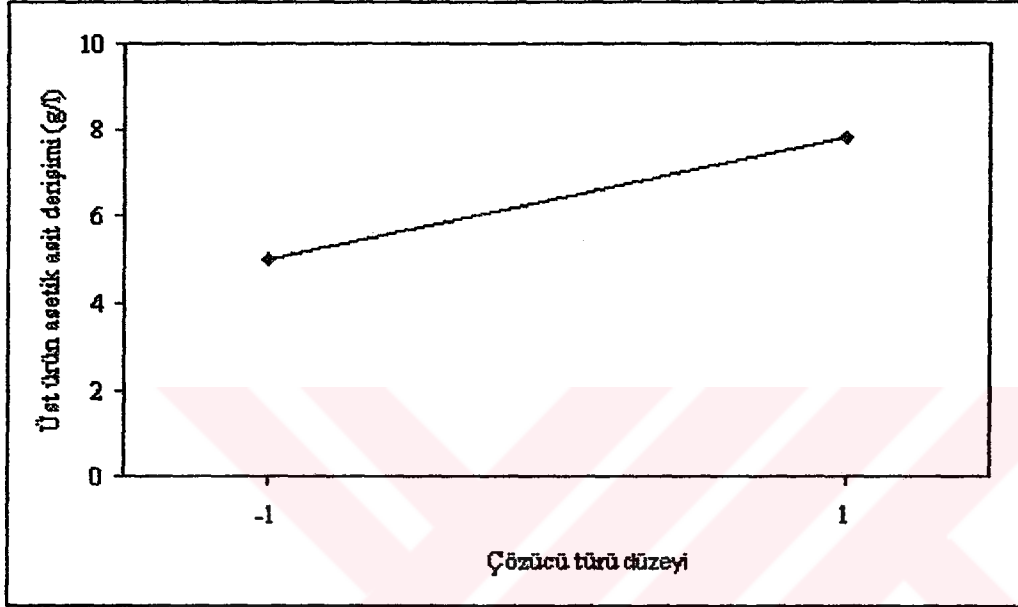
t (dakika)	Su	Asetik asit	Sülfolan
10	87,12	12,49	0,39
20	87,69	11,9	0,41
30	89,85	9,77	0,38
40	90,69	8,96	0,35
50	90,97	8,69	0,34
60	91,49	8,14	0,37
70	91,54	8,14	0,32
80	90,3	9,33	0,37
90	89,92	9,77	0,31
100	89,27	10,32	0,41
110	90,57	9,10	0,33
120	91,36	8,28	0,36
130	91,87	7,84	9,29



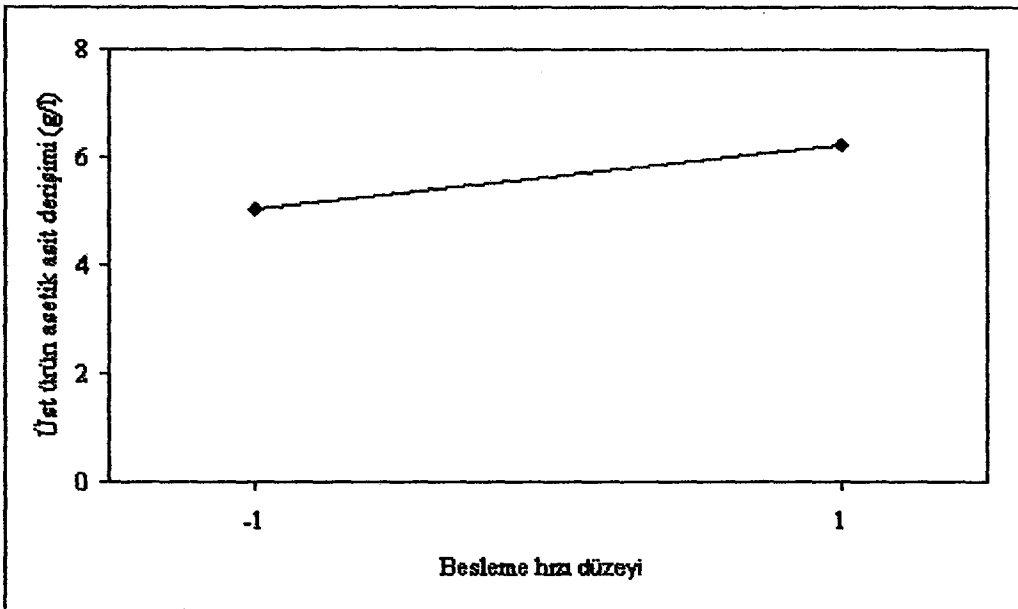
Şekil 9.25 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün bileşiminin değişimi (besleme hızı=3 ml/dk).

9.4.2.3 Çözücü türü ve çözelti besleme hızının etkileri

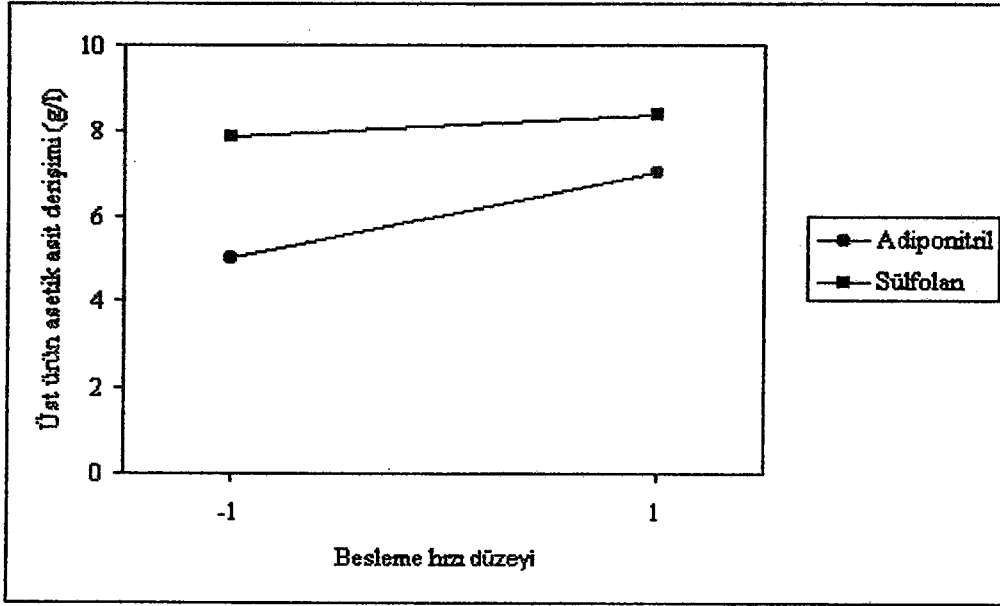
Sürekli özütlemeli damıtmada çözücü türü ve çözelti besleme hızının etkileri Şekil 9.26, 9.27 ve 9.28’de verilmiştir.



Şekil 9.26 Çözücü türünün etkisi.



Şekil 9.27 Besleme hızının etkisi.



Şekil 9.28 Çözücü türü ve besleme hızının ikili etkisi.

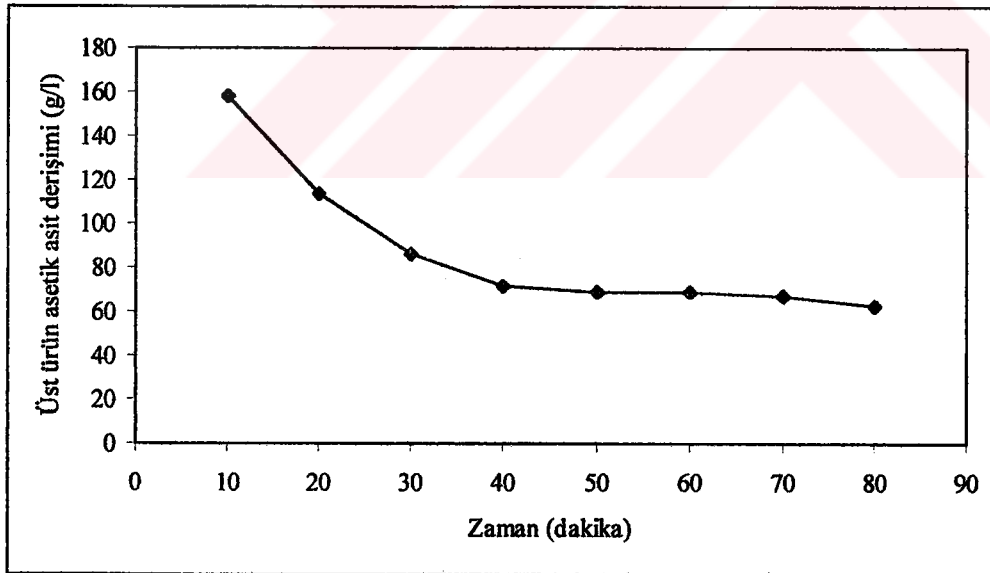
9.4.2.4 Çözücü besleme yerinin etkisi

Deney tasarımı kapsamında çözücü besleme yerinin etkisi incelenmemesine rağmen, üst üründen bir miktar çözücünün de gelmesi nedeniyle çözücü besleme yeri değiştirilerek etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Bu nedenle 10 ml/dk çözücü besleme hızı ve 3 ml/dk çözelti besleme hızı koşullarında, kolonun üstünden itibaren 45. cm’de bulunan musluktan çözücü beslemesi yapılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde çözelti besleme yeri sabit tutulmuştur.

Adiponitril için bu deneylerin sonuçları Çizelge 9.30, 9.31’de ve Şekil 9.29 ve 9.30’da verilmiştir.

Çizelge 9.30 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=3 ml/dk)(besleme konumu üstten 45. cm)

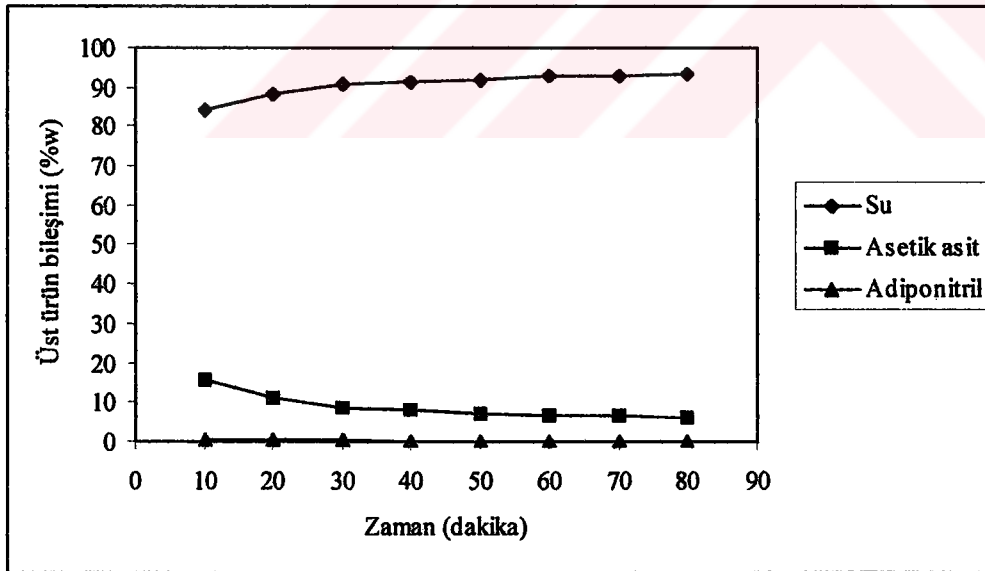
t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	97	10,5	158,49
20	97	11,0	113,63
30	97	12,0	86,72
40	97	9,5	71,77
50	97	11,3	68,78
60	97	10,0	68,78
70	97	10,5	67,28
80	97	11,0	62,8



Şekil 9.29 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (besleme hızı=3ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).

Çizelge 9.31 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (%ağırlık) (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Adiponitril
10	84,2	15,53	0,27
20	88,36	11,36	0,28
30	91,04	8,67	0,29
40	91,59	8,17	0,24
50	91,67	7,33	0,19
60	93,08	6,72	0,20
70	93,1	6,72	0,18
80	93,52	6,28	0,20

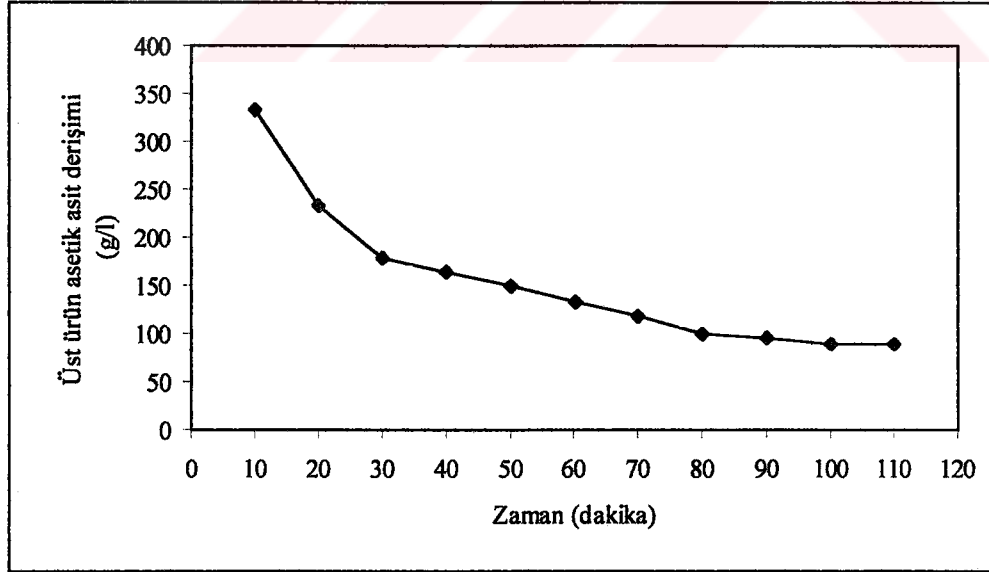


Şekil 9.30 Adiponitril ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).

