

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

84908

**SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONUNDA
TERMODİNAMİK ve TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Mesut AKGÜN

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

**İC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MÜHÜRÜ**

Tez Savunma Tarihi :23 Haziran 1999
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
Jüri Üyeleri :Prof.Dr. Mehmet ÇAMURDAN (BÜ)
:Prof.Dr. Nuran DEVECİ (İTÜ)

İSTANBUL, 1999

84908

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMALARI	3
2.1 Süperkritik Akışkan Bölgesi	3
2.2 Süperkritik Çözücüler	4
2.3 Genel Uygulama Alanları	5
2.4 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon İşlemi	6
2.5 Gıda ile İlgili SC-CO ₂ Ekstraksiyon Uygulamaları	7
2.6 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon Uygulamaları	9
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK VE FAZ DAVRANIŞI	11
3.1 Saf Maddelerin Kritik Özelliklerinin Belirlenmesinde Grup Katkı Yöntemi	12
3.2 Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerini Ölçme Yöntemleri	13
3.2.1 Dinamik Yöntem	13
3.2.2 Statik Yöntem	15
3.2.3 Sirkülasyon Yöntemi	16
3.3 Çözünürlük ve Faz Dengesi Modelleri	17
4. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA KÜTLE AKTARIMI	22
4.1 Kütle Aktarım Katsayısı	23
4.2 Difüzyon Katsayısı	24
4.3 Süperkritik Koşullarda Akışkanların Viskozitesi	26
4.4 Süperkritik Koşullarda Kütle Aktarım Mekanizmaları	27
4.4.1 Büzülen Çekirdek Modeli	31
4.4.2 Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli	32

5.	DENEYSEL ÇALIŞMA	34
5.1	Faz Dengesi ve Çözünürlük Deneylerinin Yapılışı	35
5.1.1	Deneyisel Bulgular	37
5.1.2	Deneyisel Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Yardımıyla Modellenmesi	40
5.2	Lavanta Çiçeği Esansiyel Yağının SC-CO₂ ile Ekstraksiyonu ve Modellenmesi	41
5.2.1	Deneyisel Bulgular	43
5.2.2	Ekstraksiyon İşleminin Modellenmesi	47
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
6.1	Faz Dengesi ve Çözünürlük	51
6.2	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Kütle Aktarımı	58
6.2.1	Çözücü Akış Hızının Etkisi	59
6.2.2	Basıncın Etkisi	61
6.2.3	Sıcaklığın Etkisi	64
6.2.4	Tanecik Boyutunun Etkisi	66
7.	ÖNERİLER	67
	KAYNAKLAR	68
	EKLER	74
Ek 1.	Lydersen Grup Katkı yöntemi	75
Ek 2.	Lavanta esansiyel yağının gaz kromatografik analizinde tanımlanan bileşenler	77
Ek 3.	Lee-Kesler yöntemiyle merkezsizlik faktörü kestirimi	78
Ek 4.	Katı kafurun süperkritik CO₂ içindeki çözünürlüğünün kestirimi için MATHCAD formatında yazılmış hesaplama yöntemi	79
Ek 5.	100 Bar - 50°C - 1.7 mL/dak. çözücü debisi - 1.2 mm tanecik boyutu koşulları için MATHCAD formatında yazılmış örnek çözüm	82
Ek 6.	Lavanta çiçekleri	84
	ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGE LİSTESİ

A	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti (3.9 denklemi)
AAD	Ortalama mutlak sapma
a, a_i, a_j	Hal eşitliği sabiti (3.12 denklemi)
a_{ij}	Karışım kuralı parametresi
a_s	Boyutsuz tanecikler arası akışkan hızı (interstitial velocity)
B	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti (3.10 denklemi)
Bi	Biot sayısı
b	Hal eşitliği sabiti (3.15 denklemi)
b_s	Boyutsuz doyumluk derişiminin katının başlangıç esansiyel yağ derişimine oranı
C	Akışkan fazda çözünen derişimi, kg/m^3
C_i	Tanecik gözeneklerinde çözünen derişimi, kg/m^3
C_{doy}	Çözünen maddenin doyumluk derişimi (çözünürlük), kg/m^3
D_e	Tanecik içi (Efektif) difüzyon katsayısı, m^2/s
D_L	Eksenel difüzyon katsayısı, m^2/s
D_{12}	Difüzyon katsayısı, m^2/s
d_i	Tanecik boyutu, mm
d_p	Tanecik çapı, m
$\hat{f}_i^{buh}$	i maddesinin buhar fazı fugasitesi
$f_2^{katı}$	Katı maddenin katı fazdaki fugasitesi
$\hat{f}_i^{sıvı}$	i maddesinin sıvı faz fugasitesi
$\hat{f}_2^{scf}$	Süperkritik fazda katı fugasitesi
Gr	Grashof sayısı
g	Yerçekimi ivmesi, m/s^2
k_f	Kütle aktarım katsayısı, m/s
k_{ij}	İkili etkileşim parametresi
L	Ekstraktör uzunluğu, m
LL	Sıvı-sıvı faz karışımı
LG	Sıvı-gaz faz karışımı

LLG	Sıvı-sıvı-gaz faz karışımı
M	Molekül ağırlığı, g/mol
N_A	Avogadro sayısı
N_x	Sıvı fazında alınan veri sayısı
N_y	Buhar fazında alınan veri sayısı
OF	Amaç fonksiyonu
P	Basınç, bar
P_c	Kritik basınç, bar
P_r	İndirgenmiş basınç
Pe	Peclet sayısı
$P_2^{doğ}$	Katı maddenin doymuş buhar basıncı, bar
PR-EOS	Peng-Robinson hal eşitliği
q	Katı tanecik yağ derişimi, kg/m ³
$\bar{q}$	Katı tanecik ortalama yağ derişimi, kg/m ³
q_o	Katı tanecik başlangıç yağ derişimi, kg/m ³
R	Üniversal gaz sabiti
R_p	Tanecik yarıçapı, m
Re	Reynolds sayısı
r	Yarıçap
r_c	Kritik yarıçap
SC	Süperkritik
Sc	Schmidt sayısı
SCF	Süperkritik akışkan
SCFE	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
Sh	Sherwood sayısı
T	Sıcaklık, K
T_b	Kaynama sıcaklığı, K
T_c	Kritik sıcaklık, K
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
t	Zaman, dak
UCEP	Üst kritik son noktası
UCST	Üst kritik çözelti sıcaklığı

u	Yüzeysel akışkan hızı (superficial velocity), m/s
X	Boyutsuz derişim
X_i	Tanecik gözeneklerindeki boyutsuz derişim
x	Sıvı faz mol kesri
x_i	i maddesinin sıvı faz mol kesri
V	Molar hacim, cm^3/mol
V_c	Kritik hacim, cm^3/mol
V_0	Katı küre molar hacmi
$v_2^{\text{katı}}$	Katı madde molar hacmi, cm^3/mol
y	Buhar fazı mol kesri
y_i	i maddesinin buhar fazı mol kesri
y_2	Katı maddenin buhar fazı mol kesri
$\bar{y}$	Boyutsuz katı derişimi
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü
Z_E	Boyutsuz ekstraktör uzunluk değişkeni
z	Ekstraktör uzunluk değişkeni

Grek Simgeleri

α	İndirgenmiş sıcaklığa bağlı sabit
β	Eşitlik 4.6'da sabit
Δp_c	Kritik basınç grup katkısı
ΔT_c	Kritik sıcaklık grup katkısı
ΔV_c	Kritik hacim grup katkısı
ε	Ekstraktör boşluk oranı
γ	Eşitlik 4.6'da sabit
κ	Merkezsizlik faktöre bağlı sabit
ρ	Yoğunluk, kg/m^3
ρ_c	Kritik yoğunluk
ρ_r	İndirgenmiş yoğunluk
$\Delta\rho$	Yoğunluk farkı

μ	Viskozite, kg/m s
μ_0	Düşük basınçtaki viskozite, kg/m s
δ	Katı küre molekül çapı, m
δ_r	İndirgenmiş katı küre molekül çapı
δ_c	Kritik katı küre molekül çapı, m
ω	Merkezsizlik faktörü
v	Tanecikler arası akışkan hızı (interstitial velocity), m/s
ψ	Eşitlik 4.12'de sabit
θ	Boyutsuz zaman
θ^*	Boyutsuz zaman
ξ	Boyutsuz yarıçap
ξ_c	Boyutsuz kritik yarıçap
ϕ	Fugasite katsayısı
ϕ_k	k maddesinin fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{buh}$	i maddesinin buhar fazı fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{sıvı}$	i maddesinin sıvı faz fugasite katsayısı
ϕ_2^{doy}	Katı maddenin doymuş buhar fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_2^{scf}$	Süperkritik akışkan fazda çözünen katı madde fugasite katsayısı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi	3
Şekil 2.2	Saf bir maddenin faz diyagramı	4
Şekil 2.3	SCFE prosesinin temel kısımları	7
Şekil 2.4	SC CO ₂ ortamında sıvı organik bileşiklerin süperkritik hidrojenasyonu için sürekli akışlı reaktör	10
Şekil 3.1	İkinci tip ikili sistem için P - T diyagramı	12
Şekil 3.2	Çözünürlük verileri için dinamik sistem şeması	14
Şekil 3.3	Çözünürlük verileri için statik sistem şeması	15
Şekil 3.4	Çözünürlük verileri için sirkülasyonlu sistem şeması	16
Şekil 5.1	Kullanılan saf maddelerin molekül yapıları	36
Şekil 5.2	Faz dengesi ve çözünürlük deneyleri için düzenek	37
Şekil 5.3	Esansiyel yağ ekstraksiyonu için düzenek	42
Şekil 6.1	40 °C'de Limonen-CO ₂ sistemi için faz dengesi sonuçları	52
Şekil 6.2	50 °C'de Limonen-CO ₂ sistemi için faz dengesi sonuçları	53
Şekil 6.3	60 °C'de Limonen-CO ₂ sistemi için faz dengesi sonuçları	53
Şekil 6.4	40, 50 ve 60 °C'de α-Pinen-CO ₂ sistemi için faz dengesi sonuçları	54
Şekil 6.5	40, 50 ve 60 °C'de Fenkon-CO ₂ sistemi için faz dengesi sonuçları	55
Şekil 6.6	Limonen-CO ₂ , α-Pinen-CO ₂ ve Fenkon-CO ₂ sistemleri için 40, 50 ve 60 °C'deki kritik basınç (P _c) değerleri	56
Şekil 6.7	40, 50 ve 60 °C'de kafurun CO ₂ içindeki çözünürlüğü	56
Şekil 6.8	0.9 ml/dk ve 1.2 ml/dk çözücü akış hızları için esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	59
Şekil 6.9	1.7 ml/dk ve 2.5 ml/dk çözücü akış hızları için esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	60
Şekil 6.10	0.9 ml/dk ve 1.2 ml/dk akış hızlarında harcanan CO ₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı	60
Şekil 6.11	1.7 ml/dk ve 2.5 ml/dk akış hızlarında harcanan CO ₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı	61
Şekil 6.12	50 °C'de 80 ve 100 bar'da esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	62
Şekil 6.13	50 °C'de 120 ve 140 bar'da esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	62
Şekil 6.14	50 °C'de değişik basınçlarda harcanan CO ₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı	63

Şekil 6.15	100 bar'da 35 °C ve 40 °C'de esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	64
Şekil 6.16	100 bar'da 50 °C ve 60 °C'de esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	65
Şekil 6.17	100 bar'da ve değişik sıcaklıklarda harcanan CO ₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı	65
Şekil 6.18	Değişik tanecik boyutunda esansiyel yağın ekstraksiyon hızı	66



ÇİZELGE LİSTESİ**Sayfa**

Çizelge 2.1	Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri	5
Çizelge 2.2	Süperkritik akışkan uygulamaları	6
Çizelge 2.3	CO ₂ kullanılan süperkritik akışkan ekstraksiyonunun gıdaya yönelik uygulamaları	8
Çizelge 4.1	Akışkanların yoğunluk aralıkları ve kütle aktarım özellikleri	22
Çizelge 5.1	Kullanılan saf esansiyel yağ bileşenlerinin ve CO ₂ 'nin termofiziksel özellikleri	36
Çizelge 5.2	CO ₂ (1) + limonen (2) sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesi verileri	38
Çizelge 5.3	CO ₂ (1) + α-pinen (2) sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesi verileri	39
Çizelge 5.4	CO ₂ (1) + fenkon (2) sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesi verileri	39
Çizelge 5.5	Kafurun (2) CO ₂ (1) içindeki çözünürlüğü	40
Çizelge 5.6	100 Bar-50°C-0.9 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	43
Çizelge 5.7	100 Bar-50°C-1.2 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	44
Çizelge 5.8	100 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	44
Çizelge 5.9	100 Bar-50°C-2.5 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	44
Çizelge 5.10	80 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	45
Çizelge 5.11	120 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	45
Çizelge 5.12	140 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	45
Çizelge 5.13	100 Bar-35°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	46
Çizelge 5.14	100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	46
Çizelge 5.15	100 Bar-60°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	46

Çizelge 5.16	100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -1 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	47
Çizelge 5.17	100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi -0.8 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları	47
Çizelge 5.18	Deney koşullarına göre model çözümünde kullanılan veriler	49
Çizelge 6.1	k_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar	57
Çizelge 6.2	Değişik akış hızlarında en uygun ekstraksiyon süreleri	61
Çizelge 6.3	Değişik basınçlarda en uygun ekstraksiyon süreleri	63
Çizelge 6.4	Değişik sıcaklıklarda en uygun ekstraksiyon süreleri	65



ÖNSÖZ

Süperkritik akışkan teknolojisi son yıllarda önemi gittikçe artan bir bilim dalıdır. Ülkemizde henüz araştırma safhasında olmasına rağmen yapılan araştırmalar ışığında bazı ülkelerde yavaş yavaş ticari uygulama alanları bulmaya başlamıştır. Bunlardan kafeinsiz kahve üretimi, bazı koku ve tatlandırıcıların bitkilerden ekstraksiyonu, parfüm sanayinde çiçeklerden esansiyel yağların ekstraksiyonu ve ilaç sanayinde etki süresi uzun ilaçların üretimi ticari uygulamaya geçmiş alanlardır. Diğer taraftan birçok alanda uygulama alanı bulmasına rağmen, ticari uygulamaya yönelik fizibilite çalışmaları için gerekli matematiksel modeller henüz çok sınırlıdır ve araştırmalar hala devam etmektedir.

Bu çalışmada, süperkritik CO₂ kullanarak Aydın yöresinden toplanan lavanta çiçeğinden esansiyel yağların ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada esansiyel yağı oluşturan bileşenlerin süperkritik CO₂ içindeki çözünürlükleri ve faz davranışları termodinamik açıdan incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bilinen bir hal eşitliği ile modellenmiştir. İkinci aşamada ise ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Eldeki veriler yardımıyla ekstraksiyon işleminin uygun bir kütle aktarım modeliyle çözümü sağlanmış ve deneysel verilerle olan uygunluğu ortaya konmuştur.

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren ve desteğini her zaman hissettiğim tez danışmanım sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımı finanse eden YTÜ Araştırma Fonu'na (YTÜAF, 95-A-07-01-02) ve Devlet Planlama Teşkilatı'na (DPT, 96K12160), deney düzeneğiyle ilgili alet ve malzemeleri titizlikle imal eden Erikman Kardeşler Ltd.'e, kullanılan gerekli kimyasal maddeleri sağlayan Aromsa Ltd.'e teşekkür ederim. Çalışmalarım ile ilgili olumlu görüş ve önerilerini aldığım Delft Teknoloji Üniversitesinden Prof. Dr. Cor Peters'a, Kumamoto Üniversitesinden Prof. Dr. Motonobu Goto'ya ve Oklahoma Üniversitesinden Prof. Dr. Faruk Civan'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Yavuz Salt, Fevzi Özkan, Semra Özkan ve Serkan Barış'a teşekkür ederim. Ayrıca, emeği geçen bölümdeki tüm öğretim üyelerine ve diğer araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen ve her konuda yanımda hissettiğim sevgili eşim Yrd.Doç.Dr. Nalan AKGÜN'e sonsuz minnettarlarımı sunuyor ve bu çalışmayı sevgili eşim ile sevgili kızıma ithaf ediyorum.



ÖZET

Süperkritik akışkanlar yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvıya, difüzyon ve viskozite gibi taşınım özellikleri bakımından gazı benzemesinden dolayı etkili çözücüdürler. Süperkritik akışkana dayalı ayırma prosesleri, süperkritik akışkanın çözme gücünün sıcaklık ve basınçla ayarlanabilir olması nedeniyle bilinen ayırma işlemlerine alternatif olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Karbondioksit; yanmaması, toksik olmaması, kolay bulunabilir bir madde olması, ucuz olması, düşük kritik sıcaklığa ve makul bir kritik basınca sahip olması nedeniyle süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilenidir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonuna yönelik uygulamalarda optimum koşulların kestirimine olanak sağlayacak güvenilir çözünürlük ve kütle aktarım modellerine gereksinilir. Bu husus özellikle ilgili prosesin fizibilite çalışmalarında büyük kolaylık sağlar. Çözünürlük için kestirim yöntemleri kaynaklarda bulunmasına rağmen, kütle aktarımıyla ilgili çalışmalar henüz çok sınırlıdır.

Bu çalışmada, süperkritik CO₂ kullanılarak Aydın yöresinden toplanan lavanta çiçeklerinden esansiyel yağların ekstraksiyonu yapılmıştır. İlk aşamada lavanta esansiyel yağının ana bileşenleri olan α -pinen, limonen, fenkon ve kafur'un süperkritik karbondioksit içindeki faz davranışı ve çözünürlüğü, statik yöntem kullanılarak, sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Deneyler 40-60 °C sıcaklık ve 6-13 MPa basınç aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar bir etkileşim parametresi içeren karışma kuralı kullanılarak Peng-Robinson hal eşitliği ile modellenmiştir. İkinci aşamada, lavanta çiçeklerinden esansiyel yağlar ekstrakte edilmiştir. Deneylerde çözücü akış hızının, sıcaklığın, basıncın ve tanecik boyutun ekstraksiyon hızına olan etkisi incelenmiştir. Prosese ait verilerden yararlanılarak Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek kütle aktarım modeli temelinde ekstraksiyon işleminin kütle aktarım modeli kurulmuştur. Deneysel verilerden ekstraksiyon sırasında etkili parametrenin çözünürlük olduğu saptanmıştır. Kütle aktarım modeli çözümünde düzeltme parametresi olarak sadece tanecik içi difüzyon katsayısı (efektif difüzyon katsayısı, $D_e=1.2 \times 10^{-11}$) kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler : Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Çözünürlük, Faz davranışı, Modelleme, Peng-Robinson hal denklemi

ABSTRACT

Supercritical fluids are effective solvents due to their liquid-like densities and solvation power, and gas-like viscosities and diffusivities. Separation processes based on supercritical fluids are used widely as alternative processes to conventional separation processes, since the solvation power of supercritical fluids vary with temperature and pressure. In supercritical separation processes, carbon dioxide is the most preferred supercritical fluid, because it is nonflammable, nontoxic, readily available and inexpensive, and has a low critical temperature and a moderate critical pressure.

In applications regarding the supercritical fluid extraction, reliable solubility and mass transfer models that will allow the determination of optimum operating conditions are needed. This is especially important in the feasibility study of the related process. Although the solubility determination methods are available in literature, the mass transfer studies are still limited.

In this work, the essential oils were extracted from lavender flowers obtained from Aydın region using supercritical CO₂. In the first stage, the vapor-liquid equilibria and solubility data of α -pinene, limonene, fenchone and camphor, which are the major components of lavender flower essential oil, were taken in supercritical carbon dioxide as a function of pressure and temperature using the static method. Experiments were carried out in the temperature range of 313-333K and in the pressure range of 6-13 MPa. Experimental results were correlated by the Peng-Robinson equation of state using conventional mixing rules with one interaction parameter. In the second stage, the essential oils were extracted from lavender flowers. In the experiments, the effects of solvent flow rate, temperature, pressure and particle size on the extraction rate were investigated. The mass transfer behaviour of extraction process was based on the Simplified Shrinking-Core mass transfer model using the data of process. From the experimental data, it was found that the effective parameter during the extraction was the solubility. The intraparticle diffusion coefficient (effective diffusivity, $D_e=1.2 \cdot 10^{-11}$) was used as the only adjustable parameter in the model solution.

Keywords : Supercritical fluid extraction, Solubility, Phase behaviour, Modelling, Peng-Robinson equation of state

1. GİRİŞ

Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzivite, dielektrik sabiti vb.) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Bu nedenlerden dolayı süperkritik akışkanlar, kritik noktalarının üzerinde basınç ve sıcaklık değiştirilerek sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir çözücüler olarak düşünülebilirler. Koningsveld vd. (1984) ise süperkritik akışkanı, büyük bir şehrin merkezi demiryolu istasyonunun en kalabalık olduğu saatlerdeki haline benzetir. Kalabalık insan topluluğu bir sistem olarak kabul edilirse, bu sistem kendi içinde yoğun bir hareket halindedir. Süperkritik akışkan, bu benzetmeden hareketle, bir gazdan 100 kat daha yoğun, normal bir sıvıyla karşılaştırıldığında ise 5-10 kat daha gevşektir (Koningsveld vd., 1984); bir başka deyişle, kritik bölge üzerinde yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvı, taşınım özellikleri (difüzyon katsayısı ve viskozite) ile sıkıştırılabilirlik bakımından gaz gibi davranır.

Süperkritik akışkanlara ait ilk uygulama, süperkritik (SC) etanol içinde potasyum iyodür ve potasyum bromürün çözünürlüğünü çalışırken süperkritik akışkanlarda katı bileşenlerin çözünebileceğini keşfeden Hannay ve Hogarth (1879) tarafından geçen yüzyılda gerçekleştirilmiştir.

Çözünenden kolaylıkla ayrılabilir olması, düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkan vermesi, çevre kirliliği yaratmaması, yüksek oranda seçicilik sağlaması vb. nedenler süperkritik akışkanların son yirmi yılda kullanım alanlarını hem genişletmiş, hem de artan bir ivme kazandırmıştır. Hatta süperkritik akışkanların bir sıvı çözücünden daha düşük viskozite ve daha yüksek difüziviteye sahip olması nedeniyle, süperkritik akışkan ekstraksiyonu destilasyona ve çözücü uzaklaştırma problemi olmaması ve düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkan vermesi nedeniyle de klasik ekstraksiyona alternatif olarak gösterilmeye başlanmıştır (Dinçer vd., 1996). Pek çok uygulamada yanıcı olmaması, korozyona neden olmaması, ucuz olması, kontrolünün kolay olması ve ortam sıcaklığının hemen üstünde bir kritik sıcaklığa sahip olması nedeniyle CO₂ en çok tercih edilen akışkandır.

