

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZEOTROPİK ÖZELLİĞE SAHİP BAZI
KARIŞIMLARIN FAZ DENGE VERİLERİ**

Serap ATMACA

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

Danışman


Yard. Doç. Dr .Lutfullah M. SEVGİLİ

Şubat, 2010

İSTANBUL

Bu çalışma 18/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemeler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi



Yard.Doç.Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ (Danışman)


İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Umur DRAMUR

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yard. Doç. Dr. Metin HASDEMİR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmam boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yard.Doç.Dr.Lutfullah M.SEVGİLİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın değerli öğretim üyelerine ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Şubat, 2010

Serap ATMACA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
ÖZET	X
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. FAZ DENGESİ KAVRAMI.....	3
2.2. TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ KANUNU VE İÇ ENERJİ.....	3
2.2.1. Entalpi.....	4
2.3. TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ KANUNU VE ENTROPİ.....	5
2.4. TEMEL TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR.....	5
2.5. SIVI – BUHAR DENGESİ.....	6
2.5.1. Denge Kriteri ve Kimyasal Potansiyel.....	6
2.5.2. Fugasite ve Sıvı- Buhar Dengelerinde Fugasitelerin Eşitliği Kriteri..	8
2.6. SIVI-BUHAR SİSTEMLERİNDE FAZ DİYAGRAM TİPLERİ.....	11
2.7. İDEAL ÇÖZELTİLER.....	12
2.8. İDEAL OLMAYAN ÇÖZELTİLER.....	13
2.8.1. Azeotrop Oluşturmayanlar.....	13
2.8.2. Düşük-Kaynayan Azeotropik Sistemler.....	14

2.8.3. Yüksek-Kaynayan Azeotropik Sistemler.....	16
2.8.4. Heterojen Azeotropik Sistemler.....	16
2.8.5. Heterojen, Azeotrop Oluşturmayan Sistemler.....	18
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	19
3.1. MODEL DENKLEMLER.....	19
3.1.1. Wilson Modeli.....	19
3.1.2. UNIFAC Modeli... ..	21
3.2. DENEYSSEL YÖNTEM.....	22
3.2.1. Deney Düzenegi Hakkında Genel Bilgi.....	22
3.2.2. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri.....	24
3.3. DENEMELERİN YAPILIŞI VE ANALİZ YÖNTEMİ.....	24
3.3.1. Denemelerin Yapılışı.....	24
3.3.2. Analiz Yöntemi.....	25
3.3.3. Genel Denge Denklemi.....	25
3.3.4. Buhar Basıncının Hesaplanması.....	25
3.3.5. Termodinamik Tutarlılık Testleri.....	26
3.3.5.1. Redlich-Kister Tutarlılık Testi.....	26
3.3.5.2. Herington Tutarlılık Testi.....	26
4. BULGULAR VE HESAPLAMALAR.....	27
4.1. DENEMELERDEN ELDE EDİLEN VERİLER.....	27
4.1.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat(2) Sistemi.....	27
4.1.1.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat(2) Sistemi Tutarlılık Testi.....	30
4.1.2. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi.....	30
4.1.2.1. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi	

<i>Tutarlılık Testi</i>	33
4.1.3. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi	33
<i>4.1.3.1. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi</i>	
<i>Tutarlılık Testi</i>	36
4.1.4. γ-Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi	36
<i>4.1.4.1. γ- Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi</i>	
<i>Tutarlılık Testi</i>	39
<i>4.1.4.2. γ- Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminin</i>	
<i>Azeotrop Noktasının Hesabı</i>	40
4.2. MODELLERDEN ELDE EDİLEN VERİLER	40
4.2.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Model	
Verileri	41
4.2.2. Morfolin (1)- γ-Butirolakton (2) Sistemi Model Verileri	44
4.2.3. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Model Verileri	48
4.2.4. γ- Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Model Verileri	51
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	56
6. KAYNAKLAR	57
7. ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : İdeal çözeltinin sıvı – buhar denge diyagramları: a) İzotermal x – y diyagramı; b) izotermal kompozisyonu P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı.	12
Şekil 2.2 : İdeal olmayan ve azeotrop oluşturmeyen sistemlere ait bir sıvı-buhar faz diyagramı a) x-y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı.	14
Şekil 2.3 : Düşük kaynayan azeotropik sistemlere ait sıvı-buhar denge diyagramları: a) x-y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı.	15
Şekil 2.4 : Yüksek kaynayan azeotropik sistemlere ait sıvı-buhar denge diyagramları: a) x-y diyagramı; b) izotermal komp. P diyagramı c) İzobarik komp. T diyagramı.	16
Şekil 2.5 : Heterojen azeotropik sistem için sıvı-buhar denge diyagramları:a) x-y diyagramı; b) İzotermal komp. P diyagramı c) İzobarik komp. T diyagramı.	17
Şekil 2.6 : Heterojen azeotropik olmayan sistemler için sıvı-buhar denge diyagramları : a) x-y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon-P diyagramı; C) İzobarik kompozisyon-T diyagramı.	18
Şekil 3.1 : Fischer-Labodest sıvı-buhar deney düzeneği	23
Şekil 4.1 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.	28
Şekil 4.2 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi.	28
Şekil 4.3 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.	29
Şekil 4.4 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği	29
Şekil 4.5 : Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi	31
Şekil 4.6 : Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi.	31
Şekil 4.7 : Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.	32
Şekil 4.8 : Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği	32
Şekil 4.9 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.	34
Şekil 4.10 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi.	34
Şekil 4.11 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.	35
Şekil 4.12 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.	35

Şekil 4.13	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.	37
Şekil 4.14	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi.	37
Şekil 4.15	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.	38
Şekil 4.16	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.	38
Şekil 4.17	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin relatif uçuculuk grafiği.	39
Şekil 4.18	: N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	42
Şekil 4.1.9	: N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	42
Şekil 4.20	: N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	43
Şekil 4.21	: N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	43
Şekil 4.22	: N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması. (x_1-y_1)	44
Şekil 4.23	: Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	45
Şekil 4.24	: Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	46
Şekil 4.25	: Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	46
Şekil 4.26	: Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	47
Şekil 4.27	: Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	47
Şekil 4.28	: Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	49
Şekil 4.29	: Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	49
Şekil 4.30	: Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	50
Şekil 4.31	: Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	50
Şekil 4.32	: Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Unifac ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	51
Şekil 4.33	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	52
Şekil 4.34	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	53
Şekil 4.35	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1).	53
Şekil 4.36	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları)	54
Şekil 4.37	: γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1)	54

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri. (200 mm Hg)	27
Tablo 4.2 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.	30
Tablo 4.3 : Morfolin (1)- γ - Butirolakton (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri.(200 mm Hg)	30
Tablo 4.4 : Morfolin (1)- γ - Butirolakton (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.	33
Tablo 4.5 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri. (200 mm Hg)	33
Tablo 4.6 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.	36
Tablo 4.7 : γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge. Verileri (200 mm Hg)	36
Tablo 4.8 : γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.	39
Tablo 4.9 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi NRTL Model Verileri	41
Tablo 4.10 : N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Unifac Model Verileri	41
Tablo 4.11 : Morfolin (1)- γ - Butirolakton (2) Sistemi NRTL Model Verileri	44
Tablo 4.12 : Morfolin (1)- γ - Butirolakton (2) Sistemi Unifac Model Verileri	45
Tablo 4.13 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Wilson Model Verileri	48
Tablo 4.14 : Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Unifac Model Verileri	48
Tablo 4.15 : γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Wilson Model Verileri	51
Tablo 4.16 : γ - Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Unifac Model Verileri	52
Tablo 4.17 : İkili karışımlara ait Wilson Parametre değerleri.	55
Tablo 4.18 : İkili karışımlara ait Wilson ve UNIFAC objektif fonksiyon değerleri	55

SEMBOL LİSTESİ

A	: Helmholtz serbest enerjisi
A,B,C	: Antoine Sabitleri
a_i	: Aktiflik
b	: Serbestlik Enerjisi
C	: Denge de bulunan komponent sayısı
DES	: Dietilsüksinat
f_i	: Saf i komponentinin gerçek standart hal fugasitesi
f_i^o	: Saf i komponentinin standart hal fugasitesi
f_i[^]	: Sabit sıcaklıkta bir karışımdaki i komponentinin fugasitesi
f_i^{^L}	: i komponentinin karışım içindeki sıvı faz fugasitesi
f_i^{^V}	: i komponentinin karışım içindeki buhar faz fugasitesi
G	: Molar Gibbs serbest enerji
G_i	: Kısmi molar Gibbs fonksiyon
GBL	: γ-butirolakton
K	: Denge kompozisyon oranı
KE	: Kinetik enerji
MOR	: Morfolin
n	: Mol sayısı
NMP	: N-metilpirrolidon
P	: Basınç
P_i	: i komponentinin kısmi basıncı
P_i^o	: Saf i komponentinin buhar basıncı
PE	: Potansiyel enerji
Q	: Isı
Q_r	: Reversible proses için ısı
R	: Gaz sabiti
r	: Moleküler Van Der Waals hacmi
S	: Entropi
S_t	: Toplam entropi
T	: Sıcaklık
U	: İç enerji
V	: Hacim
v_i	: Kısmi hacim
V_i	: Saf molar hacim
W	: İş
x_i	: i komponentinin sıvı fazdaki mol fraksiyonu
y_i	: i komponentinin buhar fazdaki mol fraksiyonu
Z	: Bastırılabilme faktörü
z	: Koordinasyon sayısı

Özel İşaretler

α	: Relatif uçuculuk
ϕ	: Fugasite katsayısı
E	: Zenginleşme faktörü
ϕ_i^o	: Buhar fazdaki saf i komponentinin fugasite katsayısı
ϕ^*	: Doymuş fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i$: i komponentinin karışım içindeki fugasite katsayısı
μ	: Kimyasal potansiyel
μ_i	: i komponentinin kimyasal potansiyeli
γ_i	: i komponentinin gerçek standart hale göre karışım içindeki sıvı faz aktivite katsayısı
γ_i^C	: Unifac modelinde i komponentine ait combinatorial aktivite katsayısı
γ_i^R	: Unifac modelinde i komponentine ait residual aktivite katsayısı
ϕ	: Dengedeki faz sayısı
a_{ij}, λ_{ij}	: Unifac ve Wilson etkileşim parametreleri
M	: Termodinamik özellikler
θ	: Verilen basınçta ikili bir sistemin toplam kaynama noktası aralığı

ÖZET

AZEOTROPİK ÖZELLİĞE SAHİP BAZI KARIŞIMLARIN FAZ DENGESİ VERİLERİ

Bu çalışmada, özellikle petrokimya sanayinde önemli bir yere sahip olan γ -Butirolakton, N-Metilpirrolidon, Morfolin ile Dietilsüksinat'ın birbirleriyle oluşturdukları ikili karışımların 200 mm Hg basıncındaki sıvı-buhar denge verileri elde edilmiştir.

Denemeler Fischer Labodest sıvı-buhar denge cihazında gerçekleştirilip, cihazdan alınan sıvı ve buhar faza ait numuneler Clarus 500 Model tipi gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Deneysel verilerin tutarlılığı Herington Tutarlılık yöntemiyle test edilmiştir. Azeotropik özellik gösteren γ -Butirolakton ile Dietilsüksinat'ın azeotrop noktası relatif uçuculuk verileri yardımıyla bulunmuştur.

Çalışılan karışımlara ait aktivite katsayıları WILSON ve UNIFAC modelleri ile hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Çalışmadaki tüm veri ve sonuçlar uygun tablo ve grafiklerle gösterilmiştir.

SUMMARY

PHASE EQUILIBRIA DATA OF SOME AZEOTROPIC MIXTURES

In this study vapor-liquid equilibrium data of binary systems including γ -Butyrolactone, N-methylpyrrolidone, Morpholine, and Diethylsuccinate were measured at 200 mm Hg. These components are important for petrochemical industry.

Experiments were performed by an all-glass Fischer Labodest apparatus. Vapor and liquid phase samples were analyzed by Clarus 500 gas chromatography. The consistencies of the equilibrium data were tested with Herington method. Azeotropic point of γ -Butyrolactone and Diethylsuccinate was calculated using relative volatility data.

Activity coefficients of the studied mixtures were calculated by WILSON and UNIFAC models and compared with the experimental ones. All of the data and correlations were presented by the tables and graphs.

1. GİRİŞ

Fazlar arası denge, kimya mühendisliğini kapsayan birçok işlemin temelini oluşturmaktadır. Ayırma işlemlerinin büyük bir kısmı başarılı bir tasarım için fazlar arası denge verilerine ihtiyaç duyar. Destilasyon ve absorpsiyon gibi ayırma işlemlerinde sıvı ve buhar fazların denge durumundaki kompozisyon farkı, karışımların ayrılmasında önemli bir yere sahiptir. Endüstride bir proses denge halinde nadiren çalışmasına rağmen, denge durumunda fazlar arası ilişkinin bilinmesi, prosesi anlamak ve ekipman dizaynı için gereklidir. Bu da, ekipmanların kendi aralarında dengede olduğunu varsayarak ya da transfer katsayılarını hesaba katarak, ekipmanın her yerindeki değişim hızının denge durumundan sapma ile orantılı olduğunu ele almakla sağlanır. Her iki durumun da kantitatif analizinde mutlaka denge verilerine ihtiyaç duyulur [1]

Buradan hareketle, sıvı-buhar denge verileri, karışımların belirli koşullardaki davranışlarının bilinmesi için önemli bir role sahip olup, destilasyon, absorpsiyon gibi ayırma işlemlerinde ekipman tasarımında, optimum işletme koşullarının seçilmesinde önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, çeşitli plastiklerin, ayrıca γ -butirolakton ve tetrahidrofuran gibi önemli çözücülerin üretiminde önemli bir yere sahip olan 1,4-butandiolün üretimi esnasında ortaya çıkan γ -butirolakton+dietilsüksinat azeotropik karışımının düşük basınçlardaki sıvı-buhar denge davranışı incelenmiştir. Petrokimya sanayinde çözücü olarak önemli bir yere sahip olan γ -butirolaktonun, azeotropik karışımlarından ekstraktif veya azeotropik destilasyonla ayrılmasına yönelik ön bilgi toplamak amacıyla, halkalı-polar yapıdaki çözücülerin, bu karışımdaki komponentler ile ikili sıvı-buhar denge davranışları da incelenmiştir. Söz konusu halkalı-polar çözücü olarak, petrokimya sanayinde BTX ekstraksiyonunda kullanılan N-metilpirrolidon ve morfolin kullanılmıştır. Hem bahsi geçen kimyasal maddelerin petrokimyada kullanılması, hem de literatürde ikili karışımlarına ait sıvı-buhar denge verilerinin bulunmaması, çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır.

Literatürde izobarik şartlarda sıvı-buhar denge verilerinin elde edildiği çalışmalara rastlamak mümkündür [2-8]. Ayrıca bu çalışmada kullanılan halkalı-polar çözücülerin, aromatik hidrokarbonlarla olan ikili karışımlarına ait termodinamik verilere rastlamak da mümkündür [9-15]. Morfolin ve N-metilpirrolidon ile yapılan çalışmalarda ise, hem alifatik hem de aromatik hidrokarbonlarla oluşturdukları sistemlerin termodinamik özellikleri incelenmiştir [16-20]. Dietilsüksinata ait çalışmalarda ise buhar basıncı verilerine rastlanmıştır [21].

2.GENEL KISIMLAR

2.1. FAZ DENGESİ KAVRAMI

Termodinamik, enerjinin bir şekilden başka bir şekle dönüşümünü inceleyen bir bilim dalıdır. Kinetik, potansiyel, iş, ısı, enerji türleri olup birbirlerine dönüşüm halinde bulunmaktadır. Termodinamik sistemlerde faz kavramı, makroskobik olarak tekdüze ve homojen olan bir sistem anlamına gelir. Faz dengesi ise birbiri ile temas halindeki iki ya da daha çok fazın zamandan bağımsız olarak termodinamik özelliklerinde değişme eğilimi olmaması durumudur.

Fazlar arasındaki kütle transferi ve kimyasal tepkimelerdeki denge şartlarını incelemek, bunlardan yola çıkarak kimya sektöründe uygulanan temel işlemlerin verimli olarak gerçekleştirilmesi için somut verilere ulaşmak, termodinamiğin temel işlevleri arasında yer almaktadır [22].

2.2. TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ KANUNU VE İÇ ENERJİ

Kapalı bir sistem için termodinamiğin birinci yasası matematiksel olarak;

$$\Delta E = Q - W \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. ΔE sistemin toplam enerji değişimini, Q sisteme verilen ısıyı, W ise sistemin yaptığı işi simgelemektedir. Toplam enerji değişimi aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir;

$$\Delta E = \Delta(\text{KE}) + \Delta(\text{PE}) + \Delta U \quad (2.2)$$

$\Delta(\text{KE})$ kinetik enerji değişimini, ΔU ise iç enerji değişimini ifade etmektedir. İç enerji, bir cismin sıcaklık, basınç ve bileşimiyle belirlenen içsel haline dayanır ve mikroskobik anlamda moleküllerin ve atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşur. Mutlak değeri hesaplanamadığından değişimi şeklinde termodinamikte yer alır. (2.1) ve (2.2) denklemleriyle;

$$\Delta(KE)+\Delta(PE)+\Delta U=Q-W \quad (2.3)$$

denkleme ulaşılır. Kapalı sistemlerde kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ihmal edilebileceğinden sadece iç enerji değişiminin alınan ısı ve yapılan iş arasındaki mutlak farka eşit olduğu sonucu ortaya konulmaktadır.

$$\Delta U=Q-W \quad (2.4)$$

n mol madde ve sonsuz küçük bir değişim için ;

$$d(nU)=\delta Q-\delta W \quad (2.5)$$

denkleme elde edilir.

2.2.1. Entalpi

En basit termodinamik fonksiyon olan entalpi matematiksel olarak;

$$H=U+PV \quad (2.6)$$

olarak ifade edilir. Sabit basınçta reversibl bir proses için kapalı bir P-V-T sisteminde

$$dH=dU+PdV \quad (2.7)$$

geçerlidir.

$$\Delta W=PdV \quad (2.8)$$

$$dU=\delta Q-\delta W \quad (2.9)$$

(2.7), (2.8) ve (2.9)'dan yola çıkılarak ;

$$\Delta H=Q \quad (2.10)$$

eşitliğine ulaşılır. Sabit basınçta sistemin aldığı ya da verdiği ısı miktarı entalpi değişimine eşit olur.