Çözücü besleme yerini değiştirerek sülfolan ile yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 9.32 ve 9.33 ile Şekil 9.31 ve 9.32’de verilmiştir.

Çizelge 9.32 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtma deney sonuçları (çözelti besleme hızı=3 ml/dk)(besleme konumu üstten 45. cm)

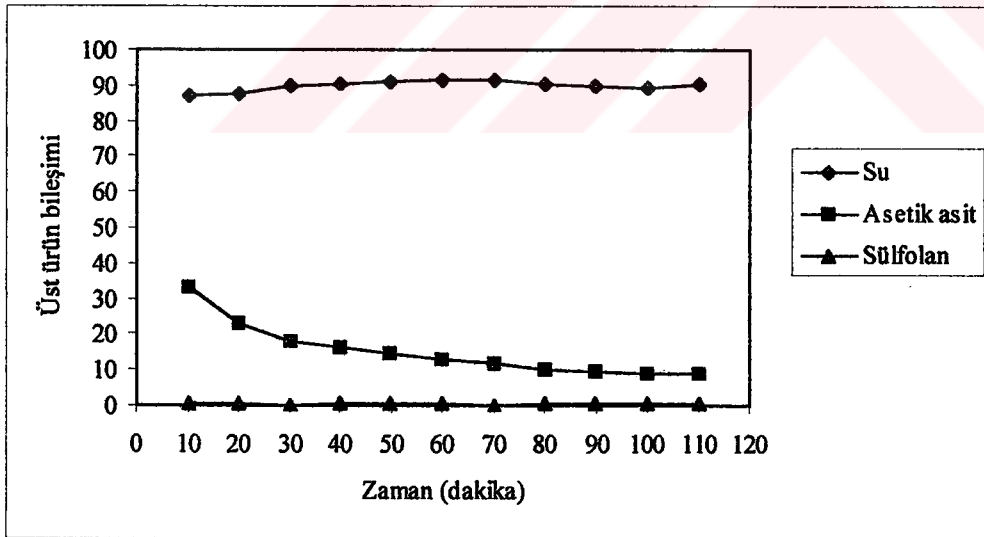
t (dakika)	T (°C)	Üst ürün miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)
10	97	9,5	333,43
20	97	10,5	233,25
30	97,5	11,0	179,42
40	98	10,5	164,47
50	98	11,2	149,52
60	98	11,0	133,07
70	98	10,0	119,6
80	98	12,0	100,8
90	98	10,5	95,69
100	98	11,5	89,71
110	98	10,5	89,71



Şekil 9.31 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada zaman ile üst ürün asetik asit derişimi arasındaki ilişki (besleme hızı=3ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).

Çizelge 9.33 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri
(%ağırlık) (çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm)

t (dakika)	Su	Asetik asit	Sülfolan
10	87,12	33,34	0,30
20	87,69	23,25	0,35
30	89,85	17,76	0,28
40	90,69	16,11	0,32
50	90,97	14,65	0,29
60	91,49	13,04	0,30
70	91,54	11,96	0,28
80	90,3	9,88	0,32
90	89,92	9,38	0,31
100	89,27	8,79	0,33
110	90,57	8,79	0,30



Şekil 9.32 Sülfolan ile yapılan sürekli özütlemeli damıtmada üst ürün bileşimleri)
(çözelti besleme hızı=3 ml/dk, besleme konumu üstten 45. cm).

9.5 Azeotropik Damıtma Deney Sonuçları

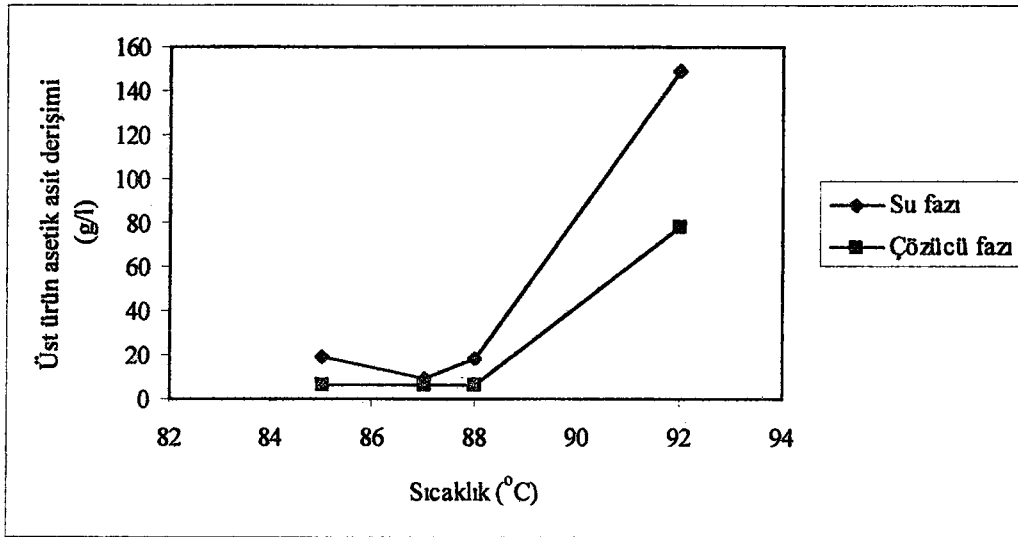
Azeotropik damıtma deneylerinde çözücü olarak etilen diklorür ve bütıl asetat kullanılmıştır.

9.5.1 Bütıl asetat deney sonuçları

Bütıl asetat deney sonuçları Çizelge 9.34. 9.35 ve 9.36 ile Şekil 9.33, 9.34 ve 9.35'te verilmiştir.

Çizelge 9.34 Bütıl asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları(çözücü hacmi= 50 ml)

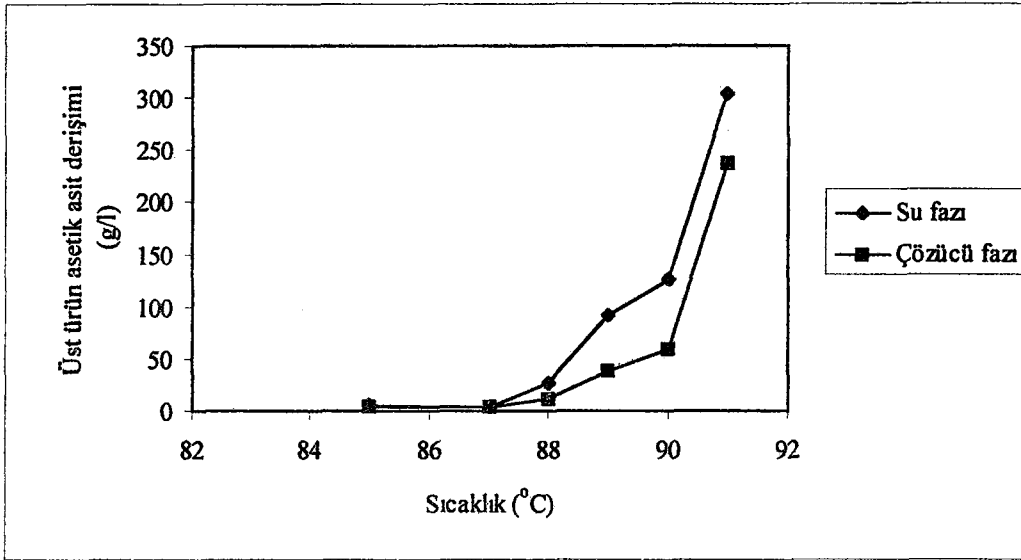
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
85	3,5	10,0	19,43	5,98
87	12,0	25,0	8,97	5,98
88	1,2	3,5	17,94	5,98
89-95	9,0	3,5	149,52	77,75
Kazan	30		870,23	



Şekil 9.33 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değışimi(çözücü hacmi=50ml).

Çizelge 9.35 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

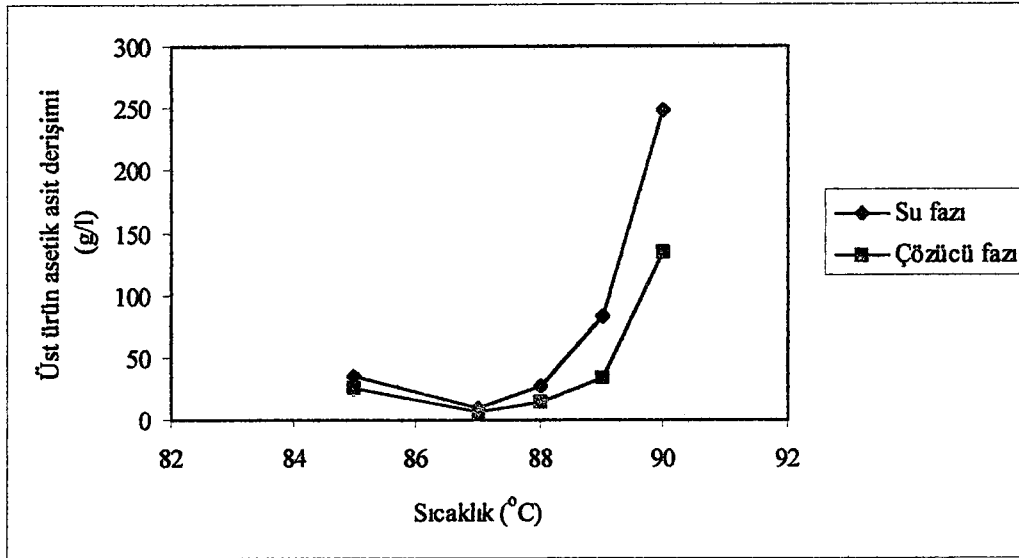
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
85	5,0	4,0	5,98	2,99
87	18,5	13,5	2,99	2,99
88	14,20	5,0	26,91	11,96
89	3,5	1,0	92,70	38,27
90	1,5	1,2	125,60	59,80
91	4,5	7,0	305,02	236,24
Kazan	70		400,72	



Şekil 9.34 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değışimi(çözücü hacmi=100 ml).

Çizelge 9.36 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı		Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Su fazı	Çözücü fazı
85	7,5	12,0	35,88	25,41
87	23,0	38,0	8,97	5,98
88	3,5	10,0	26,91	14,95
89	11,0	13,0	83,73	32,89
90	3,0	8,0	248,21	134,57
91	42(tek faz)		382,78	
Kazan	96		319,98	



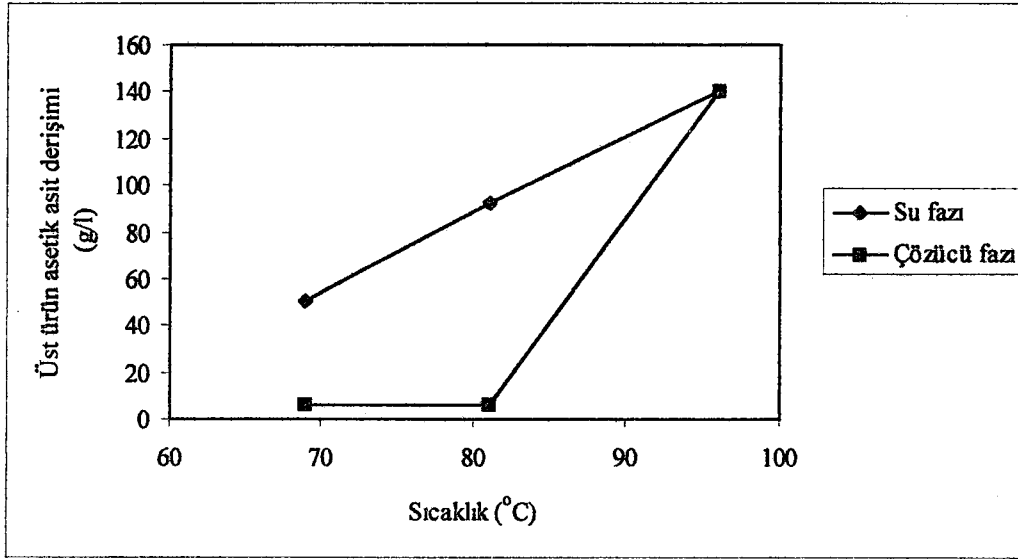
Şekil 9.35 Bütil asetat ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değışimi(çözücü hacmi=200ml).

9.5.2 Etilen diklorür deney sonuçları

Etilen diklorür deney sonuçları Çizelge 9.37, 9.38 ve 9.39 ile Şekil 9.36, 9.37 ve 9.38'de verilmiştir.

Çizelge 9.37 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=50 ml)

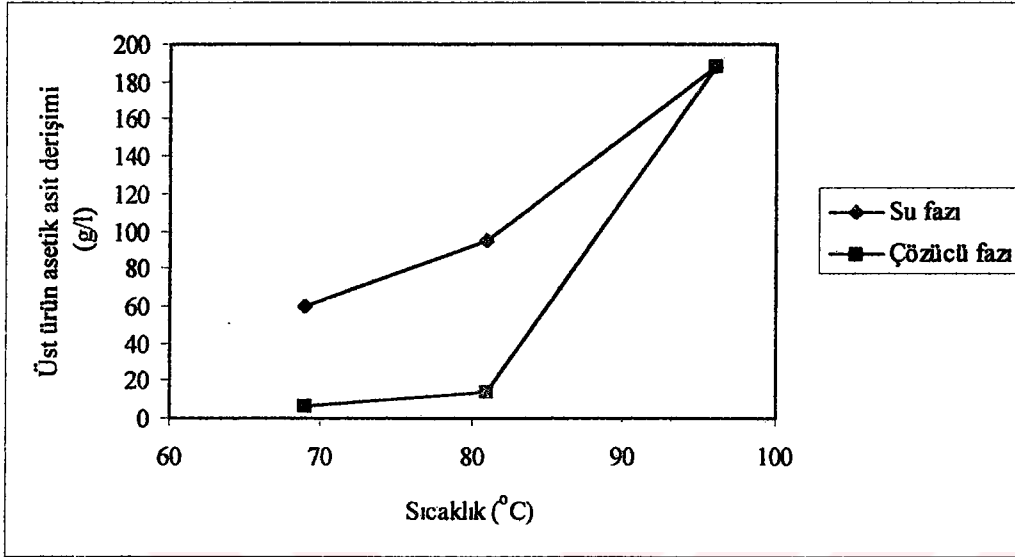
Sıcaklık (°C)	Üst ürün miktarı		Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Su fazı	Çözücü fazı
69	3,5	36,0	50,83	5,98
69-95	4,0	4,0	92,70	5,98
95-97	10,0(tek faz)		140,55	
Kazan	77		681,83	



Şekil 9.36 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değişimi(çözücü hacmi=50 ml).