Bunun yanısıra, çözünürlük verilerinin azlığı, başlangıç ve işletme maliyetinin yüksek olması, çalışmaların laboratuvar aşamasından sanayiye taşınmasında yaşanan zorluklar, süperkritik akışkan ekstraksiyon teknolojisinin dezavantajından çok, üzerinde daha fazla çalışılması gereken konuları oluşturmaktadır (Tomasko vd., 1995).

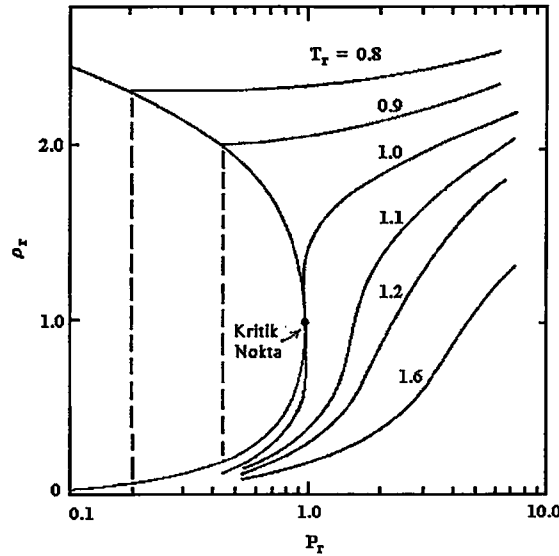
Bu çalışmada, lavanta esansiyel yağının süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonunun değişik koşullardaki ekstraksiyon hızları ölçülmüştür. Ekstraksiyon koşullarında, ekstraktör ve çözücü-çözünen maddeler ile ilgili veriler yardımıyla ekstraksiyon sisteminin modellenmesi yapılmıştır. Model çalışmalarında, bir katı içerisinden tersinmez bir desorpsiyon işlemi için geliştirilmiş “Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek” kullanılmıştır. Ayrıca lavanta esansiyel yağını oluşturan ana bileşenlerin saf haldeki durumlarında süperkritik CO₂ içindeki faz davranışı ve çözünürlük davranışı araştırılmıştır. Deneysel bulguların Peng-Robinson hal denklemi sonuçlarıyla olan uygunluğu tespit edilmiştir. Çalışmalarda, bitkisel kökenli bir maddeden çözünen maddelerin ekstraksiyonunda, çözünen maddeler ile süperkritik CO₂ arasındaki termodinamiksel ilişkinin yanısıra, ekstraksiyon işleminin kütle aktarım modellemesi gerçekleştirilmiştir. Kaynaklarda süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ilgili model çalışmaları çok sınırlı sayıda olduğu için bu çalışmanın ticari uygulamaya geçişte veya benzer çalışmalarda, bir referans olarak katkı sağlayacağı beklenmektedir.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMALARI

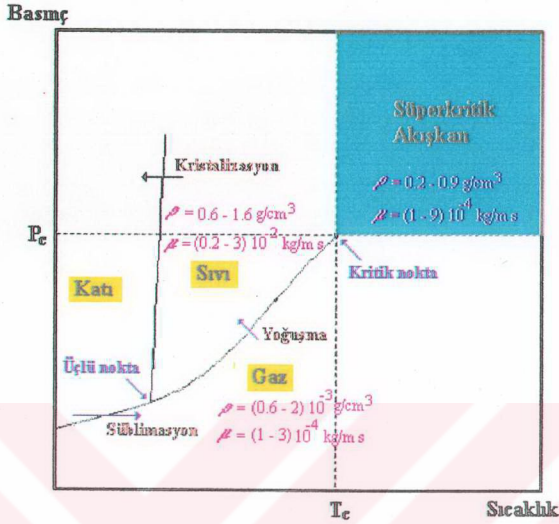
2.1. Süperkritik Akışkan Bölgesi

Saf bir maddenin sıcaklığı (T) ve basıncı (P), kendi kritik sıcaklığından (T_c) ve kritik basıncından (P_c) büyük veya eşitse, o madde süperkritik akışkan olarak tanımlanır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, süperkritik bölgede P ve T 'deki küçük değişimlerle akışkanın yoğunluğu değiştirilebilir (McHugh ve Krukoniş, 1986). Sıvıya yakın yoğunluklara ulaşıldığında, süperkritik akışkan bir sıvı çözücü gibi davranmaya başlar. Yüksek sıcaklıklarda ($T_r = 1.6$), yoğunluktaki benzer bir değişimi sağlamak için daha yüksek basınçlara çıkmak gerekir. Yüksek sabit basınçlarda, sıcaklığı düşürerek de benzer değişim sağlanabilir. Böylece, belirli bir aralıkta sıcaklık ve basıncı değiştirerek süperkritik akışkanın çözme gücü ayarlanabilir.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bazı fiziksel özellikleri bakımından süperkritik akışkan, gaz ve sıvı haldeki özelliklerinin arasında yer alır. Dolayısıyla süperkritik akışkan ne bir gaz gibi, ne de bir sıvı gibi davranır. Ayrıca süperkritik akışkanların yoğunluk, viskozite ve difüzyon katsayısı gibi fiziksel özelliklerinin, basınç ve sıcaklıktaki değişikliklerle kolaylıkla istenen değerlere ayarlanabilir olması, uygulamada büyük bir esneklik sağlar.



Şekil 2.1. Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi (McHugh ve Krukoniş, 1986).



Şekil 2.2. Saf bir maddenin faz diyagramı

2.2. Süperkritik Çözücüler

Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Bu çözücülerin bazılarının T_c ve P_c 'si çevre koşullarına daha yakinken, bazılarınınki de oldukça yüksek değerlerdedir. CO_2 'nin P_c 'si yüksek olmasına rağmen, T_c 'si oda sıcaklığı civarındadır. Çizelgede verilen çözücülerin bir çoğu insan sağlığına zararlı organik çözücülerdir. Dolayısıyla gıda endüstrisinde veya çevre kirliliği bakımından SCE uygulamalarında kullanımları sınırlıdır. Diğer taraftan, inorganik bir gaz olan CO_2 , apolar bir madde olması nedeniyle su, şeker, protein, inorganik tuzlar, nişasta, polisakkarid ve aminoasitleri çözmemesine rağmen, gıda sanayine yönelik SCE uygulamalarında geniş çapta kullanılmaktadır (Dinçer vd., 1996). Bazı uygulamalarda ise çözme gücünü artırmak için ortama çok az miktarlarda (maksimum %5) yardımcı bir çözücü (etil alkol, hekzan, metil asetat, metanol vb.) ilave edilmektedir (Sunol vd. 1986; Kuk ve Hron, 1994).

Çizelge 2.1. Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri (Dinçer vd., 1996).

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

2.3. Genel Uygulama Alanları

SCF uygulamaları farklı endüstriler veya kullanım yerleri temelinde sınıflandırılabilir: (i) gıda, (ii) koku, esans ve kozmetik, (iii) eczacılık, (iv) kimya, malzeme ve polimer, (v) hidrokarbon prosesleri, (vi) kirlilik kontrolü, (vii) analitik kullanım. Bu grupların altındaki çeşitli uygulamalar Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Dinçer vd., 1996).

Kimya, malzeme ve polimer ile hidrokarbon prosesleri altında verilen örneklerin bazıları SCF teknolojisinin ilk uygulamalarıdır. Yüksek basınç polimerizasyonu, kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi geçmişteki ve günümüzdeki başarılı SCF teknolojileridir (Dinçer vd., 1996).

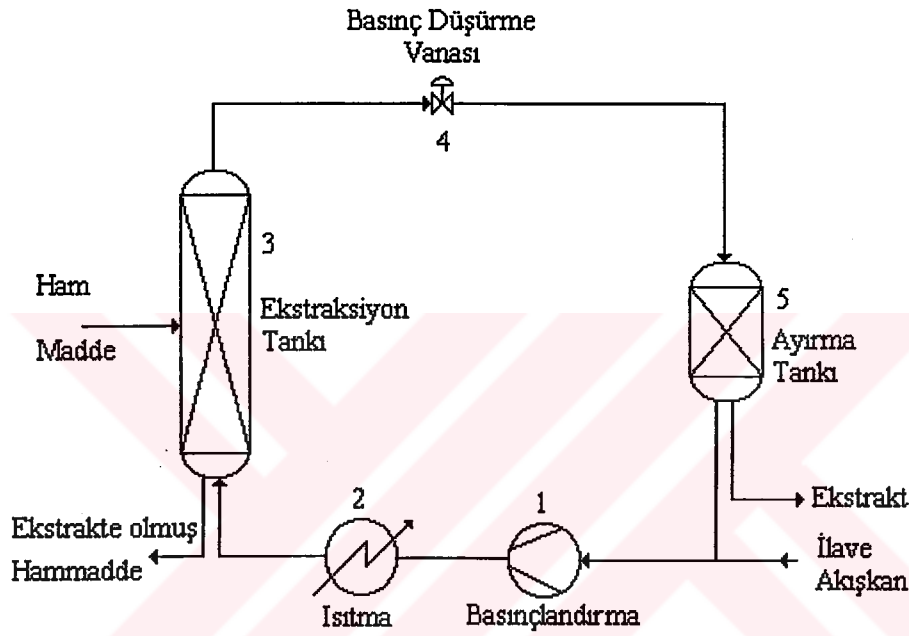
Çizelge 2.2. Süperkritik akışkan uygulamaları (Dinçer vd., 1996)

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

2.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon İşlemi (SCFE)

SCFE prosesinin temel kısımları Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Yeniden kullanılmak üzere gelen ve buna ilave edilen akışkan bir kompresör veya pompayla istenen basınca sıkıştırılır {1}, istenen sıcaklığa gelmesi için bir ısıtıcıdan {2} geçirilir. Sonra ekstraksiyon tankında bulunan ham maddeyle temasa geçer ve bileşenlerden biri, ya da daha fazlasını seçici olarak ekstrakte eder {3}. İstenen bileşenleri içeren çözücünün basınç ve sıcaklığı

düşürülerek {4} ayırma tankında ekstraktlar çökelir ve çözücüyle birbirinden ayrılır {5}. Çözücü prosese geri gönderilir ve ekstraktlar ayırma tankından alınır. Fraksiyonel bir ayırma yapmak için birden fazla ayırma tankı ve çok kademeli ekstraksiyon yapmak için de birden fazla ekstraksiyon ünitesi kullanılabilir (Dinçer vd., 1996). Sistemde kullanılan akışkan CO_2 gibi saf bir akışkan olabilir veya ekstraksiyon verimliliğini artırmak için, ya da özel bir bileşenin seçici olarak ekstrakte edilebilmesi için belli oranlarda yardımcı bir çözücü içerebilir (Kerrola, 1995).



Şekil 2.3. SCFE prosesinin temel kısımları.

Bir SCFE prosesinin sermaye ve işletme maliyeti; işletme basıncı ve ekstrakte edilen maddenin miktarı gibi parametrelerle, ya da çözücü içinde ekstrakte olan maddelerin çözünürlüğü ve dağılım katsayısı gibi ekstraksiyon parametreleriyle etkilenebilir. SCFE proseslerinin maliyetinin kestirimi değişken olabilir çünkü SCF teknolojisi ve bilimi hala gelişme aşamasındadır (McHugh ve Krukoniş, 1986).

2.5. Gıda ile İlgili SC- CO_2 Ekstraksiyon Uygulamaları

Yardımcı çözücü ilave ederek veya etmeden CO_2 'nin kullanıldığı SCFE, çeşitli çalışma koşulları temelinde, gıda bilimi ve teknolojisinde geniş uygulama alanları bulmaktadır (Brogle, 1982; Kerrola, 1995). Temel amaç bir doğal üründen çeşitli maddeleri elde etmek

veya uzaklaştırmaktır. Optimum ekstrakte edilebilirlik şartları için düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar kullanılır. Genelde ekstraktlar pigmentler nedeniyle renklidir. CO₂ içindeki çözünürlüğü yüksek maddeler düşük basınç ve sıcaklıklarda birbirinden ayrılırlar. Ayırmanın bu tipi bitkisel yağlar gibi ürünlerden istenmeyen kokuların uzaklaştırılmasında uygulanır ve koku giderme olarak adlandırılır (Zosel, 1973).

Yardımcı çözücü ilave ederek veya etmeden CO₂'nin kullanıldığı gıdayla ilgili geçmişteki ve şimdiki uygulamalar, örnek olarak esansiyel yağ üretimi, çeşitli bitkisel yağların üretimi ve fraksiyonel ayrılması, kolesterolün uzaklaştırılması, acı giderme, kafein giderme, pektinesteras inaktivasyonu ve yağ giderme gösterilebilir (Ünal, 1995). Çizelge 2.3'ten görüldüğü gibi, gıdayla ilgili uygulamalar esansiyel ve bitkisel yağların ekstraksiyonunda yoğunlaşmıştır.

Çizelge 2.3. CO₂ kullanılan süperkritik akışkan ekstraksiyonunun gıdaya yönelik uygulamaları (Dinçer vd., 1996)

Uygulama Türü	Ham Madde	Uygulama Türü	Ham Madde
• Esansiyel Yağların Üretimi	• Anason • Kakao çekirdeği • Kahve çekirdeği • Kişniş otu çekirdeği • Zencefil • Defne yaprağı • Lavanta çiçeği • Limon kabuğu • Mercanköşk yaprağı • Biber ve baharatlar • Nane yaprağı • Domates çekirdeği • Vanilya tanesi • Kakule çekirdeği	• Fraksiyonel Ayırma	• Balık yağı esterleri • Pirinç kepeği • Nane yağı • Domates çekirdeği yağı • Çeşitli yağ asitleri • Tereyağı
		• Kolesterolün Uzaklaştırılması	• Yumurta sarısı • Balık • Tereyağı • Sığır eti
		Seçilmiş Diğer Uygulamalar	
• Bitkisel yağların üretimi	• Kanola çekirdeği • Mısır tanesi • Pamuk çekirdeği • Zeytin • Yerfistiği • Soya fasulyesi • Yağlı çekirdekler • Buğday tanesi • Kakao	• Acı giderme • Kafein giderme • Pektinesteras Inaktivasyonu • Yağ uzaklaştırma	• Limon suyu • Kahve • Portakal suyu • Fındık

2.6. Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon Uygulamaları

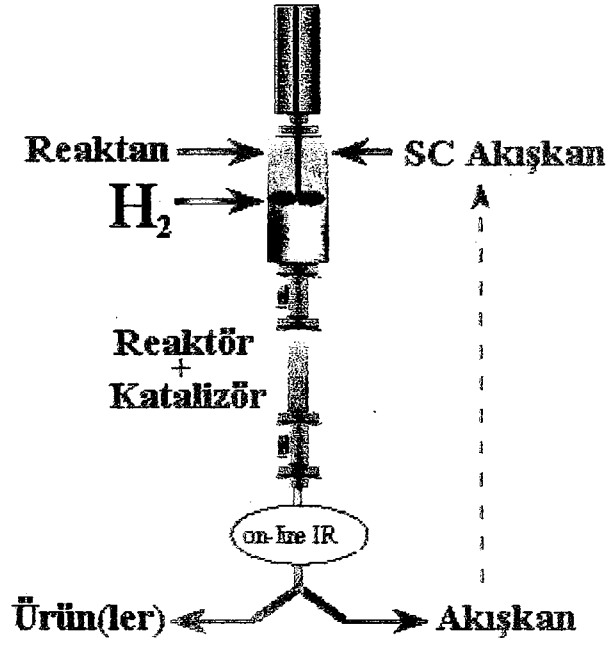
Bir reaksiyonun hızı ve seçiciliği hem reaktan, hem de reaksiyon ortamı olarak SCF kullanılmasıyla arttırılabilir (Saito, 1995). SCF ortamındaki reaksiyonlar genellikle aktarım özelliklerinin artmış olması nedeniyle bir sıvı içinde gerçekleşen reaksiyonlara göre daha hızlıdır. Bunun yanında, reaksiyon ortamı olarak SCF'nin kullanılmasıyla,

- i) katalitik bir gaz fazı reaksiyonunda katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikmesinin,
- ii) hem sıvı fazdan gaz faza, hem de katalizör gözeneklerindeki düşük aktarım hızları nedeniyle katı katalizörlü reaksiyonların reaksiyon hızlarının yavaş olmasının önüne geçilir (Nguyen ve Subramaniam, 1992).

Kakao yağı margarini üretiminde görülen transesterifikasyon reaksiyonları, enzim kullanan reaksiyonlar, trigliserid ve yağ asidi esterleri arasındaki reaksiyonlara benzer inter-esterifikasyon reaksiyonları, gıda endüstrisine yönelik gelişimi devam etmekte olan SCF ortamında reaksiyon uygulamalarının bazılarıdır.

Ayrıca, Fischer-Tropsch sentezi reaksiyonu, alkilasyon reaksiyonları, hidrojenasyon, atık selüloz ve polimerlerin geri kazanımı, oksidasyon, enzimatik reaksiyonlar ve seramiklerin işlenmesi gibi kimyasal proseslerdeki SCF reaksiyon uygulamaları kayda değer uygulamalardır (Saito, 1995 ; Poliakoff ve George, 1998 ; Lozano vd., 1998 ; Rayner vd., 1998).

Süperkritik akışkanların kullanıldığı çalışmalarda sadece basıncın ve sıcaklığın ayarlanması, mühendislere uygun bir reaksiyon ortamı yaratmakta kolaylık sağlar. Örneğin SC-su, reaksiyon şartlarının ayarlanmasıyla hem iyonik, hem de serbest radikaller bakımından uygun bir ortam sağlar. Diğer taraftan süperkritik akışkan reaksiyon ortamı; reaksiyon hızını, reaksiyon ürünlerini, reaksiyon dengesini ve seçiciliğini istenildiği gibi ayarlama imkanı sağlar (Savage vd., 1995 ; Poliakoff ve George, 1998). Bazı organik bileşiklerin süperkritik akışkan ortamında hidrojenasyonu için geliştirilmiş bir proses şeması Şekil 2.4.'de gösterilmiştir.



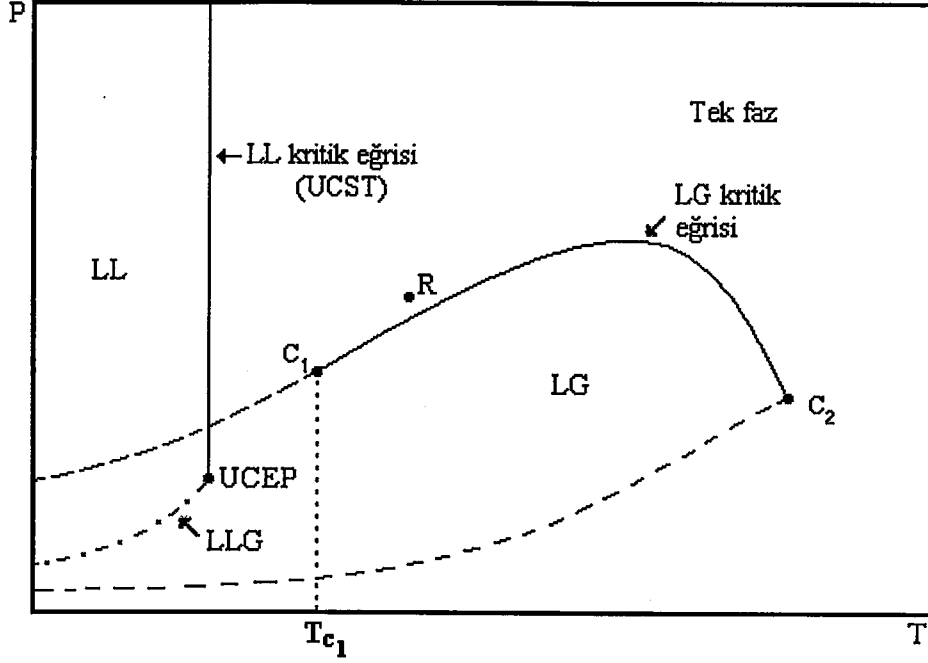
Şekil 2.4. SC CO₂ ortamında sıvı organik bileşiklerin süperkritik hidrojenasyonu için sürekli akışlı reaktör (Poliakoff ve George, 1998)

3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK VE FAZ DAVRANIŞI

Süperkritik akışkanlarda maddelerin çözünürlüğü yüzyılın başlarından beri araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Akışkanın kritik noktası üstündeki çözünürlük davranışı ilk defa Hannay ve Hogarth (1879) tarafından bazı inorganik tuzların süperkritik etanol içindeki çözünürlüklerinin ölçülmesiyle başlamıştır. Bundan yirmi yıl kadar sonra Villard süperkritik CO₂, etilen ve azot oksit içinde stearik asitin çözünürlüğünü ölçmüştür (Maxwell, 1996). Süperkritik akışkanlara yönelik uygulamaların son yirmi yılda giderek artış göstermesi, fizibilite ve tasarım aşamasında, çözücü ve çözünen madde faz davranışı hakkındaki bilgileri gerekli hale getirmiştir (Maxwell, 1996). Optimum çalışma koşulları, çözücü-çözünen madde besleme oranı ve ekstraksiyona yönelik uygulamalarda ekstrakte edilen maddenin seçiciliğinin kestiriminde de faz davranışı ve çözünürlük verilerine ihtiyaç duyulur.

Kritik geçişlerin araştırılması; çözünme derecesi ve mevcut fazların doğasıyla ilgili sorulara bir açıklama sağlar. Örnek olarak, altı tip faz davranışı arasında, Şekil 3.1 ikinci tip ikili faz davranışını gösterir (Williams, 1981; Sadus, 1994). T_{c1}'den daha düşük sıcaklıklarda, sıvı-sıvı karışmazlığına rastlanır. Tek faz bölgesinde (R noktası), 1. bileşen ve 2. bileşen bütün oranlarda birbirleriyle karışabilir durumdadır. Bu koşullarda, düşük uçuculuğu olan maddeler "1" süperkritik akışkanı tarafından tamamen çözülebilir. Büyük çapta sıcaklık düşmeleri veya yükselmeleriyle, ya da basınç düşmesiyle iki fazlı bölgelere geçilir. Diğer bir deyişle çökelme oluşur. CO₂-n-oktan çifti (McHugh ve Krukonis, 1986) ve hidrokarbon-klorokarbon çifti (Sadus, 1994) ikinci tip karışımlara örnektir (Dinçer vd., 1996).