2.3. TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ KANUNU VE ENTROPI

Bir sistemin sıcaklığı sabit iken ısı verildiğinde oluşan değişiklikler entropi olarak ifade edilir. Reversible bir proses için ;

$$dS = \delta Q_r / T \quad (2.11)$$

olup bir sistem ile çevresinin (evrenin) entropilerindeki değişimlerin toplamı pozitifdir ve reversible duruma yaklaştıkça sıfıra yaklaşır. Bu, termodinamiğin ikinci kanunu olarak adlandırılır ;

$$\Delta S_t \geq 0 \quad (2.12)$$

2.4. TEMEL TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR

Kapalı bir sistemde en temel termodinamik özellik, termodinamiğin birinci kanunu ile tanımlanan iç enerjidir. Sıkça kullanılan diğer önemli fonksiyonlar entalpi ve serbest enerjidir. Bu temel termodinamik fonksiyonların birleştirilmesi ile yeni termodinamik bağıntılar türetilmiştir. Serbest iç enerji (Helmholtz, A) ve serbest entalpi (Gibbs, G) olarak tanımlanan bu temel bağıntılar ile olayların kendiliğinden gerçekleşme eğilimi için gerekli bilgilere daha basit şekilde ulaşılabilmektedir. Serbest iç enerji fonksiyonu; iç enerji ve entropiye, serbest entalpi fonksiyonu ise entalpi ve entropiye bağlıdır. Serbest iç enerji fonksiyonu sabit hacim ve sabit sıcaklıkta yürüyen olaylar, serbest entalpi fonksiyonu ise sabit basınç ve sabit sıcaklıkta yürüyen olaylar için tanımlanmıştır. Gibbs serbest enerjisi,

$$G = H - TS \quad (2.13)$$

Helmholtz serbest enerjisi ise,

$$A = U - TS \quad (2.14)$$

şeklinde tanımlanır.

Sonsuz küçük değişimler ve 1 mol madde için aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.15)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.16)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (2.17)$$

Kapalı bir sistemin temel denklemleri olan;

$$dU = TdS + VdP \quad (2.18)$$

ile (2.15), (2.16), (2.17) denklemlerinin ayrı ayrı birleştirilmesinden;

$$dH = TdS + VdP \quad (2.19)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.20)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (2.21)$$

denklemleri elde edilir.

Bütün bu temel bağıntılar kapalı sistemler için geçerli olup, bu termodinamik özelliklerden, özellikle Gibbs enerjisine ait denklemlerden yola çıkılarak, ideal olmayan sistemlere ait düzeltme katsayılarına ulaşılabilmektedir [23].

2.5. SIVI – BUHAR DENGESİ

2.5.1. Denge Kriteri ve Kimyasal Potansiyel

Çok fazlı bir sistemde termal ve mekanik denge hali için gerekli şart sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyelin tekdüze olmasıdır. O zaman π adet fazdan ve m adet komponentten oluşan kapalı ve çok fazlı bir sistemde denge kriteri sıcaklık (T), basınç (P) ve kimyasal potansiyel cinsinden şöyle yazılır:

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

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

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2.24)$$

Burada, kimyasal potansiyelin fazlar arası tekdüzeliğini ifade eden (2.24) denklemi faz dengeleri hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. Kapalı bir sistemde sonsuz küçük bir değişim için şu denklem geçerlidir;

$$d(nU)=Td(nS)-Pd(nV) \quad (2.25)$$

Faz dengeleri üzerinde çalışırken, sistemin sadece toplam özelliğini değil, aynı zamanda sistemi oluşturan fazları da göz önüne almak gerekmektedir. Fazlar arası kütle transferi nedeni ile her bir faz bir açık sistem oluşturur. Böyle bir sistem için ;

$$d(nU)=Td(nS)-Pd(nV)+\sum_i \mu_i dn_i \quad (2.26)$$

yazılır. Denklemdaki kimyasal potansiyel, $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{n_{j,s,v}}$ şeklinde ifade edilir. Bu ifade aşağıdaki Gibbs ve Helmholtz fonksiyonları için de yazılacak olursa,

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.27)$$

$$d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.28)$$

herhangi bir i komponenti için şu genel ifade elde edilir:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \left. \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} = \left. \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{S,V,n_j} \quad (2.29)$$

Saf bir komponentin kimyasal potansiyeli molar Gibbs fonksiyonuna eşittir. Bir hal özelliği taşıyan (intensif) molar Gibbs fonksiyonu, sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olduğundan, verilen bir sıcaklık ve basınç değerinde kimyasal potansiyel,

$$\mu_i = \left. \frac{\partial(nG_i)}{\partial n_i} \right]_{T,P} = \text{sabit} = G_i \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Sabit bileşimli bir karışım için ise kimyasal potansiyel, kısmi molar Gibbs enerjisi cinsinden ifade edilir [22,24];

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (2.31)$$

2.5.2. Fugasite ve Sıvı- Buhar Dengelerinde Fugasitelerin Eşitliği Kriteri

Faz dengeleri hesaplamalarında kimyasal potansiyel teriminden ziyade, fugasite terimini kullanmak daha elverişlidir. Bir faz içindeki bir komponentin fugasitesi, o komponentin bulunduğu fazdan kurtulma eğiliminin bir ölçüsüdür. Sabit sıcaklıkta bir karışımındaki i komponenti için fugasite şu şekilde tanımlanmıştır;

$$d\bar{G}_i = RTd\ln \hat{f}_i \quad (2.32)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i P} \right) = 1 \quad (2.33)$$

Burada ^ simgesi karışımındaki komponentin fugasitesini belirtmek için kullanılmıştır. (2.31) ve (2.32) denklemleri birleştirilirse, kimyasal potansiyel ile fugasite arasındaki bir bağıntı elde edilmiş olur:

$$d\mu_i = RTd\ln \hat{f}_i \quad (2.34)$$

Sıvı ve buhar fazların dengede olduğu durum göz önüne alınacak olursa, bu denklemin her faz için bir standart halden başka bir hale integrali alınması sonucunda kimyasal potansiyellerin eşitliği kriteri, fugasitelerin de eşit olmasını gerektirecektir:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2.35)$$

İdeal gazların fugasiteleri kısmi basınca eşittir. Gerçek gazların fugasiteleri ise, düzeltilmiş kısmi basınç olarak tanımlanır. Eğer sıvı ve buhar fazlardaki her bir komponentin fugasiteleri sıcaklık, basınç ve kompozisyonun fonksiyonu olarak

bilinirse, o zaman her iki fazın verilen sıcaklık ve basınçtaki denge kompozisyonu, denge kriteri kullanılmak sureti ile bulunabilir. Buhar karışımındaki i bileşenin fugasitesi:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.36)$$

denklemleri ile verilir. Sıvı karışımındaki i bileşenin fugasitesi de,

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i f_i^o \quad (2.37)$$

denklemleri ile verilmektedir.

İdeal olmayan sıvılar için Raoult Kanunu'ndan sapmanın bir ölçüsü olarak tarif edilen aktivite katsayısı, deneysel sıvı-buhar denge verilerinden yola çıkılarak elde edilir. Sıvı faz aktivite katsayısının hesaplanması standart hal tanımına bağlıdır. Sıvı faz aktivite katsayısı için (2.37) ifadesi, Lewis-Randall kuralına göre (gerçek standart hal, $f_i^o = f_i$) şöyle yazılır:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (2.38)$$

Saf i bileşenin gerçek standart haldeki fugasitesini temsil eden f_i^o 'yi ifade edebilmek için aşağıdaki, denklem (2.40) 'da gösterilen genel ifadeden yararlanılır;

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.39)$$

$$\Rightarrow RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \int_0^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.40)$$

Denklem (2.37) sıvı faza uygulandığında denklemin sağında yer alan integral iki kısma ayrılır;

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \int_0^{P_i^0} \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^0}^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.41)$$

P_i^0 , saf i komponentinin denge buhar basıncı, yani doyma basıncıdır. Birinci integral buhar fazı, ikinci integral de sıvı fazı göstermektedir. Birinci integral buhar fazın doyma basıncındaki fugasiteyle bağıntılı olarak ifade edilir ve ikinci integral de açılırsa denklem (2.41) şu şekli alır;

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i^0}{P_i^0} \right) + \int_{P_i^0}^P V_i dP - RT \ln P + RT \ln P_i^0 \quad (2.42)$$

P_i^0 ve P basınçları arasındaki hacim (V_i) yoğuşmuş fazın molar hacmidir. Doyma noktasındaki fugasite katsayısı tanımını da kullanarak, $\phi_i^0 = f_i^0 / P_i^0$, denklem (2.42)'yi düzenlersek, gerçek standart hal fugasitesi için şu genel ifadeyi elde etmiş oluruz;

$$f_i = P_i^0 \phi_i^0 \exp \left(\int_{P_i^0}^P \frac{V_i}{RT} dP \right) \quad (2.43)$$

Standart hal için Henry yasasının (imgesel standart hal, $f_i^o = H_{ir}$) geçerli olması halinde, yani sıvı içinde çözünmüş gaz ya da katı gibi saf halde iken, fiziksel hali karışım içindeki fiziksel halinden farklı olan maddeler durumunda, denklem şu şekilde yazılır:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^* H_{ir} \quad (2.44)$$

Denklem (2.35) 'teki fugasitelerin eşitliği kriterini, Denklem (2.36), (2.38) ve (2.43) 'ü kullanarak gerçek standart hal için yazacak olursak; Raoult kanunu'ndan sapan ideal olmayan sistemlerin sıvı-buhar, dengesini tanımlayan denklem (2.45) 'teki eşitlik elde edilir;

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^0 P_i^0 \exp \left(\int_{P_i^0}^P \frac{V_i}{RT} dP \right) \quad (2.45)$$

İdeal olmayan gaz karışımlarında fugasite katsayısı, ($\hat{\phi}_i$), ideal olmayan sıvı karışımlarında da aktivite katsayısı γ_i , ideallikten sapmayı ifade etmektedir.

Alçak basınçlarda ($P \leq 101.3 \text{ kPa}$) için $\hat{\phi}_i / \phi_i^0$ oranı 1' e eşit alınabilmektedir. Yani buhar faz ideal gaz kabul edilir. Denklem (2.45)' teki Poynting faktörü olarak tanımlanan üstel terim de yüksek basınçlarda önem kazanmaktadır.

Denklem (2.45)'e uygulanan sadeleştirmeler sonucu sıvı-buhar dengesini tanımlayan aşağıdaki ifade elde edilir:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^o \quad (2.46)$$

2.6. SIVI-BUHAR SİSTEMLERİNDE FAZ DİYAGRAM TİPLERİ

Sıvı-buhar sistemlerinde oluşan değişik tiplerdeki faz davranışı ikili sisteme ve relatif uçuculuk değerine bakılarak açıklanabilir. Relatif uçuculuk konvansiyonel olarak,

$$K \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (2.47)$$

şeklinde tanımlanan denge kompozisyon oranları aracılığıyla tanımlanır. i komponentinin j komponentine kıyasla relatif uçuculuğu da şöyle tanımlanır:

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (2.48)$$

İkili sistemde $x_2 = 1 - x_1$ ve $y_2 = 1 - y_1$ 'dir. $x = x_1$, $y = y_1$ ve $\alpha = \alpha_{12}$ ise konvansiyonel ikili eşitlik şu şekilde verilir:

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad (2.49)$$

Bu denklemi y için çözersek,

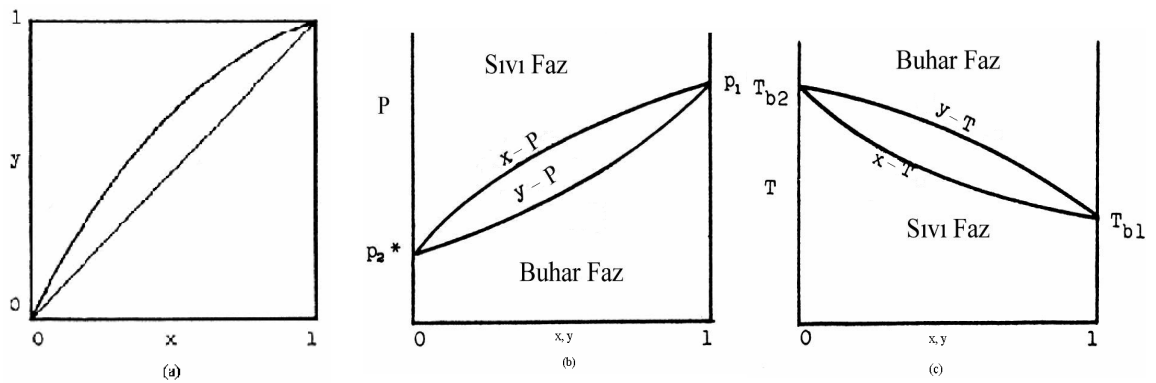
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (2.50)$$

denklemi elde edilir. İkili sistemlerde faz dengesinin grafiksel olarak gösterimi için, genel olarak üç metot kullanılmaktadır:

1. Sabit sıcaklık ya da sabit basınçta sıvı faz kompozisyonu ile buhar faz kompozisyonu arasında çizilen diyagram,
2. Sıvı faz kompozisyonu ile toplam basınç arasında çizilen diyagram (kabarcıklanma noktası eğrisi) ve buhar faz kompozisyonu ile toplam basınç arasında çizilen diyagram,
3. Toplam basınçta, sıvı faz kompozisyonu ile denge sıcaklığı ve buhar faz kompozisyonu ile denge sıcaklığı arasında çizilen diyagram.

2.7. İDEAL ÇÖZELTİLER

İdeal bir çözeltinin izotermal şartlarda bütün konsantrasyon değişimi boyunca relatif uçuculuk değeri sabit, izobarik şartlarda ise sabite yakın bir değere sahiptir. İdeal çözelti tarafından sergilenen faz diyagram tipine örnek şekil 2.1 ' de verilmiştir. Böyle bir sistem için $x - y$ eğrisi her zaman $y = x$ doğrusunun üzerinde bulunur ve maksimum, minimum noktalar veya kesiklilik gibi ideallik dışı davranışlar sergilemez. Relatif uçuculuk değeri birden büyüktür. İzotermal kompozisyon P eğrilerinden, $x - P$ eğrisi her zaman $y - P$ eğrisinin üstünde olup olağan dışı davranış sergilemezler. İzobarik kompozisyon T eğrileri de benzer yapıda olup, farklı olarak $y - T$ eğrisi $x - T$ eğrisinin üstünde kalır.



Şekil 2.1. İdeal çözeltinin sıvı – buhar denge diyagramları: a) İzotermal $x - y$ diyagramı; b) izotermal kompozisyonu P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı [25].

İdeal çözeltiler Lewis-Randall ve Henry kuralları ile tanımlanan sınır davranışlarının bir uzantısıdır. İdeal bir çözeltilde tüm bileşim boyunca, sabit sıcaklıkta ve basınçta her bir komponentin fugasitesi kendi mol kesri ile doğru orantılıdır:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (\text{T ve P sabit}) \quad (2.51)$$

f_i^0 komponentinin standart hal fugasitesi, \hat{f}_i^{id} ise ideal karışımdaki fugasitesini göstermektedir.

İdeal bir karışım, termodinamik özelliklerinin standart hale eşit olduğu bir karışım olarak tanımlanır,

$$\bar{H}_i^{id} = H^0 \quad (2.52)$$

$$\bar{V}_i^{id} = V^0 \quad (2.53)$$

Ayrıca bu tür karışımlar için;

$$\Delta H_{kar.}^{id.} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{H}_i^{id.} - H_i^o) = 0 \quad (2.54)$$

$$\Delta V_{kar.}^{id.} = \sum_{i=1}^c n_i (\bar{V}_i^{id.} - V_i^o) = 0$$

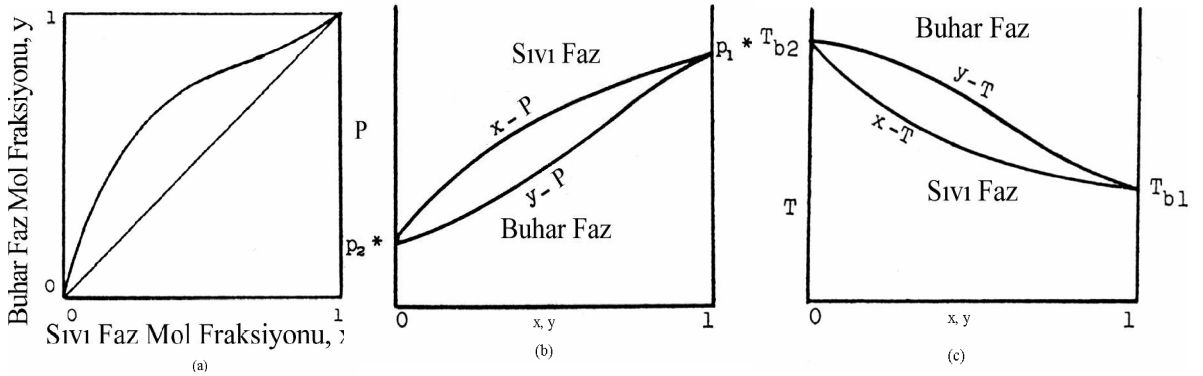
yazılması da mümkündür ki bu da aynı sıcaklık ve basınçta saf komponentlerden bir ideal karışımın oluşumu esnasında entalpi ve hacim değişimi olmadığını gösterir.

2.8. İDEAL OLMAYAN ÇÖZELTİLER

2.8.1. Azeotrop Oluşturmayanlar

Relatif uçuculuk değeri genellikle kompozisyon ile birlikte değişir. α değeri 1'den büyük olduğunda sistem Şekil 2.2 ile temsil edilebilir. Buradaki sistemde, düşük kompozisyon değerlerinde α değerinin daha yüksek kompozisyon değerlerine kıyasla daha büyük değere sahip olduğu görülür. Bu nedenle x-y eğrisi 1'e yakın mol fraksiyon

değerlerinde diyagonale yaklaşma eğilimi gösterir. Bu büküm, kompozisyon-basınç ve kompozisyon-sıcaklık eğrilerinde de görülür ancak hiçbiri maksimum veya minimum nokta göstermez. α değerinin yüksek kompozisyon değerlerinde en yüksek değer aldığı sistemlerde de bükülme eğilimi $x=0$ yakınlarındadır. Bükümden sonraki kalan bölge, normal destilasyonla ayırmanın zor olduğu bölgedir. Bu tip sistemler sıkça karşılaşılan sistemlerdir. Metanol-su sistemi buna bir örnektir.



Şekil 2.2. İdeal olmayan ve azeotrop oluşturmeyen sistemlere ait bir sıvı-buhar faz diyagramı a) x-y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı [25].