Çizelge 9.38 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=100ml)

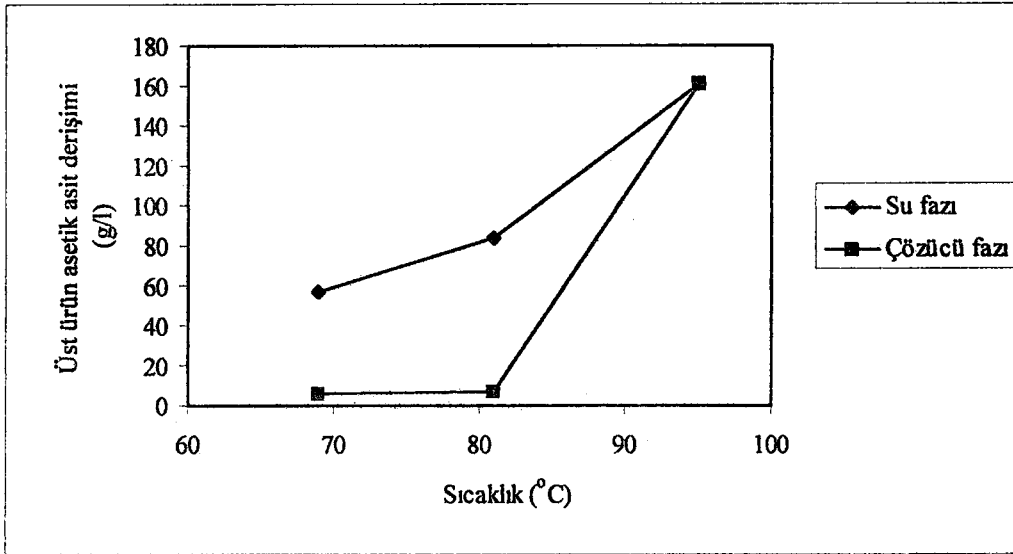
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
69	11,0	92,0	59,80	5,98
69-94	6,0	4,0	95,69	13,45
94-98	24,08 (tek faz)		188,40	
Kazan	50		690,80	



Şekil 9.37 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değışimi(çözücü hacmi=100 ml).

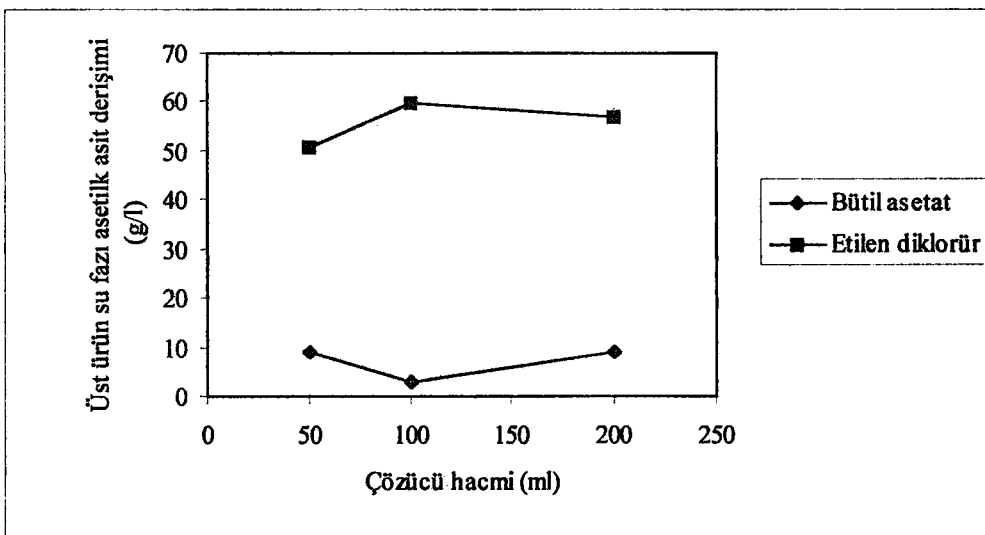
Çizelge 9.39 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtma deney sonuçları (çözücü hacmi=200 ml)

Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
69	19,0	180	56,81	5,98
69-93	2,6	3,5	83,73	7,47
93-97	10,5 (tek faz)		161,48	
Kazan	83		726,68	



Şekil 9.38 Etilen diklorür ile yapılan azeotropik damıtmada sıcaklık ile asetik asit derişiminin değışimi(çözücü hacmi=200 ml).

Şekil 9.39'da bütıl asetat ve etilen diklorür çözücülerinin karşılaştırılması verilmiştir. Bütıl asetatın 87 °C'deki değeri, etilen diklorürün ise 69 °C'deki değeri alınmıştır.



Şekil 9.39 Azeotropik damıtma çözücülerinin karşılaştırılması.

9.6 Farklı Çözücülerin Damıtma Üzerine Etkileri

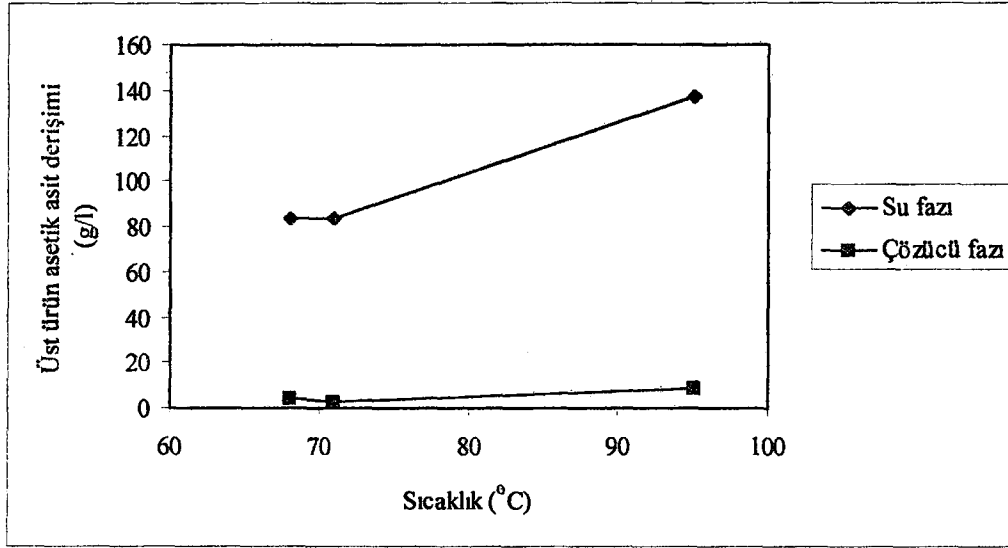
Farklı çözücülerin damıtma üzerine etkilerini görmek amacıyla trikloroetilen, benzen ve amil asetat çözücülerini ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde 100 ml % 50'lik asetik asit çözeltisi üzerine 100 ve 200 ml çözücü konularak ısıtılmış, üst ürün sıcaklıkları kontrol edilmiş ve üst ürün bileşimleri bulunmuştur.

9.6.1 Trikloro etilen deney sonuçları

Trikloro etilen ile yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 9.40, 9.41 ve Şekil 9.40, 9.41'de verilmiştir.

Çizelge 9.40 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

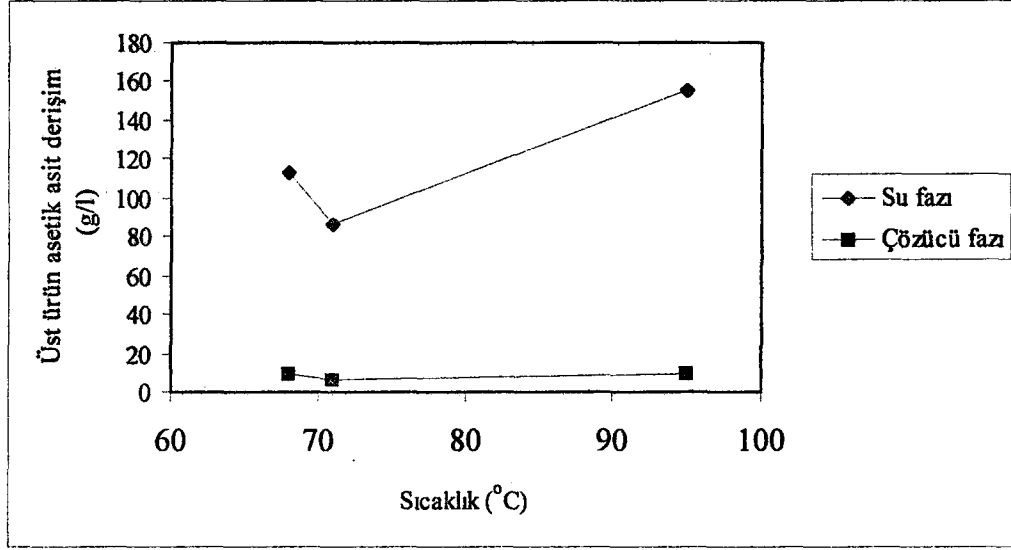
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
68	4	44	83,53	4,47
71	5	34	83,53	2,98
95	14	1	137,23	8,94
Kazan	58		704,05	



Şekil 9.40 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

Çizelge 9.41 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
68	4	36	113,36	8,94
71	14,5	142	86,51	5,96
95	11,5	1,1	155,13	8,94
Kazan	60		644,38	



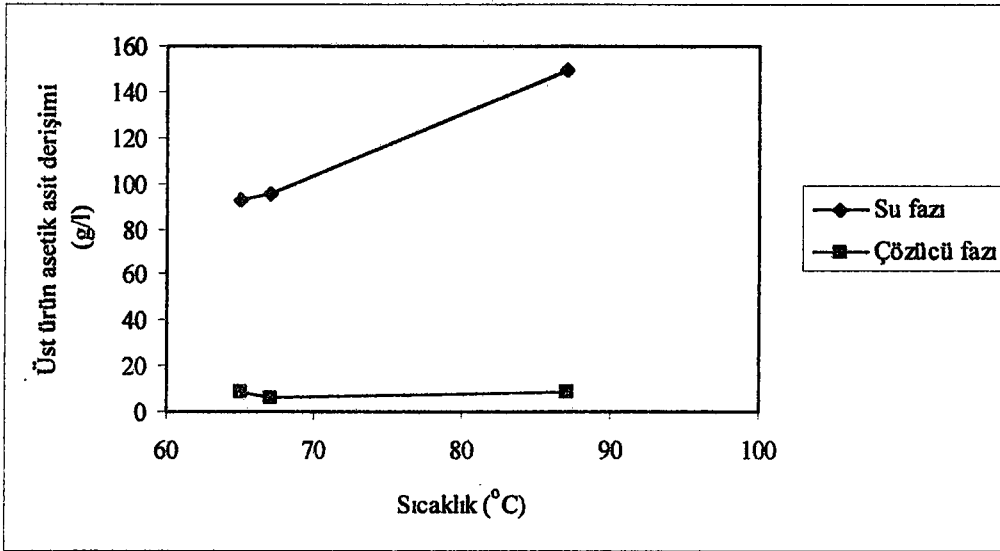
Şekil 9.41 Trikloroetilen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

9.6.2 Benzen deney sonuçları

Benzen deney sonuçları Çizelge 9.42, 9.43 ve Şekil 9.42, 9.43'te verilmiştir.

Çizelge 9.42 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

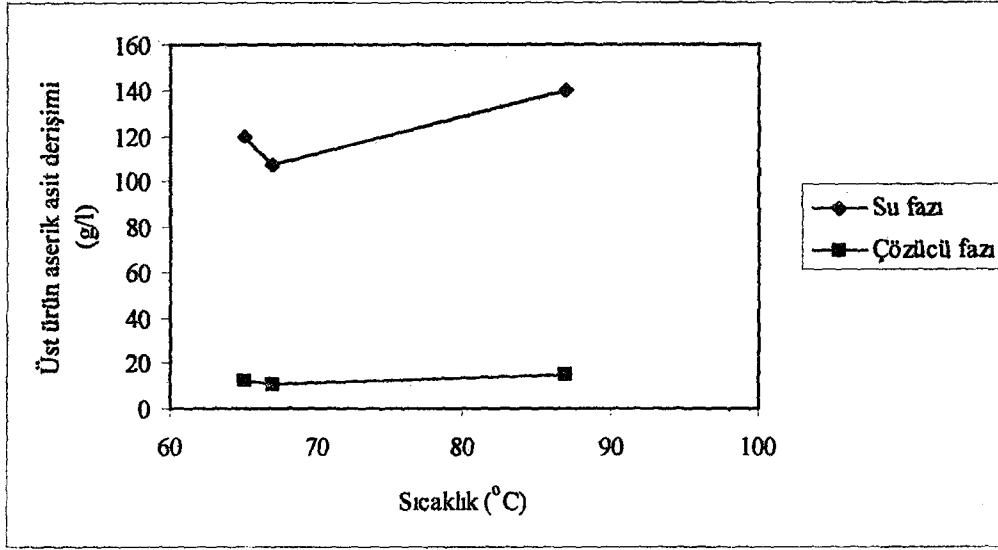
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
65	3	28	92,48	8,94
67	5	52	95,46	5,96
67-97	12	1,8	149,16	8,94
Kazan	73		544,74	



Şekil 9.42 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml).