İkili sistem faz davranışları hem deneysel, hem de kuramsal olarak incelenebilir. Ancak, üçlü ve çok bileşenli karışımların kuramsal kritik denge çalışmaları henüz tam bir başarıya ulaşmamıştır. Bu alanda deneysel çalışmalara hala ihtiyaç vardır. Çok bileşenli sistemler için kritik noktada denge konusunun geliştirilmesi gelecekteki başlıca çalışma alanlarından birini oluşturacaktır (Dinçer vd., 1996).



Şekil 3.1. İkinci tip ikili sistem için faz davranışı. (---, saf maddenin buhar basıncı eğrisi; —, kritik eğri; - - - - , 3'lü faz çizgisi; UCST, üst kritik çözelti sıcaklığı; UCEP, üst kritik son noktası; C₁ ve C₂, 1. ve 2. maddenin kritik noktası; LG, sıvı-gaz; LL, sıvı-sıvı; LLG, sıvı-sıvı-gaz) (Dinçer vd.,1996).

3.1. Saf Maddelerin Kritik Özelliklerinin Belirlenmesinde Grup Katkı Yöntemi

Kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacim geniş çapta kullanılan üç saf madde sabitidir. Örneğin, merkezizlik faktörü kestiriminde saf maddenin kritik sıcaklığı ve kritik basıncına ihtiyaç duyulur. Aynı zamanda gaz-sıvı yoğunluğu ve buhar basıncı gibi termodinamik parametrelerin kestiriminde saf maddelerin kritik özellikleri çok yaygın kullanılır (Danner ve Daubert, 1986). Kritik özellikler deneysel olarak elde edilebilmelerine rağmen, geliştirilen ampirik korelasyonların yardımıyla kestirilebilir ve böylece hızlı ve yaklaşık sonuçlar bulunur. Grup katkı yöntemi saf maddelerin kritik değerlerinin kestiriminde kullanılan en yaygın metottur. Bu yöntemde saf madde molekülünü oluşturan grupların, maddelere ait kritik değerlerin kestiriminde toplanabilir katkılarının olduğu varsayılır. Kaynaklarda birkaç grup katkı yöntemi mevcuttur. Lydersen grup katkı yöntemi, Ambrose grup katkı yöntemi, Joback grup katkı yöntemi bunlardan bazılarıdır (Danner ve Daubert, 1986 ; Reid vd., 1977 ; Reid vd., 1987). Hepsi de aynı mantık üzerine kurulmuştur ve

hemen hemen benzer sonuçlar verir. Bu yöntemlerle bulunan kritik değerler, deneysel olarak bulunan değerle karşılaştırıldığında kabul edilebilir bir farkın bulunduğu görülür. Bu çalışmada, bileşenlere ait kritik özelliklerin bulunmasında Lydersen grup katkı yönteminden yararlanılmıştır. Saf maddelerin kritik değerlerinin hesaplanmasında molekülü oluşturan grupların katkıları EK. 1'de listelenmiş ve hesaplama yöntemi gösterilmiştir.

3.2. Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerini Ölçme Yöntemleri

Faz dengesi ve çözünürlük çalışmaları için şimdiye kadar dinamik, statik ve sirkülasyonlu olmak üzere üç çeşit düzenek tasarlanmış olup çalışma şekilleri farklı olmasına rağmen kullanılan ilke aynıdır : iki faz arasında bir dengeye ulaşmak. Dinamik (akışlı) yöntemde, belirli bir debide süperkritik akışkan nümune üzerinden geçer ve akışkan-nümune arasında bir anlık bir denge olduğu varsayılır. Statik yöntemde ölçümler belirli miktarda çözünen içeren bir cihazda gerçekleştirilir ve süperkritik fazda nümune çözününceye kadar sıcaklık ve basınçta ayarlamalar yapılır. Sirkülasyon yönteminde ise sistem dengeye ulaşınca kadar sıvı faz ve gaz fazı sürekli geri döndürülür. Sistem dengeye ulaştığında her iki fazdan örnek alınarak fazların bileşimi tayin edilir. Bu deneysel tasarımların pek çok değişik çeşitleri mevcuttur ve nümunenin durumuna bağlı olmak üzere biri diğerine göre tercih edilir (Maxwell, 1996).

3.2.1. Dinamik Yöntem

Çözünürlük ölçümünde, çözünen üzerinden süperkritik akışkan geçtikçe kararlı halde çözücü-çözünen dengesinin oluştuğu varsayılır. Pekçok yazar tarafından değişik tasarımları olan cihazlar kullanılmış olsa da en basit hali ile süperkritik akışkan pompa veya kompresör vasıtasıyla sisteme sürekli olarak gönderilir (Şekil 3.2) ve ekstraksiyon hücresine girmeden önce çalışma koşullarını sağlamak için sabit sıcaklıktaki banyodan veya bir fırından geçirilir. Akışkan hücreden geçerken çözüneni çözmeye başlar ve atmosferik koşullara çıktığında ise toplama kabında çözüneni bırakır. Bu arada akışkanın toplam hacmi de ölçülür. Ölçümler değişik debilerde tekrarlanmalıdır. Her ne kadar çözünürlük debiden bağımsız olsa da, değişik debiler için çözücü ve çözünenin dengede

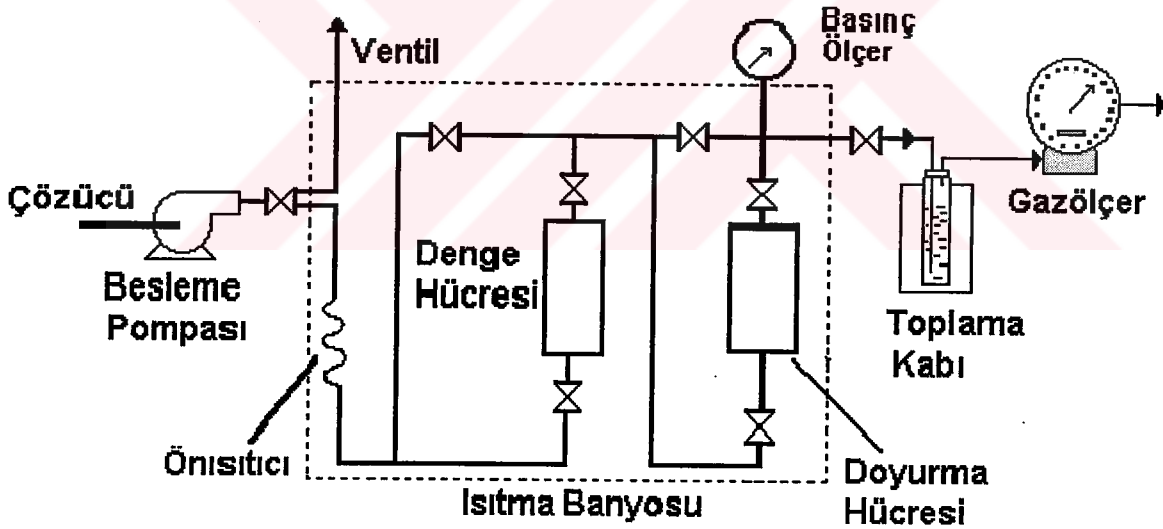
olduğu durumlarda ölçülen değerler arasında %2'den az fark olmalıdır. Çözünenin katı olduğu durumlarda çözünürlük ölçümleri yapılırken nümune kaybını önlemek için çözünen, ekstraksiyon hücresine cam bilyalar, cam yünü veya diğer inert maddelerle birlikte konulmalıdır.

Bu sistemin avantajları :

- Çözünürlük verileri hızlı bir şekilde elde edilebilir,
- Denge, sıyırma veya fraksiyonlama verileri elde edilebilir.

Dezavantajları :

- Çözünen vanayı tıkayabilir,
- Denge hücresinde faz değişimleri gözlemlenemez,
- Sadece süperkritik fazdan örnek alınabilir, sıvı fazda süperkritik akışkanın çözünürlüğü ölçülemez.
- Ayrıca, çok bileşenli karışımların denge deneyleri, deney sırasında bileşenlerin biri veya birkaçının tamamen bitmesinden kaçınmak için dikkatli bir şekilde tasarlanmalıdır.



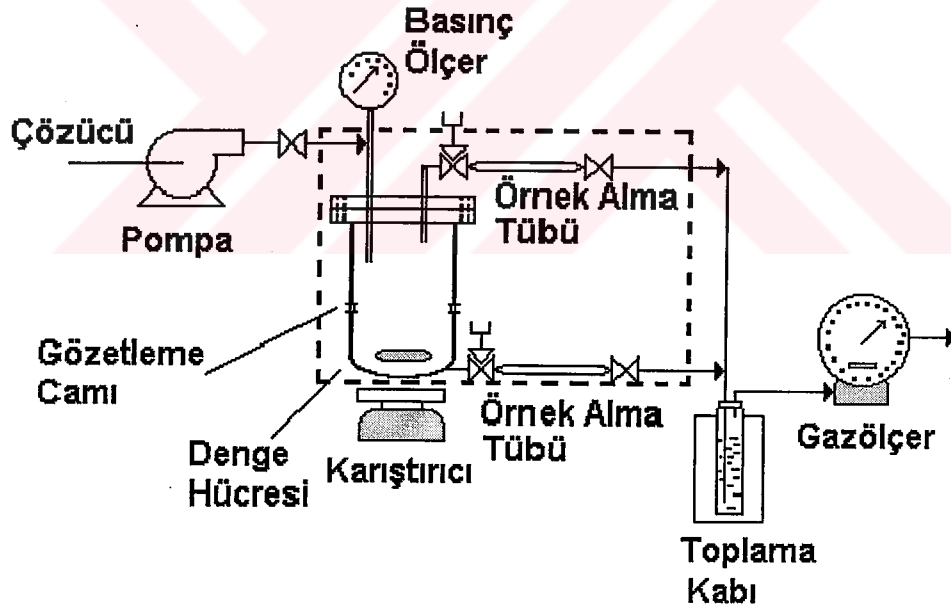
Şekil 3.2. Çözünürlük verileri için dinamik sistem şeması

Pekçok yazar bu dezavantajları ortadan kaldıracak bazı cihaz tasarımları önermişlerdir. Bunlardan Dobbs vd.'nin önerisine göre, sisteme doygunluğu sağlayacak ikinci bir denge

hücresi ilave edilmelidir (Maxwell, 1996). Bu hücre birinci hücre ile bağlantılı olup her ikisi de çözünen ile doludur.

3.2.2. Statik Yöntem

Bu sistemde sabit hacimli ya da hacmi değişebilir bir denge hücresi kullanılır (Şekil 3.3). Sistemde faz geçişlerini gözlemleyebilmek için yüksek basınca dayanıklı gözetleme camı bulunabilir. Gözetleme camı olarak genellikle safir kullanılır. Hücre çözünen bir madde ile doldurulur. CO₂, yüksek basınç pompasıyla eşsıcaklıklı bir ortamda bulunan denge hücresine pompalanır. Belli bir basınç ve sıcaklıkta, sistemin dengeye ulaşması için belli bir süre beklenir. Bu yaklaşık olarak 30 dakikadır. Fazlar arasında denge oluştuğu zaman, gaz ve sıvı fazlardan ayrı ayrı örnek alma tüplerine nümune alınır. Örnek alma tüpleri içindeki nümune atmosfer koşullarına genişletilirken çözünen madde toplama kabında toplanır. CO₂ miktarı gazölçer ile tespit edilir. Çözücü ve çözünen madde miktarları nicel olarak tayin edilir.



Şekil 3.3. Çözünürlük verileri için statik sistem şeması

Avantajları :

- Denge fazı görsel olarak tayin edilebilir,
- Faz geçişlerini izlemek kolaydır,

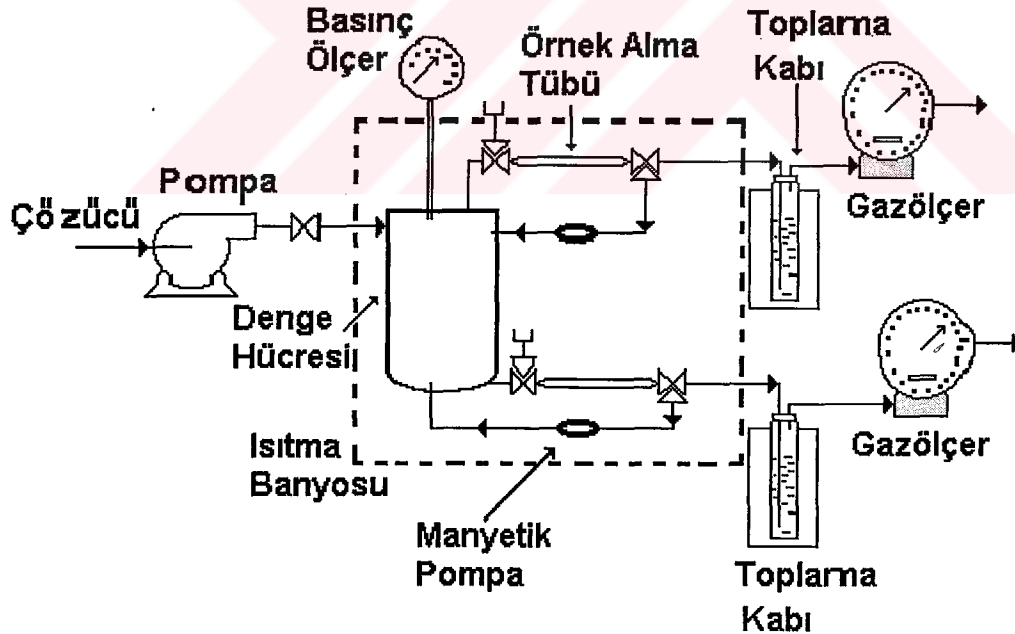
- İkili sistemdeki çözünürlük verileri örnek almaksızın elde edilebilir,
- Çözünen ve CO₂ minimum miktarda harcanır,
- Ağır katılar, sıvılar ve polimerler ile çalışılabilir,
- Karışımın basıncı sürekli olarak belli bileşim ve sıcaklık için ayarlanabilir,
- Çok bileşenli karışımlardan örnek alınabilir.

Dezavantajı :

- Gözetleme penceresi yüksek basınçlara dayanamayabilir. Ancak daha küçük pencere kullanılarak bu dayanıksızlık giderilebilir.

3.2.3. Sirkülasyon Yöntemi

Zou vd. tarafından tasarlanan sirkülasyonlu sistem statik sistemin bir benzeridir (Maxwell, 1996). Sıvı çözünen hücreye yüklenir ve sistem süperkritik CO₂ ile yüklenir. Manyetik pompa ise her bir fazın sirküle edilmesini sağlamak için kullanılır (Şekil 3.4). Dengeye ulaşıldığı zaman buhar ve sıvı faza ait örnekler statik sistemdeki gibi alınır.



Şekil 3.4. Çözünürlük verileri için sirkülasyonlu sistem şeması

3.3. Çözünürlük ve Faz Dengesi Modelleri

Süperkritik koşullarda çözünen maddenin sıvı olması durumunda, kritik noktanın altında, çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi bulunurken, kritik nokta üzerinde çözücü yoğunluğundaki ani değişimden kaynaklanan tam anlamıyla tek bir faz meydana gelir. Dolayısıyla, kullanılan hal eşitlikleri kritik nokta altında iyi sonuç verirken, kritik nokta üzerinde ise iyi sonuç vermeyebilir.

Gaz-sıvı karışımları için faz dengesi hesaplamaları,

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

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

eşitlikleri ile gerçekleştirilir (Sandler, 1989). Buradan, çözünen madde ve CO₂'nin gaz ve sıvı fazlarındaki bileşimleri hesaplanır. Eşitlik 3.1 ve eşitlik 3.2'de; $\hat{f}_i^{\text{sıvı}}$ ve $\hat{f}_i^{\text{buh}}$ sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fugasitesini; $\hat{\phi}_i^{\text{sıvı}}$ ve $\hat{\phi}_i^{\text{buh}}$, sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fazı fugasite katsayısını; x_i ve y_i , sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fazı mol kesrini; T, sıcaklığı; P, basıncı ifade etmektedir.

Gaz-katı karışımlarında ise katı fazda CO₂'in çözünmediği kabul edilir ve katının CO₂ içindeki çözünürlüğü aşağıdaki ifade ile tanımlanır (Sheng vd., 1992):

$$f_2^{\text{katı}}(T, P) = \hat{f}_2^{\text{scf}}(T, P) \quad (3.3)$$

$$f_2^{\text{katı}} = P_2^{\text{doy}} \phi_2^{\text{doy}} \exp \left[\int_{P_2^{\text{doy}}}^P \left(\frac{v_2^{\text{katı}}}{RT} \right) dP \right] \quad (3.4)$$

$$\hat{f}_2^{\text{scf}} = y_2 \hat{\phi}_2^{\text{scf}} P \quad (3.5)$$

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{doy}} \phi_2^{\text{doy}} \exp \left[\int_{P_2^{\text{doy}}}^P \left(\frac{v_2^{\text{kati}}}{RT} \right) dP \right]}{\hat{\phi}_2^{\text{scf}} P} \quad (3.6)$$

(3.3)-(3.6) eşitliklerinde; f_2^{kati} ve $\hat{f}_2^{\text{scf}}$, katı maddenin katı haldeki ve süperkritik fazdaki fugasitelerini; ϕ_2^{doy} , katı maddenin doymuş buhar fugasite katsayısını; $\hat{\phi}_2^{\text{scf}}$, katı maddenin süperkritik fazdaki fugasite katsayısını; P_2^{doy} , katı maddenin doymuş buhar basıncını; v_2^{kati} , katı maddenin molar hacmini; y_2 , katı maddenin buhar fazında çözünmüş mol kesrini, R , gaz sabitini, P ve T , sırasıyla sistem basıncı ve sıcaklığını göstermektedir.

Hal eşitlikleri, basınç (P), sıcaklık (T) ve hacim (V) arasındaki ilişkiyi veren birkaç sabit içeren basit cebirsel ifadelerdir. Benedict-Webb-Rubin eşitliği bilinen ilk hal eşitliklerinden biridir (King ve Catchpole, 1993). Diğer geliştirilen eşitlikler Van der Waals kuramının ilkelerini temel alır ve genellikle çekme ve itme terimlerini içerirler. Van der Waals eşitliğini içeren yarı ampirik modeller (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson) ise aynı itme terimini içerirken çekme için farklı terimlere sahiptir (Stahl vd., 1988).

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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3.7)$$

Burada; V , molar hacmi; $a(T)$, sıcaklığa bağlı hal eşitliği sabitini; b , hal eşitliği sabitini göstermektedir. Bu ifade aşağıdaki gibi yazılabilir ;

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.8)$$

Burada; Z , sıkıştırılabilirlik faktörüdür ve A ve B değerleri aşağıda verildiği gibi tanımlanır:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad (3.9)$$

$$B = \frac{bP}{RT}, \quad (3.10)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3.11)$$

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

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.12)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.13)$$

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

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

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.14)$$

$$b = b(T_c) \quad (3.15)$$

Eşitlik (3.14)'de boyutsuz bir sabit olan $\alpha(T_r, \omega)$ indirgenmiş sıcaklık ve merkezizlik faktörünün (ω) bir fonksiyonu olarak şöyle verilir:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}) \quad (3.16)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2692\omega^2 \quad (3.17)$$

Bütün bu parametreler hesaplanarak eşitlik (3.8)'den sıkıştırılabilirlik faktörü Z hesaplanır. Bu eşitliğin doğal olarak üç kökü bulunur. Bunlardan biri sanal, diğer ikisi gerçek pozitif köktür. Köklerden küçük olanı sıvı faza, büyük olanı da buhar fazına karşılık gelir.

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

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (3.18)$$

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

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

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (3.19)$$

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

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

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.20)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.21)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.22)$$

Burada, k_{ij} , i ve j bileşenleri arasındaki ikili etkileşim parametresi olup aşağıda (3.23) denkleminle verilen ortalama mutlak sapma'yı (AAD) (Sheng vd., 1992) veya (3.24) denkleminle verilen amaç fonksiyonunu (OF) (Iwai vd., 1996) minimize etmek suretiyle bulunur. k_{ij} , temelde basınç, sıcaklık ve bileşimden bağımsız bir parametredir. Diğer taraftan bazı yazarlar k_{ij} 'nin akışkan yoğunluğunun bir fonksiyonu (Lee ve Lin, 1992), bazıları da sıcaklığın bir fonksiyonu (Navaro vd., 1994) olduğunu öne sürmüşler ve bu parametreleri içeren denklemler önermişlerdir.

$$AAD = \frac{1}{N_x} \sum \left| \frac{x^{\text{deneysel}} - x^{\text{model}}}{x^{\text{deneysel}}} \right| + \frac{1}{N_y} \sum \left| \frac{y^{\text{deneysel}} - y^{\text{model}}}{y^{\text{deneysel}}} \right| \quad (3.23)$$

$$OF = \frac{\sum \left| x^{\text{model}} - x^{\text{deneysel}} \right|}{N_x} + \frac{\sum \left| y^{\text{model}} - y^{\text{deneysel}} \right|}{N_y} \quad (3.24)$$

4. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA KÜTLE AKTARIMI

Gazların, sıvıların ve süperkritik akışkanların yoğunluk, difüzyon ve viskozite gibi termodinamik ve taşıma özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir (Rizvi vd.,1986). Sıvıya yakın çözme gücüne ek olarak, süperkritik akışkanların, sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon (gaz gibi) sahip olması, sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir ayırma verimliliğine sahip olduğu görülür. SCF'nin bu özellikleri, sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, bir katının veya bir sıvının süperkritik akışkan ekstraksiyonu sırasında kütle aktarım hızını artırır. Ayrıca, SCF'nin yüzey geriliminin sıfır olması, mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabilmelerini sağlar.

Çizelge 4.1. Akışkanların yoğunluk aralıkları ve kütle aktarım özellikleri (Rizvi vd., 1986).

Akışkanın durumu	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (g/cm.s)	Difüzyon (cm ² /s)
Gaz P=1 atm, T=15-30°C	(0.6-2).10 ⁻³	(1-3).10 ⁻⁴	0.1-0.4
Sıvı P=1 atm, T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-3).10 ⁻²	(0.2-2).10 ⁻⁵
Süperkritik i) P=P _c , T=T _c ii) P=4P _c , T=T _c	0.2-0.5 0.4-0.9	(1-3).10 ⁻⁴ (3-9).10 ⁻⁴	0.7.10 ⁻³ 0.2.10 ⁻³

SCFE'nin; toksik çözücü kullanmaması, çevreyi kirletmemesi, çözücünün kolay geri kazanımı ve akışkan aktarım özellikleri bakımından klasik ayırma yöntemlerine (distilasyon, sıvı ekstraksiyonu) göre avantajları olmasına rağmen, yüksek basınç kullanılması nedeniyle yatırım maliyeti oldukça yüksektir. Dolayısıyla prosesi kurma aşamasından önce ayrıntılı ekonomik fizibilite çalışmalarının yapılması gerekir. Bu çalışmalar, prosenin simülasyonu için matematiksel modellerin kurulmasıyla başarıya ulaşır. Modeller, prosesi tanımlayan denge ve kütle dengeliği eşitliklerinin kurulması için etkin parametrelerin tayininin yapıldığı deneysel çözünürlük ve kütle aktarım verilerine gereksinir (Yoo ve Hong, 1996 ; Liong vd., 1992).