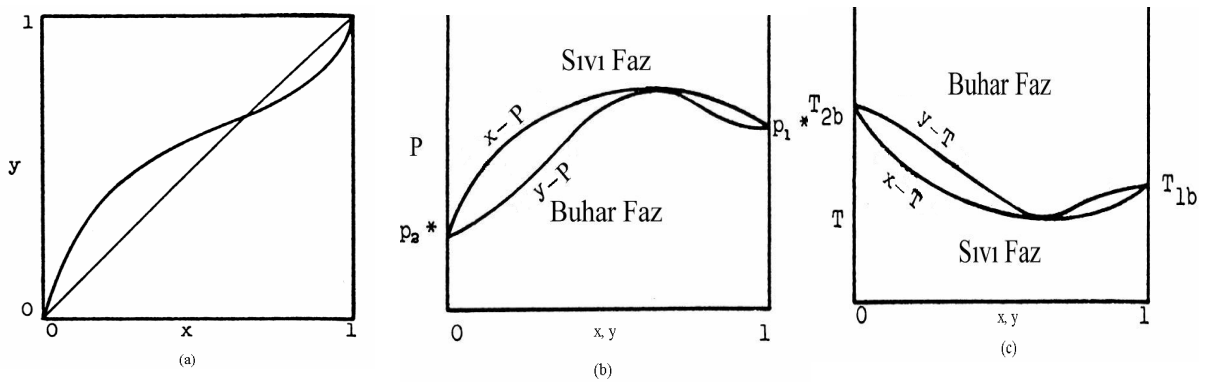
2.8.2. Düşük-Kaynayan Azeotropik Sistemler

Eğer α değerinin, kompozisyonuna bağımlılığı fazla ise, belli kompozisyon bölgesinde 1'den büyük değerler ve diğer kompozisyon bölgesinde 1'den küçük değerler alma ihtimali vardır. Relatif uçuculuk, belli bir kompozisyon değerinde bire eşit olacaktır. Eğer $\alpha_{ij} = 1$ ise Denklem (2.50) $y=x$ eşitliğini verir ve bu eşitliği sağlayan kompozisyon da "azeotrop" olarak bilinir. Yani azeotrop, dengedeki karışımın buhar kompozisyonu ile sıvı kompozisyonunun birbirine eşit olma halidir. Düşük kompozisyon değerlerinde eğer relatif uçuculuk 1'den küçükse azeotrop "düşük kaynayan" özelliğindedir. Azeotrop oluşun noktada şu bağıntılar sağlanır:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{P,az} = \left(\frac{\partial T}{\partial y_1} \right)_{P,az} = 0 \quad (2.55)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,az} = \left(\frac{\partial P}{\partial y_1}\right)_{T,az} = 0 \quad (2.56)$$

Düşük kaynayan azeotropik sistemler Raoult kanunundan pozitif sapma gösterir. Pozitif sapma benzer moleküller arasında güçlü, değişik moleküller arasında da zayıf kuvvetler olduğunun göstergesidir.



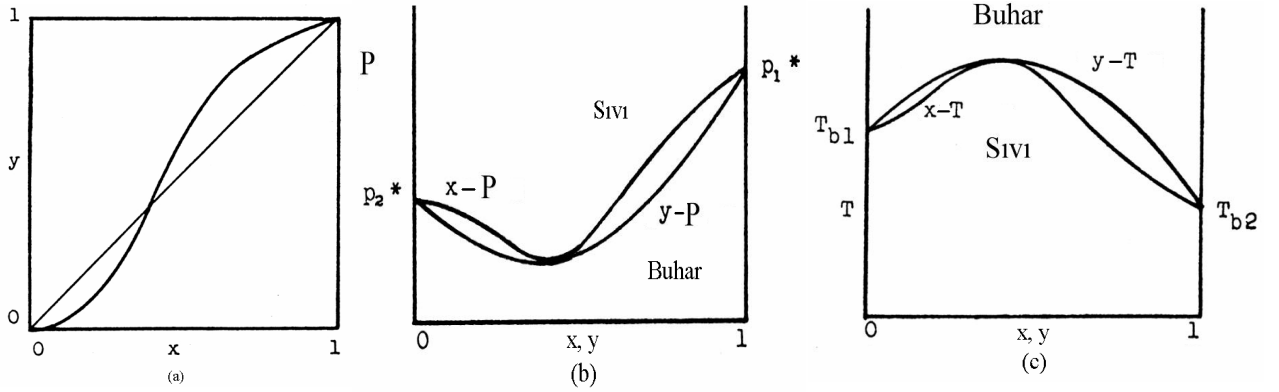
Şekil 2.3. Düşük kaynayan azeotropik sistemlere ait sıvı-buhar denge diyagramları: a) x-y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon T diyagramı [25].

Şekil 2.3. tipik düşük kaynayan bir azeotropik sistemin sıvı-buhar denge diyagramlarını göstermektedir. x-y diyagramı $y=x$ doğrusu ile azeotrop noktada kesişir ve izobarik sistem için kompozisyon-basınç eğrileri maksimum nokta gösterir ve azeotropik kompozisyonda çakışır. Kompozisyon-sıcaklık eğrileri de azeotropta çakışmakla birlikte farklı olarak minimum nokta gösterir. Komponentler fonksiyonel olarak birbirinden farklılık gösterdiğinde ve kaynama noktaları arasındaki fark büyük olmadığı zaman bu tür sistemlerde azeotropik özellik söz konusu olabilmektedir. Etanol-su sistemi bu sistemlere tipik bir örnektir.

Bu tipin önemli bir karakteristiği, başarılı bir izobarik ya da izotermal destilasyon ile bile bir karışımdan saf ürün olarak komponentleri elde etmenin imkansızlığıdır.

2.8.3. Yüksek-Kaynayan Azeotropik Sistemler

Eğer α değeri, düşük kompozisyon değerlerinde 1'den küçük değerler ve yüksek kompozisyon değerlerinde de 1'den büyük değerler alırsa, yüksek kaynayan azeotrop oluşur. Bu tür sistemlerin düşük kaynayan azeotroplardan farklı izobarik sıcaklık-kompozisyon eğrileri maksimum nokta, basınç-kompozisyon eğrileri de minimum nokta gösterir. Tipik diyagramlar şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Yüksek-kaynayan azeotroplara, düşük-kaynayan azeotroplara kıyasla daha seyrek rastlanmaktadır.

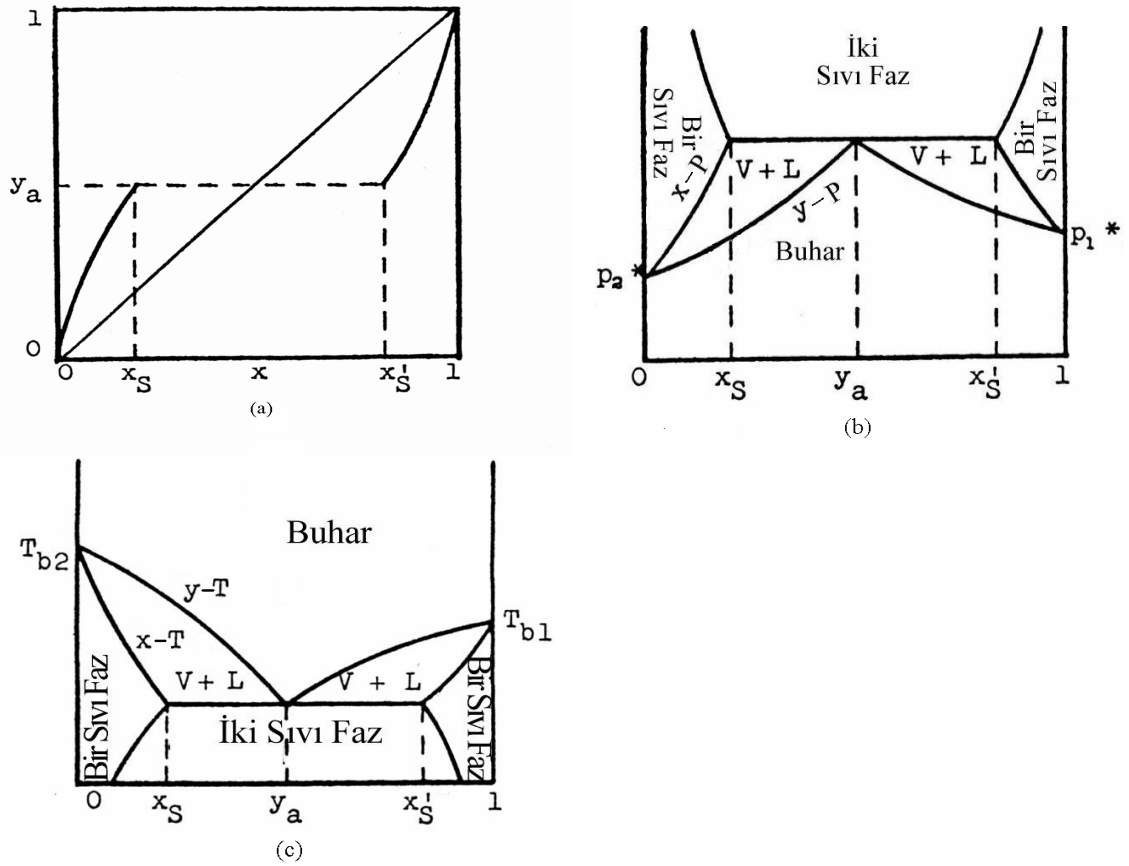


Şekil 2.4. Yüksek kaynayan azeotropik sistemlere ait sıvı-buhar denge diyagramları: a) x-y diyagramı; b) izotermal komp. P diyagramı c) İzobarik komp. T diyagramı [25].

2.8.4. Heterojen Azeotropik Sistemler

Düşük kaynayan azeotrop oluşturmaya kuvvetli eğilimi olan bir sistem, sıklıkla sıvı fazda birbirinde tam karışmayan iki komponent içerecektir. Böyle bir sistemde x_s ile gösterilen terim, i komponentinin j komponenti içindeki maksimum çözünürlüğü ve $(1-x'_s)$ ile tanımlanan terim de, j komponentinin i komponenti içindeki maksimum çözünürlüğü olacaktır. Eğer sıvı karışımı x_s ya da x'_s kompozisyonları arasında bir kompozisyon değerinde hazırlanırsa, bir faz x_s , diğer faz da x'_s değerinde olmak üzere iki faza ayrılır. İki sıvı fazın relatif miktarı toplam kompozisyon değerinden kütle dengesi ile bulunabilir.

Bu tür sistemlere ait tipik diyagramlar şekil 2.5’de gösterilmiştir. x_s kompozisyonları aynı kabarcıklanma noktası değerine ve y_a ile gösterilen aynı denge buhar faz kompozisyon değerine sahiptir.



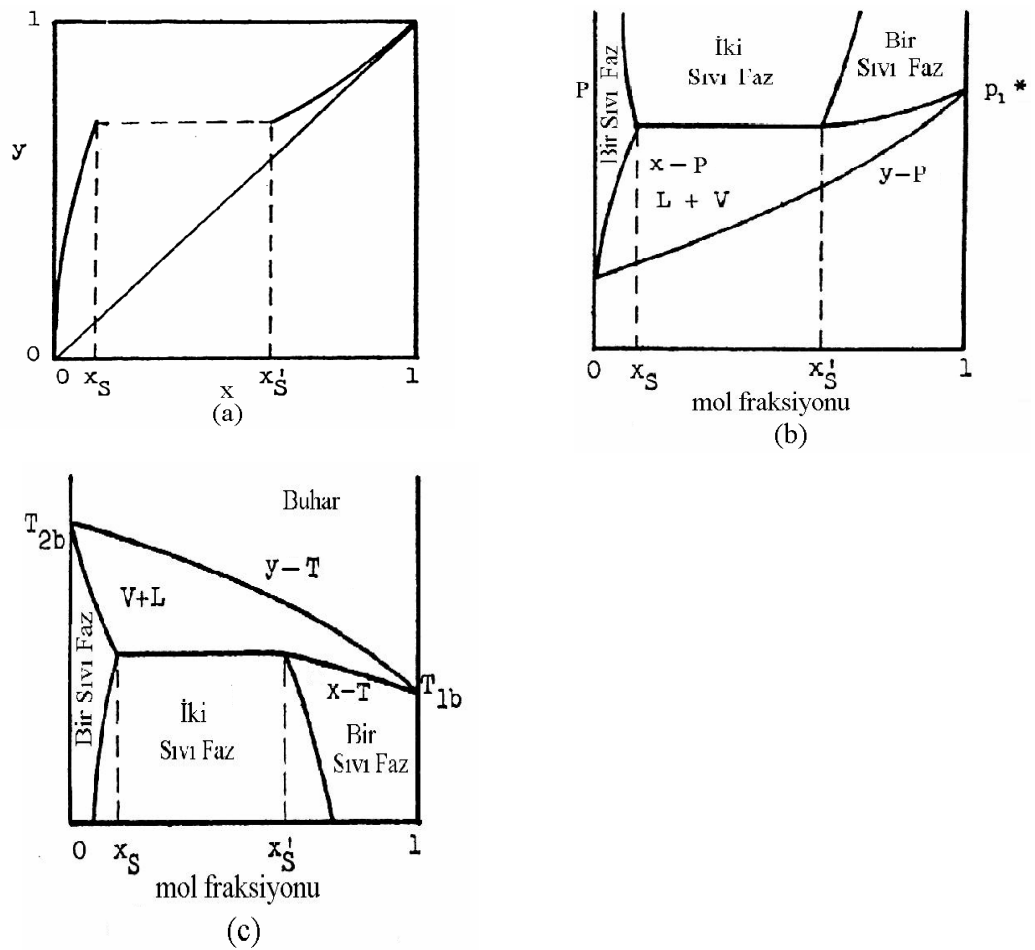
Şekil 2.5. Heterojen azeotropik sistem için sıvı-buhar denge diyagramları: a) x - y diyagramı; b) İzotermal komp. P diyagramı c) İzobarik komp. T diyagramı [25].

Azeotropik kompozisyona sahip buhar yoğuştuğunda, x_s ve x'_s kompozisyonlarına sahip iki faz oluşacaktır; böylece y_a kompozisyon değerine sahip buhar da “heterojen azeotrop” olarak adlandırılır. Bu davranış birbiri içinde kısmen çözünen birçok sıvılar tarafından sergilenmektedir. Örnek olarak n-butanol-su sistemi verilebilir.

Sıvı faz kompozisyonu hiçbir zaman buhar faz kompozisyonuna yani heterojen azeotropa eşit olmadığından, karışımı destilasyon yöntemiyle ayırmak mümkün değildir. Bununla birlikte sürekli destilasyon işlemi en azından iki kolona gerek duyulurken kesikli proseste de en azından iki işleme gerek vardır.

2.8.5. Heterojen, Azeotrop Oluşturmayan Sistemler

Birbirinde kısmen karışıp, azeotrop oluşturmayan sistemler de mevcuttur. Şekil 2.6'da böyle bir sisteme ait faz diyagramları gösterilmiştir. Böyle bir sistemin denge çözünürlük kompozisyonları x_s ve x'_s olacaktır. Denge de her iki çözünürlük kompozisyon değeri için de aynı buhar kompozisyonuna sahip olacaktır. Bununla birlikte, denge buhar kompozisyonu, heterojen azeotropik sistemlerde olduğu gibi çözünürlük kompozisyon değerlerinin arasında olmayacaktır. Propilen oksit-su sistemi bu tip sistemlere örnektir.



Şekil 2.6. Heterojen azeotropik olmayan sistemler için sıvı-buhar denge diyagramları :
 a) x - y diyagramı; b) İzotermal kompozisyon-P diyagramı; c) İzobarik kompozisyon-T diyagramı [25].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MODEL DENKLEMLER

İdeal sistemlerde sıvı-buhar denge verileri, sistemin toplam basıncı ve bileşenlerin doyumluk basınçları üzerinden hesaplanabilir. Ancak sistem gerçek davranış sergilediğinde verilere ulaşmak için aktivite katsayısının hesaplanması gereklidir. Sıvı-buhar dengesinde aktivite katsayılarının hesaplanması için gerçek davranışı ifade eden ampirik bağıntılar oluşturulmuştur.

Sıvı-buhar denge verilerinin tahminine ilişkin literatürde mevcut olan modeller Gibbs enerjisi fark fonksiyonunu temsil eden matematiksel fonksiyonlardır. En basit model denklemler; Scatchard-Hamer, van Laar ve Margules denklemleri; lokal kompozisyon temeline dayanan WILSON modeli, NRTL modeli, UNIQUAC modeli ve UNIFAC modeli sıvı-buhar verilerinin bulunmasında kullanılan başlıca modellerdir [26].

Çalışmalarımızda WILSON ve UNIFAC modelleri kullanılmıştır.

3.1.1. Wilson Modeli

İki bileşenli sistemler için iki parametrelili karmaşık olan Gibbs serbest enerjisi fark fonksiyonu ifadeleri kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanılan Wilson denklemdir. Çok bileşenli bir sistem için Wilson, Gibbs serbest enerjisi fark fonksiyonu için şu ifadeyi vermiştir:

$$\frac{G^E}{RT} \equiv - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \Lambda_{ij} x_j \right) \quad (3.1)$$

Λ_{ij} parametresi şöyle tanımlanmıştır:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left(- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right) \quad (3.2)$$

V_i i bileşenin saf molar hacmini λ_{ij} ve λ_{ii} ise alt simgelerle belirlenen moleküller arasındaki etkileşme enerjilerini göstermektedir. (3.1) denkleminde elde edilen aktivite katsayısı şöyle yazılır:

$$\ln \gamma_i = 1 - \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^m \left(\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}} \right) \quad (3.3)$$

Daha önce de belirtildiği gibi (3.3) denkleminde sadece Λ_{kj} ve Λ_{jk} gibi iki adet parametre vardır. $\Lambda_{ii}, \Lambda_{jj}, \Lambda_{kk}$ v.b. parametrelerin değerleri bire eşittir. İki bileşenli bir sistemde her bileşen için (3.3) denklemi şöyle yazılır:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (3.4)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (3.5)$$

Wilson denkleminin mühendislik uygulamaları açısından bazı yararları vardır. Bunlardan birincisi bu denklemlerde gözükmeyen bir sıcaklık bağımlılığının olmamasıdır. Bu durumda $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ ve $(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})$ terimleri, çok büyük olmayan bir sıcaklık aralığında, sıcaklıktan bağımsız olarak düşünülebilir. Bu da bir sıcaklıkta elde edilen parametrelerin başka bir sıcaklıkta kullanılabileceğini gösterir.

İkinci yararı ise, çok bileşenli sistemlerde de sadece iki bileşenli sistemlerin parametrelerinin kullanılmasıdır. Fakat bu parametrelerin $(\Lambda_{ij}$ ve $\Lambda_{ji})$ saptanması deneme ve yanılma yöntemini gerektirir. Van Laar parametrelerinin hesaplanması Wilson parametrelerine oranla daha kolaydır.

Wilson denkleminin iki zayıf noktası vardır. Bunlardan birincisi, kısmi olarak karışan sıvılar için Wilson denkleminin uygun olmamasıdır. İkincisi ise, aktivite katsayılarının maksimum veya minimum değer aldığı durumlarda Wilson parametrelerini hesaplanamamasıdır.