Çizelge 9.43 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
65	4	44	119,33	11,93
67	12	140	107,39	10,44
67-97	8	12	140,2	14,91
Kazan	-		662,28	



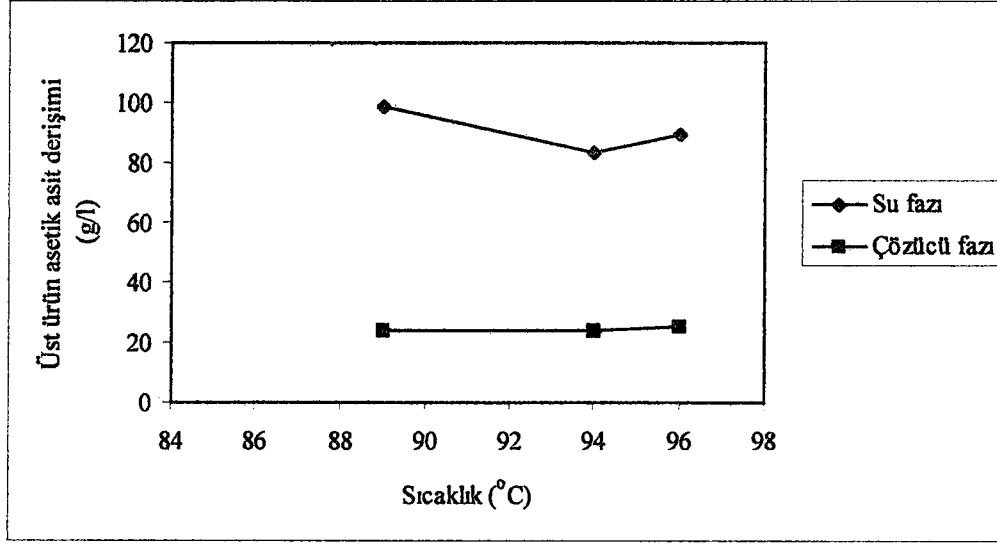
Şekil 9.43 Benzen deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

9.6.3 Amil asetat deney sonuçları

Amil asetat ile yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 9.44, 9.45 ve Şekil 9.44, 9.45'de verilmiştir.

Çizelge 9.44 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

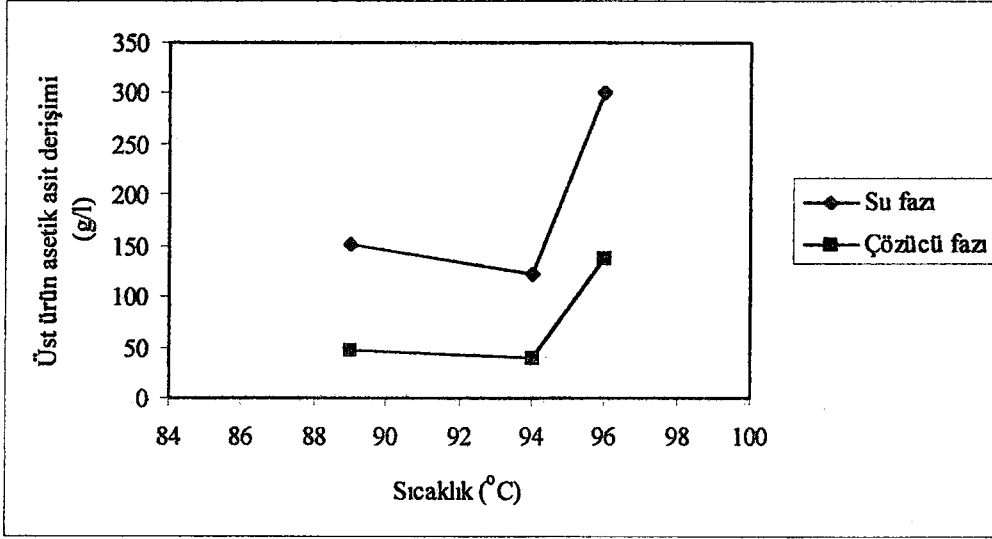
Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
89	6	7	98,44	23,86
94	41	72	83,53	23,86
94-97	11,5	15	89,49	25,29
Kazan	48		832,33	



Şekil 9.44 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 100 ml)

Çizelge 9.45 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

Sıcaklık (°C)	Su fazı miktarı (ml)	Çözücü fazı miktarı (ml)	Üst ürün asetik asit derişimi (g/l)	
			Su fazı	Çözücü fazı
89	4	10	152,14	47,73
94	68	108	122,31	38,78
94-97	10	12	301,31	137,23
Kazan	108		405,72	



Şekil 9.45 Amil asetat deney sonuçları (çözücü hacmi= 200 ml)

Titrasyon ve gaz kromatografisi yardımıyla belirlenen su fazı bileşimleri Çizelge 9.46'da verilmiştir.

Çizelge 9.46 Farklı çözücülerin su faz bileşimleri (%ağırlık)

	Trikloro etilen (ml)		Benzen(ml)		Amil asetat(ml)	
	100	200	100	200	100	200
Su	91,66	91,32	90,73	89,03	90,26	87,14
Asetik asit	8,19	8,48	9,06	10,52	9,21	11,99
Çözücü	0,145	0,21	0,21	0,45	0,63	0,87

9.7 Özütleme Deney Sonuçları

Özütleme deneylerinde izo metil bütil keton, amil asetat, tri oktil amin ve etil valerat olmak üzere dört farklı çözücü kullanılmıştır.

9.7.1 İzo metil bütil keton deney sonuçları

İzo metil bütil keton (İMBK) ile yapılan deney sonuçları Çizelge 9.47 ve 9.48’de verilmiştir.

Çizelge 9.47 Rafinat faz özellikleri (çözücü=İMBK)

Kademe	Rafinat hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Rafinat fazında kalan asetik asit miktarı (g)
1	12,5	342,4	4,28
2	8	185,96	1,49
3	6	122,97	0,74
4	5,4	83,98	0,453

Çizelge 9.48 Özüt faz özellikleri (çözücü=İMBK)

Kademe	Özüt hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Özüt fazında kalan asetik asit miktarı (g)	Özüt fazında kalan asetik asit yüzdesi (%)
1	36,5	239,95	8,76	66,74
2	14,8	137,97	2,04	15,54
3	8	55,78	0,44	3,4
4	5	53,99	0,27	2,06
Toplam	64,3	-	11,51	87,74

9.7.2 Tri oktil amin deney sonuçları

Tri oktil amin ile yapılan özütleme deneylerinin sonuçları Çizelge 9.49 ve 9.50’de verilmiştir.

Çizelge 9.49 Rafinat faz özellikleri (çözücü=tri oktil amin)

Kademe	Rafinat hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Rafinat fazında kalan asetik asit miktarı (g)
1	14	224,97	3,14
2	12	41,99	0,51
3	10,5	29,99	0,314
4	9	12,84	0,115

Çizelge 9.50 Özüt faz özellikleri (çözücü= tri oktil amin)

Kademe	Özüt hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Özüt fazında kalan asetik asit miktarı (g)	Özüt fazında kalan asetik asit yüzdesi (%)
1	36	272,95	9,82	74,85
2	14	167,97	2,35	17,9
3	12	50,99	0,61	4,64
4	10	14,99	0,15	1,14
Toplam	71			98,53

9.7.3 Amil asetat deney sonuçları

Amil asetat ile yapılan özütleme deneylerinin sonuçları Çizelge 9.51 ve 9.52’de verilmiştir.

Çizelge 9.51 Rafinat faz özellikleri (çözücü=amil asetat)

Kademe	Rafinat hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Rafinat fazında kalan asetik asit miktarı (g)
1	18,5	396,93	7,335
2	14	308,94	4,32
3	11,8	242,95	4,17
4	9,5	224,96	2,13

Çizelge 9.52 Özüt faz özellikleri (çözücü= amil asetat)

Kademe	Özüt hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Özüt fazında kalan asetik asit miktarı (g)	Özüt fazında kalan asetik asit yüzdesi (%)
1	31,5	183,65	5,785	44,07
2	20	119,97	2,39	18,2
3	14	86,98	1,21	9,2
4	12	76,66	0,92	7,00
Toplam	77,5		10,3	78,47

9.7.4 Etil valerat deney sonuçları

Etil valerat ile yapılan özütleme deneylerinin sonuçları Çizelge 9.53 ve 9.54’te verilmiştir.

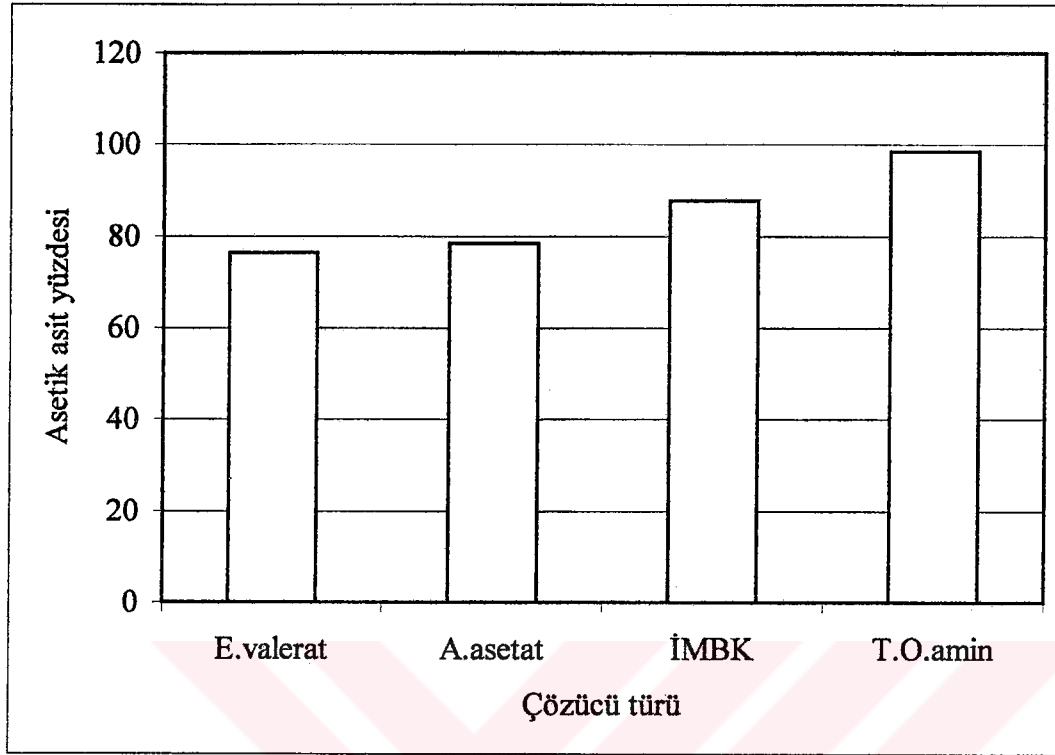
Çizelge 9.53 Rafinat faz özellikleri (çözücü=etil valerat)

Kademe	Rafinat hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Rafinat fazında kalan asetik asit miktarı (g)
1	20	404,93	8,09
2	15	329,94	4,95
3	12	275,95	3,31
4	8	259,95	2,08

Çizelge 9.54 Özüt faz özellikleri (çözücü= etil valerat)

Kademe	Özüt hacmi (ml)	Asetik asit derişimi (g/l)	Özüt fazında kalan asetik asit miktarı (g)	Özüt fazında kalan asetik asit yüzdesi (%)
1	30	164,97	4,95	37,71
2	23	120,87	2,78	21,18
3	15	92,98	1,39	10,6
4	12	74,16	0,89	6,78
Toplam	80		10,01	76,27

Bu dört çözücü ile elde edilen verimler Şekil 9.46'da gösterilmiştir.



Şekil 9.46 Özütleme çözücülerinin karşılaştırılması.

10. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı yöntemler uygulanarak atıksulardan asetik asit geri kazanımı incelenmiştir. Denenen yöntemler sırasıyla normal damıtma, kesikli ve sürekli zenginleştirme, özütlemeli damıtma, azeotropik damıtma ve özütlemidir.

Geri akış uygulanmayan normal damıtma deney sonuçlarına göre alt üründen %99,5 saflıkta asetik asit elde edilmektedir. Ancak üst ürüne sıcaklıkla artan bir şekilde asetik asidin de geçtiği görülmüştür. Yapılan hesaplar sonucu asetik asidin alt üründen geri kazanım yüzdesinin %24,73 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre normal damıtmanın asetik asidin geri kazanılması için uygun bir yöntem olmadığı görülmektedir.

Zenginleştirme yöntemi için yapılan kuramsal hesaplamalar sonucu, belirli bir ayırma için minimum geri akış oranının 3,38; geri akış oranı 4 için kuramsal kademe sayısının 33, geri akış oranı 5 için ise kuramsal kademe sayısının 22 olduğu bulunmuştur. Kullanılan dolgulu kolonun kuramsal kademe sayısının 10-11 civarında olması bu ayırmanın mevcut kolonla yapılamayacağını göstermektedir.

Kesikli zenginleştirme deneylerinde geri akış oranının etkisini görmek amacıyla 1 ve 4 olmak üzere iki farklı geri akış oranında çalışılmıştır. Her iki geri akış oranında da alt üründen %100 saflıkta asetik asit elde edilebilmektedir. Geri akış oranı 1 olması durumunda alt ürünle beslemedeki asetik asidin %42,9'u, geri akış oranı 4 olması durumunda ise %52,16'sının geri kazanılabileceği görülmüştür. Geri akış oranının artmasıyla asetik asit geri kazanım veriminin artmasına rağmen üst ürünle de önemli miktarda asetik asidin de gelmesi nedeniyle etkin bir ayırma gerçekleşmemiştir.