4.1. Kütle Aktarım Katsayısı

Süperkritik akışkanlara yönelik ticari uygulamaların artmasıyla proseslerin optimum şekilde tasarımı da önem kazanmaya başlamıştır. Çözünürlük çalışmalarının yanısıra kütle aktarım modellerinin geliştirilmesi bu proseslerin fizibilite çalışmaları sırasında büyük kolaylık sağlar. Kütle aktarım katsayısı ve difüzyon katsayısı kütle aktarım modellerinin en önemli parametrelerini oluşturur. Süperkritik akışkanlarda kütle aktarım katsayılarının bulunmasıyla ilgili çalışmalar yeni olmasına rağmen, geliştirilen korelasyonlar hemen hemen benzer yaklaşımlar sağlar. Wakao ve Funazkri'nin (1978) önerdiği korelasyon, düşük akış hızlarında eksenel dağılımının kütle aktarım katsayısının bulunmasında önemli bir rol teşkil ettiği varsayımına dayanmaktadır (Lee ve Holder, 1995). Önerdikleri korelasyon Re sayısının $3 \cdot 10^4$ olduğu aralıkta tanımlanmakta, fakat süperkritik şartlar altında iyi bir kestirim sağlamamaktadır. Lim ve ark.; Debenedetti ve Reid; Debenedetti; Müller ve Estevez; Petsche ve Debenedetti'ye göre ise süperkritik şartlarda doğal konveksiyonun büyük etkisinin olduğu varsayılmaktadır (Lee ve Holder, 1995). Bu yazarların önerdiği korelasyonlar Re 4-135 aralığında tanımlanmıştır. Lee ve Holder (1995), kütle aktarım katsayısının kestiriminde, hem eksenel dağılımın, hem de doğal konveksiyonun büyük rolü olduğunu vurgulamışlardır. Önerdikleri korelasyon çok daha küçük akış hızlarında bile doğru sonuçlar vermektedir. Eşitliğin tanım aralığı $0.3 < Re < 135$ 'dir ve aşağıda verilmiştir :

$$\frac{Sh}{(Sc Gr)^{1/4}} = 0.5265 \frac{(Re^2 Sc^{1/3})^{1.6808}}{(Sc Gr)^{1/4}} + 2.4800 \left| \left(\frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr} \right)^{0.6439} - 0.8768 \right|^{1/0.6439} \quad (4.1)$$

Kütle aktarım katsayısı korelasyonunda kullanılan boyutsuz sayılar aşağıdaki gibi tanımlanır :

$$\text{Sherwood sayısı : } Sh = \frac{k_f d_p}{D_{12}} \quad (4.2)$$

$$\text{Schmidt sayısı : } Sc = \frac{\mu}{\rho D_{12}} \quad (4.3)$$

$$\text{Reynolds sayısı} : Re = \frac{\rho d_p u}{\mu} \quad (4.4)$$

$$\text{Grashof sayısı} : Gr = \frac{d_p^3 g \rho \Delta \rho}{\mu^2} \quad (4.5)$$

(4.2-4.5) eşitlikleriyle tanımlanan boyutsuz sayılardaki terimler; k_f , kütle aktarım katsayısını; d_p , tanecik çapını; D_{12} , çözücü içindeki difüzyon katsayısını; ρ , çözücü yoğunluğunu; μ , çözücü viskozitesini; g , yerçekimi ivmesini; u , yüzeysel akışkan hızını (superficial velocity); $\Delta\rho$, çözünen madde ile çözücü arasındaki yoğunluk farkını göstermektedir.

4.2. Difüzyon katsayısı

Süperkritik akışkan kullanan teknikler çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Çözme yeteneği bakımından bir sıvıya, aktarım özellikleri bakımından bir gaz benzemesi nedeniyle süperkritik akışkanlar ayırma proseslerinde, reaksiyon proseslerinde, malzeme işleme proseslerinde, kaplama ve elektrokimyasal proseslerde ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu proseslerin tasarımında termodinamik bilgilerin yanında kütle aktarım özelliklerinin bilinmesi prosesin fizibilite aşamasında ve verimli çalışmasında önemli yararlar sağlar (Liong vd., 1992). Difüzyon katsayısı süperkritik akışkanlara yönelik proseslerin modellenmesinde vazgeçilmez bir parametredir. Bir çok araştırmacı çeşitli maddelerin süperkritik akışkanlar içindeki difüzyon katsayılarını ölçmüş ve buna bağlı olarak korelasyonlar geliştirmiştir. Bütün bu çalışmalarda Taylor dağılım tekniği kullanılmıştır. Süperkritik akışkan olarak da yaygın kullanılması nedeniyle CO_2 kullanılmıştır. Çalışmaların tamamında difüzyon katsayısının sadece sıcaklığın ve ortamdaki maddelerin molar hacimlerinin bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Akgerman vd., (1996)'nin geliştirdiği difüzyon katsayısı korelasyonu kullanılmıştır. Akgerman vd. (1996) naftalin, penantren ve heksaklorobenzen gibi ağır molekül ağırlıklı organik bileşiklerin süperkritik CO_2 içindeki difüzyon katsayılarını deneysel olarak ölçmüşler ve buna bağlı olarak difüzyon katsayısı korelasyonu önermişlerdir. Korelasyon aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır:

$$D_{12} = \beta \sqrt{T} (V^r - V_0^r) \quad (4.6)$$

D_{12} : Difüzyon katsayısı, m^2/s

T : Sıcaklık, K

V : Molar hacim, m^3/mol

V_0 : Molekülün katı küre molar hacmi, m^3/mol

Eşitlikte kullanılan β , çözünen maddenin molekül ağırlığının doğrusal bir fonksiyonudur; γ , ise katı küre molekül çapları (δ) oranının doğrusal bir fonksiyonudur ve aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır:

$$\gamma = \frac{\delta_2}{\delta_1} - \frac{1}{3} \quad (4.7)$$

$$\beta = \left(0.31 \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot 10^{-9} \quad (4.8)$$

Buradaki M_1 ve M_2 , sırasıyla çözünen ve çözücü molekül ağırlıklarıdır. İndirgenmiş ve kritik katı küre molekül çapları aşağıdaki gibi bulunur:

$$\delta_r = 0.552803 - 0.0026776 T_r \quad (4.9)$$

$$\delta_r = \delta / \delta_c \quad (4.10)$$

$$\delta_c = \left(\frac{6V_c}{\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (4.11)$$

Burada; δ_r , indirgenmiş katı küre molekül çapı; δ_c , kritik katı küre molekül çapı; N_A , Avogadro sayısı; V_c , molar kritik hacimdir.

4.3. Süperkritik Koşullarda Akışkanların Viskozitesi

Gazların viskozitesi belirli bir basınç ve sıcaklık bölgesinde basıncın önemli bir fonksiyonudur. Yüksek basınçlarda sıcaklığın artmasıyla gazların viskozitesi düşer. Yüksek basınçlarda gazların viskozitesini veren yaklaşımlar sınırlı sayıdadır. Bunlardan Enskog modeli ile Jossi, Stiel ve Thodos eşitliği en iyi yaklaşımlar sağlayan modellerdir (Reid vd., 1987). Bu çalışmada Jossi, Stiel ve Thodos yaklaşımı kullanılmış ve ayrıntılarıyla aşağıda verilmiştir. Geliştirilen yaklaşımın tanım aralığı $0.1 \leq \rho_r < 3$ arasındadır.

Polar olmayan gazlar için :

$$\mu = \frac{(1.023 + 0.23364 \rho_r + 0.58533 \rho_r^2 - 0.40758 \rho_r^3 + 0.093324 \rho_r^4)^4 - 1}{\Psi} + \mu_0 \quad (4.12)$$

Polar gazlar için :

$$\mu = \frac{1.656 \rho_r^{1.111}}{\Psi} + \mu_0 \quad e_r \leq 0.1 \quad (4.13)$$

$$\mu = \frac{0.0607(9.045 \rho_r + 0.63)^{1.739}}{\Psi} + \mu_0 \quad 0.1 \leq e_r \leq 0.9 \quad (4.14)$$

$$\mu = \frac{e^{4 - e^{0.6439 - 0.1005 \rho_r - \Delta}}}{\Psi} + \mu_0 \quad 0.9 \leq \rho_r \leq 2.6 \quad (4.15)$$

$$\Delta = \begin{cases} 0 & 0.9 \leq \rho_r \leq 2.2 \\ 4.75 \cdot 10^{-4} (\rho_r^3 - 10.65)^2 & 2.2 \leq \rho_r \leq 2.6 \end{cases} \quad (4.16)$$

$$\mu_0 = \frac{4.61 T_r^{0.618} - 2.04 e^{-0.449 T_r} + 1.94 e^{-4.058 T_r} + 0.1}{\Psi} \quad (4.17)$$

$$\Psi = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3} \quad (4.18)$$

Burada ; μ : Yoğun gaz viskozitesi, mikroPoise

μ_0 : Düşük basınç gaz viskozitesi, mikroPoise

ρ_r : İndirgenmiş yoğunluk

M : Akışkan molekül ağırlığı, g/mol

4.4. Süperkritik Koşullarda Kütle Aktarım Mekanizmaları

Gözenekli bir yapıdan süperkritik fazdaki solvent akışkana doğru olan kütle aktarım mekanizması üç aşamayla tanımlanır (King ve Catchpole, 1993):

- 1- Akışkanın gözeneklere difüzyonu,
- 2- Çözünen maddenin mikro gözeneklerden makro gözeneklere difüzyonu,
- 3- Çözünen maddenin tanecik makro gözeneklerinden çözücü ortamına aktarımı.

Bu aşamalardan hareketle, tersinmez bir ekstraksiyon işlemi için, ekstraktör içindeki akışkan fazdaki kütle dengesi şöyle ifade edilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R_p} [C - C_i(R_p)] \quad (4.19)$$

Bu eşitlikte; C , süperkritik akışkan içindeki yağ derişimini; C_i , tanecik gözeneklerindeki yağ derişimini; t , zamanı; z , ekstraktör boyunu; k_f , kütle aktarım katsayısını; D_L , eksenel difüzyon katsayısını; v , tanecikler arası süperkritik akışkan hızını (interstitial velocity); ε , ekstraktör boşluk oranını; R_p , tanecik yarıçapını göstermektedir.

Katı tanecik içindeki ortalama yağ derişiminin ($\bar{q}$) zamanla değişimi ise şöyle verilir:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_p} [C - C_i(R_p)] \quad (4.20)$$

Tanecik içinde, taneciğin dışına doğru olan difüzyon şu ifade ile gösterilir:

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.21)$$

Burada; D_e , tanecik içi difüzyon katsayısını (efektif difüzivite); r , tanecik yarıçapı değişkenini göstermektedir.

Ekstraksiyon boyunca, katı gözeneklerindeki ortalama yağ derişiminin katı tanecik başlangıç derişimine oranı aşağıdaki ifadeyle verilir:

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left(\frac{r_c}{R_p} \right)^3 \quad (4.22)$$

Bu eşitlikte; q_0 , katı tanecik başlangıç yağ derişimini; r_c , taneciğin kritik yarıçapını göstermektedir.

Sınır Koşulları

Gözenek sınır koşullarında, akışkan fazı içindeki derişim, doygunluk derişimine eşittir;

$$r = r_c \text{ 'de } C_i = C_{doy} \quad (4.23)$$

Burada C_{doy} , esansiyel yağın süperkritik akışkan içindeki doygunluk derişimidir (çözünürlük). Bir taneciğin dış yüzeyindeki difüzyon akışı, taneciğin etrafında akışkan faz ile oluşan filme doğru olan kütle aktarımına eşittir:

$$\left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R_p} = k_f [C - C_i(R_p)] \quad (4.24)$$

Başlangıç Koşulları şöyle verilir:

$$t = 0 \text{ 'da} \quad r_c = R_p \quad (4.25)$$

$$t = 0 \text{ 'da} \quad C = 0 \quad (4.26)$$

Ekstraksiyon kolonu girişi ve çıkışındaki şartlarda sınır koşulları şöyledir:

$$z = 0 \text{ 'da} \quad vC - D_L \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.27)$$

$$z = L \text{ 'de} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.28)$$

Burada L , ekstraktör uzunluğudur. Yukarıda bahsedilen kısmi diferansiyel eşitliklerin çözümü için bu eşitliklerin boyutsuz eşitliklere indirgenmesi lazımdır. Eşitliklerde belirtilen bütün büyüklükler aşağıdaki gibi boyutsuzlaştırılabilir :

$$X = C / C_{doy} ; X_i = C_i / C_{doy} ; \xi = r / R_p ; Z_E = z / L ; a_s = vR_p^2 / D_e L ; \\ \theta = (D_e / R_p^2) t ; \bar{y} = q / q_0 ; b_s = C_{doy} / q_0 ; Pe = Lv / D_L ; Bi = k_f R_p / D_e$$

Burada; X , boyutsuz esansiyel yağ derişimini; X_i , tanecik gözeneklerindeki boyutsuz esansiyel yağ derişimini; ξ , boyutsuz tanecik yarıçapını; Z_E , boyutsuz ekstraktör uzunluk değişkenini; a_s , boyutsuz tanecikler arası akışkan hızını (interstitial velocity); θ , boyutsuz zamanı; $\bar{y}$, boyutsuz katı tanecik içindeki esansiyel yağ derişimini; b_s , doyumluk derişiminin katı tanecik başlangıç esansiyel yağ derişimine oranını; Pe , Peclet sayısını; Bi , Biot sayısını göstermektedir. Buna göre eşitlikler, sınır koşulları ve başlangıç koşulları yeniden yazılırsa şu bağıntılar elde edilir (Roy vd., 1996):

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} + a_s \frac{\partial X}{\partial Z_E} = \frac{a_s}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z_E^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} 3Bi[X - X_i(1)] \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \theta} = 3Bi b_s [X - X_i(1)] \quad (4.30)$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial X_i}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (4.31)$$

$$\xi = \xi_c \text{ 'de } X_i = 1 \quad (4.32)$$

Burada ξ_c , boyutsuz tanecik kritik yarıçapını göstermektedir.

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = Bi [X - X_i(1)] \quad (4.33)$$

$$\bar{y} = \xi_c^3 \quad (4.34)$$

$$\theta = 0 \text{ 'da } \xi_c = 1 \quad (4.35)$$

$$\theta = 0 \text{ 'da } X = 0 \quad (4.36)$$

$$Z_E = 0 \text{ 'da } X - \frac{1}{Pe} \frac{\partial X}{\partial Z_E} = 0 \quad (4.37)$$

$$Z_E = 1 \text{ 'de } \frac{\partial X}{\partial Z_E} = 0 \quad (4.38)$$

Eşitlikler yeniden düzenlenirse şu boyutsuz ifadeler elde edilir:

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} + a_s \frac{\partial X}{\partial Z_E} = \frac{a_s}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z_E^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3Bi[X-1]}{1-Bi(1-1/\xi_c)} \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial \xi_c}{\partial \theta} = \frac{3Bib_s[X-1]}{\xi_c^2[1-Bi(1-1/\xi_c)]} \quad (4.40)$$

Verilen θ boyutsuz zaman sonunda ekstrakte olan toplam yağ miktarı cinsinden verim aşağıdaki ifade ile verilir :

$$\text{Verim} = \frac{\varepsilon a_s b^0}{1-\varepsilon} \int_0^\theta X d\theta \quad (4.41)$$

Kaynaklarda, Büzülen Çekirdek Modeli (Shrinking Core Model) ve Quasi Steady-State Model olmak üzere iki tip genel kütle aktarım modeli öngörülmektedir. Kaynaklarda Quasi Steady-State Model olarak tanımlanan model (Catchpole vd., 1992, 1996 ; Goto vd., 1996), temel aldığı eşitliklerin Büzülen Çekirdek Modeline dayanması sebebiyle, bu çalışmada "Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli" olarak tanımlanmıştır. Her iki modelde de bir katıdan çözünen bir maddenin çözücü ortamına tersinmez bir desorbsiyon ile aktarımı temeline dayanır. Bu görüş ilk defa Raghavan ve Ruthven (1983) tarafından ortaya atılmış ve bu araştırmacılar bu yöntemle sabit yatak adsorbsiyon kolonunun sayısal simülasyonunu yapmışlardır. Aynı yaklaşımla Tan ve Liou (1989) aktif karbona emdirilmiş etil asetat ve toluenin süperkritik CO₂ kullanarak desorbsiyonunu başarıyla modellemişlerdir. Madras vd. (1994) toprak ve aktif karbon içine adsorblanmış bazı organiklerin süperkritik ekstraksiyonunu Freundlich izotermi kullanarak benzer yaklaşımla modellemişlerdir.

Bu yaklaşımlar dışında, bazı araştırmacılar süperkritik akışkan ekstraksiyonu için birtakım ampirik modeller önermişlerdir (Kandiah ve Spiro, 1990 ; Stastova vd., 1996 ; Chouchi vd., 1995 ; Reverchon ve Poletto., 1996 ; Reverchon vd., 1994). Önerilen ampirik modeller deneysel sonuçlara yakın sonuçlar verse bile, ekstrakte edilen materyele bağlı olarak her zaman iyi sonuç vermemektedir.

4.4.1. Büzülen Çekirdek Modeli

Ekstraktör çıkışında çözünen madde derişimi zamanla düşer. Kütle aktarım hızı tanecik içi kütle aktarım ile sınırlıdır. Doğal maddeler çözünen madde içeren gözenekli yapılardır.

SCF ile gözenekli maddelerden ekstraksiyon işlemi, genellikle gözenekli katıdan gözeneklere doğru difüzyonla meydana gelen tersinmez bir desorpsiyon işlemidir. Taneciğin ekstrakte olmamış daha iç kısımlarındaki çözünen maddenin kütle aktarım hızı, çözünen maddenin hemen hemen çoğunun ekstrakte olduğu taneciğin daha dış kısımlarındaki kütle aktarım hızından çok daha yavaştır. Model, kendi doğal yapılarındaki doğal ürünlerden çözünen maddelerin ekstraksiyonu işlemine uygulanır (Goto vd., 1990 ; Roy vd., 1996 ; Goto vd., 1996). Bu modelde, yukarıda ifade edilen genel kütle aktarım modellerinin tamamı geçerlidir.

4.4.2. Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli

Ekstraktör çıkışında çözünen madde derişimi, ekstraksiyon işleminin ilk aşamalarında kararlı haldedir. Bu modelde, kütle aktarım hızı süperkritik akışkan içinde çözünen maddenin denge çözünürlüğü ile sınırlıdır (Catchpole vd., 1992, 1996 ; Sovová vd., 1995). Kütle aktarım direncini, film veya genel kütle aktarımı tanımlar. Model, genelde, ufalanmış doğal ürünlerden yağların ekstraksiyonunda kullanılmaktadır.

Bu modelde, eksenel dağılımın çok az ve ihmal edilebilir derecede olduğu kabul edilir (Goto vd., 1996). Model çözümünde, eşitlik (4.39)'daki eksenel dağılımı veren terim gözönüne alınmaz. Bunun yanısıra, akışkanın ekstraktör içindeki kalma zamanı süresince, partikülün yağ içeren kısmının kritik yarıçapın değişmediği kabul edilir. Diğer bütün ifadeler, sınır koşulları ve başlangıç koşulları aynen kullanılır.

Eşitlik (4.39)'da sağ taraftaki terimler, sabit yatak adsorbsiyon proseslerinde uygulanan, kolonda kalma zamanının zaman teriminden çıkarılmış şekli olan, $\theta^* = \theta - Z_E / a_s$ dönüşümü yapılarak yeniden düzenlenir ve bu eşitlik integre edildikten sonra aşağıdaki halini alır (Goto vd., 1996 ; Catchpole vd., 1992);

$$X = 1 - \exp \left[- \frac{1 - \varepsilon}{a_s \varepsilon} \frac{3BiZ_E}{1 - Bi(1 - 1/\xi_c)} \right] \quad (4.42)$$

(4.42) eşitliği (4.40) içine konularak eşitlik integre edilirse, şu bağıntı elde edilir (Goto vd., 1996):

$$\theta^* = 1 - \frac{1}{b_s Bi} \int_1^{\xi_c} \frac{\xi_c^2 [1 - Bi(1 - 1/\xi_c)]}{\exp\left[-\frac{1-\varepsilon}{a_s \varepsilon} \frac{3BiZ_E}{1 - Bi(1 - 1/\xi_c)}\right]} d\xi_c \quad (4.43)$$

(4.43) eşitliği ξ_c için çözülür ve aşağıdaki halini alır (Goto vd., 1996).

$$\xi_c^3 = 1 - \frac{3b_s Bi \theta^*}{1 - Bi(1 - 1/\xi_c)} \exp\left[-\frac{1-\varepsilon}{a_s \varepsilon} \frac{3BiZ_E}{1 - Bi(1 - 1/\xi_c)}\right] \quad (4.44)$$

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Adaşoğlu (1994) Karabaş Lavanta Çiçeğinin (*Lavandula Stoechas* Linn. subsp. *Cariensis* Boiss) SC CO₂ ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş ve basınç, sıcaklık, CO₂ akış hızı, tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon verimine olan etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada ise bu çiçeğin esansiyel yağ bileşenlerinin termodinamik açıdan süperkritik CO₂ içindeki faz davranışı ile çözünürlüğü araştırılmış ve bu esansiyel yağların çiçekten ekstraksiyonu sırasındaki kütle aktarımı incelenmiştir. Ekstraksiyon veriminden ziyade katı içinden esansiyel yağların ekstraksiyon hızı üzerinde yoğunlaşmıştır.

İlkbaharda açan mor çiçekleri büyük başaklar teşkil ettiği için halk arasında **Karabaş**, Muğla yöresinde ise **Gargan** olarak bilinen Karabaş lavanta çiçekleri 45-50 cm boyunda, tüylü, kuvvetli kokulu, çalı görüntüsünde bir bitkidir. Yaprakları dar ve uzundur, kenarları biraz alta doğru kıvrıktır, çiçekleri ise siyahımsı mor renkte olup dalların ucunda silindirik durumlarda toplanmışlardır. Ülkemizin Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde doğal olarak yetişen bu çiçek özellikle Aydın ili Çine ilçesi sınırlarında doğal ortamda oldukça yaygın bir şekilde yetişmektedir (Adaşoğlu, 1994).