3.1.2. UNIFAC Modeli

UNIFAC denkleminde aktivite katsayıları grup katkısı yöntemiyle hesaplanır. Diğer bir deyişle, karışımlardaki aktivite katsayıları bileşenleri oluşturan kimyasal grupların ilgili değerlerinden hesaplanır. γ_i UNIFAC yöntemiyle de hesaplanırken (3.6) ifadesinden yararlanır. γ_i^C UNIQUAC yönteminde olduğu gibi (3.7) denkleminde hesaplanır. γ_i^R ise şöyle verilmiştir:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.6)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j \quad (3.7)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.8)$$

Burada \sum_k simgesi bütün gruplar üzerinde toplama yapıldığını göstermektedir.

UNIQUAC yöntemiyle UNIFAC yönteminin farklılığı γ_i^R 'nin hesaplanışında ortaya çıkmaktadır. Burada r_i ve q_i parametreleri grup hacim (R_k) ve grup alan (Q_k) parametrelerinin yardımıyla şöyle hesaplanır:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3.9)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3.10)$$

Burada $v_k^{(i)}$ i molekülünde, k türündeki grupların sayısını göstermektedir. R_k ve Q_k ise şöyle hesaplanır:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (3.11)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (3.12)$$

V_{wk} ve A_{wk} sırasıyla, van der Waal hacim ve yüzey alanı parametrelerini göstermektedir. (3.8) denkleminde Γ_k grup aktivite katsayısını, $\Gamma_k^{(i)}$ ise k grubunun sadece i moleküllerinden oluşan, bir çözeltideki aktivite katsayısını göstermektedir. (3.8) ifadesindeki $\Gamma_k^{(i)}$ terimi $x_i \rightarrow 1$ olduğunda, γ_i 'nin bir değerini almasını sağlar.

Γ_k şöyle verilmiştir:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m Q_m \Psi_{mk} \right) \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \quad (3.13)$$

(3.13) denklemini $\Gamma_k^{(i)}$ için de geçerlidir. Burada m grubunun yüzey kesrini gösteren θ_m şöyle hesaplanır:

$$\theta_m = \frac{\vartheta_m x_m}{\sum_n \vartheta_n x_n} \quad (3.14)$$

Burada x_m , m grubunun karışımdaki mol kesridir. Grup etkileşme parametresi olan ψ_{mn} ise şöyle tanımlanır:

$$\psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{mm}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (3.15)$$

Burada U_{mn} , m ve n grupları arasındaki enerji etkileşmesinin bir ölçüsüdür. a_{mn} deneysel olarak bulunabilir ve birimi K'dır. Ayrıca a_{mn} , a_{nm} 'ye eşit değildir.

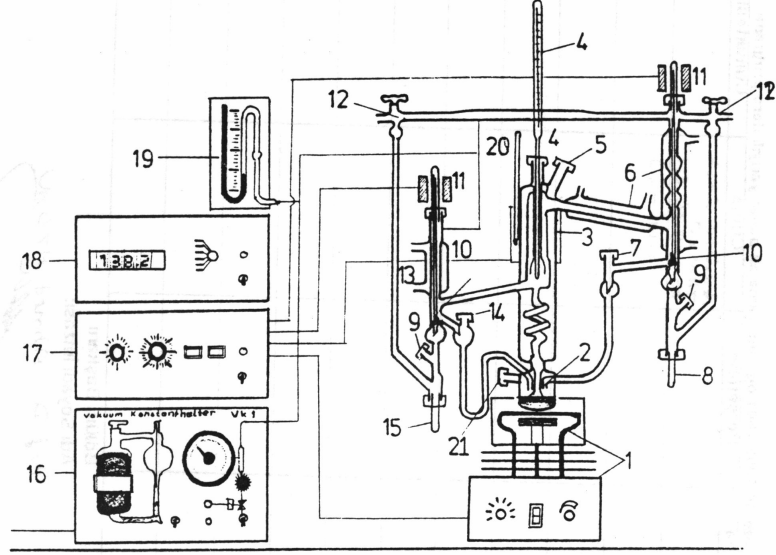
UNIFAC özellikle çok bileşenli sistemlerin aktivite katsayılarının bilgisayarda hesaplanmasında kullanılan çok pratik bir yöntemdir. Reid ve diğerleri (1977) UNIFAC'ı örneklerle açıklamışlardır [22].

3.2. DENEYSEL YÖNTEM

3.2.1. Deney Düzenegi Hakkında Genel Bilgi

Bütün deneysel çalışmalar Şekil 3.1'de gösterilen Fischer Scientific Co. Tarafından geliştirilmiş olan Fischer-Labodest model sıvı-buhar denge cihazında yapılmıştır. Cihaz,

0.25 ile 101.32 kPa basınç arasında ve 523.15 K sıcaklığa kadar çalışma kapasitesi olan, tamamı camdan imal edilmiş bir sıvı-buhar denge düzeneğidir.



- | | |
|--|---|
| 1. Isıtıcı | 12. Üç yollu havalandırma vanaları |
| 2. Kaynama haznesi | 13. Soğutucu |
| 3. Isıtıcı manto | 14. Contalı vidalı kapak |
| 4. Denge sıcaklığının ölçüldüğü termometre | 15. Sıvı faz örnek alma tüpü |
| 5. Contalı vidalı kapak | 16. Vakum kontrol edicisi |
| 6. Soğutucular | 17. Isıtıcı manto kontrol edicisi |
| 7. Contalı vidalı kapak | 18. Pt-100 ile çalışan dijital termometre |
| 8. Buhar faz örnek alma tüpü | 19. Vakum metre |
| 9. Numune yollarını açan / kapayan musluklar | 20. Isıtıcı mantonun kontrol termometresi |
| 10. Manyetik olarak açılıp kapanan vanalar | 21. Sıvı faz sıcaklığının okunduğu termometre |
| 11. Manyetik alan oluşturan kabinler | |

Şekil 3.1 Fischer-Labodest sıvı-buhar deney düzeneği

3.2.2. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Denemelerde γ -butirolakton (Merck, %99'luk), dietilsüksinat (Merck, %99'luk), N-metil-2-pirrolidon (Merck, %99.5'luk) ve morfolin (Merck, %99'luk) kullanılmıştır.

3.3. DENEMELERİN YAPILIŞI VE ANALİZ YÖNTEMİ

3.3.1. Denemelerin Yapılışı

Denemelerde;

N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2),

Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2),

Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2),

γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2)

İkili karışımlarının 200 mm Hg basıncında sıvı-buhar denge verileri bulunmuştur.

Denemelerin yapılışında izlenen metod şu şekildedir:

Örneğin; 200 mm Hg basınçta N-metil-2-pirrolidon (1) + Dietilsüksinat(2),sistemi için; Cihazın kaynama haznesine yaklaşık 80 ml dietilsüksinat konulmuştur. Isıtıcı ve ısıtıcı manto çalıştırılıp istenilen basınçta kaynamaya ulaşıldıktan sonra karışımın denge sıcaklığı tespit edilmiştir. Daha sonra 5 ml N-metil-2-pirrolidon ilave edilmiş ve sistemin tekrar dengeye ulaşması için sıcaklık sabit kalana kadar yaklaşık 40 dakika beklendikten sonra sıvı ve buhar fazlardan yaklaşık 2 ml kadar örnek tüplerine numune alınmıştır. Böylece belirli bir basınçta(P), kaynama noktası veya denge sıcaklığı (T), bilinen bir ikili karışıma ait sıvı ve buhar faz denge bileşimleri (x_1 , x_2 , y_1 , y_2) deneysel olarak tayin edilmiştir. Daha sonra tekrar sisteme 5 ml kadar N-metil-2-pirrolidon ilave edilerek aynı şekilde örnekler alınmıştır. Sistem, N-metil-2-pirrolidon bakımından zenginleşinceye kadar her defasında 5-10 ml kadar N-metil-2-pirrolidon eklenerek denemeye devam edilmiştir.

Basınç altındaki çalışmalarda, sistem ısıtılmadan önce istenilen basınç, vakum kontrol edici ünitesinde ayarlandıktan sonra ısıtıcılar çalıştırılmıştır.

Diğer 3 sistem için de aynı metod izlendi ve her sistem için sıvı-buhar faz bileşimleri elde edildi.

3.3.2. Analiz Yöntemi

Örnekler Clarus 500 Model gaz kromatografi cihazında, Valco Bond kapiler kolonda (metilsioksan, 30 m × 320 µm × 1 µm) analiz edilmiştir. İnlet sıcaklığı 250 ° C'da tutulmuştur. Fırın sıcaklık programı 5 dk süre ile 200 °C'ta sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak 1 ml/dk'luk debiye sahip He gazı kullanılmıştır. FID dedektör kullanılmış olup sıcaklığı 270 °C'tır. Hidrojen ve kuru hava debileri sırasıyla 45 ml/dk ve 450 ml/dk'dır.

3.3.3. Genel Denge Denklemi

Alçak basınçlarda yapılan denemelerde, buhar fazı ideal kabul edilen tuzsuz ortam ikili sistemin sıvı-buhar denge denklemi şu şekilde olacaktır:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^o \quad (3.16)$$

3.3.4. Buhar Basıncının Hesaplanması

İkili komponentlerin buhar basınçları, genel olarak Denklem (3.17)'de gösterilen Antoine denklemi ile hesaplanmıştır. Formülasyonda katsayıların aldığı değerlere bağlı olarak değişiklikler olabilirse de genel denklem;

$$\ln(P_i^o / kPa) = A_i - \frac{B_i}{T / K - C_i} \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Literatürden deneysel olarak bulunan buhar basınçlarına ait Antoine sabitlerini hesaplamak için 1/T ile lnP^o arasında grafik çizilmiştir ve sabitler hesaplanmıştır [17, 21, 27-28].

3.3.5. Termodinamik Tutarlılık Testleri

3.3.5.1. Redlich-Kister Tutarlılık Testi

Bir alan testi olan Redlich-Kister tutarlılık testi x_1 ile $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ arasında çizilen grafikten apsis üstünde ve altında kalan alanların eşitliği kriterine dayanmaktadır;

$$\int_0^1 \left[\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \frac{H^M}{2.303RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right) \right] dx = 0 \quad (3.18)$$

3.3.5.2. Herington Tutarlılık Testi

Bütün tutarlı izobarik veriler şu ifadeyi doğrulamaktadır;

$$\int_0^1 \left[\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \frac{H^E}{2.303RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right) \right] dx = 0 \quad (3.19)$$

Genelde, karışımların entalpisi için veriler mevcut değildir, bu nedenle Herington ikili izobarik sistemler için bir yarı-ampirik prosedür teklif etmiştir. Bu metoda göre, x_1 ile $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ arasında çizilen grafikte, apsisin üstündeki ve altındaki alanların toplamının izotermal şartlardaki gibi sıfır olması gerekmemektedir. Alanların cebrik toplamı olan integral, I gibi bir değere eşit olacaktır;

$$\int_0^1 \left[\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] dx_1 = I \quad (3.20)$$

\sum , alanların mutlak değerlerinin toplamı ise, yüzde sapma şu şekilde bulunur;

$$D = \frac{100 \cdot |I|}{\sum} \quad (3.21)$$

Herington, verilerin $D \cdot J < 0$ şartı durumunda tutarlı olduğunun göstermiştir. Burada J şöyle ifade edilir,

$$J = \frac{150 \cdot |\theta|}{T_{\min}} \quad (3.22)$$

Burada θ , verilen basınçta ikili sistemin toplam kaynama noktası aralığıdır. T_{\min} ise sistemde, ölçülen en düşük sıcaklık değeridir.

Herington, izobarik ikili sisteminde, termodinamik olarak $D-J < 0$ şartında ölçülen verilerin tutarlı olduğunu söyler. Veriler $D-J < 10$ şartında bile tutarlıdır [29].

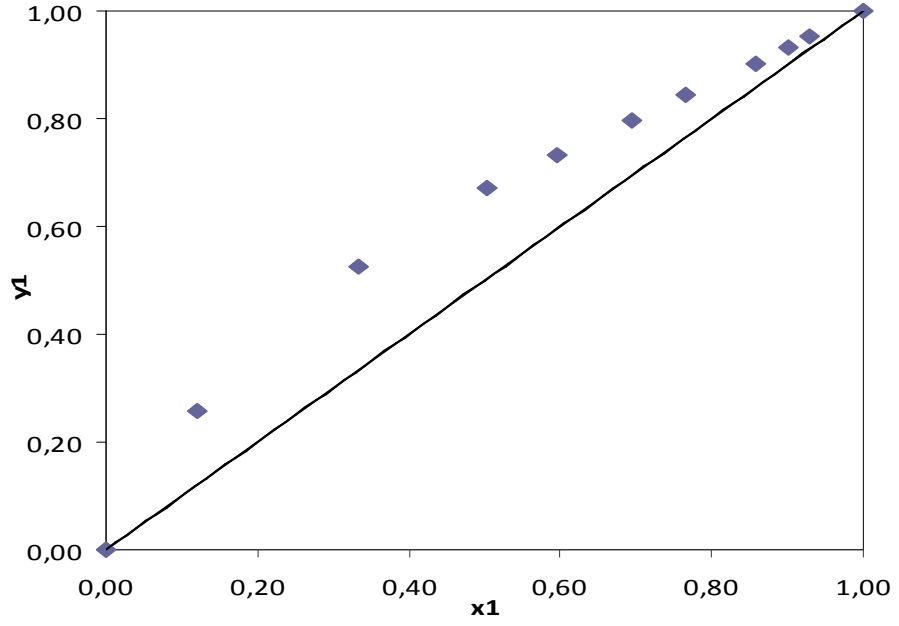
4. BULGULAR VE HESAPLAMALAR

4.1. DENEMELERDEN ELDE EDİLEN VERİLER

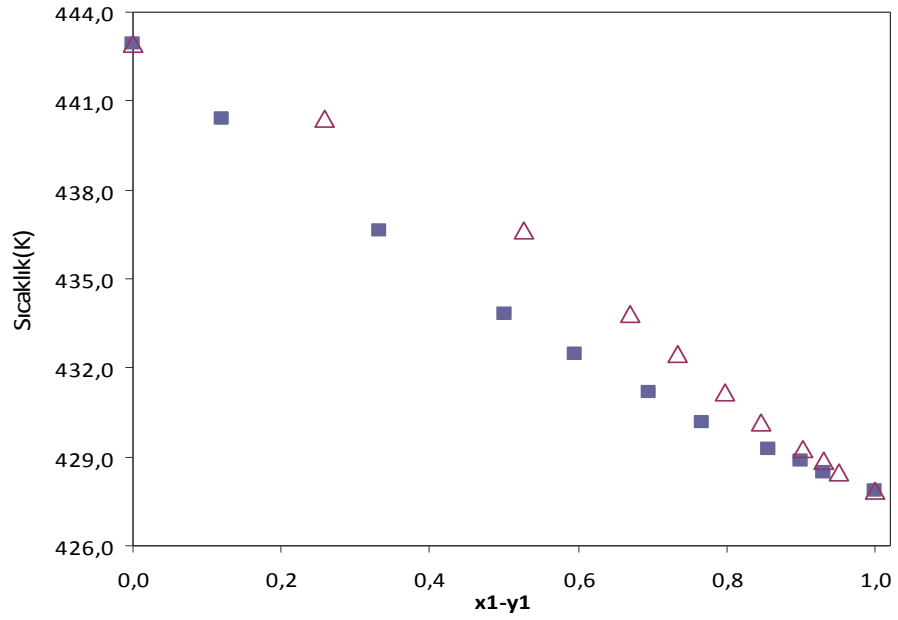
4.1.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat(2) Sistemi

Tablo 4.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri. (200 mm Hg)

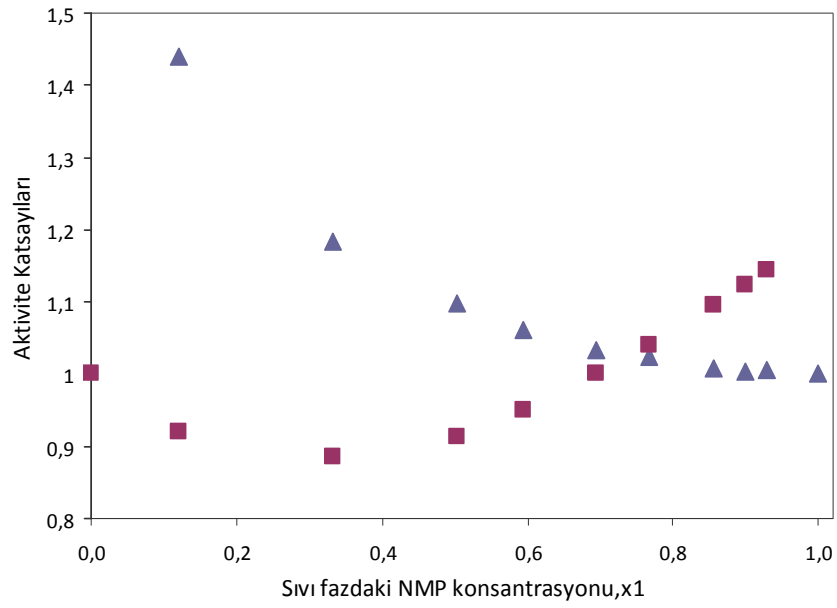
Deney No	x_1	y_1	T(K)	γ_1	γ_2	α
1	0,0000	0,0000	442,95	-	1,0017	-
2	0,1196	0,2584	440,40	1,4392	0,9211	2,5658
3	0,3335	0,5262	436,65	1,1844	0,8860	2,2200
4	0,5023	0,6702	433,80	1,0983	0,9137	2,0135
5	0,5946	0,7336	432,45	1,0614	0,9509	1,8775
6	0,6941	0,7982	431,15	1,0325	1,0004	1,7430
7	0,7666	0,8456	430,15	1,0237	1,0402	1,6671
8	0,8565	0,9032	429,25	1,0084	1,0958	1,5633
9	0,8997	0,9316	428,85	1,0034	1,1241	1,5184
10	0,9300	0,9521	428,45	1,0054	1,1445	1,4961
11	1,0000	1,0000	427,85	1,0020	-	-



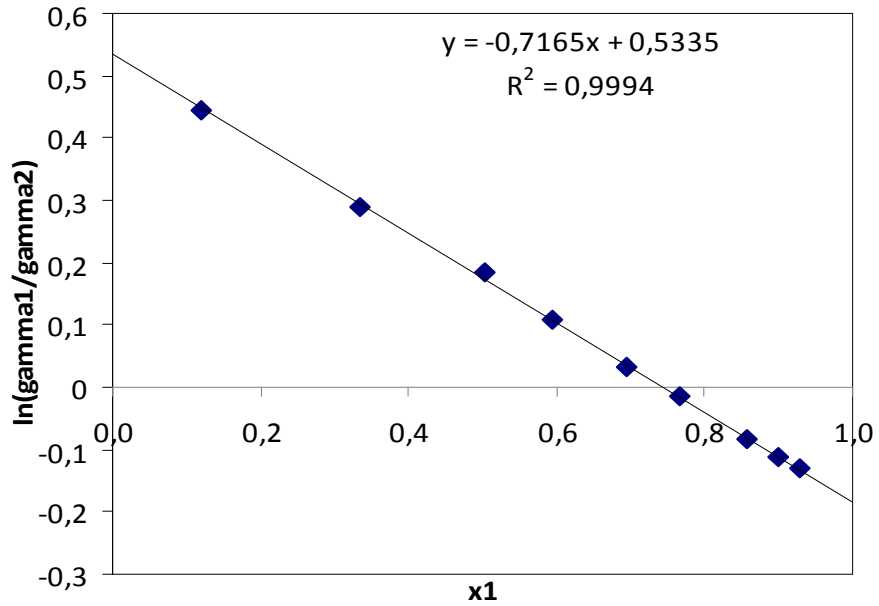
Şekil 4.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.