Sürekli zenginleştirme deneylerinde iki düzeyli 2² faktöriyel deney tasarımı seçilmiştir. Bu yöntemde asetik asidin geri kazanılmasında geri akış oranı ve besleme hızının etkisi incelenmiştir. Geri akış oranı olarak 4 ve 5, besleme hızı olarak 5 ml/dk ve 7 ml/dk seçilmiştir. Geri akış oranının 4, besleme hızının 5 ml/dk olması durumunda elde edilen sonuçlara göre alt üründen %98,6 saflıkta asetik asit elde edilmektedir. Aynı geri akış oranında ve 7 ml/dk akış hızında ise alt ürün asetik asit bileşiminin %89,93 olduğu görülmüştür. Geri akış oranının 5, besleme hızının 5 ml/dk olması durumunda alt ürün verimi %87,95; besleme hızının 7 ml/dk olması durumunda ise alt ürün verimi %85,66 olarak belirlenmiştir.

Deney tasarımı kapsamında yapılan F testinde deneysel sonuçlar yardımıyla bir F değeri hesaplanmış ve F dağılım çizelgesi yardımıyla bulunan kritik F değeri ile karşılaştırılarak seçilen parametrelerin asetik asit geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Buna göre;

- Geri akış oranının etkisi (A); $F_A (583,6) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için geri akış oranı sürekli zenginleştirme işlemini oldukça etkilemektedir.
- Besleme hızının etkisi (B); $F_B (329,6) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için besleme hızı sürekli zenginleştirme işlemini oldukça etkilemektedir.
- Geri akış oranı ve besleme hızının ikili etkisi (AB); $F_{AB} (114,2) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için geri akış oranı ve besleme hızının sürekli zenginleştirme işlemine ikili bir etkisi vardır.

Geri akış oranı ve besleme hızı azaldıkça mevcut sistemde yapılan deneylerde geri kazanım veriminin arttığı görülmüştür. Genelde geri akış oranı arttıkça geri kazanım veriminin artması beklenir, fakat kullanılan sistemde tersi olmuştur. Bunun nedeni ısıtıcı gücünden kaynaklanmaktadır. Her iki geri akış oranında da ısıtıcı maksimum seviyede çalıştırılmıştır. Geri akış oranı 5 olması durumunda kolona yapılan yükleme, dolayısıyla kolona giren su miktarı artmaktadır. Isıtıcı gücü yetersiz geldiğinden kazana geri dönen su miktarı artmakta ve böylece geri kazanılan asetik asit yüzdesi azalmaktadır. Bunu önlemek için daha güçlü bir ısıtıcı kullanılmalıdır. Bu sonuçlara göre geri akış oranı 4 ve besleme hızı 5 ml/dk olması durumunda en iyi sonuç elde edilmiştir. Ancak bu yöntemde de üst üründen önemli miktarda asetik asidin gelmesi bu yöntemin asetik asidi geri kazanmak için fazla uygun olmadığını göstermektedir.

Özütlemeli damıtma deneyleri kesikli ve sürekli olarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli özütlemeli damıtmada iki düzeyli 2^2 faktöriyel deney tasarımı seçilerek çözücü türü ve çözücü besleme hızının etkisi incelenmiştir. Çözücü olarak adiponitril ve sülfolan, çözücü besleme hızı olarak da 6 ml/dk ve 9 ml/dk seçilmiştir. Adiponitril deney sonuçlarına göre çözücü besleme hızı 6 ml/dk olduğunda zamanla üst üründen alınan örneklerdeki asetik asit derişiminin düştüğü görülmektedir. 40. dakikada asetik asit yüzdesi %8,96'ya kadar düşmüş ve bu noktadan sonra ise asetik asit derişimi artmaya başlamıştır. 9 ml/dk çözücü besleme hızında da benzer bir durumla

karşılaşmıştır. Asetik asit bileşimi 40. dakikada %5,13'e kadar düşmüş ve daha sonra asetik asit derişimi artmaya başlamıştır.

Sülfolan ile yapılan deney sonuçlarına göre çözücü besleme hızı 6 ml/dk olması halinde 40 dakikada asetik asit miktarı %12,71'e kadar düşmüş ve sonra artmaya başlamıştır. Akış hızı 9 ml/dk olduğunda 50 dakikada miktar %7,30'a düşmüş ve bu noktadan sonra artmaya başlamıştır. Her iki çözücüde de belli bir noktadan sonra asetik asit derişiminin artması kesikli olarak çalışılmasından kaynaklanmaktadır. Kesikli olarak çalışıldığında zamanla kolonda yükselen asetik asit miktarı artmakta, çözücü hızı ise sabit kaldığından kolonda yeterince çözücü bulunmamakta ve bu yüzden üst ürünlerdeki asetik asit derişimi artmaktadır.

Kesikli özütlemeli damıtmada deney tasarımına göre yapılan F testine göre;

- Çözücü türünün etkisi (A); $F_A(1687) > F_{KRITIK}(34,12)$ olduğu için çözücü türü kesikli özütlemeli damıtma işlemini oldukça etkilemektedir.
- Çözücü besleme hızının etkisi (B); $F_B(4304,3) > F_{KRITIK}(34,12)$ olduğu için çözücü besleme hızı kesikli özütlemeli damıtma işlemini fazlaca etkilemektedir.
- Çözücü türü ve çözücü besleme hızının ikili etkisi (AB); $F_{AB}(130,43) > F_{KRITIK}(34,12)$ olduğu için çözücü türü ve çözücü besleme hızının kesikli özütlemeli damıtma üzerinde ikili etkisi vardır.

Bu sonuçlara göre adiponitrilin sülfolana göre daha iyi bir sürükleyici olduğu görülmüştür. Çözücü akış hızının 9 ml/dk olması durumunda asetik asidin üst ürün ile uzaklaşmasının en aza indiği görülmüştür.

Sürekli özütlemeli damıtma deneylerinde iki düzeyli 2^2 faktöriyel deney tasarımı seçilerek çözücü türü ve çözücü besleme hızı/çözelti besleme hızı oranının etkileri incelenmiştir.

Adiponitril ile yapılan deney sonuçlarına göre çözelti besleme hızı 5 ml/dk olması durumunda üst ürün asetik asit derişimi %6,22'ye, çözelti besleme hızı 3 ml/dk olması durumunda ise bu değer %5,02'ye düşmektedir.

Sülfolan deney sonuçları incelendiğinde ise çözelti besleme hızı 5 ml/dk olarak seçildiğinde üst ürün derişimi %8,38'e, 3 ml/dk olarak seçildiğinde ise %7,84 değerine düşmektedir.

Sürekli özütlemeli damıtma için yapılan F testi sonuçlarına göre;

- Çözücü türünün etkisi (A); $F_A(1783) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için çözücü türünün oldukça etkisi vardır.
- Çözücü besleme hızı/ çözelti besleme hızı oranının etkisi (B); $F_B(2312,3) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için çözücü besleme hızı/ çözelti besleme hızı oranının sürekli özütlemeli damıtma üzerinde fazlaca etkisi vardır.
- Çözücü türünün ve çözücü besleme hızı/ çözelti besleme hızı oranının ikili etkisi (AB); $F_{AB}(283,78) > F_{KRITİK}(34,12)$ olduğu için çözücü türünün ve çözücü besleme hızı/ çözelti besleme hızı oranının ikili etkisi vardır.

Bu sonuçlara göre adiponitrilin sülfolana göre daha iyi bir sürükleyici olduğu görülmektedir. Çözücü besleme hızı/çözelti besleme hızı oranının artmasıyla daha iyi bir sonuç alındığı belirlenmiştir. Sürekli çözücü ve çözelti beslemesi yapıldığında, üst ürün ile gelen asetik asit miktarında artış olmadığı görülmüştür. Ayrıca asetik asidin geri kazanılması için ikinci bir kolonda yapılan ayırmada adiponitril ile yapılan deneylerde üst üründen %99,87'lik asetik asit, sülfolanlı deneylerde ise %97,90'lık asetik asit elde edilmektedir. Bu da adiponitrilin daha iyi bir çözücü olduğunu göstermektedir.

Azeotropik damıtma deneyleri kesikli olarak gerçekleştirilmiş ve sürükleyici olarak bütil asetat ve etilen diklorür kullanılmıştır. Çözücü miktarları 50, 100, 200 ml olarak alınmıştır. Çözücü türü ve çözücü miktarının etkisi incelenmiştir.

Bütil asetat deney sonuçlarına göre, bütil asetatın kaynama noktası 87 °C olan heterojen bir azeotrop oluşturduğu görülmüştür. Literatürde bütil asetatın su ile kaynama noktası 90,2 °C olan bir heterojen azeotrop oluşturduğu belirtilmiştir (Treybal, 1980). Bu sıcaklık farkı atmosfer basıncındaki farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Çözücü miktarı 50 ml olarak seçildiğinde 87 °C' de alınan üst ürünün su fazında yaklaşık %0,85 asetik asit, çözücü miktarı 100 ml olması durumunda aynı sıcaklıktaki üst üründen yaklaşık %0,28 asetik asit, çözücü miktarı 200 ml olduğunda ise üst üründe su fazında asetik asit yüzdesi %0,85 olmaktadır. Çözücü miktarı 100 ml alındığında üst üründen su fazı ile %0,28 asetik asidin geldiği görülmüştür.

Etilen diklorürle kaynama noktası 69 °C olan heterojen bir azeotrop oluşmuştur. Literatürde etilen diklorürün su ile 70 °C'de kaynayan heterojen bir azeotrop oluşturduğu belirtilmiştir (Larian, 1958). 50 ml çözücü kullanıldığında 69 °C'de alınan

su fazındaki üst ürün asetik asit miktarı %4,84, 100 ml çözücü kullanıldığında %5,69, 200 ml çözücü kullanıldığında ise bu değer %5,41 olmaktadır.

Deney sonuçlarına göre bütül asetatın etilen diklorüre göre daha iyi bir azeotropik damıtma çözücüsü olduğu ve suyla azeotrop oluşumunu sağlayan uygun miktarda çözücü kullanıldığında asetik asidin saf olarak alt üründen alınabileceği görülmüştür.

Farklı çözücülerin damıtma üzerine etkilerini görmek amacıyla trikloroetilen, benzen ve amil asetat çözücüleri ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde 100 ve 200 ml çözücü kullanılmıştır.

Deney sonuçlarına göre trikloroetilenin (KN=87,2 °C) 71 °C'de, benzenin (KN=80 °C) 67 °C'de, amil asetatın (KN=142 °C) ise 94 °C'de heterojen azeotrop oluşturabilecekleri sanılmaktadır. Çünkü kaynama sıcaklıkları çözücülerin hepsi için kaynama noktalarının altındadır. ve su ile çözücüler üst üründe iki faz halinde ayrılmaktadırlar. Her üç çözücünden de 100 ml alındığında üst üründen alınan su fazında asetik asit derişiminin en düşük değerde olduğu görülmüştür. Bu da çözücü miktarının etkisinin olduğunu göstermektedir.

Özütlemeli ve azeotropik damıtmada çözücü türü, geri akış oranı, çözücü oranı, çözücü sıcaklığı, beslemenin konumu ve damıtma basıncı gibi işlem değişkenleri önemlidir.

Çözücü seçiciliği farklı laboratuvar cihazlarıyla belirlenebilir. Bu tür cihazlarla buhar ve sıvı faz bileşimleri belirlenerek çözücünün asetik asit-su sisteminin bağlı uçuculuğu üzerindeki etkisi belirlenir. Böylelikle asetik asit – su sistemi için en uygun sürükleyiciler seçilebilir.

Çözücü akış hızı dolayısıyla kolondaki çözücü miktarı, özütlemeli ve azeotropik damıtma işlemleri için önemlidir. Kademeli bir kolon kullanılıyorsa her kademe üzerinde, dolgulu kolon kullanılıyorsa dolgu maddesi boyunca yeterli miktarda çözücünün bulunması gerekir. Böylece çözücü ile ayrılacak bileşen iyi bir şekilde temas ederek etkin bir ayırma gerçekleştirilir.

Bu tekniklerde besleme konumu da önemli parametrelerden biridir. Özütlemeli damıtmada sürükleyici kolonun üst kısmından verilir; azeotropik damıtmada ise besleme yeri sürükleyicinin kaynama noktasına göre seçilmelidir. Özütlemeli damıtmada çözücü üstten birkaç kademe alttan beslenmelidir, aksi taktirde kullanılan

çözücü üst ürüne sürüklenebilir. Yapılan deneylerde besleme konumu değiştirildiği zaman üst ürünle gelen çözücü miktarının azaldığı görülmüştür. Fakat asetik asit-su karışımının besleme yeri sabit tutulduğundan verim biraz azalmıştır. Bu nedenle ayrılacak karışımın besleme yeri iyi belirlenerek ya da kullanılan kolonun kademe sayısı ya da dolgu yüksekliği artırılarak daha etkin bir ayırma gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda besleme sıcaklıklarının da sistem üzerinde etkileri vardır. Deneylerde çözücü ve çözelti oda sıcaklıklarında beslenmiştir, bu da kolonun etkinliğini azaltmıştır. Beslemelerin kolon sıcaklığında yapılması kolonun verimini artırılabilir.

Sistem basıncını düşürerek kolondaki bileşenlerin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştırılması sağlanıp enerji tüketimi azaltılabilir.

Sürekli özütlemeli damıtma sonuçları incelendiğinde üst üründen gelen asetik asit miktarı %5,02'nin altına düşürülememiştir. Bunun birkaç nedeni olabilir. Yapılan çalışmalarda geri akış oranı, çözücü sıcaklığı ve damıtma basıncının etkileri incelenmemiştir. Geri akış oranı sabit tutulduğundan etkisinin olup olmadığı incelenmemiştir. Ayrıca deneylerde dolgu kolon kullanılmasının da bazı olumsuz etkileri olabilir. Kolonun üst kısmında, çözücü dolgu malzemesi üzerine iyi bir şekilde yayılsa bile, aşağıya doğru akarken kolonun kenarlarında toplanıp aşağıdan gelen asetik asit ile iyi bir temas sağlamamış olabilir. Bunu önlemek için dolgu kolona belirli aralıklarla sıvı fazı dağıtacak delikli levhalar konulabilir.