Ağrı kesici, antiseptik, idrar yolları iltihaplarını giderici, yaraları iyileştirici, yatıştırıcı, balgam söktürücü, egzama yaralarını iyileştirici, sinir ve kalp kuvvetlendirici ilaçların yapımında kullanılan Karabaş Lavanta Çiçeğinin esansiyel yağı, daha çok kafur içerdiği için parfüm sanayinde kullanılmaz (Adaşoğlu, 1994). Esansiyel yağında α -pinen, β -pinen, kamfen, limonen, fenkon, kafur, α -kadinol bulunan yağın ana bileşenlerini kafur ve fenkon (~%80) oluşturmaktadır. Çiçeklerin esansiyel yağ içeriği %1.5-2.5 arasındadır. Bu esansiyel yağ ve yağı oluşturan bileşenlerin miktarları mevsim şartlarına bağlı olarak yıldan yıla ve yetiştiği toprağın cinsine göre yöreden yöreye değişiklik gösterir (Adaşoğlu vd., 1994).

Çalışmalarda kullanılan Karabaş Lavanta Çiçekleri Aydın ili Çine ilçesi yöresinden 1996 yılı Nisan-Mayıs aylarında toplanmış ve gölgede kurutulmuştur. Diklormetan ile yapılan Sokslet ekstraksiyonlarında çiçeklerin ortalama esansiyel yağ içeriğinin % 1.6 olduğu tespit edilmiştir. Bu yağın kromatografik analizinde çıkış sırasına göre hacimce % 1.725

α -pinen ; % 1.084 kamfen ; % 1.225 limonen ; % 33.622 fenkon ; % 0.859 linalool oksit (cis) ; % 45.377 kafur ; % 1.343 linalool ; % 1.125 linalil asetat ; % 0.75 α -fensil asetat ; %12.485 α -kadinol olduğu görülmüştür. Lavanta esansiyel yağının kromatografik analiz çıktısı Ek 2'de verilmiştir.

Ana bileşenler olarak fenkon ve kafur ile eser bileşenlerden α -pinen ve limonen'in SC CO₂ içindeki faz davranışı ve çözünürlüğü incelenmiştir. Esansiyel yağ önemli miktarda α -kadinol içermesine rağmen bu madde ticari olarak satılmadığından temin edilememiştir.

5.1. Faz Dengesi ve Çözünürlük Deneylerinin Yapılışı

Daha önce bahsedilen statik yöntem kullanılarak SC-CO₂ içindeki α -pinen, limonen ve fenkon'un faz dengesi, ayrıca kafurun çözünürlüğü sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Deneylerde kullanılan maddeler AROMSA LTD. (İstanbul) ve MERCK'ten temin edilmiştir ve saflıkları, gaz kromatografisi (GC) analizine göre % 98-99 civarındadır. CO₂ HABAŞ A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Bu maddelere ait bazı fiziksel özellikler kaynaklarda bulunamamış, Lydersen grup katkı yöntemi (Danner ve Daubert, 1986) ve Lee-Kesler yöntemiyle (Reid vd. 1987) ampirik olarak bulunmuştur. Fiziksel özelliklerin hesaplanmasında gerekli olan saf maddelerin molekül yapıları Şekil 5.1'de verilmiştir.

Deneyler, 40, 50 ve 60°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) sıcaklıklarda, ve 6 - 13 MPa (± 0.01 MPa) aralığında yapılmıştır. Deneysel düzeneği gösteren Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi, deneyler bir sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiş denge hücresinde gerçekleştirilmiştir. Hücre yüksek basınçlara dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmıştır ve iç hacmi 115 mL'dir. CO₂ hücreye ± 0.01 MPa hassasiyette çalışan bir şırınga pompasıyla (ISCO-model 260D) beslenmiş ve istenilen basınçlara sıkıştırılmıştır.

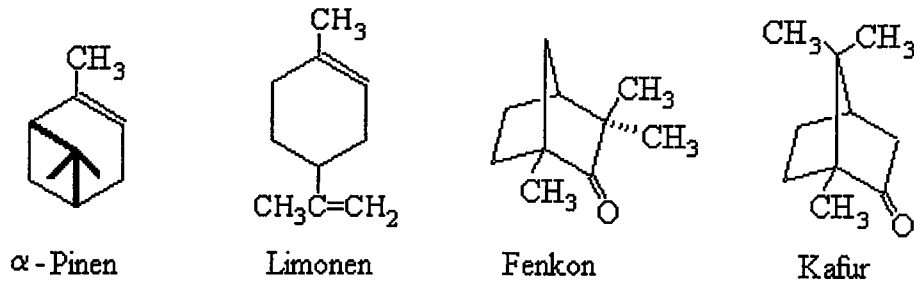
Çizelge 5.1. Kullanılan saf esansiyel yağ bileşenlerinin ve CO₂'nin termofiziksel özellikleri (Perry ve Green, 1985 ; Aldrich Product Catalog, 1994).

Bileşenler	M (g/mol)	T _b (K)	T _c * (K)	P _c * (bar)	ω**
α-Pinen (sıvı)	136.24	429	634.26	27.24	0.2981
Limonen (sıvı)	136.24	449	659.48	27.10	0.3232
Fenkon (sıvı)	152.24	466	685.19	29.46	0.3335
Kafur (katı)	152.24	477	701.36	29.46	0.3335
CO ₂	44	194.6	304.2	73.8	0.225

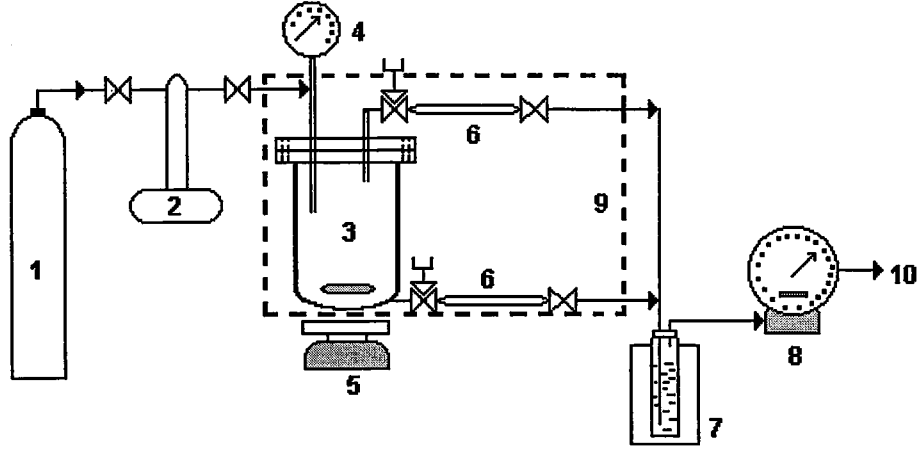
* : Lydersen Grup Katkı yöntemiyle bulunmuştur (Ek 1.).

** : Lee-Kesler yöntemiyle bulunmuştur (Ek 3.).

Denge hücresine her deneyde 40 mL (kafur için 40 g) madde konur ve hücre manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılır. İstenen işlem şartlarında, sistemin dengeye ulaşması için 30 dakika karıştırıldıktan sonra sıvı ve buhar fazlarından çözünmüş madde içeren CO₂, iç hacmi 2.5 mL olan örnek alma tüplerine alınır ve örnek alma tüpleri ile denge hücresi arasındaki vanalar kapatılır. Her iki fazdan alınan örnekler, buhar fazdan başlamak üzere sırasıyla, içinde metanol bulunan ve buz banyosuna konmuş toplama kabına genişletilir. Çözünmüş maddeler metanol tarafından tutulurken, çıkan CO₂ miktarı bir gazölçer (wet-test meter) ile ölçülür. Her örnek almadan sonra, örnek alma tüpleri ve genişleme vanası iki kez metanol ile yıkanır ve bu miktar toplama kabına eklenir. Bu işlemden sonra her bir faz için toplama kabında toplanan çözelti gaz kromatografisinde (GC) analiz edilir ve çözünmüş madde miktarı hesaplanır.



Şekil 5.1. Kullanılan saf maddelerin molekül yapıları



Şekil 5.2. Faz dengesi ve çözünürlük deneyleri için düzenek.

- (1) CO₂ tüpü; (2) Şırınga pompası; (3) Denge hücresi; (4) Manometre;
 (5) Manyetik karıştırıcı; (6) Örnek alma tübü; (7) Örnek toplama kabı;
 (8) Gazölçer; (9) Sabit sıcaklık banyosu; (10) CO₂ çıkışı

Örneklerin Analizi

Örneklerin analizinde Unicam Model 610 gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır. GC'de ayırma bir kapiler kolon (EC-WAX Carbowax, 30 m x 0.32 mm i.d., film kalınlığı 0.25 µm) kullanılarak FID detektörü ile yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Argon kullanılmıştır. GC'de sıcaklık programı aşağıdaki gibidir :

Detektör : 230°C

Enjektör : 200°C

Kolon : 40°C'den 42°C'ye kadar dakikada 0.5°C artış, sonra dakikada 5°C artışla 150°C'ye ısıtma. Esansiyel yağ bileşenlerinin derişimi kalibrasyon eğrisi kullanarak kromatogram pik alanlarından hesaplanmıştır.

5.1.1. Deneysel Bulgular

Sıvı ve buhar fazlarında her bir koşul için kromatografik analizden elde edilen esansiyel yağ bileşeni ve gazölçerde ölçülen CO₂ miktarı, gerekli hesaplamalardan sonra mol kesri şeklinde ifade edilmiştir. Her bir fazdaki bileşimler CO₂'nin mol kesri olarak ifade edilmiştir. Kafur katı bir bileşen olduğu için, CO₂'nin katı içinde çözünmediği

varsayımıyla, sadece buhar fazından örnek alınarak CO₂ içindeki çözünürlüğü bulunmuştur. Limonen-CO₂, α -pinen-CO₂, fenkon-CO₂ sistemi için deneylerden elde edilen bulgular ve kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğü sırasıyla Çizelge 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5'te verilmiştir. Saf CO₂'nin kritik sıcaklığı 304.2 K ve kritik basıncı 7.38 MPa olmasına rağmen her bir sistemde sıcaklık arttıkça karışımın kritik basıncı artmaktadır. Gaz-sıvı sistemleri için sabit sıcaklıkta basınç arttıkça CO₂'nin sıvı fazdaki bileşimi artarken, buhar fazdaki bileşimi azalmaktadır. Diğer bir deyişle bunun anlamı, çözünen maddenin buhar fazı bileşimi artmaktadır. Belli bir sabit sıcaklıkta, basınç artırılırken çözünen ve çözücü madde karışımının kritik basınç noktasına ulaşılır. Bu basıncın üstündeki basınçlarda, çözünen madde çözücü içinde tamamen çözünür ve tam anlamıyla bir tek faz oluşur.

Çizelge 5.2. CO₂ (1) + limonen (2) sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesi verileri

T=313 K			T=323 K			T=333 K		
P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁
6.12	0.5234	---	6.55	0.4547	---	7.29	0.4294	0.9994
6.63	0.5728	---	7.11	0.5284	0.9992	7.60	0.4618	0.9991
7.04	0.6540	0.9996	7.81	---	0.9984	8.00	0.4804	0.9981
7.46	0.6933	0.9996	8.47	0.6596	0.9965	9.11	0.5830	0.9976
7.79	0.7775	0.9988	8.97	0.6834	0.9964	9.54	0.6080	0.9957
7.96	0.8472	0.9971	9.12	0.7130	0.9957	9.97	0.6572	0.9949
8.15	0.8938	0.9680	9.31	0.7413	0.9919	10.49	0.6902	0.9936
			9.56	0.7814	0.9905	10.95	0.7599	0.9890
						11.20	0.8037	0.9826

Çizelge 5.3. CO₂ (1) + α -pinen (2) sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesi verileri

T=313 K			T=323 K			T=333 K		
P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁
6.46	0.6471	---	6.71	0.5968	---	6.29	0.4282	---
6.92	0.7081	---	7.30	0.6219	---	7.15	0.4776	0.9974
7.26	0.7797	0.9983	7.91	0.6861	0.9958	7.99	0.5600	0.9970
7.51	0.8196	0.9980	8.39	0.7648	0.9954	8.69	0.6168	0.9963
7.59	0.8522	0.9978	8.88	0.8327	0.9942	9.19	0.6572	0.9960
7.82	0.8583	0.9974	9.18	0.8780	0.9924	9.54	0.7056	0.9938
7.86	0.8652	0.9968	9.30	0.9079	0.9922	10.40	0.7891	0.9919
7.93	0.8633	0.9966				10.83	0.8435	0.9866
						10.93	0.8589	0.9830

Çizelge 5.4. CO₂ (1) + fenkon (2) sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesi verileri

T=313 K			T=323 K			T=333 K		
P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁	P/MPa	x ₁	y ₁
6.07	0.6263	---	6.23	0.5698	---	6.73	0.4732	---
6.59	0.6820	---	7.38	0.6395	0.9996	7.45	0.5488	---
7.04	0.7560	0.9997	7.83	0.6749	0.9992	7.98	0.6056	0.9995
7.50	0.8018	0.9996	8.49	0.7267	0.9983	8.55	0.6556	0.9990
7.76	0.8577	0.9995	8.87	0.7718	0.9981	8.99	0.6917	0.9978
7.85	0.8732	0.9990	9.20	0.8154	0.9966	10.31	0.7661	0.9965
8.00	0.9196	0.9979	9.53	0.8589	0.9956	10.76	0.7984	0.9956
			9.87	0.8961	0.9808	11.20	0.8228	0.9932
						11.33	---	0.9897
						11.50	---	0.9831

Çizelge 5.5. Kafurun (2) CO₂ (1) içindeki çözünürlüğü

T=313 K		T=323 K		T=333 K	
P/MPa	y ₂ x10 ³	P/MPa	y ₂ x10 ³	P/MPa	y ₂ x10 ³
7.63	0.863	7.55	1.089	8.09	0.970
7.93	1.042	8.14	1.141	8.63	1.521
7.97	1.463	8.82	1.627	9.22	2.433
8.17	1.664	9.00	2.415	9.80	3.595
8.31	1.696	9.22	3.470	10.19	4.968
8.42	2.466	9.43	3.841	10.67	5.872
8.46	15.886	9.54	4.558	10.94	6.727
8.50	19.190	9.66	4.844	11.23	9.930
8.81	27.843	9.77	5.400	11.35	16.401
10.43	32.757	10.12	28.542	11.43	18.672
12.61	38.579	10.35	30.076	11.61	23.030
		10.88	32.518	11.78	32.045
		11.66	34.039	12.50	35.947

5.1.2. Deneyisel Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Yardımıyla Modellenmesi

Buhar-sıvı dengesi hesaplamalarında her bir fazın bileşimi eşitlik (3.2) kullanılarak bulunur. Kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğü ise, CO₂'nin katı kafur içinde çözünmediği varsayımıyla, eşitlik (3.6) kullanılarak bulunur. Fazların fugasite katsayıları Peng-Robinson hal eşitliği (eşitlik 3.7) yardımıyla eşitlik 3.19'da verildiği gibi bulunur. Kullanılan çözünen maddelere ait termofiziksel özellikler kaynaklarda bulunamadığı için Lydersen grup katkı yöntemi ve Lee-Kesler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Maddelerin değişik sıcaklıklardaki buhar basınçları kimya mühendisleri elkitabından (Perry ve Green, 1985) alınmıştır. CO₂'ye ait özellikler kaynaklarda mevcuttur (Sandler, 1989 ; Reid vd., 1987) ve bu değerler kullanılmıştır.

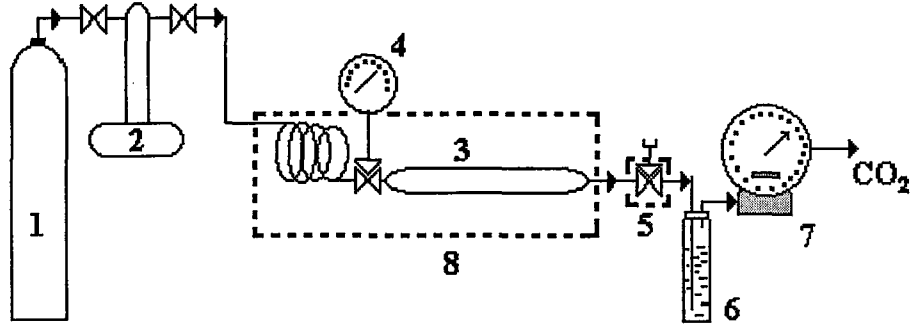
Hesaplama yöntemi Bölüm 3.3'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Hal eşitliğinde bir düzeltme parametresi olan ve moleküller arası etkileşim parametresi olarak adlandırılan k_{ij} , deneysel

bulgular ile modelden elde edilen sonuçlar arasındaki sapmayı gösteren eşitlik 3.23 ve eşitlik 3.24'ün minimizasyonu sonucu bulunmuştur. Diğer bir deyişle bu eşitlikler kullanılarak minimum sapma değerini verecek şekilde bulunan k_{ij} değeri, sistemin moleküller arası etkileşim parametresi değerini oluşturur. Hesaplamalarda her bir koşuldaki faz bileşimlerinin bulunması için birçok iterasyon yapmak gerekir ve bilgisayar yardımı olmaksızın sonuç elde etmek oldukça karmaşık ve zordur. Bu çalışmada, buhar-sıvı dengesi hesaplamaları BASIC dilinde yazılmış bir program ile gerçekleştirilmiştir (Sandler, 1989). Kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğünün bulunması için ise MATHCAD paket programında yazılmış bir program kullanılmıştır. İlgili hesaplama yöntemi Ek 4'de verilmiştir. Model sonuçları, Sonuçlar ve Tartışma bölümünde grafiksel olarak gösterilecek ve deneysel bulgularla olan uyumu tartışılacaktır.

5.2. Lavanta Çiçeği Esansiyel Yağının SC-CO₂ ile Ekstraksiyonu ve Modellenmesi

Ekstraksiyon çalışmasında, lavanta çiçeği esansiyel yağının SC-CO₂ ile ekstraksiyonu sırasında basınç, sıcaklık, CO₂ debisi ve tanecik boyutunun ekstraksiyon hızına olan etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon şartlarında, ekstrakte edilen yağın ve çözücünün fiziksel özelliklerinden yola çıkılarak ekstraksiyon prosesinin modellenmesi ve deneysel bulgularla kıyaslanması amaçlanmıştır.

Ekstraksiyon deneyleri iç çapı 1 cm, boyu 50 cm ve hacmi 38 mL olan paslanmaz çelikten imal edilmiş boru tipi bir ekstraktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan Karabaş Lavanta Çiçeği 1996 yılında yetiştiği yöreden toplanmış ve gölgede kurutulmuştur. Çiçeğin esansiyel yağ bileşenleri uçucu maddeler olduğu için, mekanik öğütücülerdeki muhtemel kızışmalardan dolayı meydana gelecek yağ kaybından kaçınmak için sıvı azot kullanılarak öğütülmüştür. Kısa bir süre için sıvı azot içinde bekletilen çiçeklerin yapısı donarak kristalize olması nedeniyle kolaylıkla elle öğütülebilmıştır. Öğütülen çiçekler tanecik boyutunun etkisini incelemek amacıyla eleklerle 1.2 mm, 1 mm ve 0.8 mm boyutlarına ayrılmıştır. Her bir fraksiyonun yağ içeriği diklormetan ile sokslet ekstraksiyonu sonucu tespit edilmiş ve sırasıyla % 1.513, % 1.017 ve % 1.118 olarak bulunmuştur.



Şeki 5.3. Esansiyel yağ ekstraksiyonu için düzenek.

(1) CO₂ tübü ; (2) Şırınga pompası ; (3) Ekstraktör ; (4) Manometre
(5) Genleşme vanası ; (6) Toplama kabı ; (7) Gazölçer ; (8) Sabit sıcaklık banyosu

Her deneyde 10 g çiçek ekstraktöre yüklendikten sonra, ekstraktör sabit sıcaklık banyosuna konur (Şekil 5.3). Çözücü olarak kullanılan SC-CO₂, şırınga pompasıyla sisteme beslenir ve istenilen basınca getirilir. Sistemin sıcaklığı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ve basıncı ise pompa yardımıyla ± 0.01 MPa hassasiyette kontrol edilmiştir. Çözücü debisi ise hem labaratuvar koşullarında bir gazölçer ile, hem de pompa koşullarında pompa vasıtasıyla kontrol edilmiştir. Ekstrakte edilen esansiyel yağ ekstraktör çıkışında içinde metanol bulunan özel bir toplama kabında tutulur. Atmosfer koşullarına genleşen CO₂, içinde çözünmüş olan yağ metanol içinde tutulduktan sonra bir gazölçerden geçtikten sonra atmosfere atılır. Genleşme sırasındaki aşırı soğumadan dolayı esansiyel yağın donarak genleşme vanasını tıkamasını önlemek için bir ısıtma bantı ile vana makul bir sıcaklıkta ($40\text{-}50^{\circ}\text{C}$) tutulmuştur. Her örnek alısta, vanada ve toplama kabı arasındaki bağlantıda kalmış yağ metanolla yıkanarak toplama kabına eklenir. Toplama kabındaki metanol miktarı 10 mL'dir ve derişim değişiminin gözlenebilmesi için deney süresince sabit tutulmuştur. Deney başladıktan ilk 15 dakikadan sonra yarım saatte bir toplama kabındaki esansiyel yağ içeren metanolden 1 μL örnek alınarak kromatografide analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak deney süresince ekstrakte edilen yağ miktarı ölçülmüştür. Harcanan CO₂ miktarı da gazölçerden her yarım saatte bir takip edilerek kaydedilmiştir.

GC'de sıcaklık programı aşağıdaki gibidir :

Detektör : 250°C

Enjektör : 220°C

Kolon : 60°C'den 63°C'ye kadar dakikada 1°C artış, sonra dakikada 20°C artışla 220°C'ye ısıtma. Esansiyel yağ bileşenlerinin derişimi kalibrasyon eğrisi kullanılarak kromatogram pik alanlarından hesaplanmıştır.