Şekil 4.2. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi; (■ Sıvı fazdaki NMP kons, Δ Buhar fazdaki NMP kons.)



Şekil 4.3. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi. (■ DES, ▲ NMP)



Şekil 4.4. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.

4.1.1.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Tutarlılık Testi

Çalışılan NMP ve DES ikilisi için Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.

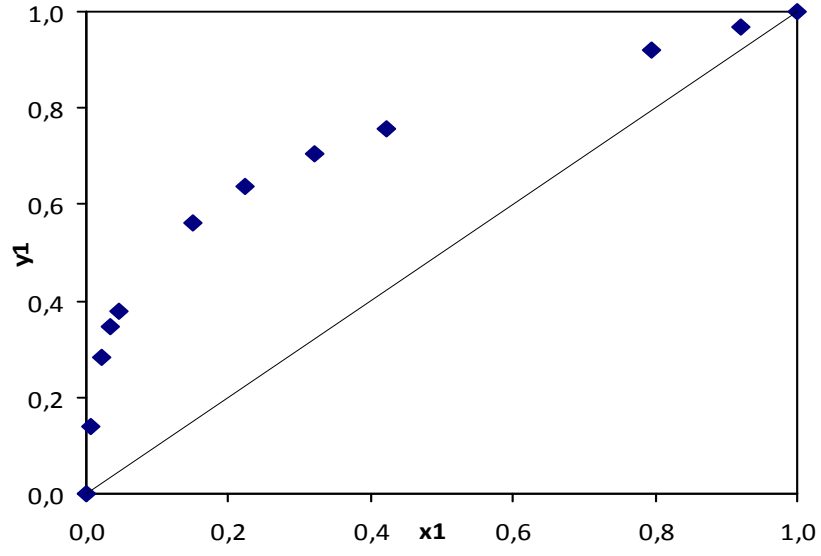
Alan 1	Alan 2	I	Σ	D-J	Redlich-Kister testinden Mutlak Sapma Miktarı,[I]
0.1986	-0.0233	0.1753	0.2219	74.8200	64.8200

Bu sonuçlara göre veriler Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testinde sapma göstermektedir;çünkü $D-J > 10$ olmamalıdır.

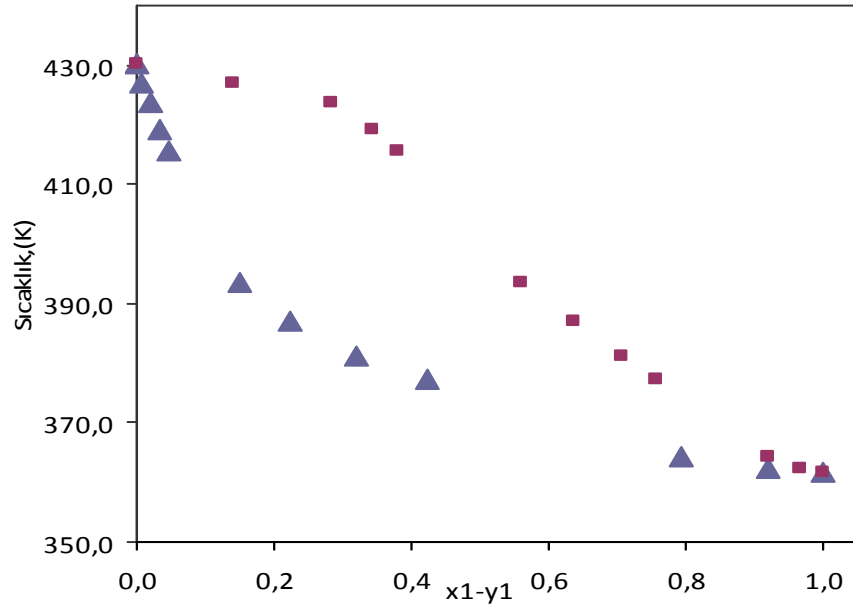
4.1.2. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi

Tablo 4.3. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri.(200 mm Hg)

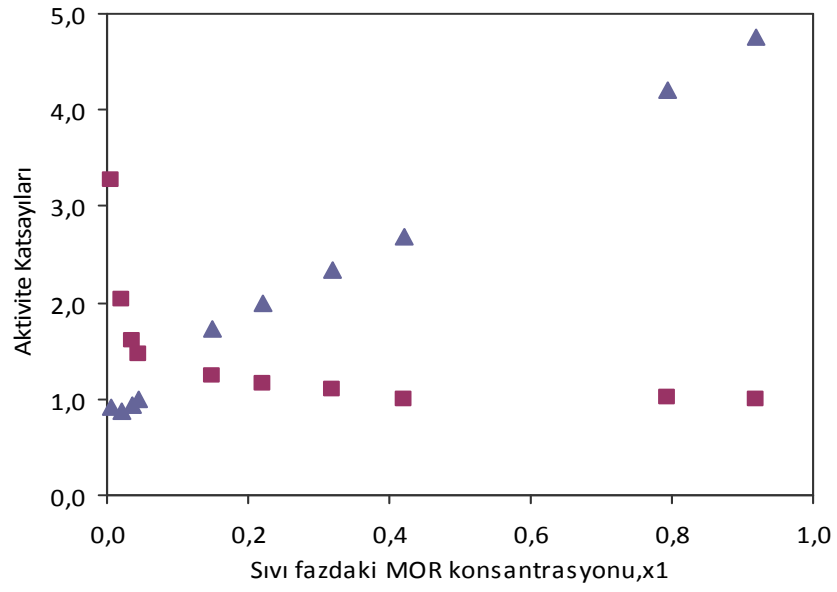
Deney No	x_1	y_1	T(K)	γ_1	γ_2	α
1	0,0000	0,0000	430,40	-	0,9563	-
2	0,0056	0,1389	427,15	3,2732	0,9170	28,8736
3	0,0200	0,2833	423,65	2,0272	0,8660	19,3689
4	0,0344	0,3450	419,15	1,6136	0,9298	14,7848
5	0,0456	0,3800	415,65	1,4716	0,9999	12,8280
6	0,1500	0,5600	393,65	1,2386	1,7315	7,2121
7	0,2222	0,6380	387,15	1,1666	1,9914	6,1685
8	0,3200	0,7050	381,15	1,0874	2,3472	5,0784
9	0,4222	0,7552	377,25	1,0058	2,6809	4,2215
10	0,7944	0,9200	364,45	1,0231	4,2150	2,9755
11	0,9200	0,9680	362,35	1,0048	4,7485	2,6304
12	1,0000	1,0000	361,65	0,9803	-	-



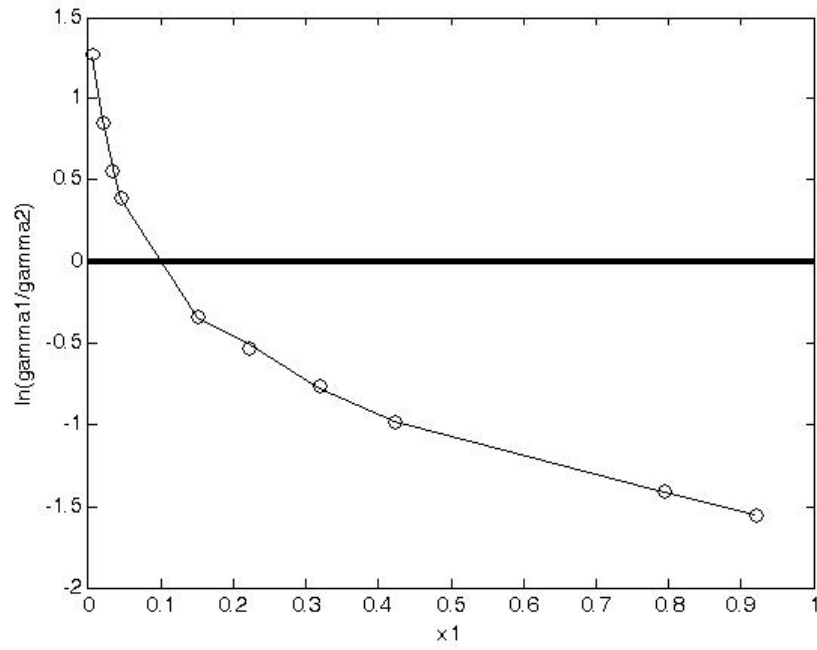
Şekil 4.5. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi



Şekil 4.6. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi. (▲ Sıvı fazdaki MOR kons. , ■ Buhar fazdaki MOR kons.)



Şekil 4.7. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi. (\blacktriangle GBL, \blacksquare MOR)



Şekil 4.8. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.

4.1.2.1. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi Tutarlılık Testi

Çalışılan MOR ve GBL ikilisi için Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4 . Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.

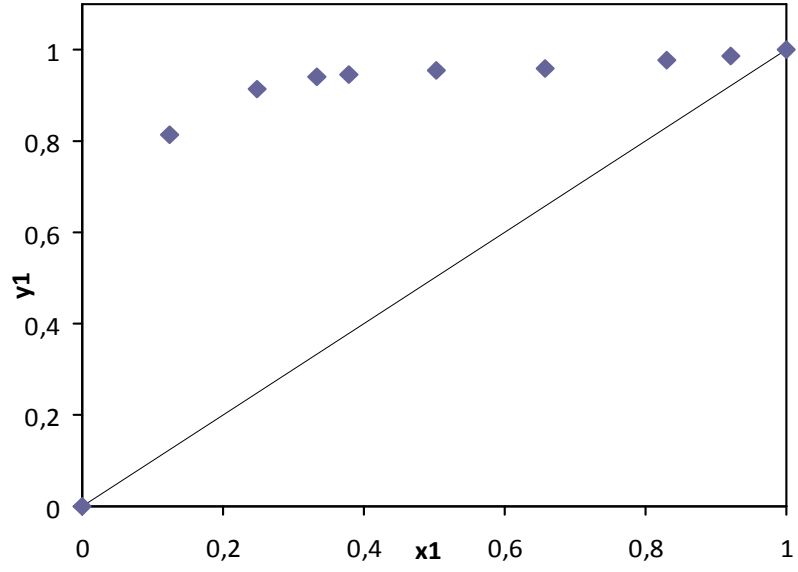
Alan 1	Alan 2	I	Σ	D-J	Redlich-Kister testinden Mutlak Sapma Miktarı,[I]
-0.7648	0.0192	-0.7456	-0.7456	-126.8212	-116.8212

Bu sonuçlara göre veriler Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testine uymaktadır; çünkü $D-J < 10$ olmalıdır.

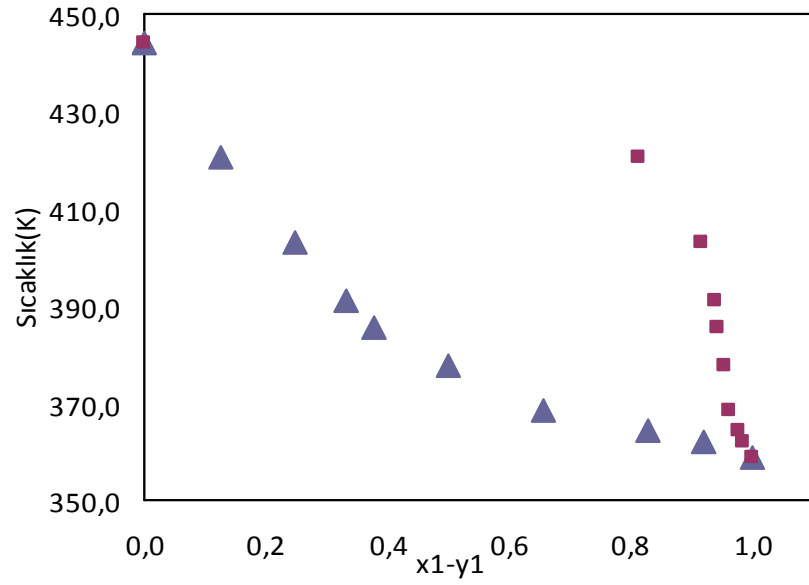
4.1.3. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi

Tablo 4.5. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge Verileri. (200mm Hg)

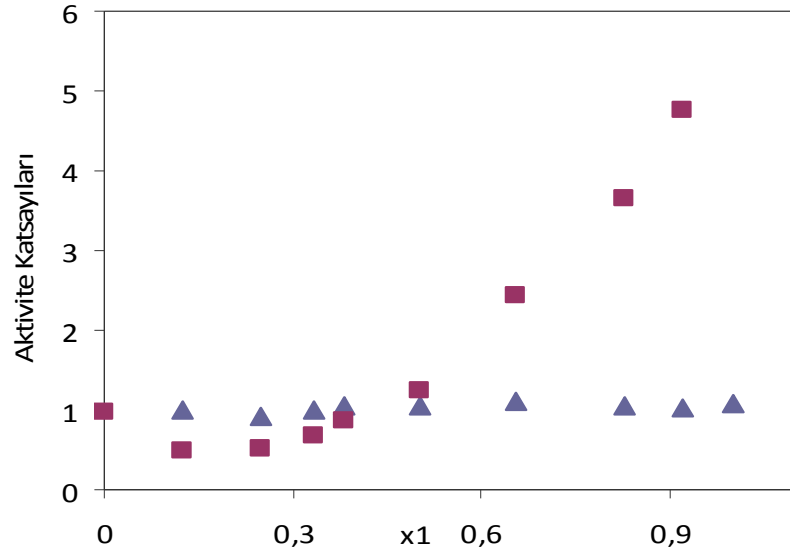
Deney No	x_1	y_1	T(K)	γ_1	γ_2	α
1	0,0000	0,0000	273,15	-	0,9681	-
2	0,1250	0,8120	273,15	1,0114	0,4850	30,2340
3	0,2500	0,9150	273,15	0,9158	0,5065	32,3015
4	0,3333	0,9394	273,15	1,0100	0,6769	31,0104
5	0,3796	0,9437	273,15	1,0599	0,8631	27,3978
6	0,5016	0,9545	273,15	1,0557	1,2553	20,8442
7	0,6564	0,9606	273,15	1,1102	2,4328	12,7636
8	0,8289	0,9765	273,15	1,0523	3,6492	8,5773
9	0,9197	0,9870	273,15	1,0325	4,7643	6,6257
10	1,0000	1,0000	273,15	1,0940	-	-



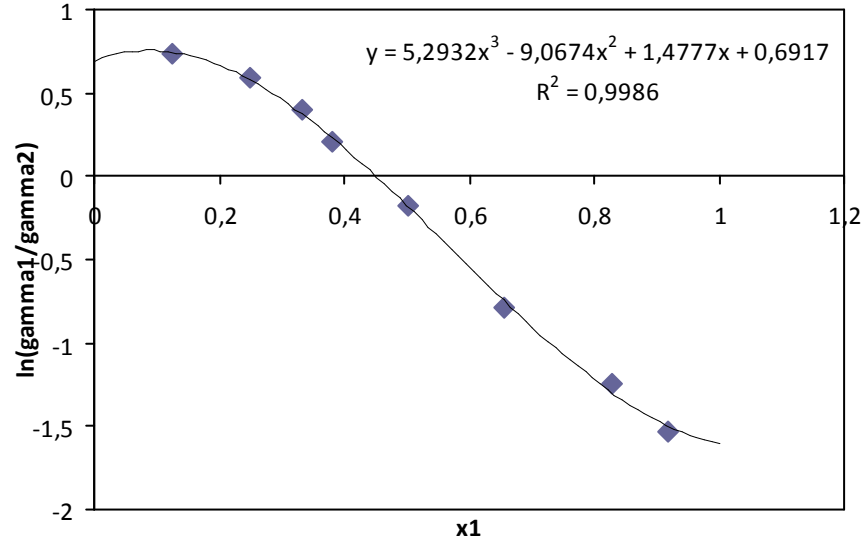
Şekil 4.9. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.



Şekil 4.10 Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi. (▲ Sıvı fazdaki MOR kons. , ■ Buhar fazdaki Mor kons.)



Şekil 4.11. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.(▲ MOR , ■ DES)



Şekil 4.12. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.

4.1.3.1. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Tutarlılık Testi

Çalışılan Morfolin ve Dietilsüksinat ikili sistemi için Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları Tablo 4.6’te verilmiştir.

Tablo 4.6. Morfolin (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.

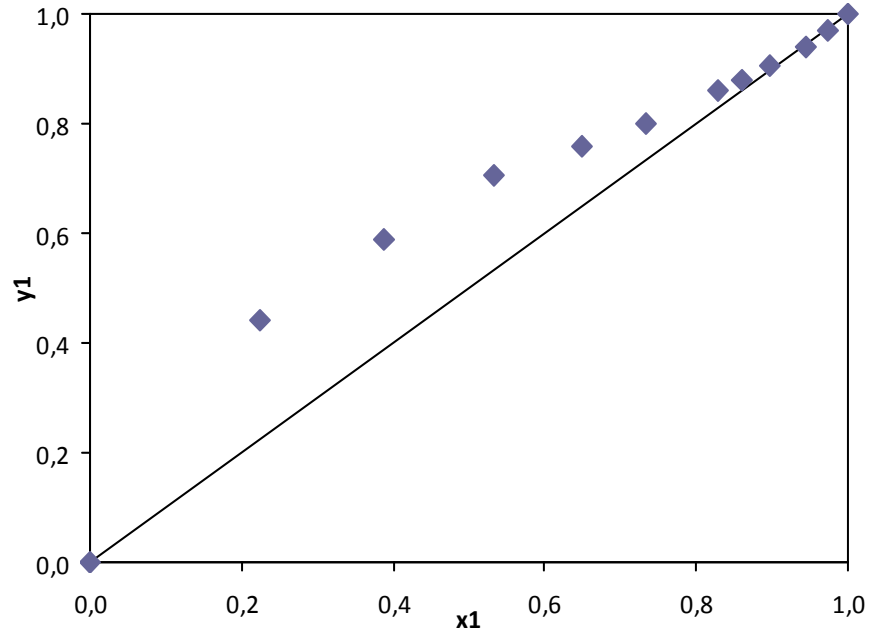
Alan 1	Alan 2	I	Σ	D-J	Redlich-Kister testinden Mutlak Sapma Miktarı,[I]
0.2398	-0.5079	-0.2681	0.7478	11.75	1.7456

Bu sonuçlara göre veriler Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testine göre tutarlılık sınırında; çünkü $D-J < 10$.