Özütlemeli ve azeotropik damıtma deneyleri sonucunda üst üründen alınan sulu fazda asetik asidin yanısıra az miktarda da çözücü bulunmaktadır. Sulu fazda bulunan bu çözücüler uzaklaştırılabilirse geride kalan asetik asit-su karışımı gıda gibi çeşitli sanayilerde kullanılabilir.

Daha sonraki çalışmalarda geri akış oranı, çözücü sıcaklığı ve damıtma basıncı gibi parametrelerin etkileri incelenerek asetik asit-su karışımının bu yöntemlerle daha etkin bir şekilde ayrılması sağlanabilir.

Özütlemeli damıtma azeotropik damıtmaya göre daha çok tercih edilmektedir. Uygun çözücü bulmak özütlemeli damıtmada daha kolaydır. Ayrıca özütlemeli damıtmada sürükleyici olarak adlandırdığımız çözücünün geri kazanılması daha kolaydır. Yüksek kaynama noktası farkından dolayı özütlemeli damıtma çözücülerinin azeotrop oluşturma olasılıkları da yoktur.

Özütleme deneylerinde izo metil bütil keton, amil asetat, tri oktil amin ve etil valerat olmak üzere dört farklı çözücü kullanılmıştır. Dört kademe sonunda beslemede bulunan asetik asidin; İMBK kullanıldığında %87,74'ü, tri oktil amin kullanıldığında %98,53'ü amil asetat kullanıldığında %78,47'si ve etil valerat kullanıldığında ise %76,27'si geri kazanılmıştır. En iyi verim tri oktil amin kullanıldığında elde edilmiştir. İMBK kullanıldığında %87,74'lük bir verim elde edilmesine karşın, yüksek derişimde çözelti ile çalışıldığından rafinat fazda bulunan suyun bir kısmının çözücü fazına geçtiği görülmüştür.

Asetik asit-su karışımını özütleme yöntemi ile ayırmak için besleme derişiminin iyi seçilmesi gerekir. Yüksek derişimlerle çalışmak bazı çözücüler için uygun olmamaktadır.

Sonuç olarak atıklardan asetik asidin geri kazanılmasında özütleme damıtma, azeotropik damıtma ve özütlemenin uygulanabileceği görülmüştür. Önemli olan uygun geri akış oranı, çözücü besleme hızı ve en önemlisi ise uygun çözücünün bulunmasıdır.

EK AÇIKLAMALAR A

A. AZEOTROPİK DAMITMA İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

%45 tolüen ve %55 n-heptandan oluşan besleme saf tolüen ve heptana ayrılacaktır. Metil etil keton (MEK) heptan ile minimum kaynayan azeotrop oluşturmaktadır. MEK ile başka ikili ya da üçlü azeotroplar oluşturmamaktadır. Ürün saflığı, geri akış hızı, besleme konumu ve bileşimi ve toplam kademe sayısının uygun değerlerini belirlemek için çalışmalar yapılacaktır.

Çözüm:

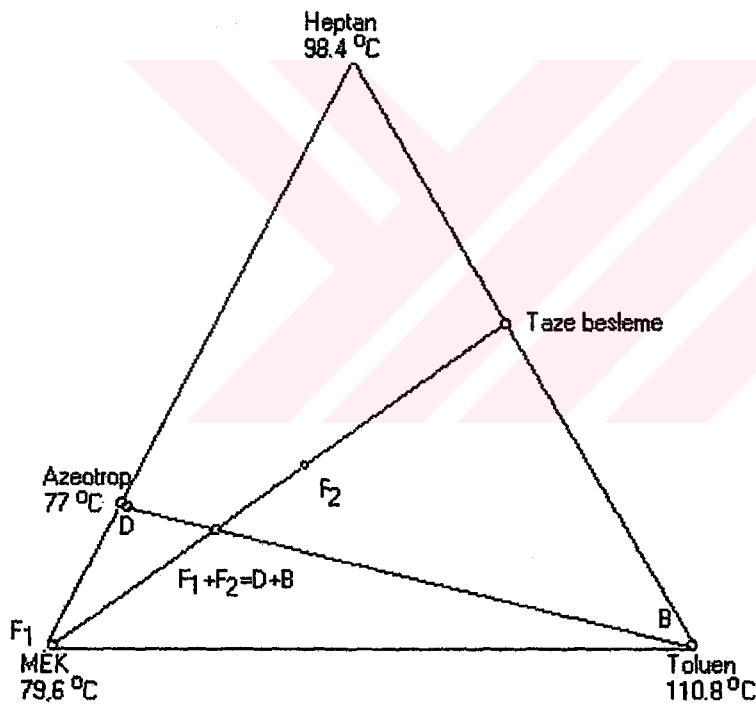
Çeşitli parametreleri belirlemek için birçok durum göz önüne alınmalıdır. Bilgisayar olmaksızın tam bir çözüm pratik değildir. Bununla birlikte burada anlatılan yöntem elle çözüm ile iyi bir tasarım temeli sağlayacaktır.

Çözücü giriş noktası: Çözücünün en uygun giriş noktası çözücünün uçuculuğuna, çözücünün anahtar bileşenlerin bir ya da ikisi ile azeotrop oluşturup oluşturmadığına ve alt ürünün azeotrop olup olmadığına bağlıdır. Sadece üst ürün anahtar bileşeni ile azeotrop oluşturan ve diğer anahtar bileşenden daha düşük kaynama noktasına sahip çözücü, besleme kademesinin altından beslenmelidir. Çözücü anahtar bileşenlere göre daha az uçucuysa kolonun üst kısmından beslenmeli, besleme kademesi ve altında uygun derişimlerde bulunmalıdır. Çözücü azeotropu hem alt hem de üstten uzaklaşıyorsa, en uygun çözücü giriş noktası kolon boyunca herhangi bir yerden olabilir.

Buradaki çözümde çözücünün yarısı taze beslemeyle, diğer yarısı beslemenin altından verilmiştir. Çünkü MEK heptanın 18 °C, tolüenin 32 °C altında kaynamaktadır, besleme kademesinin altından çözücü verilmezse çözücü derişimi aşağıya doğru hızla azalır. Son tasarım yapılmadan diğer çözücü giriş noktaları da incelenmelidir.

Sistem özellikleri: Kolonun toplam yoğuşturucuya ve kısmi kazana sahip olduğu, yoğuşturucunun atmosfer basıncında çalıştığı ve kolon boyunca ihmal edilebilir basınç düşüşü olduğu varsayılacaktır. Geri akış sıcaklığı, kabarcıklanma noktası ya da doygunluk sıcaklığı olacaktır. Beslemelerin doygun sıvı olduğu varsayılacaktır. Bu özellikler herhangi bir bileşim için her beslemenin sıcaklık ve basıncını sabitler.

Kütle dengliği: Üst ürün ve alt üründe sırasıyla 0,005 ve 0,99 tolüen derişimi belirlenmiştir. MEK-heptan azeotropunun biraz altında bir üst ürün bileşimi verecek çözücü/besleme oranı kullanılacaktır.



Şekil .A.1 Çözücü/besleme oranı 1,941 için kütle dengliği kurulması(Smith, 1963).

Çözücü/besleme oranı 1,941 için kütle dengliği kurulması Şekil A.1'de verilmiştir. Üst ürün bileşimi, damıtma çizgisinin azeotropa yaklaştığı azeotrop tarafında olmalıdır. Toluen köşesinden sıcaklık yüzeyinin eğimi MEK köşesinin yönünde daha büyüktür ve bu yüzden toluen köşesinden damıtma çizgisi aşağı doğru MEK köşesine doğru dönecek ve azeotropa aşağıdan yaklaşacaktır. Bu yüzden D

azeotropun altında olmalıdır. Bu oran artı çözücünün besleme kademesi ve besleme kademesi altı arasında ayrılması kararı, beslemenin 100 molü başına şu besleme hızları ve bileşimlerini sağlar. F_1 saf MEK'yi F_2 ise taze besleme ve MEK karışımını göstermektedir.

Çizelge A.1 Kütle denklığı(Smith, 1963)

Bileşen	$F_1 X_{F1}$	X_{F1}	$F_2 X_{F2}$	X_{F2}
MEK	97,05	1,00	97,05	0,4925
N-heptan	0,0	0,0	55,00	0,2791
Toluen	0,0	0,0	45,00	0,2284
	97,05	1,00	197,05	1,00

Toluen denklığı kurulursa ürün hızları elde edilir.

$$45=D(0,005)+(294,1-D)(0,99)$$

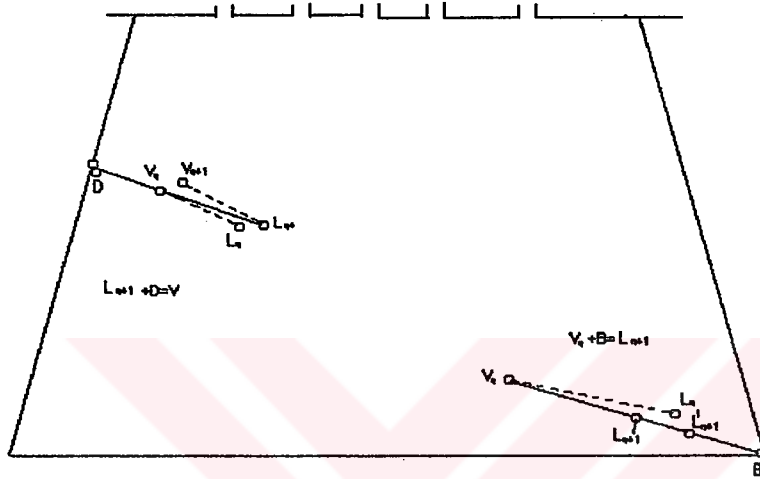
$$D=249,9 \text{ mol/saat}$$

$$B=294,1-249,9= 44,2 \text{ mol/saat}$$

Şekil A1'den $x_{M,B}=0,007$ ve $x_{H,B}= 0,003$ olduğu bulunur ve kütle denklığı kurulursa, $x_{M,D}=0,7755$ ve $x_{H,D}=0,2197$ şeklinde bulunur.

Çalışma doğrusu eşitlikleri: Bir L/V oranının belirlenmesi, kolon boyunca sabit molar üst akım profilini sabitleyecektir. Toplam kademe sayısı belli değilken iki bileşen arasındaki ayırma belirlendiğinden, belirlenen geri akışın minimum değerin üstünde olmasına dikkat edilmelidir. Kolonun farklı bölgelerinde minimum geri akış oranları Şekil A.2'de gösterilen yöntemle doğru olarak kontrol edilebilir. Bir bağ çizgisi(kesikli) damıtmanın olası bir çizgisi boyunca bir yere yerleştirilir ve bağ çizgisi fark noktasını gösteren kütle denklığı doğrusunun parçası ile karşılaştırılır. Örneğin, kolonun alt kısmında B fark noktasıdır ve $L_{n+1}-V_n=B'$ 'dir. Böylece L_{n+1} , n kademesi için bağ çizgisinin buhar ucunu B fark noktasına bağlayan düz doğru üzerine yerleştirilir. İç geri akış oranı L/V, BV_n doğru parçasının BL_{n+1} doğru parçasına oranı olarak verilir. Oran

çok küçükse L_{n+1} L_n 'e göre B'ye daha yakın olacaktır ve $n+1$ kademesi için bağ çizgisi, n kademesi bağ çizgisine göre, D'ye doğru daha az ilerleyecektir. Sonuç olarak bağ çizgileri ve kütle denklığı çizgileri uygun olacaktır ve sabit bileşim bölgesi elde edilir.



Şekil A.2 kolonun altı ve üstünde minimum geri akış oranının tahmin edilmesi(Smith, 1963).

L_{n+1} çalışılan geri akış oranını temsil ederken, L'_{n+1} minimumun altındaki geri akışı temsil eder. Aynı kontrol D'ye yakın bağ çizgisi ile yapılabilir.

0,6 olan iç geri akış oranının (L/V) minimum geri akışın üstünde olduğu bulunmuştur. Kolon boyunca uyan sabit molar üst akım hızları şöyledir.

$$D=249,9 \text{ mol/saat}$$

$$V=V'=V''=624,7 \text{ mol/saat}$$

$$L=374,8 \text{ mol/saat}$$

$$L'=L+F_2=374,8+197=571,8 \text{ mol/saat}$$

$$L''=L'+F_1=571,8+97=668,8 \text{ mol/saat}$$

Farklı bölgeler için çalışma doğrusu eşitlikleri şöyledir.

$$\text{Üst: } x_{i,n+1}=1,6667 y_{i,n}-0,6667 x_{i,D}$$

$$\text{Orta: } x_{i,n+1}=1,0925 y_{i,n}+0,3446 x_{i,F2}-0,437 x_{i,D}$$

$$\text{Alt: } x_{i,n+1} = 0,9341 y_{i,n} + 0,06609 x_{i,B}$$

Eşitlik sabitlerinin özeti Çizelge A.2’de verilmiştir

Çizelge A.2 Eşitlik sabitleri(Smith, 1963)

Bileşen	x_D	x_B	Alt $0,06609 x_B$	Orta $0,3446 x_{F2} - 0,437 x_D$	Üst $0,6667 x_D$
MEK	0,7754	0,007	0,0005	-0,1691	0,5170
N-heptan	0,2196	0,003	0,0002	0,0002	0,1464
Toluen	0,0050	0,990	0,0654	0,0765	0,0033
	1,000	1,000			

Denge verileri: MEK-heptan-toluen sistemi için veriler Steinhauser ve White (1946) tarafından yayınlanmıştır. Sistem iki sabitli Redlich-Kister eşitliği ile uygun bir şekilde ilişkilendirilmiştir.