5.2.1. Deneysel Bulgular

Çeşitli deney koşullarında yapılmış bulgular Çizelge 5.6-5.17'de gösterilmiştir. Birim zamanda ekstrakte edilen esansiyel yağ miktarı ekstraksiyon hızı şeklinde tanımlanmış ve ekstraksiyon süresi boyunca ekstrakte edilen yağ miktarı toplamsal olarak verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi, ekstraksiyon işlemi hemen hemen 100-150'nci dakikalar arasında tamamlanmaktadır. Diğer bir deyişle, bu dakikalardan sonra esansiyel yağ çok az ekstrakte edilmekte ve kg örnek başına ekstrakte edilen yağ miktarı hemen hemen değişmemektedir. Bu dakikalardan sonraki sonuçlardaki küçük sapmalar, nümune alma sırasındaki el hassasiyetinden kaynaklanmaktadır ve genel eğilimi etkilememektedir. Sonuçlar kg çiçek başına ekstrakte edilen g yağ şeklinde ifade edilmiştir ve hem ekstraksiyon zamanına göre hacimsel olarak, hem de kg çiçek başına ağırlıksal olarak CO₂ miktarı temelinde gösterilmiştir.

Çizelge 5.6. 100 Bar-50°C-0.9 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	8	1.432	6.110
45	22	3.938	10.062
105	51	9.129	11.012
135	64	11.456	10.607
165	78	13.962	10.947
225	106	18.974	11.399
255	120	21.480	11.231

Çizelge 5.7. 100 Bar-50°C-1.2 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	10	1.790	5.323
45	27	4.833	9.601
75	44	7.876	10.480
105	61	10.919	10.587
135	78	13.962	11.456
195	112	20.048	11.213
225	129	23.091	12.237
255	146	26.134	12.556

Çizelge 5.8. 100 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	15	2.685	7.684
45	38	6.802	10.459
75	61	10.919	10.881
105	84	15.036	11.624
135	107	19.153	12.205
165	130	23.270	12.205
195	153	27.387	12.628
225	176	31.504	12.624
255	199	35.621	12.758

Çizelge 5.9. 100 Bar-50°C-2.5 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	17	3.043	6.996
45	51	9.129	9.941
75	85	15.215	11.391
105	119	21.301	11.614
135	153	27.387	12.017
165	187	33.473	11.611
195	221	39.559	11.922
225	255	45.645	12.448
255	289	51.731	12.659

Çizelge 5.10. 80 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	13	2.327	3.024
45	36	6.444	7.268
75	59	10.561	9.815
105	82	14.678	9.859
165	128	22.912	10.066
195	151	27.029	10.024
225	174	31.146	9.954
255	197	35.263	10.246

Çizelge 5.11. 120 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	13	2.327	7.569
45	36	6.444	10.369
75	59	10.561	11.172
105	82	14.678	11.367
135	105	18.795	11.883
195	151	27.029	12.373
255	197	35.263	12.436

Çizelge 5.12. 140 Bar-50°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	12	2.148	9.252
45	35	6.265	10.934
75	58	10.382	11.849
105	81	14.499	12.414
135	104	18.616	12.766
165	129	23.091	12.510
195	159	28.461	12.663
225	175	31.325	12.537
255	198	35.442	12.635

Çizelge 5.13. 100 Bar-35°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	12	2.148	5.122
45	34	6.086	6.901
75	56	10.024	8.402
105	78	13.962	10.287
135	100	17.900	10.961
165	122	21.838	11.742
195	144	25.776	12.261
225	166	29.714	12.201
255	188	33.652	12.282

Çizelge 5.14. 100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	11	1.969	5.146
45	33	5.907	8.500
75	55	9.845	9.699
105	77	13.783	10.414
135	99	17.721	10.961
165	121	21.659	11.649
195	143	25.597	12.542
225	165	29.535	12.105
255	187	33.473	12.157

Çizelge 5.15. 100 Bar-60°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1.2 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	13	2.327	7.215
45	36	6.444	10.163
75	59	10.561	10.996
105	82	14.678	11.238
135	105	18.795	11.549
165	128	22.912	11.731
195	151	27.029	11.951
225	174	31.146	11.876
255	197	35.263	11.851

Çizelge 5.16. 100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-1 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	13	2.327	4.615
45	36	6.444	6.180
75	59	10.561	7.611
105	81	14.499	8.234
135	104	18.616	8.556
165	127	22.733	8.784
195	150	26.850	9.480
225	173	30.967	9.127
255	196	35.084	9.426

Çizelge 5.17. 100 Bar-40°C-1.7 mL/dak çözücü debisi-0.8 mm tanecik boyutunda yapılmış ekstraksiyon deney sonuçları

Ekstraksiyon zamanı (dak)	Geçen CO ₂ miktarı (Atm. koşul.) (L)	Geçen CO ₂ miktarı (kg CO ₂ /kg örnek)	Ekstrakte edilen yağ (g yağ/kg örnek)
0	0	0	0
15	13	2.327	5.004
45	36	6.444	6.734
75	59	10.561	7.365
105	82	14.678	8.687
135	105	18.795	8.716
165	128	22.912	8.919
225	174	31.146	8.654
255	197	35.263	9.100

5.2.2. Ekstraksiyon İşleminin Modellenmesi

Model kurma çalışmalarında tamamen çözücü, çözünen madde ve ekstraktörün deney koşullarındaki fiziksel verilerinden yararlanılmıştır. Bu verilerin birçoğu kaynaklarda bulunan ilgili korelasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır. Deney koşullarındaki çözücü CO₂ yoğunluğu doğrudan IUPAC (1976) içinde yayınlanmış verilerden alınmıştır. Esansiyel yağ yoğunluğu, yağı oluşturan her bir bileşenin yağ içindeki yüzdeleri dikkate alınarak her bir bileşenin saf halinin yoğunlukları toplamının ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere esansiyel yağın büyük bir kısmını fenkon ve kafur

oluşturmaktadır. Bu bileşenler ve diğer bileşenlerin yoğunluğu Aldrich Product Catalog (1994) ve kimya mühendisleri elkitabından (Perry ve Green, 1985) alınmıştır.

Her bir deney koşulundaki sisteme ait difüzyon katsayıları Akgerman vd. (1996) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılarak bulunmuştur (eşitlik 4.6). Kütle aktarım katsayıları ise Lee ve Holder (1995) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılarak bulunmuştur (eşitlik 4.1). Yüksek basınçlardaki çözücü viskozitesi Jossi, Stiel ve Thodos (Reid vd., 1987) yaklaşımından bulunmuştur (eşitlik 4.12). Bu fiziksel ve taşınım parametrelerinin hesaplama adımları ilgili bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Eşitliklerde kullanılan boyutsuz büyüklükler Sherwood sayısı (Sh), Schmidt sayısı (Sc), Reynolds sayısı (Re) ve Grashof sayısı (Gr) sırasıyla 4.2-4.5 eşitlikleriyle verilmiştir. Yapılan her bir deneydeki koşullar ve model çalışmasında kullanılan hesaplanmış parametreler Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan 10 g çiçek numunesi bir mezür içinde sıkıştırılarak yaklaşık olarak 3.8 cm^3 hacim kapladığı bulunmuştur. Buna göre ekstraktörün boşluk hacim oranı (ϵ) 0.9 olarak hesaplanmıştır. Süperkritik CO_2 içindeki yağ çözünürlüğü, çözünürlük deneylerinden elde edilmiş ve doygunluk derişimi (C_{doy}) 0.243 kg/m^3 CO_2 olarak hesaplanmıştır. 80 bar-50°C deney koşulu için doygunluk derişimi (C_{doy}) 0.0514 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır. Çünkü bu koşulda sistem, karışımın kritik noktası altındadır ve dolayısıyla buhar fazı doygunluk konsantrasyonu diğer koşullara göre düşük çıkmaktadır. Katıdaki yağ derişimi, q_0 , bir miktar çiçek numunesinin FTIR pellet mengenesinde sıkıştırılarak pellet haline getirilmesinden sonra tartılıp, kapladığı hacmin ölçülmesi sonucu tespit edilen katı yoğunluğundan gidilerek belirlenmiştir. Katı yoğunluğu 688.86 kg/m^3 olarak ölçülmüş ve katı yağ derişimi de 10.42 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon işlemi tersinmez bir desorpsiyon prosesidir. Sabit yataklı bir ekstraksiyon kolonu içindeki kütle denklığı Bölüm 4.4'de eşitlik (4.19) ile verilmiştir. Bu eşitliğin sayısal çözümünün yapılabilmesi için boyutsuz parametrelerle ifade edilmesi gerekir. Boyutsuzlaştırma işlemi Bölüm 4.4'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Model çözümünde Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli kullanılmıştır. Bu yaklaşımda ekstraktör boyunca eksenel dağılımın çok az olduğu varsayılır ve ihmal edilir. Basitleştirilmiş

Büzülen Çekirdek Modeli ile çözümde, boyutsuzlaştırılmış kütle denkleğinde (eşitlik 4.39) aksenal dağılımı gösteren ikinci dereceden türev ifadesi dikkate alınmaz. Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli ile çözüm yöntemi Bölüm 4.4.2'de açıklanmıştır. Ekstraksiyon sistemine ait gerekli fiziksel büyüklükler ve prosese ait bilgilerin yardımıyla model her koşul için sayısal olarak çözülmüştür. Model çözümünde MATHCAD 6.0 bilgisayar programından yararlanılmıştır. Mathcad programında yazılmış çözüm adımları bir örnekle 100 Bar - 50°C - 1.7 mL/dak. çözücü debisi - 1.2 mm tanecik çapı koşulları için Mathcad formatında çıkarılmıştır ve Ek 5'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Deney koşullarına göre model çözümünde kullanılan veriler

P Bar	T °C	Q mL/dak	d _i mm	u x10 ⁴ m/s	v x10 ⁴ m/s	ρ x10 ⁻² kg/m ³	Re	D ₁₂ x10 ⁸ m ² /s	μ x10 ⁴ kgm/s	k _f x10 ⁴ m/s
100	35	1.7	1.2	4.16	4.62	7.10	0.61	1.407	5.792	6.81
100	40	1.7	1.2	4.94	5.50	6.15	0.75	1.594	4.848	8.44
100	60	1.7	1.2	10	11.1	2.95	1.37	2.679	2.585	20
100	50	1.7	1.2	7.4	8.22	4.08	1.13	2.167	3.208	10
80	50	1.7	1.2	12.6	14	2.22	1.52	3.084	2.210	20
120	50	1.7	1.2	5.8	6.44	5.25	0.89	1.824	4.095	10
140	50	1.7	1.2	4.7	5.22	6.42	0.70	1.565	5.160	8.03
100	50	0.9	1.2	3.93	4.37	4.08	0.60	2.167	3.210	12.9
100	50	1.2	1.2	5.24	5.82	4.08	0.80	2.167	3.210	13.1
100	50	2.5	1.2	10.9	12.1	4.08	1.66	2.167	3.210	13.5
100	40	1.7	0.8	4.94	5.50	6.15	0.75	1.594	4.850	9.5
100	40	1.7	1	4.94	5.50	6.15	0.75	1.594	4.850	8.9

Model çözümünde gerekli önemli parametrelerden birisi olan tanecik içi difüzyon katsayısı (efektif difüzivite, D_e), model sonuçlarının deneysel sonuçlara uydurulması sonucu tespit edilir. Catchpole vd. (1996) bunu bir düzeltme parametresi olarak tanımlamıştır. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, ekstrakte edilen maddenin doğal yapısına göre değişkenlik gösterir. Reverchon vd. (1993), Brunner (1984), Catchpole vd. (1996) ve Roy vd. (1996) çeşitli bitkilerle yaptıkları çalışmalarda her biri farklı tanecik içi difüzyon katsayıları ile modellerini çözmüşlerdir. Reverchon vd. (1993) bu farklılığın, farklı bitkisel maddelerin

hücre yapılarının farklı tiplerde olması ve içlerindeki çözünen maddelerin ekstraksiyon mekanizmalarının farklı olması nedeniyle kütle aktarım dirençlerinin değişkenlik göstermesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Roy vd. (1996)'de difüzyon direncinin çözünen maddenin molekül büyüklüğü, hidrofilik özellikleri gibi tamamen çözünen madde doğasına bağlı olabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, deney sonuçlarına göre kullanılan lavanta çiçeğinin tanecik içi difüzyon katsayısı, D_e , (efektif difüzyivite) $1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Roy vd. (1996) zencefil ile yaptıkları çalışmada, tanecik içi difüzyon katsayısını $2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak tespit etmişlerdir. Catchpole vd. (1996) ada çayı, kereviz ve kişniş otu ile yaptıkları çalışmada ise, tanecik içi difüzyon katsayısını sırasıyla $5.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $3.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak bulmuşlardır. Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan D_e değeri, başka araştırmacıların değişik tür bitkiler için vermiş oldukları D_e değerleriyle benzer büyüklük mertebesindedir.

Lavanta esansiyel yağı ekstraksiyonun kütle aktarım modeli sonuçları, sonuç ve tartışma bölümünde deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı bir şekilde grafiksel olarak gösterilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Faz Dengesi ve Çözünürlük

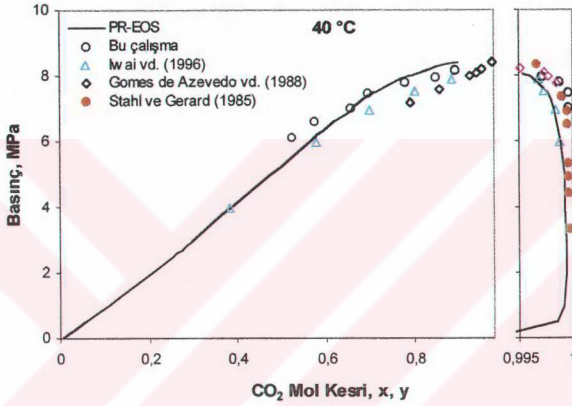
Süperkritik akışkanlarla ilgili uygulamalarda çözünürlük ve faz davranışı verileri, prosesin çalışma koşullarının belirlenmesinde önemli yararlar sağlar. Eğer uygulamalarda çözünen madde sıvı ise, sistemde bir karışım oluşturan akışkan ve çözünen madde, karışımın kritik değerlerinin altında sıvı ve buhar fazı halinde dengede bulunurlar. Belirli bir sıcaklıkta çözünen maddenin buhar fazı bileşimi basınç arttıkça artarken, sıvı faz bileşimi azalır. Çünkü akışkanın sıvı faz içindeki çözünürlüğü artar. Belirli bir basınca ulaşıldığında sistemi oluşturan maddeler tam bir karışım hali gösterirler ve tek bir faz oluştururlar. Belirli bir sıcaklıkta ulaşılan bu noktaya karışımın kritik noktası denir. Daha yüksek sıcaklıklarda karışımın kritik noktası daha yüksek basınçlarda görülür. Karışımın kritik noktası üzerinde ne bir sıvı fazdan, ne de bir buhar fazından bahsetmek mümkündür. Sistem içinde oluşan tek faz hali, fiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz fazı arasında yer alır. Faz yoğunluğu sıcaklık ve basıncın değerine göre değişkenlik gösterir.

Çözünen madde katı ise, aynı şekilde karışımın kritik noktası altında katı faz ve buhar fazı halinde dengede bulunurlar. Ancak katı faz içinde akışkanın çözünmediği kabul edilir. Çözünen maddenin buhar fazı bileşimi de belirli bir sıcaklıkta basınç arttıkça artar. Karışımın kritik noktası altında, katı çözünen maddenin gaz fazındaki çözünürlüğü, karışımın kritik noktası üzerinde de süperkritik akışkan içindeki katının çözünürlüğü şeklinde tanımlanır.

Çalışmalarda lavanta çiçeğinin bazı esansiyel yağ bileşenlerinin faz dengesi ve çözünürlüğü incelenmiştir. Normal koşullarda, bileşenleri oluşturan limonen, α -pinen ve fenkon sıvı haldedir, kafur ise katı haldedir.

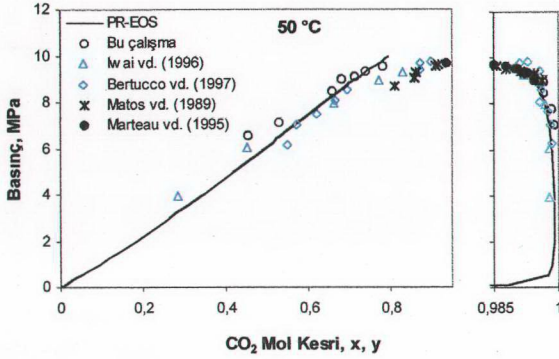
Limonen-CO₂, α -pinen-CO₂, fenkon-CO₂ sistemi için deneylerden elde edilen bulgular ve kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğü Çizelge 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5'te verilmiştir. Saf CO₂'nin kritik sıcaklığı 304.2 K ve kritik basıncı 7.38 MPa olmasına rağmen her bir sistemde sıcaklık arttıkça karışımın kritik basıncı artmaktadır. Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça

CO₂'nin sıvı fazdaki bileşimi artarken, buhar fazdaki bileşimi azalmaktadır. Diğer bir deyişle bunun anlamı, çözünen maddenin buhar fazı bileşimi artmakta, sıvı faz bileşimi düşmektedir. Belli bir sabit sıcaklıkta, basınç artırılırken çözünen ve çözücü madde karışımının kritik basınç noktasına ulaşılır. Bu basıncın üstündeki basınçlarda, çözünen madde çözücü içinde tamamen çözünür ve tam anlamıyla bir tek faz oluşturur (Akgün vd., 1999).

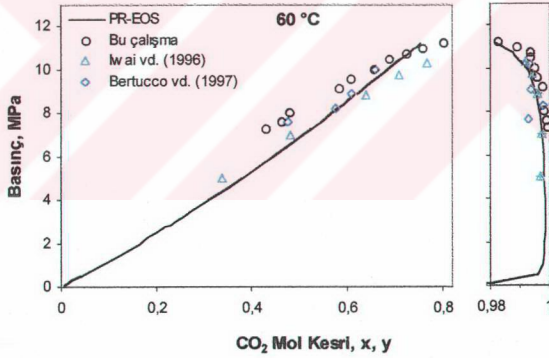


Şekil 6.1. 40 °C'de limonen-CO₂ sistemi için faz dengesi sonuçları
(Peng-Robinson hal denklemi için $k_{ij}=0.11$)

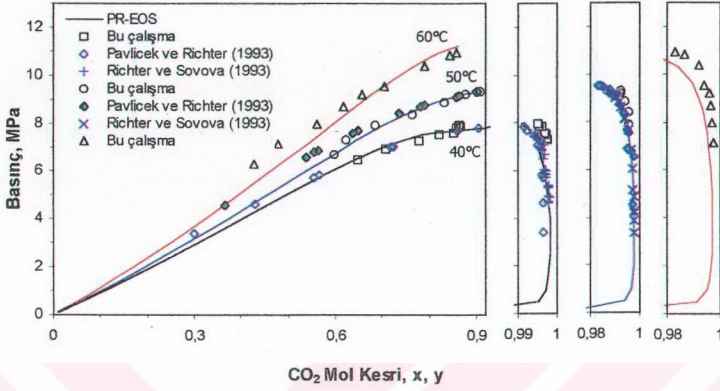
Kaynaklarda limonen ile ilgili birkaç çalışmaya rastlanmıştır. Bunlardan bazıları sadece buhar fazı ile ilgili ölçümler yapmışlardır. Bu çalışmadan elde edilen veriler ve kaynaklarda mevcut veriler Şekil 6.1-6.3'de karşılaştırılmıştır. Veriler arasında bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. 50 °C'de limonen-CO₂ sistemi için faz dengesi sonuçları (Peng-Robinson hal denklemi için $k_{ij}=0.11$)



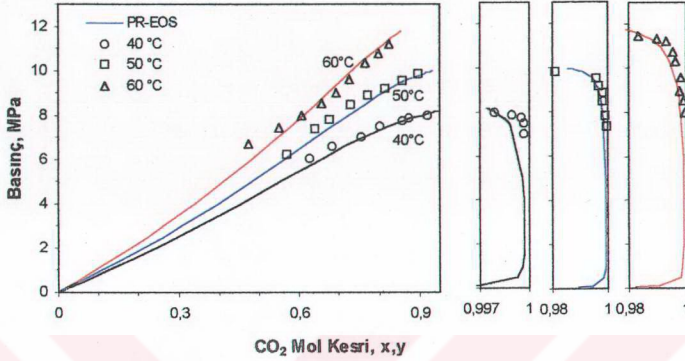
Şekil 6.3. 60 °C'de limonen-CO₂ sistemi için faz dengesi sonuçları (Peng-Robinson hal denklemi için $k_{ij}=0.11$)



Şekil 6.4. 40, 50 ve 60 °C'de α -pinen- CO_2 sistemi için faz dengesi sonuçları (Peng-Robinson hal denklemi için 40 °C'de $k_{ij}=0.11$; 50 °C'de $k_{ij}=0.1$; 60 °C'de $k_{ij}=0.11$)

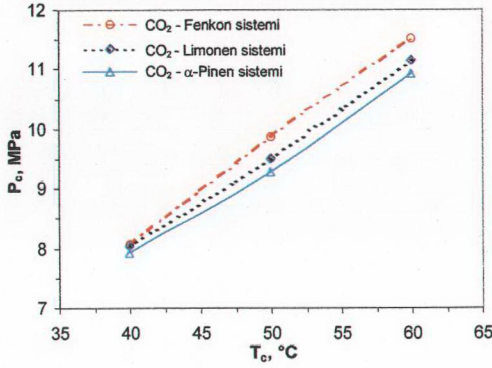
α -pinen ile ilgili kaynaklarda yalnızca iki çalışmaya rastlanmıştır. Bunlardan Richter ve Sovova (1993) yalnızca buhar fazından örnek olarak çeşitli basınçlarda α -pinen'in CO_2 içindeki çözünürlüğünü incelemişlerdir. Kaynak verileri ve bu çalışmadan elde edilen veriler Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Şekil 6.4'ten de görüleceği gibi, kaynak verileri ile bu çalışmadan elde edilen sonuçlar birbirine oldukça uygunluk göstermektedir.

Fenkon ile CO_2 'nin yüksek basınçlardaki faz davranışı Şekil 6.5'te gösterilmektedir. Fenkon ile ilgili kaynaklarda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Herbir bileşenin CO_2 ile olan faz davranışında, değişik sıcaklıklardaki karışımın kritik basınç değerleri ilgili faz dengesi verileri kullanılarak Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe, bileşenlerin buhar basınçlarındaki farklılığa bağlı olarak değişik kritik basınç değerleri elde edilmektedir. Bu farklılık özellikle süperkritik koşullarda fraksiyonlamaya yönelik çalışmalarda sistemin tasarlanması aşamasında proses koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler sağlar.