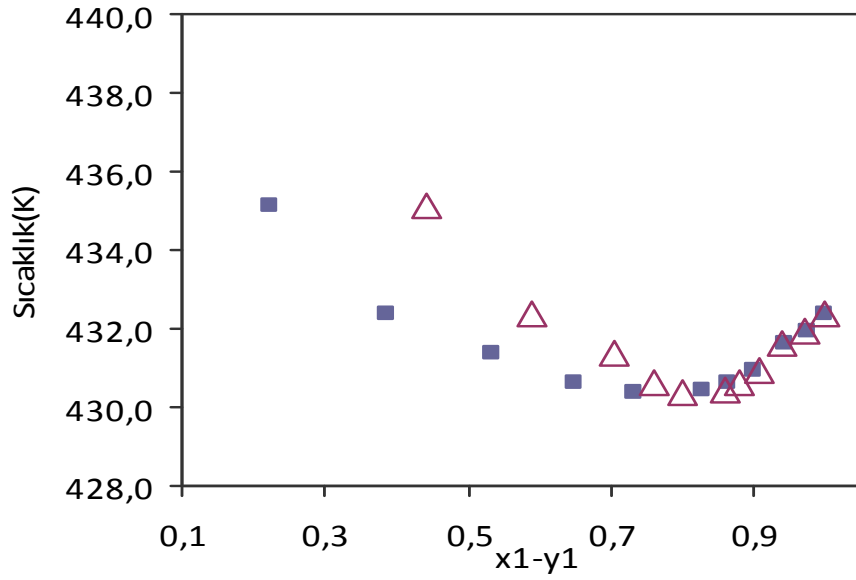
4.1.4. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi

Tablo 4.7. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Deneysel Sıvı-Buhar Denge. Verileri (200 mm Hg)

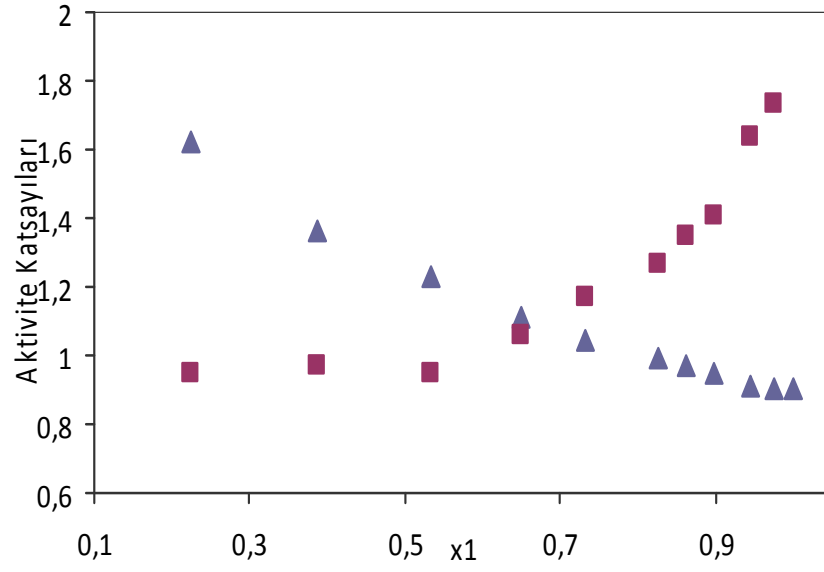
Deney No	x_1	y_1	T(K)	γ_1	γ_2	α
1	0,0000	0,0000	442,95	-	1,0017	-
2	0,2238	0,4400	435,15	1,6239	0,9482	2,7247
3	0,3869	0,5882	432,40	1,3666	0,9735	2,2641
4	0,5322	0,7056	431,35	1,2308	0,9476	2,1060
5	0,6494	0,7593	430,65	1,1095	1,0599	1,7033
6	0,7333	0,7997	430,35	1,0446	1,1720	1,4525
7	0,8273	0,8589	430,45	0,9914	1,2699	1,2716
8	0,8613	0,8792	430,65	0,9686	1,3450	1,1718
9	0,8981	0,9060	430,95	0,9483	1,4095	1,0931
10	0,9445	0,9389	431,65	0,9144	1,6398	0,9028
11	0,9742	0,9696	431,95	0,9071	1,7349	0,8452
12	1,0000	1,0000	432,35	0,9002	-	-



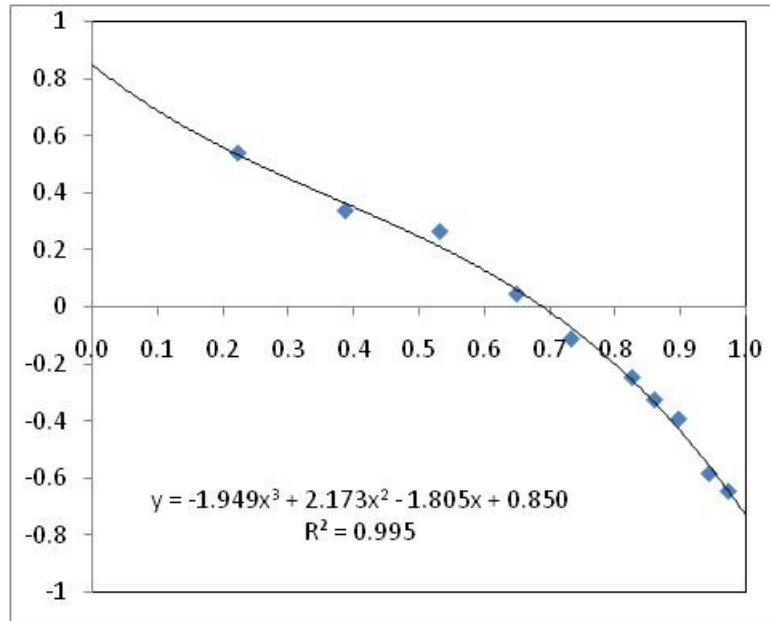
Şekil 4.13. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sistemine ait sıvı-buhar denge eğrisi.



Şekil 4.14 γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin kaynama noktalarının kompozisyon ile değişimi. (■ Sıvı fazdaki GBL kons. Δ Buhar fazdaki GBL kons.)



Şekil 4.15. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminde aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.(■ DES , ▲ GBL)



Şekil 4.16. γ -Butirolakton (1)- Dietilesüksinat (2) sistemine ait tutarlılık testi grafiği.

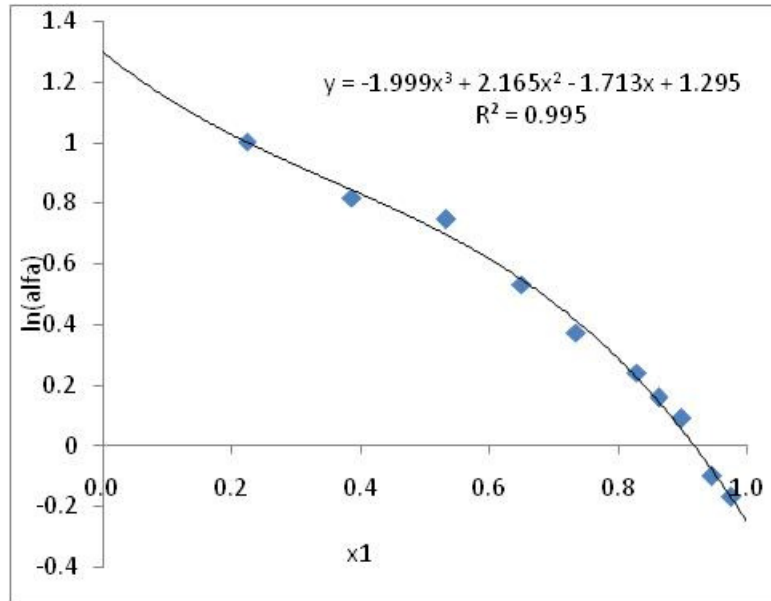
4.1.4.1. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Tutarlılık Testi

Çalışılan GBL ve DES ikilisi için Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları Tablo 4.8’te verilmiştir.

Tablo 4.8. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testi sonuçları.

Alan 1	Alan 2	I	Σ	D-J	Redlich-Kister testinden Mutlak Sapma Miktarı,[I]
0,2849	0,0996	0,1853	0,3845	47,0803	37,0803

Bu sonuçlara göre veriler Herington ve Redlich-Kister tutarlılık testinde sapma göstermektedir;çünkü $D-J > 10$ olmamalıdır.



Şekil 4.17. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) sisteminin relatif uçuculuk grafiği.

4.1.4.2. γ -Butirolakton (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminin Azeotrop Noktasının Hesabı

GBL ile DES azeotrop oluşturmakatadır. x_1 -ln(alfa) grafiğindeki verilere uydurulan polinom x eksenini kestiği nokta azeotrop noktayı göstermektedir.

Azeotrop Nokta = 0,9182

$$y = -1.999x^3 + 2.165x^2 - 1.713x + 1.295; R^2 = 0.995$$

4.2. MODELLERDEN ELDE EDİLEN VERİLER

MATLAB ortamında hazırlanan programlarda, her bir sistem için Wilson ve UNIFAC modellerinden aktivite katsayıları hesaplanarak aşağıdaki tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

Çalışmalarda, Wilson parametreleri nonlineer en küçük kareler yöntemi yardımıyla aşağıdaki objektif fonksiyon kullanılarak hesaplanmıştır.

$$OF = \sum_{i=1}^n [F_{den} - F_{hes}]_i^2 \quad (4.1)$$

Burada,

$$F_{den} = \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{ve} \quad (4.2)$$

$$F_{hes} = \frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (4.3)$$

Wilson ve UNIFAC model denklemlerinden hesaplanan sıvı-buhar denge verileri, deneysel verilerle aşağıdaki kriter yardımıyla kıyaslanmıştır;

$$OF_y = \frac{1}{n} \sum_i (y_{den} - y_{hes})^2 \quad (4.4)$$

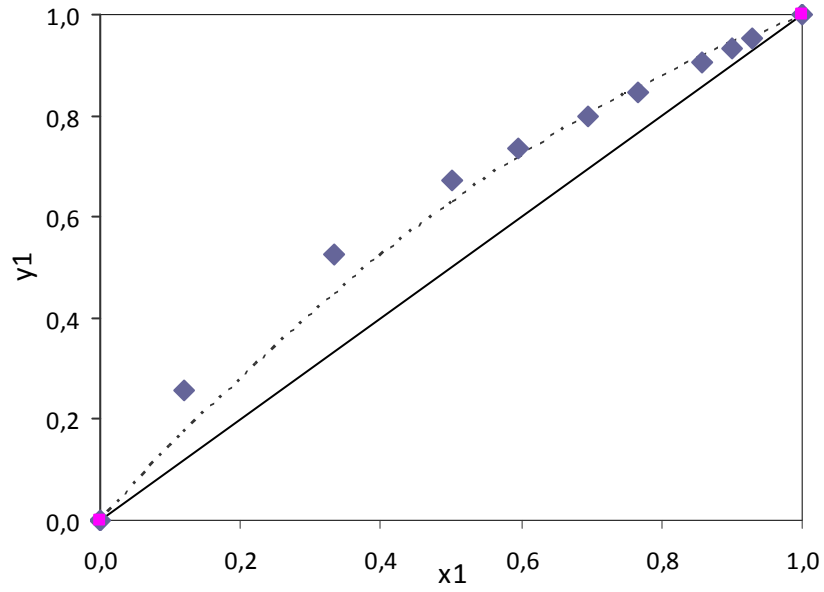
4.2.1. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat(2) Sistemi Model Verileri

Tablo 4.9. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi WILSON Model Verileri

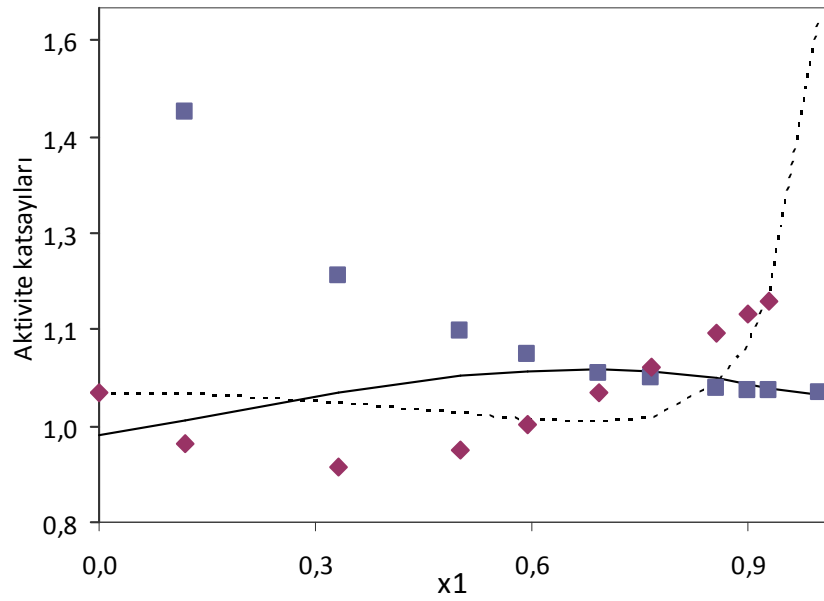
Deney No	x ₁	y _{1cal}	γ _{1cal}	γ _{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,9340	1,0000
2	0,1196	0,1723	0,9596	0,9983
3	0,3335	0,4451	1,0019	0,9856
4	0,5023	0,6271	1,0276	0,9680
5	0,5946	0,7163	1,0363	0,9582
6	0,6941	0,8034	1,0392	0,9538
7	0,7666	0,8557	1,0358	0,9627
8	0,8565	0,9174	1,0242	1,0135
9	0,8997	0,9433	1,0160	1,0752
10	0,9300	0,9562	1,0098	1,1495
11	1,0000	0,9980	1,0000	1,5819

Tablo 4.10. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sistemi UNIFAC Model Verileri

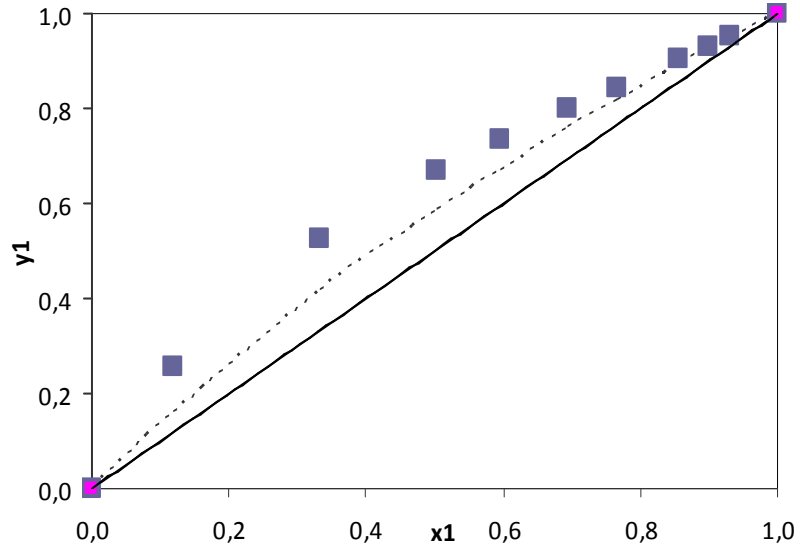
Deney No	x ₁	y _{1cal}	γ _{1cal}	γ _{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,1196	0,1627	0,9062	0,9987
3	0,3335	0,4163	0,9371	0,9887
4	0,5023	0,5857	0,9598	0,9716
5	0,5946	0,6711	0,9710	0,9578
6	0,6941	0,7590	0,9818	0,9385
7	0,7666	0,8166	0,9886	0,9211
8	0,8565	0,8914	0,9952	0,8947
9	0,8997	0,9261	0,9975	0,8797
10	0,9300	0,9457	0,9987	0,8681
11	1,0000	0,9980	1,0000	0,0000



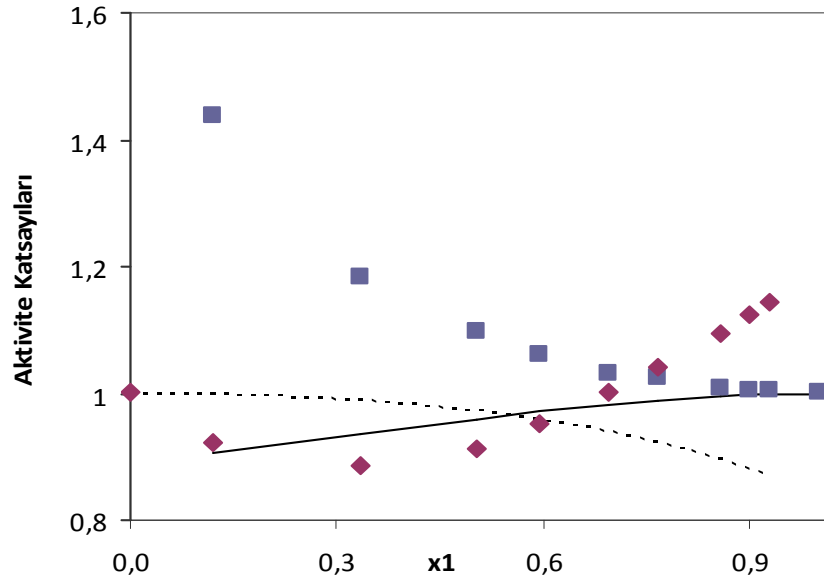
Şekil 4.18. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1-y_1), (■ Deneysel ---- Wilson)



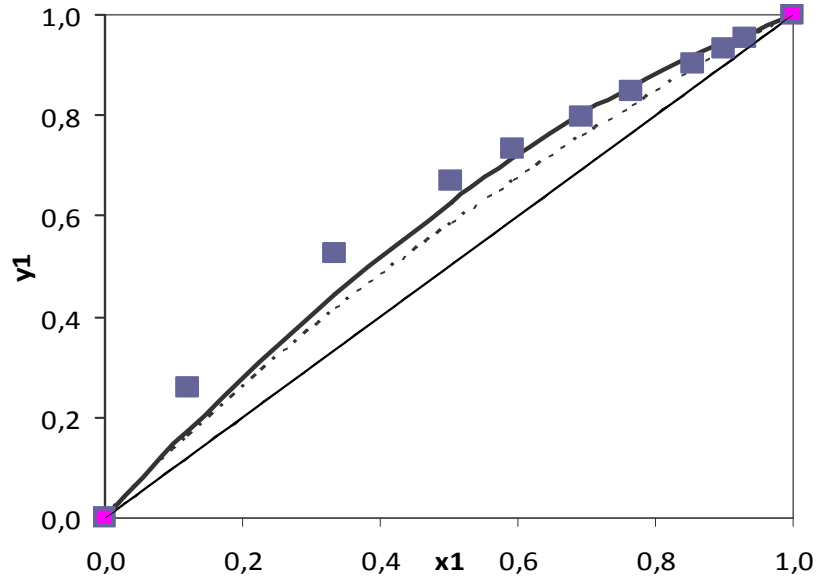
Şekil 4.19. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,◆ Deneysel ; —, ---- Wilson)