Entalpi verileri: Sabit bileşimde aktivite katsayıları üzerine sıcaklığın etkisi ölçülmemiştir. Bu yüzden L^∞ değerleri aktivite katsayılarından elde edilemez. Bununla birlikte Pierottinin korelasyonu ile sıcaklığın fonksiyonu olarak sonsuz seyrelmede aktivite katsayılarını tahmin etmek mümkündür. Bu çözümde entalpi denkliği kurulmayacaktır.

Kademe-kademe hesaplamalar: Kademe kademe hesaplamalar aşağıda ifade edildiği gibi denge ilişkilerinin birbiri ardısıra kullanımı ile gerçekleştirilir.

$$y_{i,n} = \frac{(\alpha_{i-r} x_i)_n}{\sum (\alpha_{i-r} x_i)_n}$$

Hesaplamalar alt kademedan başlar ve belirlenen üst ürün bileşimi elde edilene kadar yukarıya doğru ilerlenir. Beslemeler en uygun yerlerinden verilir. En uygun yer deneme yanılma yöntemi ile belirlenir.

Kademe kademe hesaplamalar Çizelge A.3'te gösterilmiştir.

Çizelge A.3 Kolonun alt kısmı için kademe kademe hesaplama

Kademe(i)	Bileşen	x_i	α_i	$\alpha_i x_i$	y_i	$0,9341 y_i$
1	MEK	0,007	3,48	0,0244	0,0239	0,0223
	n-heptan	0,003	1,98	0,0059	0,0058	0,00542
	Toluen	0,990	1,00	0,99	0,9703	0,9064
2	MEK	0,0228	3,42	0,0780	0,0735	0,0687
	n-heptan	0,00562	1,97	0,0111	0,0105	0,00981
	Toluen	0,9718	1,00	0,9718	0,9160	0,8556
3	MEK	0,0692	3,3	0,2289	0,1953	0,1824
	n-heptan	0,010	2,0	0,020	0,0171	0,0160
	Toluen	0,921	1,0	0,9210	0,7876	0,7357
4	MEK	0,1829	3,0	0,5487	0,3965	0,3703
	n-heptan	0,0162	2,12	0,0343	0,0248	0,0232
	Toluen	0,8010	1,00	0,8010	0,5787	0,5405
5	MEK	0,3708	2,67	0,990	0,5997	0,5601
	n-heptan	0,0234	2,35	0,0550	0,0333	0,0311
	Toluen	0,6059	1,00	0,6059	0,3670	0,3428
6	MEK	0,5606	2,40	1,3454	0,7327	0,6844
	n-heptan	0,0313	2,64	0,0826	0,045	0,042
	Toluen	0,4082	1,00	0,4082	0,2223	0,2076
7	MEK	0,6849	2,28	1,5616	0,7983	0,7456
	n-heptan	0,0422	2,88	0,1215	0,0621	0,058
	Toluen	0,2730	1,00	0,2730	0,1396	0,1304
8	MEK	0,7460	2,25	1,6785	0,8201	
	n-heptan	0,0582	2,96	0,1723	0,0842	
	Toluen	0,1958	1,00	0,1958	0,0957	

Bu V_8 bileşimi besleme 7. Kademe olduğu anda aşağıda elde edilen V_8 kadar D'ye yakın değildir. Bu yüzden hesaplamalara y_7 ile başlayarak ve kolonun orta kısmı için çalışma doğrularını kullanarak devam edilir

Çizelge A.5 Kolonun üst kısmı için kademe kademe hesaplama

Kademe(i)	Bileşen	x_i	α_i	$\alpha_i x_i$	y_{i-1}	$1,6667y_{i-1}$
12	MEK	0,6972	2,54	1,7709	0,7285	
	n-heptan	0,1881	2,54	0,4778	0,2207	
	Toluen	0,1147	1,00	0,1147	0,0708	
13	MEK	0,7319	2,52	1,8444	0,7493	
	n-heptan	0,1906	2,60	0,4956	0,2022	
	Toluen	0,0775	1,00	0,0775	0	
14	MEK	0,7545	2,50	1,8862	0,7629	
	n-heptan	0,1953	2,60	0,5078	0,2050	
	Toluen	0,0502	1,00	0,0502	0,0321	
15	MEK	0,7962	2,5	1,9230	0,7717	
	n-heptan	0,1999	2,64	0,5297	0,2078	
	Toluen	0,0309	1,00	0,0309	0,0205	
16	MEK	0,7735	2,51	1,9415	0,7743	
	n-heptan	0,2091	2,60	0,5437	0,2133	
	Toluen	0,0174	1,00	0,0174	0,0124	
17	MEK	0,7762	2,52	1,9560	0,7759	
	n-heptan	0,2156	2,58	0,5562	0,2172	
	Toluen	0,0082	1,00	0,0082	0,0069	
					0,7761	
					0,2207	
					0,0032	

V_{17} 'deki toluen derişimi belirlenen 0,005 değerinin altındadır.

Diğer çözücü giriş noktası ve diğer geri akış hızları için diğer durumlar çalışılabilir. Bir kez en iyi besleme giriş noktası ve geri akış oranı bilinirse, faz hızlarını düzeltmek için entalpi denkliği kullanılabilir.

EK AÇIKLAMALAR B

B. ÖZÜTLEMELİ DAMITMA İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

%50 toluen ve %50 metil siklo hegzan (MCH) içeren bir karışımdan toluenin %95'ini ayırarak çözücü içermeyen %99 saflıkta ürün elde etmeye uygun bir özütlemeli damıtma kolonunun kaç kademe içermesi gerektiği bulunacaktır. Sistemde sürükleyici olarak fenol kullanılmaktadır.

Çözüm:

Örnek problemlerde kademe sayısı, besleme konumu, kolon çapı gibi bilgilerin belirli olduğu varsayılacaktır. Yoğuşturucudaki atmosfer basıncı ve gerçek kademe başına 0,0136 atm'lik basınç düşüşü tüm kademelerdeki basıncı belirleyecektir. Kabarcıklanma noktası geri akışı ve beslemeler kullanılacaktır. Çözücü (F_2)/Taze besleme(F_1) oranı 3,3 olarak kullanılacaktır. Geri döndürülen çözücü derişimi aşağıdaki gibi belirlenecektir.

Çizelge B.1 Kütle denklığı(Smith, 1963)

Bileşen	$F_1 X_{F1}$	x_F	$F_2 X_{F2}$	X_{F2}
Fenol	0	0	327,03	0,991
MCH	50	0,5	0	0
Toluen	50	0,5	2,97	0,009
	100	1,0	330,0	1,0

Taze besleme en uygun yerden yapılmaktadır. Çözücü beslemesinin yeri üst ürünün gerekli saflığını sağlayacak şekilde ayarlanacaktır. Toluenin %95'i geri kazanıldığında üst üründe 0,002 ya da daha az fenol derişimi olacaktır. Çözücü geri kazanım kolonu üst ürünü %99 saflıkta toluen isteniyorsa, alt üründe MCH'nin toluene oranı 1/99 olmalıdır.

Alt bölümde geri akış oranı (L/V) 1,8 olarak kullanılacaktır. Belirlenen geri akışın minimum değerini üstünde olup olmadığı azeotropik damıtma örneğinde anlatılan yöntemle kontro edilmiştir.

Kütle denkliği:

Alt ürün kütle denkliği;

$$\text{Toluen} = 0,95(100)(0,5) + (330)(0,009) = 50,47 \text{ mol/saat}$$

$$\text{MCH} = (1/99)(50,47) = 0,51 \text{ mol/saat}$$

$$\text{Fenol} = (330)(0,991) - (0,002)D = 327,03 - 0,002D$$

Böylece;

$$B = 378,01 - 0,002D$$

Üst ürün kütle denkliği;

$$\text{Toluen} = (0,05)(100)(0,05) = 2,5 \text{ mol/saat}$$

$$\text{MCH} = (0,5)(100) - 0,51 = 49,49 \text{ mol/saat}$$

$$\text{Fenol} = 0,002D$$

Böylece;

$$D = 52,09 \text{ mol/saat}$$

Toplam kütle denkliği Çizelge B.2’de özetlenmiştir.

Çizelge B.2 Toplam kütle denkliği

Bileşen	Dx_D	x_D	Bx_B	x_B
Fenol	0	0	327,03	0,991
MCH	50	0,5	0	0
Toluen	50	0,5	2,97	0,009
	100	1,0	330,0	1,0

Çalışma doğruları eşitlikleri: Sabit molsel taşıma varsayılacaktır. Alt kısımda L/V oranı 1,8 olarak belirlenmiştir. Kolon boyunca hızlar şu şekildedir. Tek çizgiler kolonun orta kısmını, çift çizgiler kolonun alt kısmını temsil etmektedir.

$$B = 337,91$$

$$L'' = B + V'' = B + 0,555L'' = 850,3 \text{ mol/saat}$$

$$L'=L''-F_1=850,3-100=750,3 \text{ mol/saat}$$

$$L=L'-F_2=750,3-330=420,3 \text{ mol/saat}$$

$$V=V'=V''=L''-B=472,4 \text{ mol/saat}$$

Kolonun farklı bölgeleri için çalışma doğrusu eşitlikleri şöyledir.

$$\text{Üst: } x_{i,n+1}=1,124y_{i,n}-0,1239x_{i,D}$$

$$\text{Orta: } x_{i,n+1}=0,6296y_{i,n}+0,4398x_{i,F2}-0,06942x_{i,D}$$

$$\text{Alt: } x_{i,n+1}=0,5555y_{i,n}+0,4444x_{i,F}$$

Çalışma doğrusu sabitleri Çizelge B.3'te özetlenmiştir.

Çizelge B.3 Çalışma doğrusu sabitleri

Bileşen	Alt $0,4444x_{i,B}$	Orta $0,4398 x_{i,F2}-0,06942x_{i,D}$	Üst $0,1239 x_{i,D}$
Fenol	0,3845	0,4357	0,0002
MCH	0,0006	-0,0659	0,1177
Toluen	0,0594	0,0007	0,0059

Denge verileri: Elle hesaplama için denge verileri bağıl uçuculuk şeklinde kullanılır. Bağıl uçuculukların kullanımı kademe-kademe hesaplamaları sırasında kabarcıklaşma noktası hesaplamalarına ihtiyaç göstermez. Bununla birlikte entalpi denkliği kurulacaksa , sıvı bileşiminin fonksiyonu olarak aktivite katsayılarını tahmin etmek gereklidir. Aktivite katsayıları Margules tipi eşitliklerin bazı şekilleri ile ya da grafiksel olarak tahmin edilebilir.

Kademe-kademe hesaplamalar: Aşağıda gösterilen denge ilişkisi kullanılmaktadır:

$$y_{i,n} = \frac{(\alpha_{i-r}x_i)_n}{\sum (\alpha_{i-r}x_i)_n}$$

Çizelge B.4 Kademe kademe hesaplamalar(devam)

Kademe(i)	Bileşen	x_i	α_i	$\alpha_i x_i$	y_{i-1}	$0,1,124y_{i-1}$
14	Fenol	0,0469	0,52	0,0244	0,0419	0,0471
	MCH	0,8712	1,19	1,0367	0,8800	0,9891
	Toluen	0,0819	1,00	0,0819	0,0781	0,0878
15	Fenol	0,0237	0,64	0,0152	0,0213	0,0239
	MCH	0,9016	1,15	1,0368	0,9070	1,0195
	Toluen	0,0747	1,00	0,0747	0,0717	0,0806
16	Fenol	0,0150	0,67	0,0100	0,0135	0,0152
	MCH	0,9164	1,13	1,0355	0,9202	1,0343
	Toluen	0,0686	1,00	0,0686	0,0663	0,0745
17	Fenol	0,0099	0,71	0,0070	0,0090	0,0101
	MCH	0,9268	1,13	1,0473	0,9294	1,0446
	Toluen	0,0633	1,00	0,0633	0,0616	0,0692
18	Fenol	0,0069	0,73	0,0050	0,0063	0,0071
	MCH	0,9354	1,12	1,0476	0,9371	1,0533
	Toluen	0,0577	1,00	0,0577	0,0566	0,0636
19	Fenol	0,0049	0,74	0,0036	0,0045	0,0051
	MCH	0,9426	1,11	1,0465	0,9435	1,0605
	Toluen	0,0525	1,00	0,0525	0,052	0,0584
20	Fenol	0,0035	0,75	0,0026	0,0033	0,0037
	MCH	0,9490	1,11	1,0534	0,9491	1,0668
	Toluen	0,0476	1,00	0,0476	0,0476	0,0535
21	Fenol	0,0025	0,76	0,0019	0,0024	0,0027
	MCH	0,9550	1,11	1,0600	0,9545	1,0729
	Toluen	0,0425	1,00	0,0425	0,0431	0,0484
22					0,0017	
					0,9598	
					0,0385	

Çözücünün 13.kademedan verilmesiyle istenen tolue ve fenol bileşimlerine ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Agarwal, M. and Galkar, V.G., 1992, Extractive Distillation with Aqueous Solutions of Hydrotropes, Chem. Eng. Comm., 115, 83-94.

Al-Mansi, N.M., Khedr, M.A. and El- Zanati, E. M., 1994, Purification of Esterified Fusel Oil by Extraction of Acetic Acid, Modell., Meas. Control, C,46, 4, 57-63.

Andersen, H.W., Laroche, L. and Morari M., 1995, Effect of Design On the Operation of Homogeneous Azeotropic Distillation, Computers Chem. Engng., 19, 1, 105-122.

Antonia, M., Venia, T., 1994, Mass Transfer in Extractive Distillation of Ethanol/ Water by Packed Columns, J. Chem. Eng- Jpn., 27, 6, 824-827.