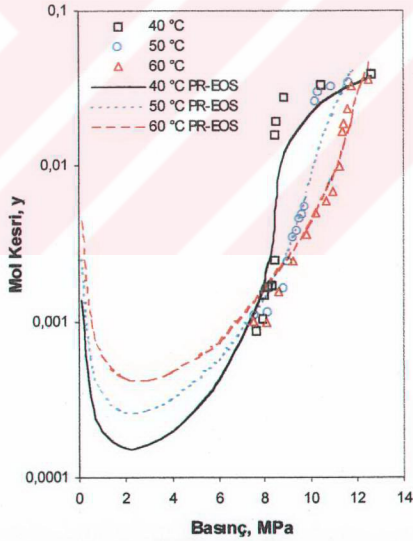


Şekil 6.5. 40, 50 ve 60 °C'de fencon-CO₂ sistemi için faz dengesi sonuçları
(Peng-Robinson hal denklemi için 40 °C'de $k_{ij}=0.06$;
50 °C'de $k_{ij}=0.06$; 60 °C'de $k_{ij}=0.07$)

Kafur katı bir bileşen olduğu için, CO₂'nin katı içinde çözünmediği varsayımıyla, sadece buhar fazından örnek alınarak CO₂ içindeki çözünürlüğü bulunmuştur. Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi, denemelerin yapıldığı bütün sıcaklıklarda basınç arttıkça kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğü artmaktadır. Diğer taraftan sıcaklık arttıkça, aynı basınç değeri için kafurun çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. Herbir sıcaklıkta belirli bir basınç değerinden sonra basınç arttıkça çözünürlüğün hızla arttığı görülmektedir. Bu tamamen CO₂ yoğunluğundaki hızlı artıştan kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığında CO₂ yoğunluk artışı daha bir yavaş gerçekleşmekte ve dolayısıyla kafurun çözünürlük artışı da daha geniş bir basınç aralığına yayılmaktadır. Kafurun yüksek basınçlarda CO₂ içindeki çözünürlüğü ile ilgili kaynaklarda hiç bir veriye rastlanmamıştır.



Şekil 6.6. Limonen-CO₂, α-Pinen-CO₂ ve Fenkon-CO₂ sistemleri için 40, 50 ve 60 °C'deki kritik basınç (P_c) değerleri



Şekil 6.7. 40, 50 ve 60 °C'de kafurun CO₂ içindeki çözünürlüğü (Peng-Robinson hal denklemi için 40 °C'de $k_{ij}=0.141$; 50 °C'de $k_{ij}=0.132$; 60 °C'de $k_{ij}=0.11$)

Limonen-CO₂, α -pinen-CO₂, fenkon-CO₂ sistemi için deneylerden elde edilen faz dengesi verileri ve kafurun CO₂ içindeki çözünürlük verileri Peng-Robinson hal denklemiyle modellenmiştir. Peng-Robinson hal denkleminde bütün sistemler için elde edilen sonuçlar, grafiklerde deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Peng-Robinson hal denklemi ile çözümde gerekli olan maddelere ait fiziksel büyüklükler Çizelge 5.1'de verilmiştir ve Peng-Robinson hal denklemi ile çözüm ayrıntılı olarak Bölüm 3.3'de anlatılmıştır. Çözümde kullanılan ikili etkileşim parametresi (k_{ij}) değerleri ve istatistiksel değerler her bir sistem için Çizelge 6.1'de verilmiştir. Daha önce yapılan ön denemelerde de limonen ve kafur için 35, 45 ve 55 °C'lerde sadece buhar fazından örnek alınarak ölçümler yapılmış ve Peng-Robinson hal eşitliği ile elde edilen veriler modellenmiştir (Akgün vd., 1997).

Çizelge 6.1. k_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar

		40 °C	50 °C	60 °C
α-Pinen	k_{ij}	0.11	0.1	0.11
	AAD	0.046	0.02	0.062
	OF	0.038	0.016	0.04
Limonen	k_{ij}	0.11	0.11	0.11
	AAD	0.099	0.045	0.091
	OF	0.079	0.027	0.051
Fenkon	k_{ij}	0.06	0.06	0.07
	AAD	0.024	0.035	0.035
	OF	0.018	0.026	0.022
Kafur	k_{ij}	0.141	0.132	0.11
	OF	0.005	0.004	0.003

6.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonda Kütle Aktarımı

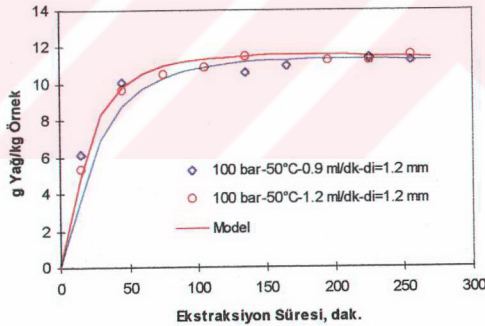
Ekstraksiyon işlemi tersinmez bir desorpsiyon prosesidir. Süperkritik akışkan ekstraktör boyunca tanecikler arasından belirli bir akış hızında (interstitial velocity) eksenel olarak akarken tanecik içindeki çözünen maddeyi çözer. Süperkritik akışkan ekstraktöre saf olarak girer ve ekstraksiyon işlemi sabit bir sıcaklıkta gerçekleşir. Sabit yataklı bir ekstraksiyon kolonu içindeki kütle denklığı Bölüm 4.4'de eşitlik (4.19) ile verilmiştir. Bu eşitliği sayısal olarak çözmek için boyutsuz parametrelerle ifade edilmesi gerekir. Boyutsuzlaştırma işlemi Bölüm 4.4'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Model çözümünde Basitleştirilmiş Büzülen Çekirdek Modeli kullanılmıştır. Bu yaklaşımda ekstraktör boyunca eksenel dağılımın çok az olduğu varsayılır ve ihmal edilir. Ekstraksiyon sistemine ait gerekli fiziksel büyüklükler ve prosese ait bilgilerin yardımıyla model her koşul için sayısal olarak çözülmüştür (örnek bir çözüm Ek 5'de verilmiştir). Model çözümünde MATHCAD 6.0 bilgisayar programından yararlanılmıştır. Model parametrelerinin yardımıyla ekstraksiyon işleminin tamamlandığı en uygun ekstraksiyon süresi de tayin edilebilmektedir. Aşağıdaki eşitlik ekstraksiyon işleminin tamamlandığı en uygun süreyi vermektedir (Goto vd., 1996):

$$t = \frac{(1 - \varepsilon) L q_0}{\varepsilon v C_{doy} 60} \quad (\text{dak.}) \quad (6.1)$$

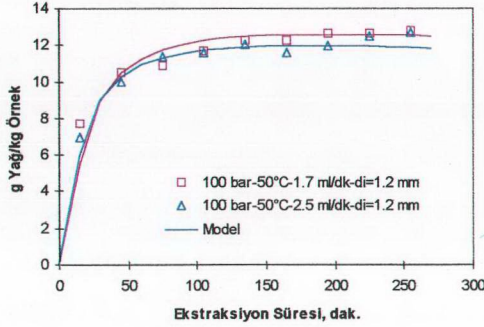
Çalışmalarda çözücü akış hızı, basınç, sıcaklık ve tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon hızına olan etkisi incelenmiştir. Farklı tanecik boyutlarındaki örneklerin esansiyel yağ içeriği farklı olduğundan iyi bir karşılaştırma sağlanamamaktadır. Ancak ekstraksiyon hızı hakkında bilgi vermesi açısından ilgili sonuçlara çalışmada yer verilmiştir. Küçük tanecik boyutundaki çiçek numunelerinin düşük yağ içeriğine sahip olması, öğütmeden sonra serbest hale geçen çiçek yüzeyindeki tüycüklerin küçük tanecik boyutunda oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Asıl yağ içeren çiçek parçacıklarının oranının az olmasından dolayı da içerdığı yağ yüzdesi düşmektedir.

6.2.1. Çözücü Akış Hızının Etkisi

Esansiyel yağların uçucu maddeler olmasından dolayı, bunların bulundukları katıdan süperkritik çözücü ile ekstraksiyonu oldukça kolaydır. Çalışmalarda çözücü akış hızının ekstraksiyon hızına pek bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 6.8 ve 6.9). Bu ekstraksiyon işlemi kontrol eden parametrenin tanecik içi difüzyondan ziyade çözünen maddelerin çözünürlüğünün, dolayısıyla işlemin tüm kütle aktarım katsayısının olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 6.8 ve 6.9'da görüldüğü gibi ekstraksiyon işleminin ilk kademelerinde ekstrakte edilen madde miktarlarının doğrusal bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu doğrusal artış, ekstraksiyon işleminin çözünen maddelerin süperkritik akışkan içindeki çözünürlüğüyle sınırlı olduğunu gösterir ve ekstraksiyon işlemi dengededir. Reverchon ve Poletto (1996) çeşitli çiçeklerle yaptıkları çalışmalarda ve Roy vd. (1994)'in domates çekirdeği ile yaptıkları çalışmada benzer yaklaşımı vurgulamışlardır. Diğer taraftan Reverchon (1996), Catchpole vd. (1996), Roy vd. (1996) daha çok odunsu bir yapısı olan adaçayı, kereviz, kişniş otu ve zencefil ile yaptıkları çalışmalarda, ekstraksiyonu kontrol eden parametrenin tanecik içi difüzyon olduğunu vurgulamışlardır.

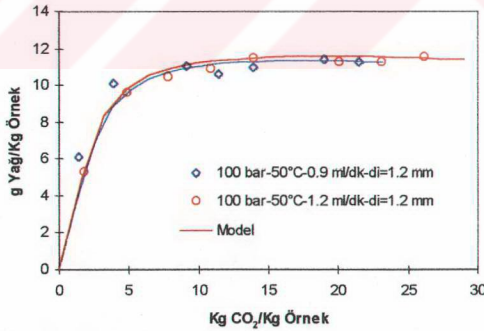


Şekil 6.8. 0.9 ml/dk ve 1.2 ml/dk çözücü akış hızları için esansiyel yağın ekstraksiyon hızı

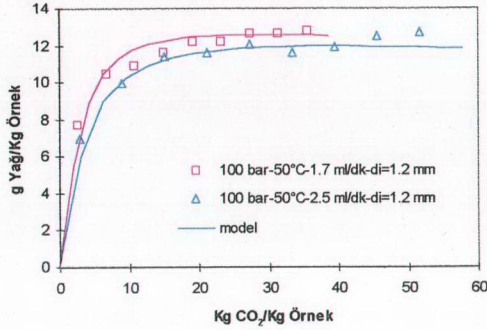


Şekil 6.9. 1.7 ml/dk ve 2.5 ml/dk çözücü akış hızları için esansiyel yağın ekstraksiyon hızı

Çiçek miktarı başına harcanan CO_2 miktarına göre ekstrakte edilen yağ miktarı incelendiğinde, aynı miktarda yağ ekstraksiyonu için yüksek akış hızlarında daha fazla CO_2 harcandığı görülmektedir (Şekil 6.10 ve 6.11). Çözücü tasarrufu bakımından düşük akış hızlarında ekstraksiyon yapmanın daha avantajlı olduğu görülmektedir. Değişik akış hızlarında en uygun ekstraksiyon süresi eşitlik 6.1'e göre bulunmuş ve Çizelge 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.10. 0.9 ml/dk ve 1.2 ml/dk akış hızlarında harcanan CO_2 başına ekstrakte edilen yağ miktarı



Şekil 6.11. 1.7 ml/dk ve 2.5 ml/dk akış hızlarında harcanan CO₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı

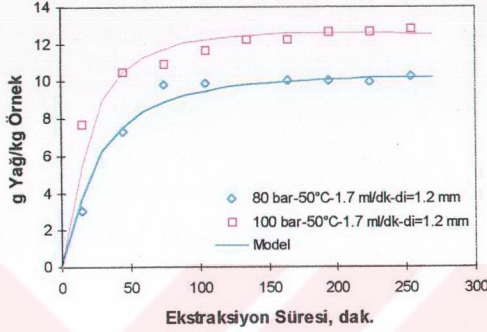
Çizelge 6.2. Değişik akış hızlarında en uygun ekstraksiyon süreleri

Deney koşulları	Ekstraksiyon için en uygun süre (dak.)
100 bar - 50 °C - 0.9 ml/dk - di=1.2 mm	62.72
100 bar - 50 °C - 1.2 ml/dk - di=1.2 mm	46.71
100 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	40.95
100 bar - 50 °C - 2.5 ml/dk - di=1.2 mm	35.83

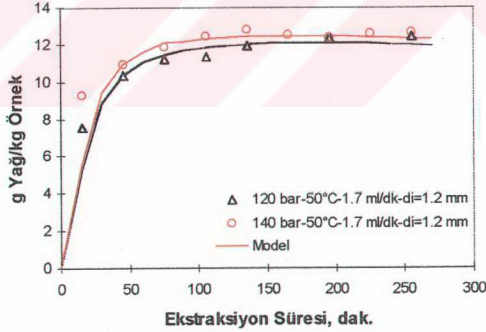
6.2.2. Basıncın Etkisi

Ekstraksiyon hızı 50 °C sabit sıcaklıkta basınç arttıkça artmaktadır (Şekil 6.12 ve 6.13). Bu artış süperkritik CO₂ yoğunluğunun basınç yükseldikçe artmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle karışımın kritik basıncı civarında yoğunluk artışı maksimum seviyededir. Çözücü yoğunluğuna bağlı olarak ekstrakte edilen yağın çözünürlüğü de artar. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı ve buhar basıncı düşük olan esansiyel yağ bileşenleri, CO₂ yoğunluğu arttıkça daha fazla çözülmeye başlar. 80 bar-50°C deney koşulunda, sistem karışımın kritik noktasının altında olduğu için, buhar fazında esansiyel yağın çözünürlüğü düşüktür. Dolayısıyla ekstraksiyon hızı, diğer koşullara göre daha düşük seviyededir (Şekil 6.12 ve

Şekil 6.14). Roy vd. (1996) zencefil ile yaptıkları çalışmada, basınç arttıkça zencefil yağı ekstraksiyon hızının arttığını bulmuşlar ve benzer şekilde bu artışın çözücü yoğunluğuna bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

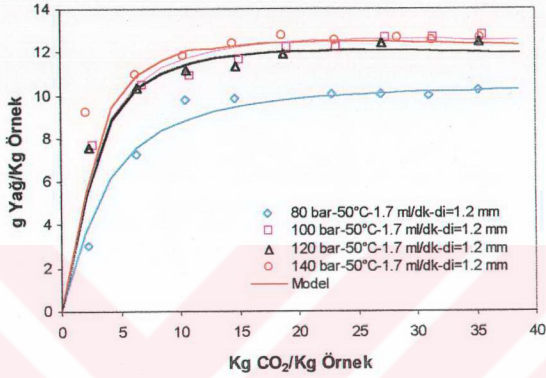


Şekil 6.12. 50 °C'de 80 ve 100 bar'daki esansiyel yağın ekstraksiyon hızı.



Şekil 6.13. 50 °C'de 120 ve 140 bar'daki esansiyel yağın ekstraksiyon hızı.

Harcanan CO₂ başına ekstrakte edilen yağın ekstraksiyon hızı Şekil 6.14'de görülmektedir. Çözücü akış debisi her basınçta sabit olduğundan toplam harcanan CO₂ miktarı aynıdır. Ekstraksiyonu sona erdirmek için en uygun süreler (6.1) eşitliğinden yararlanarak bulunmuş ve her basınç koşulu için Çizelge 6.3'te gösterilmiştir.



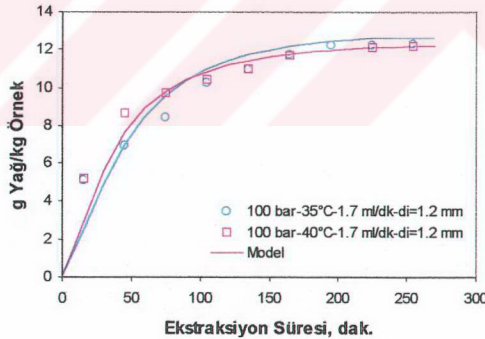
Şekil 6.14. 50 °C'de değişik basınçlarda harcanan CO₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı.

Çizelge 6.3. Değişik basınçlarda en uygun ekstraksiyon süreleri

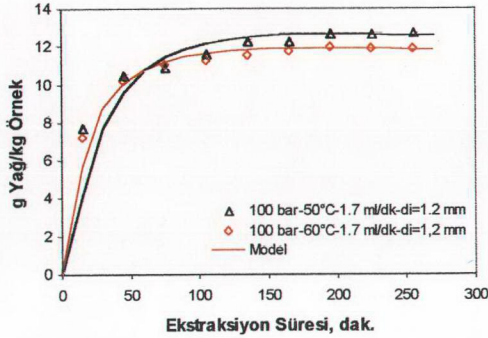
Deney koşulları	Ekstraksiyon için en uygun süre (dak.)
80 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	62.60
100 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	40.95
120 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	41.76
140 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	41.27

6.2.3. Sıcaklığın Etkisi

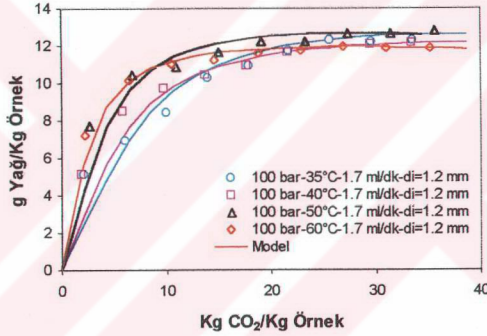
Esansiyel yağlar uçucu maddelerdir ve buhar basınçları yüksektir. Esansiyel yağların süperkritik akışkan ile ekstraksiyonunda da buhar basınçlarının fonksiyonu büyüktür. Sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla çözücü yoğunluğunun düşmesine rağmen esansiyel yağların buhar basınçlarının artması ekstraksiyon hızını arttırmaktadır. Şekil 6.15 ve 6.16'da da görüldüğü gibi esansiyel yağın ekstraksiyon hızı sıcaklıkla artış göstermektedir. Roy vd. (1996) zencefil ile yaptıkları çalışmada da zencefil esansiyel yağının sıcaklıkla arttığını tespit etmişler ve benzer şekilde zencefil yağı buhar basıncının sıcaklıkla artmasının, süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon hızını arttırdığını vurgulamışlardır. Her sıcaklık koşulu için toplamda harcanan CO₂ miktarı aynı olmasına rağmen, ekstraksiyonun ilk kademelerinde daha yüksek sıcaklıkta harcanan aynı miktar CO₂ ile daha fazla yağ ekstrakte edildiği görülmektedir (Şekil 6.17). Harcanan CO₂ başına ekstrakte edilen yağın ekstraksiyon hızı Şekil 6.17'de görülmektedir. Benzer şekilde, çözücü akış debisi her sıcaklıkta sabit olduğundan toplam harcanan CO₂ miktarı aynıdır. Ekstraksiyonu sona erdirmek için en uygun süreler (6.1) eşitliğinden yararlanarak bulunmuş ve her basınç koşulu için Çizelge 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.15. 100 bar'da 35 °C ve 40 °C'deki esansiyel yağın ekstraksiyon hızı.



Şekil 6.16. 100 bar'da 50 °C ve 60 °C'deki esansiyel yağın ekstraksiyon hızı.



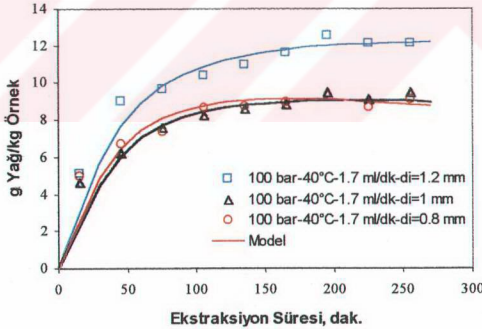
Şekil 6.17. 100 bar'da değişik sıcaklıklardaki harcanan CO₂ başına ekstrakte edilen yağ miktarı.

Çizelge 6.4. Değişik sıcaklıklarda en uygun ekstraksiyon süreleri

Deney koşulları	Ekstraksiyon için en uygun süre (dak.)
100 bar - 35 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	85.92
100 bar - 40 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	72.19
100 bar - 50 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	40.95
100 bar - 60 °C - 1.7 ml/dk - di=1.2 mm	35.77

6.2.4. Tanecik Boyutunun Etkisi

Bir çok yazar tanecik boyutunu düşürmek suretiyle ekstraksiyon hızının arttığını yaptıkları çalışmalarda vurgulamışlardır (Roy vd., 1996 ; Catchpole vd., 1996 ; Subra vd., 1998). Ancak bu husus ekstraksiyonu kontrol eden belirleyici adımın tanecik içi difüzyon olduğu sistemlerde daha etkindir. Bu tür sistemlerde ekstrakte edilen katı odunsu yapıdadır ve ekstraksiyon hızının artmasında çözücü akış hızının yanısıra tanecik boyutunun önemli bir etkinliği vardır. Bu çalışmada tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon hızına olan etkisi de incelenmiştir. Büyük tanecik boyutunda (1.2 mm) daha küçük tanecik boyutlarına göre (1.0 mm ve 0.8 mm) ekstraksiyon hızı daha fazladır. Ancak 1.0 ve 0.8 mm tanecik boyutları arasında ekstraksiyon hızı bakımından belirgin bir fark yoktur (Şekil 6.18). Bunun nedeni, Bölüm 5.2'de de belirtildiği gibi, farklı tanecik boyutlarındaki örneklerin esansiyel yağ içeriği farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Küçük tanecik boyutundaki çiçek numunelerinin düşük yağ içeriğine sahip olması, öğütmeden sonra serbest hale geçen çiçek yüzeyindeki tücüklerin küçük tanecik boyutunda oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Asıl yağ içeren çiçek parçacıkları oranının düşük olmasından dolayı da içerdiği yağ yüzdesi düşmektedir.