Şekil 4.20. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1) (■ Deneysel , ----Unifac)



Şekil 4.21. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları) (■, ♦ Deneysel ; __, ----Unifac)



Şekil 4.22. N-Metilpirrolidon (1)- Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (■ Deneysel, ----Unifac, — Wilson)

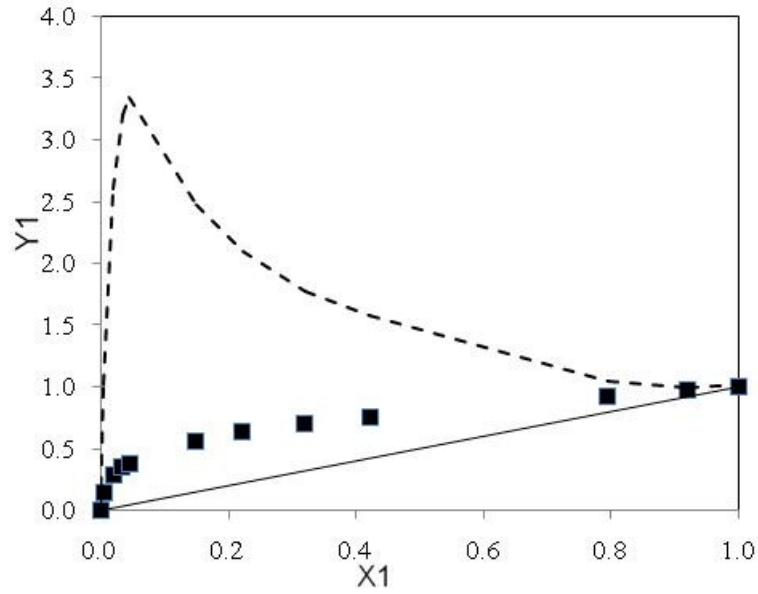
4.2.2. Morfolin (1)- γ -Butirolakton(2) Sistemi Model Verileri

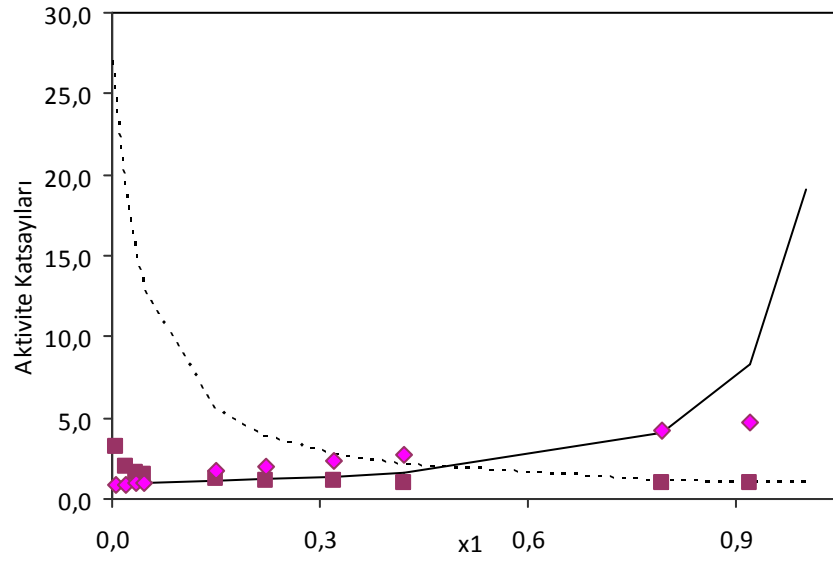
Tablo 4.11. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi WILSON Model Verileri

D deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	27,0318	1,0000
2	0,0056	1,0223	24,0908	1,0003
3	0,0200	2,5961	18,5766	1,0036
4	0,0344	3,2013	14,9723	1,0097
5	0,0456	3,3433	12,9473	1,0158
6	0,1500	2,4694	5,4620	1,1089
7	0,2222	2,1001	3,8402	1,2011
8	0,3200	1,7675	2,7263	1,3629
9	0,4222	1,5694	2,0902	1,5933
10	0,7944	1,0378	1,1541	4,1497
11	0,9200	0,9940	1,0317	8,3563
12	1,0000	0,0375	1,0000	19,1427

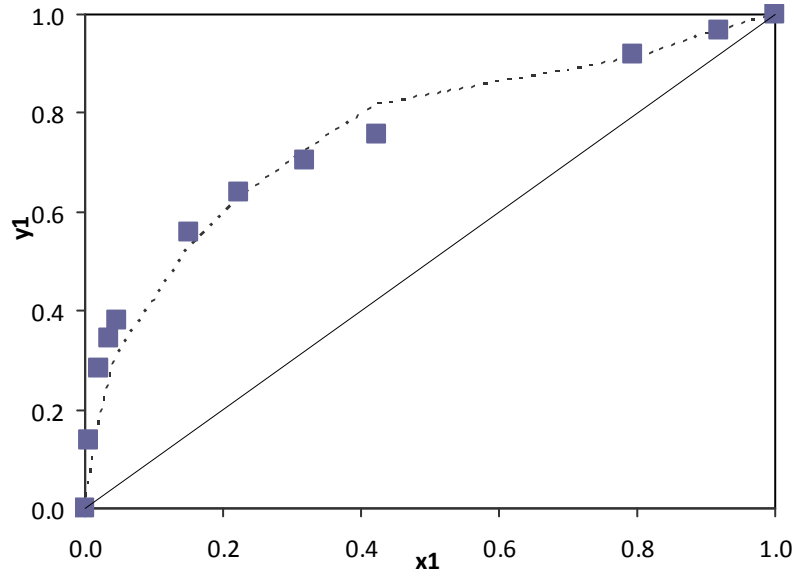
Tablo 4.12. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sistemi UNIFAC Model Verileri

Deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,0056	0,0517	1,2187	1,0000
3	0,0200	0,1696	1,2134	1,0001
4	0,0344	0,2583	1,2082	1,0002
5	0,0456	0,3110	1,2042	1,0003
6	0,1500	0,5281	1,1681	1,0037
7	0,2222	0,6260	1,1447	1,0084
8	0,3200	0,7231	1,1154	1,0182
9	0,4222	0,8165	1,0875	1,0336
10	0,7944	0,9118	1,0140	1,1591
11	0,9200	0,9656	1,0023	1,2437
12	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000

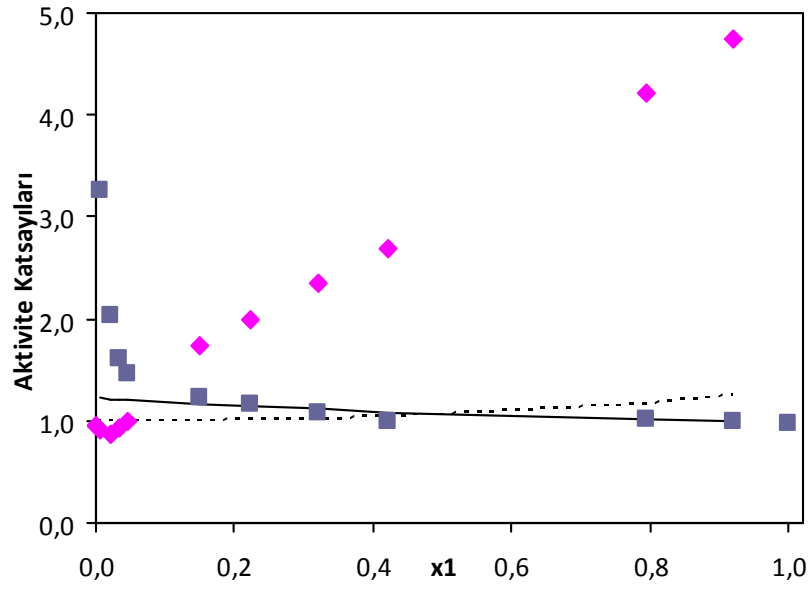
Şekil 4.23. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde DeneySEL ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (■DeneySEL ----Wilson)



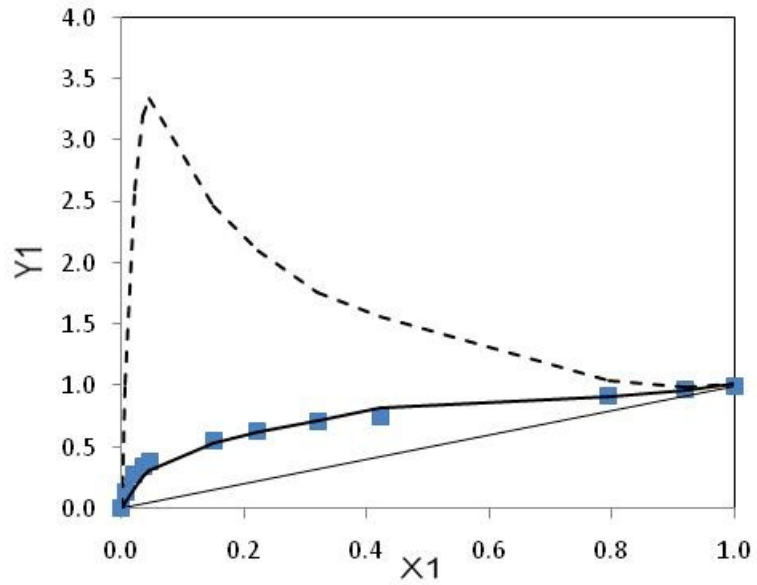
Şekil 4.24. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması.(x₁-Aktivite Katsayıları) (■,◆Deneysel ; __,-----Wilson)



Şekil 4.25. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x₁-y₁) (■Deneysel , -----Unifac)



Şekil 4.26. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,◆Deneysel ; __,----Unifac)



Şekil 4.27. Morfolin (1)- γ -Butirolakton (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 - y_1) (■Deneysel ____Unifac ----Wilson)

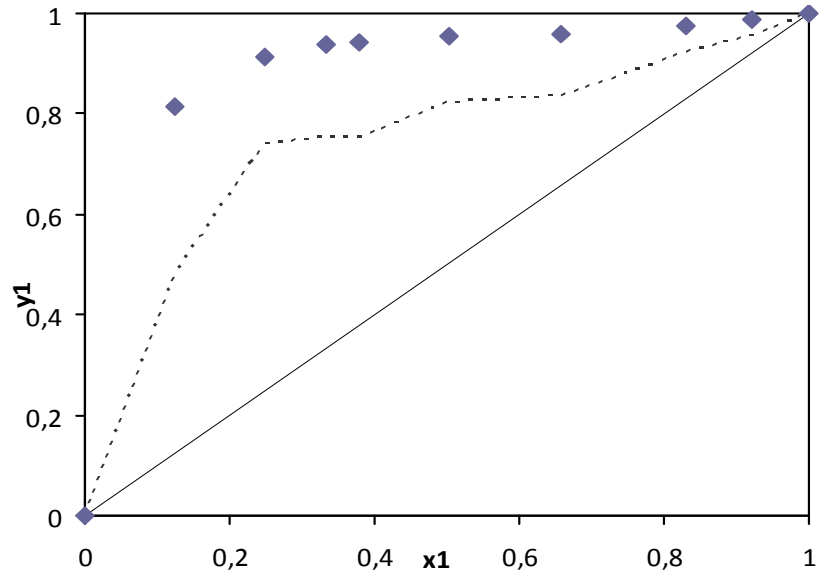
4.2.3. Morfolin(1)-Dietilsüksinat(2) Sistemi Model Verileri

Tablo 4.13. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sistemi WILSON Model Verileri

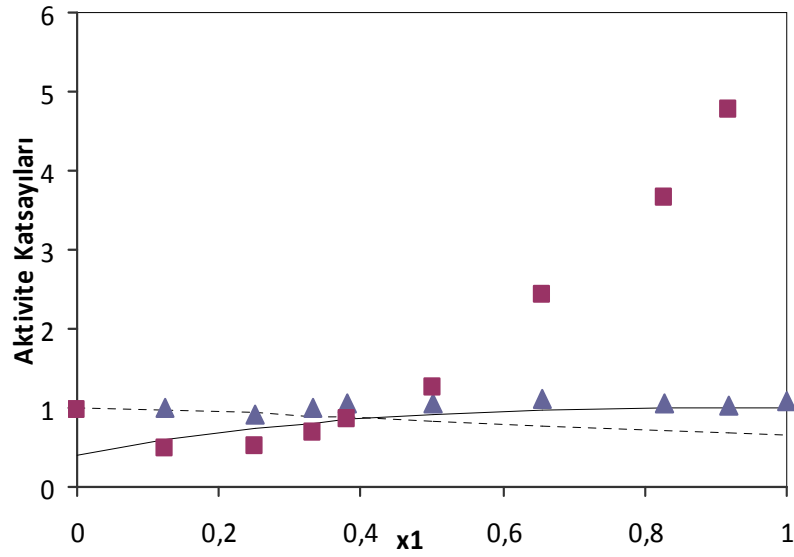
Deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,4121	1,0000
2	0,1250	0,3333	0,5962	0,9776
3	0,2500	0,1771	0,7385	0,9316
4	0,3333	0,1854	0,8107	0,8967
5	0,3796	0,1923	0,8439	0,8771
6	0,5016	0,1305	0,9114	0,8260
7	0,6564	0,1265	0,9640	0,7655
8	0,8289	0,0556	0,9925	0,7051
9	0,9197	0,0325	0,9985	0,6763
10	1,0000	0,0860	1,0000	0,6525

Tablo 4.14 Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sistemi UNIFAC Model Verileri

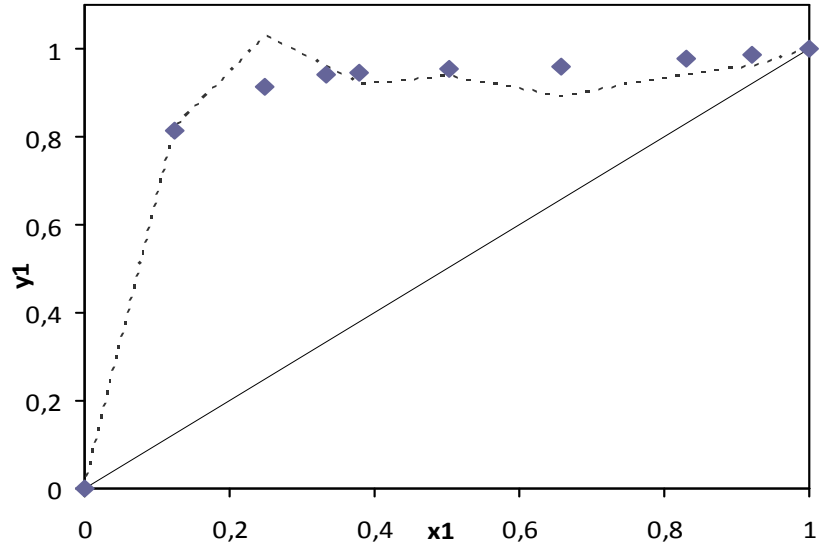
Deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,1250	0,8179	1,0187	0,9993
3	0,2500	1,0259	1,0268	0,9975
4	0,3333	0,9585	1,0306	0,9959
5	0,3796	0,9190	1,0321	0,9950
6	0,5016	0,9344	1,0335	0,9939
7	0,6564	0,8903	1,0289	1,0004
8	0,8289	0,9412	1,0143	1,0466
9	0,9197	0,9604	1,0047	1,1218
10	1,0000	0,9140	1,0000	0,0000



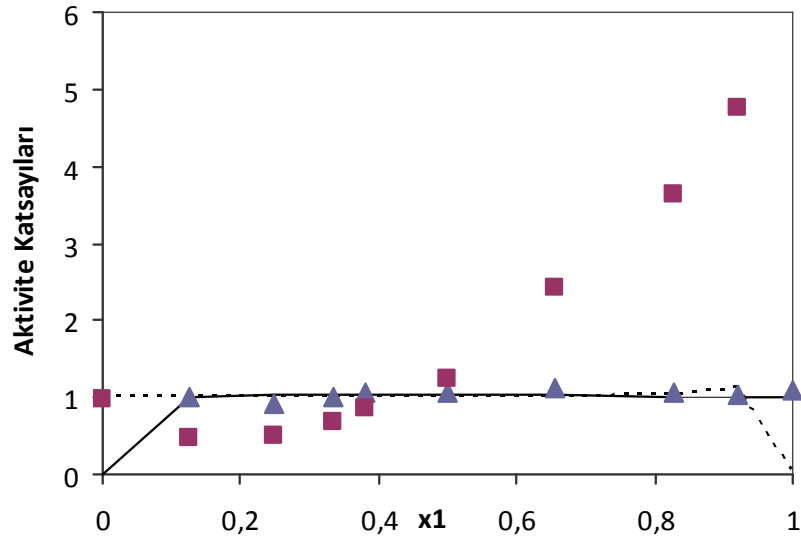
Şekil 4.28. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1-y_1) (■Deneysel , -----Wilson)



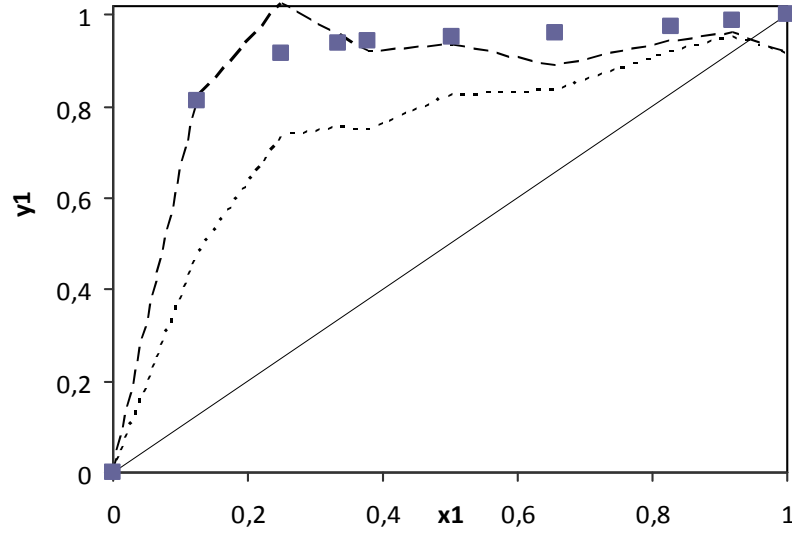
Şekil 4.29. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,▲Deneysel ; __,----Wilson)



Şekil 4.30. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1-y_1) (■Deneysel , -----Unifac)



Şekil 4.31. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması.(x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,▲Deneysel ; __,---Unifac)



Şekil 4.32. Morfolin(1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Unifac ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (■Deneysel , ___Unifac , -----Wilson)