Banchero, J. and Badger, W.L., 1986, Kimya Mühendisliğine Giriş. İ, Çataltaş (Çev.), Üçüncü Baskı, İnkilap Kitapevi, İstanbul, 885s.

Batista, E., Meirelles, A., 1997, Simulation And Thermal Integration SRV in Extractive Distillation Column, Journal of Chemical Engineering of Japan, 30, 1, 45-51.

Berg, L., 1983a, Separation of Ethylbenzene from p- and m-Xylene by Extractive Distillation Using Mixtures of Oxygenated Organic Compounds, AIChE Journal, 29, 4, 694-696.

Berg, L., 1983b, Separation of Benzene and Toluene from Close Boiling Nonaromatics by Extractive Distillation, AIChE Journal, 26, 6, 961-966.

Berg, L., Yen, A., 1985, The Unusual Behaviour of Extractive Distillation Reversing the Volatility of the Acetone-Isopropyl Ether System, AIChE Journal, 31, 3, 504-506.

Berg, L., 1992, Separation of Tetrachloroethylene From Butyl Alcohols by Extractive Distillation, US 5160585 (CL203-57., B0103/40), 5pp.

Borisiva, İ.A., Sidorov, S.A., Sokolov, N.M., Ershova, N.M. and Polivano, 1992, A.N., Recovery of Solvents From Wastewaters From the Manufacture of Organosilicon Products, Su 1.766-897 (Cl. C07C15/05), 37, 86-87.

Chianese, A., Zinamosca, F., 1990, Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation With a Mixed-Solvent Entrainer, The Chemical Engineering Journal, 43, 59-65.

Çömlekçi, N., 1988, Deney Tasarımı ve Çözümlemesi, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir, 312s.

Demiral, H., 1997, Şlempe Arıtım Tesisi Atığı Kondensatın Damıtma Yöntemi ile Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 157s (yayımlanmamış).

Demiral, H., Selengil, U., Yıldırım, M.E., 1998, Eskişehir Alkol Fabrikası Arıtım Tesisi Atığı Kondensatta Bulunan Asetik Asidin Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemiyle Geri Kazanılması, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi3 (UKMK3) Bildiri Kitabı, Erzurum, 1412-1417.

Doherty, F.D. and Calderola, G.A., 1985, Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, 474-485.

Duan, Z., Lei, R., Zhou, R., Yeng, J., Ji, S. and Jiang, W., 1996, Study on Salt-Containing Extractive Distillation. (I) Preparation of Anhydrous Alcohol Using Etandiyol and Kac, Petrochem. Technol., 9(6), 350, 3364-3372.

Dyk, B., Nieuwoudt, I., 2000, Design of Solvents for Extractive Distillation, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 1423-1429.

Elmas, G.,1998, Etil Alkol-Su Karışımlarında Ekstraktif Distilasyonun Tuz Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Furter, W.F., 1991, Extractive Distillation By Salt Effect, Chem.Eng.Comm., 116, 35-49,

Furter, W.F., 1993, Production of Fuel-Grade Ethanol By Extractive Distillation Employing The Salt Effect, Separation and Purification Methods, 22(1), 1-21.

Gaikar, V.G., Sau, G.K., 1996, Extractive Distillation of p- Cresol/ 2,6 Xylenol Mixtures in the Presence of Alkonalamines, Separation Science and Technology, 31, 14.

Geankoplis, C.J., 1983, Transport Processes and Unit Operations, Boston, Second Edition, 862p.

Gruber, D., Langenheim, D. and Gmehling, J., 1997, Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Chromatography, J. Chem.Eng. Data, 42, 882-885.

Haddad, P.O. and Edmister, W.C., 1972, Isothermal P-T-x-y Data: Water+Acetic Acid at 70 °C, J. Chem. Eng. Data, 17, 275

Hartl, J. and Marr, R., 1993, Extraction Process For Bioproduct Separation, Separation Science and Technology, 28(1-3), 805-819.

Hunek, J., Gal, S., Fesel, F., Glavic, F., 1989, Separation of an Azeotropic Mixture by Reverse Extractive Distillation, AIChE Journal, 35, 7, 1207-1210.

Ingale, M.N. and Mahajani, V.V., 1996, Recovery of Carboxylic Acids C₂-C₆ From an Aqueous Waste Stream Using Tributylphosphate(TBP): Effect of Presence of İnorganic Acids and Their Sodium Salts, Separation Technology, 6, 1-7.

Ito, T. and Yoshida, F., 1963, Isobaric P-T-x-y Data: Water+Acetic Acid at 760 mmHg, J.Chem.Eng. Data, 8, 315.

Jacobsen, E.W., Laroche, L., Morari, M., Skogestad, S., Andersen, H.W., 1991, Robust Control of Homogeneous Azeotropic Distillation Columns, AIChE Journal, 37, 12, 1810-1824.

Kim, J.H. and Yoo, Y.J., 1992, Process Development for the Distillation of Ethanol Considering By- Products, Hwahak Konghak, 30(1), 65-69.

Kirk-Othmer, , 1980, Encyclopedia of Chemical Technology, A. Willey-Interscience Publication, New York, Vol. 8, 387-403.

Knapp, J.P. Doherty, F.M., 1994, Minimum Entrainer Flows for Extractive Distillation: a Bifurcation Theoretic Approach, AIChE Journal, 40, 2, 1994.

Komotani, T.K., Motemiki, N., Hiretetsu, A., 1999, Recovery of Acetic Acid, www.delphion.com, Mitsubishi Chemical Corp., pn: jp11246470A2.

Larian, M.G., 1958, Fundamentals of Chemical Engineering Operations, Prentice-Hall Inc., USA, 644p.

Lee, F.M. and Robert, H., 1985, Solvent Screening Study And Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 168-172.

Lee, F.M., 1986, Use of Organic Sulfones as the Extractive Distillation Solvent for Aromatics Recovery, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 949-957.

Lee, F.M. and Daniel, M., 1987, Two Liquid Phase Extractive Distillation for Aromatics Recovery, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 564-673.

Lee, F.M., 1997, Extractive Distillation: Separating Close-Boiling-Point Components, GTC Technology Corp., [www. ceexpo99.htm](http://www.ceexpo99.htm), 1-8.

Lee, F.M. and Gentry, J.C., 1997, Don't Overlook Extractive Distillation, Chemical Engineering Progress, 93, 10, 56-64.

Lelkes, Z., Long, P., Benadda, B. and Moszkowicz, P., 1998, Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier, AIChE Journal, 44, 4, 810-822.

Leng, P., Yatim, H., Moszkowicz, P. and Otterbern, M., 1994, Batch Extractive Distillation Under Constant Reflux Ratio, Computers- Chem. Eng., 18, 11/12, 1057-1069

Lynn, S., Hamson, D.N., 1986, Multieffect Extractive Distillation for Separating Aqueous Azeotropes, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 936-941

Martinez, E., Ossa, D.L. and Serrano, M.A., , 1991, Salt Effect on the Composition of Alcohols Obtained From Wine By Extractive Distillation, Am. J. Enol. Vitric., 42,3, 252-254.

Mashiko, M., Hagesewa, H.M., 1999, Recovery of Acetic Acid- Containing Wastewater, www.delphion.com, Teijin LTD., Japan, pn: jp11228486A2.

McCabe, W.L., and Smith, J.C., 1976, Unit Operations of Chemical Engineering, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1028p.

Milani, S.M., 1999, Optimization of Solvent Feed Rate for Maximum Recovery of High Purity Top Product in Batch Extractive Distillation, Chemical Engineering Research and Design, 77 A5.

Minoru, M., Masahiko, M., Hideo, H., 1998, Recovery of Acetic Acid, www.delphion.com, Teijin LTD., pn: jp10114699A2.

Momoh, S.O., 1991, Assessing the Accuracy of Selectivity as a Basis for Solvent Screening in Extractive Distillation Process, *Separation Science and Technology*, 26, 5, 729-742.

Möllmann, C. and Gmehling, J., 1997, Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Chromatography, *J. Chem.Eng. Data*, 42, 35-40.

Neumann, R., and Sasson, Y., 1984, Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in a Packed Chemorectification Column, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 654-659.

Perry, R.H. and Chilton, C.H., , 1973, *Chemical Engineers Handbook*, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1922p.

Petrucci, R.H. and Harwood, W.S., 1993, *General Chemistry*, Macmillan Publishing Company, New York, Sixth Edition, 511p.

Ralf, D., 1997, Decomposition of Azeotropic Mixtures by Rectification, *Fortschr- Ber.*, 3, 476, 1-148.

Resa, J.M., Gonzalez, C., Ruiz, A. , 2000, Experiments of Extractive Distillation at Laboratory Scale for the Rupture of the Azeotropic Mixture Acetone+ Isopropyleter, *Separation and Purification Technology*, 18,2, 103-110.

Ruiz, C., Coca, J., Vega, A. and Drez,E.V., 1997, Extractive Distillation of Hydrocarbons with Dimethylformamide: Experimental and Simulation Data, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4934-4939.

Saha, B., Chopade, S.P. and Mahajani, S.M., 2000, Recovery of Dilute acetic Acid Through Esterification in a Reactive Distillation Column, *Catalysis Today*, 60, 147-157.

Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, Birinci Baskı, 672s.

Schmidt,A., Windsperger, A. and Friedl, A., 1987, Process for the Separation of Oxygen Containing Organic Compounds From Aqueous Media, Eur. Pat. Appl. EP 235117 (Cl. B01D11/04), 5pp.

Smith, B. D., 1963, Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, 647p.

Tedder, D.W., Tawfik, W.Y., Poehtem, S.R., 1986, Ethanol Recovery From Low Grade Fermentates by Solvent Extraction and Extractive Distillation, Sep. Sci. Tech., 2, 247-254.

Tian, H., Zhu, H., Huo, W., and Su, Y., 1992, Recovery of Carboxylic Acids From Dilute Aqueous Solution by Solvent Extraction, Shiyu Huagong, 21, 12, 819-923; Chemical Abstracts, Vol. 120.

Treyball,R.E., 1980, Mass Transfer Operations, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 784p.

Yan, Y., Wong, C., 1997, Kinetics of Extraction of Acetic Acid From its Dilute Aqueous Solution with Trioctylamine, Harbin Gongye Daxue Xuebau, 29(1), 93-95; Chemical Abstracts , Vol. 127.

Yee, G.F., 2000, In Depth Look at Extractive Distillation, www.cheresources.com/extrdist.shtml, 1-16.

Yılmaz, Ö., Can, Ş., 2000, Çevre ve Kalkınma Arasında Seçim Yapmak Zorundamıyız, E.İ.E. Bülteni, Sayı 171, 23-36.

EK I

70 mmHg'DA ASETİK ASİT-SU SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ (Ito and Yoshida, 1963)

Sıcaklık (°C)	x ₁	y ₁
53,1	0,006	0,0365
52,1	0,0435	0,0965
51,2	0,072	0,140
49,8	0,152	0,237
48,7	0,254	0,347
47,9	0,360	0,453
47,3	0,471	0,561
46,7	0,534	0,622
46,5	0,566	0,653
45,9	0,663	0,742
45,6	0,744	0,811
45,2	0,831	0,878
45,0	0,896	0,925
44,6	0,959	0,973

EK II

200 mmHg'DA ASETİK ASİT-SU SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ (Ito and Yoshida, 1963)

Sıcaklık (°C)	x_1	y_1
77,7	0,011	0,0385
75,9	0,050	0,111
75,3	0,078	0,153
73,6	0,148	0,246
73,2	0,168	0,272
71,7	0,28	0,391
70,6	0,389	0,499
69,8	0,467	0,573
69,2	0,543	0,647
69,0	0,560	0,662
68,1	0,642	0,734
67,7	0,742	0,816
67,2	0,842	0,888
67,0	0,901	0,929
66,5	0,955	0,969

EK III

70 °C'de ASETİK ASİT-SU SİSTEMİNİN x-y VERİLERİ (Haddad and Edmister, 1972)

Basınç (mmHg)	x_1	y_1
138,2	0,00	0,00
139,6	0,0073	0,0014
143,1	0,0123	0,0185
158,9	0,0309	0,0515
168,3	0,0514	0,0861
179,1	0,0892	0,1368
187,4	0,1313	0,1929
193,1	0,1693	0,2385
200,3	0,2233	0,3098
208,5	0,3047	0,3932
215,9	0,4170	0,5112
223,6	0,5681	0,6528
228,6	0,7585	0,8141
233,7	1,00	1,00

EK IV

ÖRNEK F ÇİZELGESİ (Çömlekçi, 1988)

Payda s.d.	Daha büyük F değeri olasılığı	Pay s.d.						
		1	2	3	4	5	6	7
1	0,100	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91
	0,050	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8
	0,025	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2
	0,010	4052	4999,5	5403	5625	5764	5859	5928
	0,005	16211	20000	21615	22500	23056	23437	23715
2	0,100	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35
	0,050	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35
	0,025	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36
	0,010	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36
	0,005	198,5	199,0	199,2	199,2	199,3	199,3	199,4
3	0,100	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27
	0,050	10,13	9,55	9,28	9,15	9,01	8,99	8,89
	0,025	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62
	0,010	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67
	0,005	55,15	49,80	47,47	46,19	45,39	44,84	44,43
4	0,100	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,04	3,98
	0,050	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09
	0,025	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07
	0,010	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98
	0,005	31,33	26,28	24,26	23,15	22,46	21,98	21,62
5	0,100	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37
	0,050	6,61	5,79	5,41	5,18	5,05	4,95	4,88
	0,025	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85
	0,010	16,26	13,20	12,06	11,39	10,97	10,67	10,48
	0,005	22,78	18,39	16,53	15,56	14,94	14,51	14,20
6	0,100	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01
	0,050	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21
	0,025	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,83	5,70
	0,010	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26
	0,005	18,63	14,54	12,92	12,02	11,46	11,07	10,74