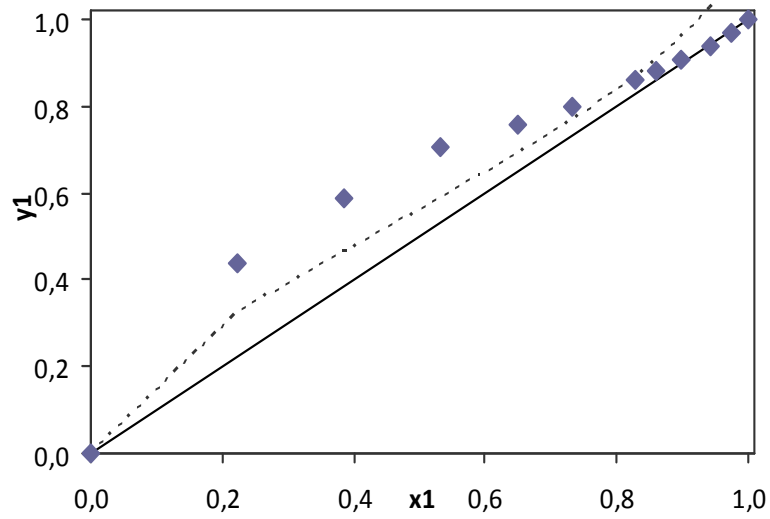
4.2.4. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat(2) Sistemi Model Verileri

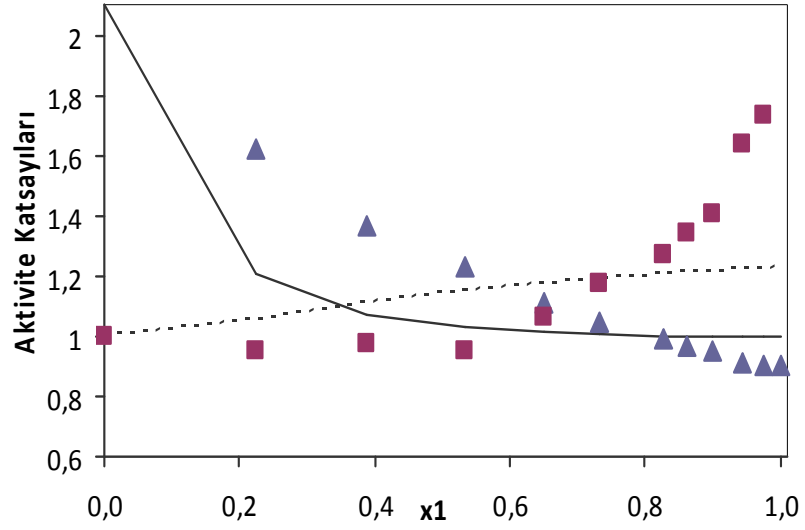
Tablo 4.15. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sistemi WILSON Model Verileri

Deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	2,0983	1,0000
2	0,2238	0,3270	1,2067	1,0555
3	0,3869	0,4622	1,0739	1,1085
4	0,5322	0,5894	1,0282	1,1491
5	0,6494	0,6923	1,0116	1,1760
6	0,7333	0,7697	1,0054	1,1921
7	0,8273	0,8679	1,0018	1,2072
8	0,8613	0,9086	1,0011	1,2120
9	0,8981	0,9558	1,0005	1,2167
10	0,9445	1,0269	1,0001	1,2221
11	0,9742	1,0690	1,0000	1,2252
12	1,0000	1,1109	1,0000	1,2277

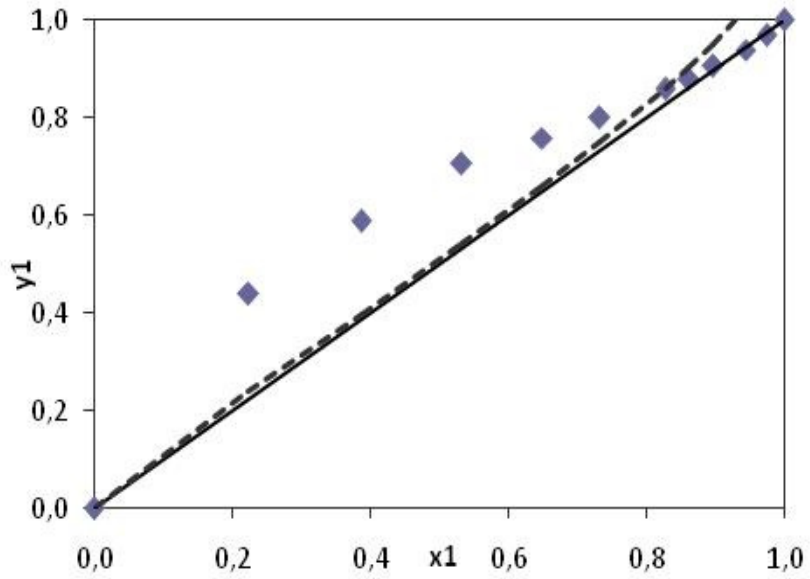
Tablo 4.16. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sistemi UNIFAC Model Verileri

Deney No	x_1	y_{1cal}	γ_{1cal}	γ_{2cal}
1	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,2238	0,2401	0,8862	0,9934
3	0,3869	0,3952	0,9182	0,9779
4	0,5322	0,5420	0,9455	0,9537
5	0,6494	0,6609	0,9656	0,9249
6	0,7333	0,7490	0,9783	0,8981
7	0,8273	0,8577	0,9899	0,8610
8	0,8613	0,9016	0,9933	0,8454
9	0,8981	0,9517	0,9962	0,8273
10	0,9445	1,0255	0,9988	0,8022
11	0,9742	1,0686	0,9997	0,7849
12	1,0000	1,1109	1,0000	0,0000

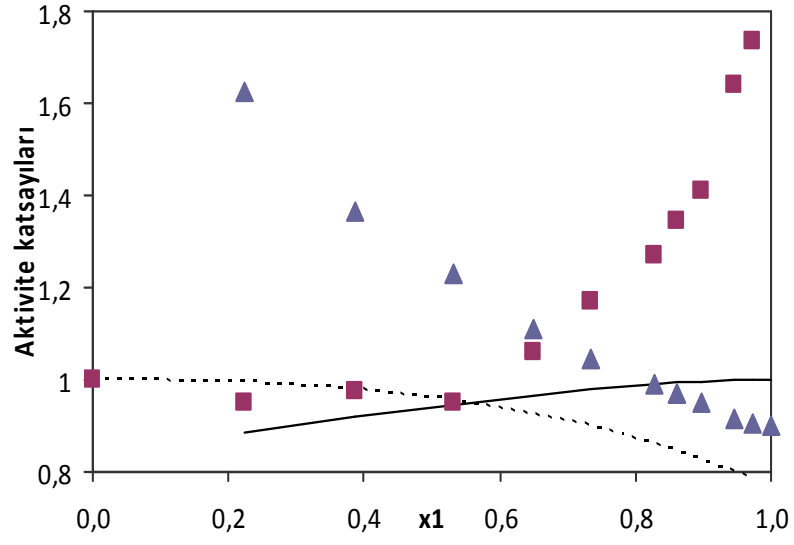
Şekil 4.33. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (■ Deneysel , ---- Wilson)



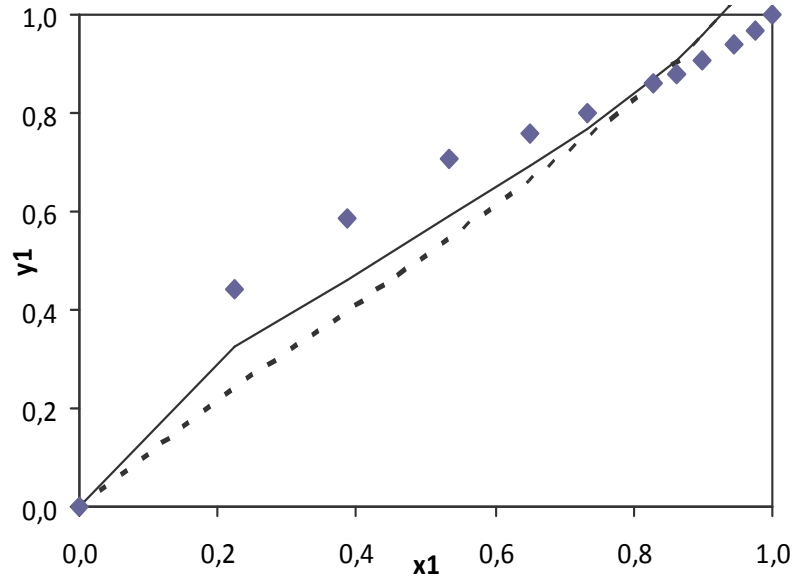
Şekil 4.34. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Wilson değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,▲ Deneysel ; ____,---- Wilson)



Şekil 4.35. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (▲ Deneysel , ---- Unifac)



Şekil 4.36. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 -Aktivite Katsayıları) (■,▲ Deneysel ; __, ---- Unifac)



Şekil 4.37. γ -Butirolakton (1)-Dietilsüksinat (2) Sisteminde Deneysel, Wilson ve Unifac değerlerinin karşılaştırılması. (x_1 - y_1) (■ Deneysel , ---- Unifac , ____ Wilson)

Tablo 4.17. İkili karışımlara ait Wilson Parametre değerleri.

İkili karışım	Λ_{12}	Λ_{21}	OF
N-metilpirrolidon + dietilsüksinat	2.542	0.135	0.0011
morfolin + γ -butirolakton	0.088	0.130	0.142
morfolin + dietilsüksinat	0.335	2.980	0.9412
γ -butirolakton + dietilsüksinat	0.2186	1.7794	0.0155

Tablo 4.18’de ise deneysel sıvı-buhar kompozisyon verilerinin korelasyonunda kullanılan Wilson ve UNIFAC model verilerinin objektif fonksiyon değerleri özetlenmiştir;

Tablo 4.18. İkili karışımlara ait Wilson ve UNIFAC objektif fonksiyon değerleri

İkili karışım	$OF_{y,Wilson}$	$OF_{y,UNIFAC}$
N-metilpirrolidon + dietilsüksinat	0.0015	0.0032
morfolin + γ -butirolakton	3.413	0.0032
morfolin + dietilsüksinat	0.0258	0.0028
γ -butirolakton + dietilsüksinat	0.0048	0.0028

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 200 mm Hg basıncında, N-metilpirrolidon + dietilsüksinat, morfolin + dietilsüksinat, morfolin + γ -butirolakton ve γ -butirolakton + dietilsüksinat ikili karışımlarına ait sıvı-buhar denge verileri elde edilmiştir. Bu verilerden yola çıkarak da deneysel aktivite katsayıları ve relatif uçuculuk değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel sıvı-buhar denge verileri ile, MATLAB ortamında oluşturulan bilgisayar programları yardımıyla WILSON ve UNIFAC modelleri kullanılarak hesaplanan model verileri karşılaştırılmıştır.

Elde edilen sıvı-buhar denge verileri Herington tutarlılık testine tabi tutulmuş, MOR+ GBL ve MOR + DES ikili karışımları için veriler tutarlı iken ($D - J < 10$), NMP + DES ve GBL+DES ikili karışımları için ise tutarlılık testi kriteri uymamıştır ($D - J > 10$).

Çalışılan sistemlerden GBL + DES sistemi düşük kaynayan azeotropik davranış sergilemiştir. Şekil 4.17’de gösterilen kompozisyon – $\ln(\alpha)$ grafiğinden azeotropik nokta 0.9182 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel veriler, WILSON ve UNIFAC model verileri ile karşılaştırılmıştır. Öncelikle, ikili karışımlar için WILSON parametreleri MATLAB ortamında hazırlanan bilgisayar programı yardımıyla nonlinear en küçük kareler yöntemi ile hesaplanıp Tablo 4.17’de özetlenmiştir. UNIFAC model denklemleri çalışılan bütün sistemlerde Wilson modeline kıyasla, deneysel verilerle daha çok uyuşmaktadır. Bununla birlikte GBL + DES sisteminde UNIFAC modeli de yeterli uyumu gösterememiştir.

Çalışılan sistemler çözücü karışımlarının sıvı-buhar denge davranışlarını incelemeyi amaçlamış olup, petrokimya sanayinde bu karışımların ekstraktif ve azeotropik destilasyonda kullanımına bir ön hazırlık niteliğindedir. Bu nedenle ileriki çalışmalarda da bu çözücülerin petrokimyasallarla oluşturduğu üçlü karışımlarının sıvı-buhar denge davranışlarını incelemek hedeflenmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Null H.R., Phase Equilibrium in Process Design, 1970, John Wiley&Sons, Inc., New York
- [2] Nurbay Gültekin, “Vapor-liquid equilibria at 1 atm for binary and ternary systems composed of benzene, toluene, and m-xylene” J. Chem. Eng. Data, 1990, 35 (2), 130–132
- [3] Nurbay Gültekin, “Vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems composed of acetone, 2-propanol, and 1-propanol”, J. Chem. Eng. Data, 1989, 34 (2), 168–171
- [4] Hasan Uslu; Metin Hasdemir; Neslihan Sipahi, “Isobaric (vapour+liquid) equilibria data for the binary systems (toluene+acetic acid) and (toluene+methyl ethyl ketone) at atmospheric pressure”, Physics and Chemistry of Liquids, 47(6) (2009) 614-625
- [5] Bilgin, M., "Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Calculations of Binary Systems Using A Neural Network", J. Serb. Chem. Soc., 69, 669-674 (2004)
- [6] Bilgin, M., Hasdemir, I.M., Öztaş, O., “The Use of Neural Networks on VLE Data Prediction”, J. Sci. Ind. Res., 63, 336-343 (2004)
- [7] İ. Metin Hasdemir, Hasan Uslu, “Isobaric (vapour + liquid) equilibria data for the binary systems {1,2-dichloroethane (1) + toluene (2)} and {1,2-dichloroethane (1) + acetic acid (2)} at atmospheric pressure”, The Journal of Chemical Thermodynamics, 2007 39(8), 1189-1195
- [8] Lutfullah M. Sevgili, Aynur Senol, “Isobaric (vapour + liquid) equilibrium for (2-propanol + water + ammonium thiocyanate): Fitting the data by an empirical equation”, J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 1539–1545
- [9] Sheng-Kai Yang,, San-Jun Peng, Jian-Hua Huang, Li-Qun Fan, Feng-Xia Yang, A study on densities and excess volumes in the (γ -butyrolactone + aromatic hydrocarbon) system at various temperatures, J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 773–780
- [10] Sheng-kai Yang, Excess volumes and densities of binary mixtures of γ -butyrolactone+1, 3,5-trimethylbenzene or 1, 2, 4-trimethylbenzene at several temperatures, Journal of Molecular Liquids 140 (2008) 45–47
- [11] William E. Acree, Jr., Khelrollah Ghoiami, Danny R. McHan, and J. Howard Rytting, Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Cyclohexane and γ -Butyrolactone with Aromatic Hydrocarbons, J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 182-183
- [12] George Ritzoulis, Doukeni Missopolinou, Stauroula Doulami, and Costas Panayiotou, “Relative Permittivities, Densities, Refractive Indices and Ultrasound Velocities of the Binary Systems of γ -Butyrolactone with Methanol, Ethanol, 1-Butanol, and 1-Octanol”, J. Chem. Eng. Data, 45 (4), 636 -641, 2000

- [13] B. S. Bjola, M. A. Siddiqi, and P. Svejda, "Excess Enthalpies of Binary Liquid Mixtures of γ -Butyrolactone + Benzene, + Toluene, + Ethylbenzene, and + Carbon Tetrachloride, and Excess Volume of the γ -Butyrolactone + Carbon Tetrachloride Liquid Mixture", *J. Chem. Eng. Data*, 46 (5), 1167 -1171, 2001
- [14] E. Christian Ihmels and Jürgen Gmehling, "Liquid Densities of γ -Butyrolactone and N-Methyl-2-pyrrolidone from 273 to 473 K and at Pressures up to 40 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, 47 (6), 1547 -1552, 2002
- [15] Paul N. Rylander, Newark N.J. and William A., Separation of Hydrocarbon Mixtures with the use of Gamma-Butyrolactone, US 3,169,998, (1965)
- [16] Jose Coca and Jose J. Pis, Effect of Morpholine on Vapor-Liquid Equilibrium of the System Methylcyclohexane-Toluene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 24, No. 2, 1979
- [17] Huey S. Wu, William E. Locke, and Stanley I. Sandier, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Morpholine", *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 127-130
- [18] Changsheng Yang, Wei Xu, and Peisheng Ma, "2. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of p-Xylene with Cyclohexane, Heptane, Octane, and N-Methyl-2-pyrrolidone at Several Temperatures", *J Chem Eng Data* 49(6) 2004 pp 1794 - 1801
- [19] Beatriz Blanco, Maria Teresa Sanz, Sagrario Beltrán, José Luis Cabezas, and José Coca, "Vapor-Liquid Equilibria of the Ternary System Benzene + n-Heptane + N-Methylpyrrolidone (NMP) at 101.33 kPa", *J Chem Eng Data* 47(5) 2002 pp 1167-1170
- [20] Aurelio Vega, Fernando Díez, Ricardo Esteban, and José Coca, "Activity Coefficients for Cyclohexane, Cyclohexene, and Benzene in Extractive Distillation Solvents Using Non-Steady-State Gas Chromatography", *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 98-101
- [21] Katayama H., "Measurement and Estimation of Vapor Pressures of Dimethyl, Diethyl, Diisopropyl and Dibutyl Succinates at Reduced Pressure", *J Chem Eng Japan*, 25(4) 1992, 366-372
- [22] Dinçer, S., 1984 *Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerin Termodinamiği*, 1.Baskı, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, No.319 İstanbul.
- [23] SARIKAYA, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Yayınları, 2.Baskı, ANKARA.
- [24] KING M.B., (1969),"Phase Equilibrium in Mixtures", 1.Baskı, Pergamon Pres Ltd., Maceristan.
- [25] NULL H.R., (1970), "Phase Equilibrium in Process Design", John Wiley & Sons.,Inc.

[26] PRAUSNITZ J.M., (1969), "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, N.J.

[27] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A22 (1993) VCH Publishers, Inc.

[28] Kirk R.E., Othmer D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, (1953) V 1, Interscience Pub., Inc., NY

[29] HÁLA E., PICK J., FRIED V., and VILÍM O., (1969), "Vapor-Liquid Equilibrium", 2nd Ed., Pergamon Press Ltd.

7. ÖZGEÇMİŞ

10 Ağustos 1985 İstanbul doğumludur. 2003 yılında 75. Yıl Cumhuriyet Lisesi'ni bitirdi. 2003 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümüne girdi. 2006 yılında İstanbul Hıfzısıhha Enstitüsü'nde 1.5 ay laboratuvar stajı yaptı. Prof. Dr. Hacı Orak danışmanlığında "Flavonoidler" konulu bitirme tezini vererek 2007 yılında lisans eğitimini bitirdi. 2007 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. Haziran 2009'dan bu yana özel bir plastik firmasında Kalite Kontrol Mühendisi olarak çalışmaktadır.