Şekil 6.18. Değişik tanecik boyutunda esansiyel yağın ekstraksiyon hızı

7. ÖNERİLER

1. Süperkritik akışkan ve çözünen maddeden oluşan ikili sistem faz davranışı ve çözünürlüğü, hem deneysel, hem de termodinamiksel olarak bir hal eşitliği yardımıyla gerek bu çalışmada, gerekse kaynaklarda çeşitli sistemler için incelenmiştir. Ancak üçlü veya çok bileşenli sistemlerin faz davranışı ve çözünürlüğü ise deneysel olarak bir ölçüde incelenebilir olmasına rağmen, termodinamik açıdan geliştirilen modellerle kestirimi henüz tam anlamıyla başırlanamamıştır. Mevcut modellerin çok bileşenli sistemlere cevap verecek şekilde geliştirilmesi veya başka modeller önerilmesi gerekmektedir.
2. Süperkritik akışkan ortamında kütle aktarımıyla ilgili çalışmalar henüz çok sınırlıdır. Katı bir ortamdan veya doğal üründen, çözünen madde veya maddelerin süperkritik akışkanla ekstraksiyonunda, kaynaklarda kütle aktarım modellerine rastlanmasına rağmen, absorpsiyon, fraksiyonlama, reaksiyon vb. diğer uygulamalara yönelik kütle aktarım modelleri henüz bulunmamaktadır. Bu tür uygulamalara yönelik kütle aktarım modellerinin geliştirilmesi, gelecekteki araştırma alanları arasında yer almaktadır.
3. Katı bir ortamdan veya doğal üründen, çözünen madde veya maddelerin süperkritik akışkanla ekstraksiyonu ile ilgili kütle aktarım modellerinde, partikül içi difüzyon katsayısı (efektif difüzyon hızı) önemli parametrelerden birini oluşturmaktadır. Ekstraksiyon işlemine tabi tutulacak doğal ürünün yapısına göre değişkenlik gösteren bu parametre, mevcut çalışmalarda model sonuçlarının deneysel sonuçlara uydurulması sonucu tespit edilmektedir. Kaynaklarda efektif difüzyon hızının bulunmasıyla ilgili, paralel gözenek modeli ve rasgele gözenek modeli olmak üzere iki model önerilmiştir (Smith, 1981). Fakat süperkritik akışkanlarla ilgili uygulamalarda bu modeller yetersiz kalmaktadır (Roy, 1996). Bu parametrenin doğrudan kestirimi için, süperkritik akışkan ortamında işleme sokulacak katının veya doğal ürünün yapısına bağlı olarak yeni ampirik modellerin geliştirilmesi gerekmektedir.
4. Gelecekte önemli bir uygulama alanı oluşturacak olan reaksiyon sistemlerinde de süperkritik akışkan uygulamalarına yönelik kütle aktarım mekanizmaları incelenmelidir.

KAYNAKLAR

Adaşoğlu, N., (1994), "Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Bolat, E., (1994), "Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from Turkish Lavender Flowers", J. Supercrit. Fluids, 7 : 93-99.

Akgerman, A., Erkey, C., Orejuela, M., (1996), "Limiting Diffusion Coefficients of Heavy Molecular Weight Organic Contaminants in Supercritical Carbon Dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 35 : 911-917.

Akgün, M., Akgün, N., Dinçer, S., (1997), "Solubilities of Limonene and Champhor in Supercritical Carbon Dioxide", Proceedings of 4th Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications, (Ed.) Reverchon, E., Capri, Italy, 487-493.

Akgün, M., Akgün, N., Dinçer, S., (1999), "Phase Behaviour of Essential Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide", J. Supercrit. Fluids, 15 : 117-125.

Aldrich Product Catalog, (1994), Aldrich Chemical Company, Inc., 282, 696, 866, 1147.

Bertucco, A., Guarise, G.B., Zandegiacomo-Rizio, A., Pallado, P., Vieira de Melo, S., (1997), "Binary and Ternary Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System CO₂-Limonene-Linalool", Proceedings of 4th Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications, (Ed.) Reverchon, E., Capri, Italy, 393-400.

Brogle, H., (1982), "CO₂ in Solvent Extraction" Chemistry and Industry, 385-390.

Brunner, G., (1984), "Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction", Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 88 : 887.

Catchpole, O.J., Grey, J.B., Smallfield, B.M., (1996), "Near-Critical Extraction of Sage, Celery, and Coriander Seed", J. Supercrit. Fluids, 9 : 273-279.

Catchpole, O.J., King, M.B., Grey, J.B., O'Malley, P.J.R., (1992) "Simple Mathematical Models for Packed Bed Extraction Processes Using a Near Critical Solvent", CHEMECA 92, Proceedings of the 21th Australian Chemical Engineering, Royal Australian Chemical Institute, Parkville, Victoria, Australia, 317-324.

Chouchi, D., Barth, D., Reverchon, E., Della Porta, G., (1995), "Supercritical CO₂ Desorption of Bergamot Peel Oil", Ind. Eng. Chem. Res., 34 : 4508-4513.

Danner, R.P., Daubert, T.E., (1986), Data Prediction Manual, AIChE, New York, 2A-1 - 2D-3.

Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M., Akgerman, A., (1996), "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues in Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, (Eds.) Köseoğlu, S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., (1) : 235-242.

Gomes de Azevedo, E., Matos, H.A., Nunes de Ponte, M., Simoes, P.C., (1988), "Phase Equilibria of Systems Containing Limonene, Cineole and Supercritical Carbon Dioxide", Proceedings of the First International Symposium on Supercritical Fluids, Nice, France, 135-142.

Goto, M., Bhuprest, C.R., Hirose, T., (1996), "Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction", J. Supercrit. Fluids, 9 : 128-133.

Goto, M., Smith, J.M., McCoy, B.J., (1990), "Kinetics and Mass Transfer for Supercritical Fluid Extraction of Wood", Ind. Eng. Chem. Res., 29 : 282-289.

Hannay, J.B., Hogarth, J., (1879), "On the Solubility of Solids in Gases", Proc.Roy.Soc., A 29 : 324.

IUPAC, (1976), "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide", (Eds.) Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M., Pergamon Press, New York.

Iwai, Y., Morotomi, T., Sakamoto, K., Koga, Y., Arai, Y., (1996), "High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbondioxide+Limonene", J. Chem.Eng.Data, 41 : 951-952.

Kandiah, M., Spiro, M., (1990), "Extraction of Ginger Rhizome: Kinetic Studies with Supercritical Carbon Dioxide", Int. J. Food Science and Technology, 25 : 328-338.

Kerrola, K., (1995), "Literature Review: Isolation of Essential Oils and Flavor Compounds by Dense CO₂", Food Rev. Int., 11: 547-573.

King, M.B., Catchpole, O., (1993), Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, (Eds.) King, M.B., Bott, T.R., Chapman and Hall, Great Britain : 184-225.

Koningsveld, R., Kleintjens, L.A., Diepen, G.A.M., (1984), "Solubility of Solids in Supercritical Solvents : I. General Principles", Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 88 : 848-855.

Kuk, M.S., Hron, R.J., (1994), "Supercritical CO₂ Extraction of Cottonseed with Co-Solvents", JAOCS, 71: 1353-1356.

Lee, C.H., Holder, G.D., (1995), "Use of Supercritical Fluid Chromatography for Obtaining Mass Transfer Coefficients in Fluid-Solid Systems at Supercritical Conditions", Ind. Eng. Chem. Res., 34 : 906-914.

Lee, M.J., Lin, M.D., (1992), "Calculation of k_{a12} for SVE Systems Containing a Supercritical Fluid", J. Chemical Engineering of Japan, 25 (3) : 263-269.

Liong, K.K., Wells, P.A., Foster, N.R., (1992), "Diffusion of Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 : 390-399.

Lozano, P., Escalon, C., de Diego, T., Rocha, C., Iborra, J.L., Gomez, D., Rubio, M., (1998), "Enzymatic Peptide Synthesis in Supercritical Media", *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Tome 2, Nice, France, 901-906.

Madras, G., Thibaud, C., Erkey, C., Akgerman, A., (1994), "Modeling of Supercritical Extraction of Organics from Solid Matrices", *AIChE J.*, 40 (5) : 777-785.

Marteau, Ph., Obriot, J., Tufeu, R., (1995), "Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria of CO₂+Limonene and CO₂+Citral", *J. Supercrit. Fluids*, 8 : 20-24.

Matos, H.A., Gomes de Azevedo, E., Simoes, P.C., Carrondo, M.T., Nunes da Ponte, M., (1989), "Phase Equilibria of Natural Flavors and Supercritical Solvents", *Fluid Phase Equilibria*, 52 : 357-364.

Maxwell, R.J., (1996), *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, (Eds.) King, J.W., List, G.R., AOCS Press, Champaign, Illinois : 20-21.

McHugh, M.A., Krukonis, V., (1986), *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston : 5-18.

Navaro, O., Akman, U., Hortaçsu, Ö., (1994), "Separation Factor Maximization for a SC-CO₂/Fatty Acid/Fatty Acid Methyl Ester Mixture", *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 2, Strasbourg, France, 254-262.

Nguyen, S.B., Subramaniam, B., (1992), "Coking and Activity of Porous Catalysts in Supercritical Reaction Media", *AIChE J.*, 38 (7) : 1027-1037.

Pavlicek, J., Richter, M., (1993), "High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide- α -Pinene System", *Fluid Phase Equilibria*, 90 : 125-133.

Peng, D., Robinson, D.B., (1976), "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1) : 59-64.

Perry, R.H., Green, D., (1985) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th edition, Mc Graw Hill, New York.

Poliakoff, M., George, M.W., (1998), "Chemical Reactions as a Continuous Process in Supercritical Fluids", *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Tome 2, Nice, France, 833-842.

Raghavan, N.S., Ruthven, D.M., (1983), "Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation", *AIChE J.*, 29 (6) : 922-925.

Rayner, C.M., Oakes, R.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D., (1998), "Oxidation Reactions in Supercritical Carbon Dioxide Media", "Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, Tome 2, Nice, France, 919.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., (1977), The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., McGraw-Hill :11-427.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., (1987), The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill :12-15.

Reverchon, E., (1996), "Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil", AIChE J., 42 (6) : 1765-1771.

Reverchon, E., Donsi, G., Osseo, L.S., (1993), "Modeling of Supercritical Extraction from Herbaceous Matrices", Ind. Eng. Chem. Res., 32 : 2721-2726.

Reverchon, E., Osseo, L.S., Gorgoglione, D., (1994), "Supercritical CO₂ Extraction of Basil Oil: Characterization of Products and Process Modeling", J. Supercrit. Fluids, 7 : 185-190.

Reverchon, E., Poletto, M., (1996), "Mathematical Modelling of Supercritical CO₂ Fractionation of Flower Concretes", Chem. Eng. Sci., 51 (15) : 3741-3753.

Richter, M., Sovova, H., (1993), "The Solubility of two Monoterpenes in Supercritical Carbon Dioxide", Fluid Phase Equilibria, 85 : 285-300.

Rizvi, S.S.H., Daniels, J.A., Benedo, A.L., and Zollweg, J.A., (1986), "Supercritical Fluid Extraction : Operating Principles and Food Applications", Food Technology, 40 : 57-64.

Roy, B.C., Goto, M., Hirose, T., Navaro, O., Hortacsu, O., (1994), "Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide", Journal of Chemical Engineering of Japan, 27 (6) : 768-772.

Roy, B.C., Goto, M., Hirose, T., (1996), "Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling", Ind. Eng. Chem. Res., 35 : 607-612.

Sadus, R.J., (1994), "Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs. Experiment", AIChE J., 40:1376-1403.

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

Sandler, S.I., (1989), Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley&Sons, NewYork : 421-423.

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

Sheng, Y.J., Chen, P.C., Chen, Y.P., Wong, D.S.H., (1992), "Calculations of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 31 : 697-973.

Smith, J.M., (1981), *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore: 462-467.

Sovová, H., Jez, J., Bártlová, M., St'astová, J., (1995), "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Black Pepper", *J. Supercrit. Fluids*, 8 : 295-301.

Stahl, E., Gerard, D., (1985), "Solubility Behavior and Fractionation of Essential Oils in Dense Carbon Dioxide", *Perfumer & Flavorist*, 10 (4/5) : 29-37.

Stahl, E., Quirin, W., Gerard, D., (1988), *Dense Gases for Extraction and Refining*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg : 24-26.

Stastova, J., Jez, J., Bartlova, M., Sovova, H., (1996), "Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-III. Extraction from Sea Buckthorn", *Chem. Eng. Sci.*, 51 (18) : 4347-4352.

Subra, P., Castellani, S., Jestin, P., Aoufi, A., (1998), "Extraction of β -Carotene with Supercritical Fluids; Experiment and Modelling", *J. Supercrit. Fluids*, 12 : 261-269.

Sunol, A.K., Hagh, B., Chen, S., (1986), *Supercritical Fluid Technology*, (Eds.) Penninger, J.M.L., Radosz M., McHugh, M.A., Krukonis, V.J., Elsevier, Amsterdam : 451-464.

Tan, C.S., Liou, D.C., (1989), "Modeling of Desorption at Supercritical Conditions", *AIChE J.*, 35 (6) : 1029-1031.

Tomasko, D.L., McNaughton, S.J., Foster, N.R., Eckert, C.A., (1995), "Removal of Pollutants from Solid Matrices Using Supercritical Fluids", *Sep.Sci. Tech.* 30: 1901-1915.

Ünal, M., (1995), *Gıda Endüstrisinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları*, Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Wakao, N., Funazkri, T., (1978), "The Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-To-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Bed-Correlation of Sherwood Numbers", *Chem. Eng. Sci.*, 33 : 1375.

Williams, D.F., (1981), "Extraction with Supercritical Gases", *Chem.Eng.Sci.* 36: 1769-1788.

Yoo, K.P., Hong, I.K., (1996), Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, (Eds.) King, J.W., List, G.R., AOCS Press, Champaign, Illinois : 132-133.

Zosel, K., (1973), German Patent 2,332,038.



E K L E R



EK 1. Lydersen Grup Katkı Yöntemi

Lydersen grup katkı yöntemiyle saf maddelerin kritik özelliklerinin belirlenmesinde grupların katkıları (Danner ve Daubert, 1986 ; Reid vd., 1977)

Halkasız grupların katkısı	ΔT_c	ΔP_c	ΔV_c
—CH ₃ , —CH ₂ —	0.020	0.227	55
>CH—	0.012	0.210	51
>C<	0.00	0.210	41
=CH ₂ , =CH—	0.018	0.198	45
=C<, =C=	0.00	0.198	36
≡CH, ≡C—	0.005	0.153	36
Halkalı grupların katkısı			
—CH ₂ —	0.013	0.184	44.5
>CH—	0.012	0.192	46
>C<	-0.007	0.154	31
=CH—, =C<, =C=	0.011	0.154	37
=C<, =C=	0.011	0.154	36
Oksijen katkısı			
—OH (alkol)	0.082	0.06	18
—OH (fenol)	0.031	-0.02	3
—O— (halkasız)	0.021	0.16	20
—O— (halkalı)	0.014	0.12	8
>C=O (halkasız)	0.04	0.29	60
>C=O (halkalı)	0.033	0.2	50
—HC=O (aldehid)	0.048	0.33	73
—COOH (asit)	0.085	0.4	80
—COO— (ester)	0.047	0.47	80
=O	0.02	0.12	11
Halojen katkısı			
—F	0.018	0.224	18
—Cl	0.017	0.320	49
—Br	0.01	0.50	70
—I	0.012	0.83	95

Azot katkısı			
>NH ₂	0.031	0.095	28
>N— (halkasız)	0.014	0.17	42
>N— (halkalı)	0.007	0.13	32
—NH— (halkasız)	0.031	0.135	37
—NH— (halkalı)	0.024	0.09	27
—CN	0.06	0.36	80
—NO ₂	0.055	0.42	78
Kükürt katkısı			
—SH	0.015	0.27	55
—S (halkasız)	0.015	0.27	55
—S (halkalı)	0.008	0.24	45
=S	0.003	0.24	47

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta_{T_c} - (\sum \Delta_{T_c})^2}$$

$$P_c = \frac{0.101325 M}{(0.34 + \sum \Delta_{P_c})^2}$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_{V_c}$$

Burada ; T_c : Kritik sıcaklık, K

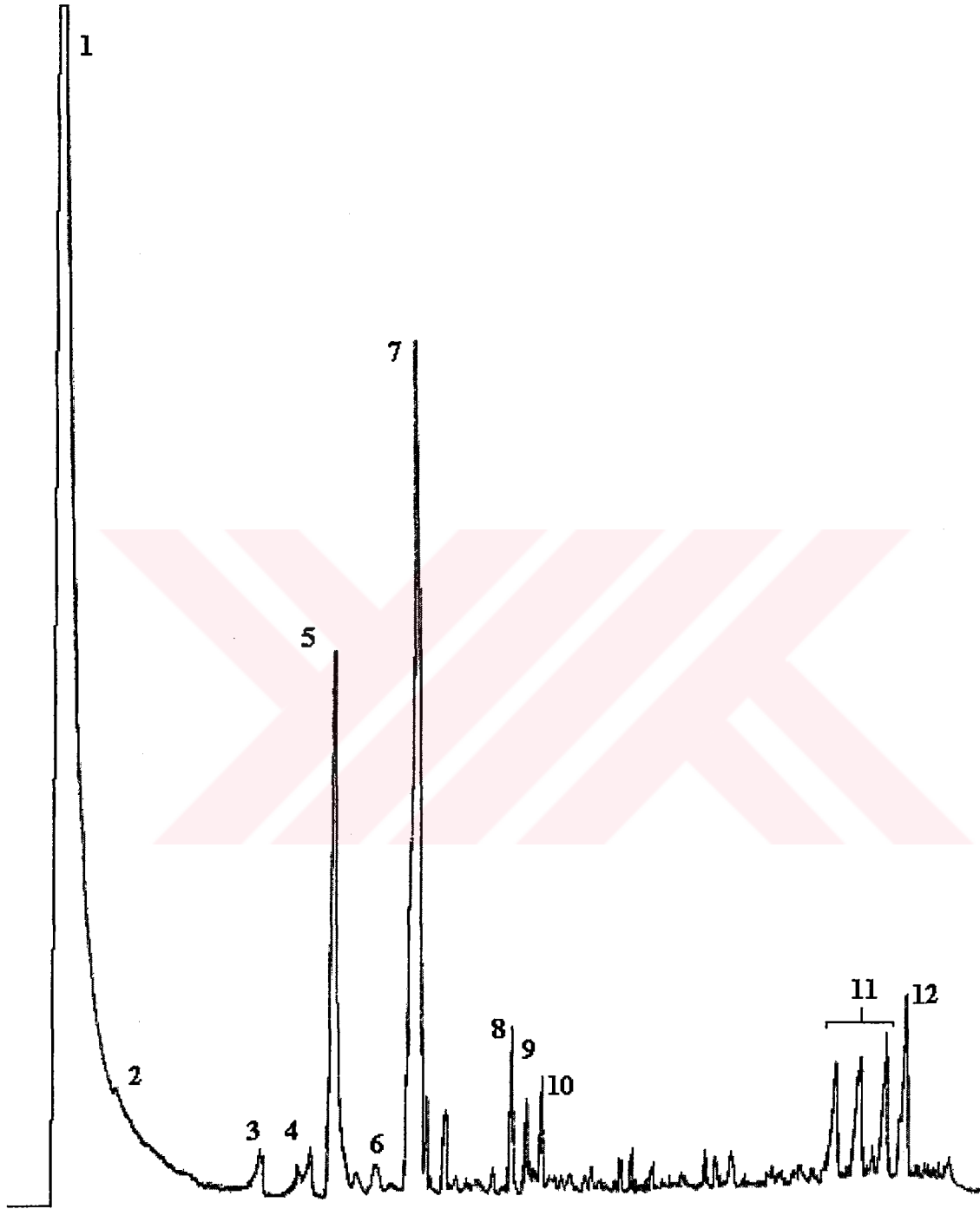
T_b : Normal kaynama noktası, K

P_c : Kritik basınç, Bar

V_c : Kritik hacim, m³/mol

M : Saf maddenin molekül ağırlığı

$\sum \Delta_{T_c}$, $\sum \Delta_{P_c}$, $\sum \Delta_{V_c}$: Çeşitli grupların sağladığı katkıların toplamı

Ek 2. Lavanta esansiyel yağının gaz kromatografik analizinde tanımlanan bileşenler

1. Çözücü (metanol); 2. α -Pinen; 3. Kamfen; 4. Limonen; 5. Fenkon; 6. Linalool oksit (c)
7. Kafur; 8. Linalool; 9. Linalil asetat; 10. α -Fensil asetat; 11. Vakslar; 12. α -Kadinol

EK 3. Lee-Kesler yöntemiyle merkezsizlik faktörü kestirimi (Reid vd., 1987)

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.97214 + 6.09648\Theta^{-1} + 1.28862 \ln \Theta - 0.169347 \Theta^6}{15.2518 - 15.6875 \Theta^{-1} - 13.4721 \ln \Theta + 0.43577 \Theta^6}$$

$$\Theta = \frac{T_b}{T_c}$$

ω : Merkezsizlik faktörü,

P_c : Maddenin kritik basıncı, bar

T_c : Maddenin kritik sıcaklığı, K

T_b : Maddenin kaynama sıcaklığı, K

EK 4. Katı kafurun süperkritik CO₂ içindeki çözünürlüğünün kestirimi için Mathcad formatında yazılmış hesaplama yöntemi

Kafurun a(Tc), b(Tc), ω ve a(T) hesabı :

$$R := 83.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar/mol K} ; T_c := 701.3 \text{ K} ; P_c := 29.4 \text{ bar} ; T := 333 \text{ K} ; T_b := 477 \text{ K}$$

$$T_r := \frac{T}{T_c} \quad \Theta := \frac{T_b}{T_c} \quad a_{tc} := 0.45724 \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad b_{tc} := 0.0778 \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

$$w := \frac{-\ln(P_c) - 5.92714 + 6.09648(\Theta)^{-1} + 1.28862 \ln(\Theta) - 0.169347\Theta^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{\Theta} - 13.4721 \ln(\Theta) + 0.43577\Theta^6}$$

$$K := 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad \alpha := \left[1 + K \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$a := a_{tc} \cdot \alpha \quad b := b_{tc}$$

Kafurun doygun buhar basıncının (P^{doy}) hesabı :

$$A := 19.23 \quad (\text{Antuan sabiti}) \quad B := 6027.092 \quad (\text{Antuan sabiti})$$

$$P_{sr} := \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad P_s := \frac{P_{sr}}{760} \cdot 1.01325$$

$$P_{sr} = 3.11311 \text{ mmHg} \quad P_s = 0.00415 \text{ Bar}$$

Kafurun doygun buhar molar hacmi ve doygun fugasite katsayısının hesabı :

$$f(V) := V^3 + \left(b - \frac{R \cdot T}{P_s}\right) \cdot V^2 + \left(-3 \cdot b^2 - \frac{R \cdot T \cdot 2 \cdot b}{P_s} + \frac{a}{P_s}\right) \cdot V + b^3 + \frac{R \cdot T \cdot b^2}{P_s} - \frac{a \cdot b}{P_s}$$

$$M := \begin{bmatrix} \frac{R \cdot T \cdot b^2}{P_s} - \frac{a \cdot b}{P_s} + b^3 \\ -3 \cdot b^2 - \frac{R \cdot T \cdot 2 \cdot b}{P_s} + \frac{a}{P_s} \\ b - \frac{R \cdot T}{P_s} \\ 1 \end{bmatrix} \quad d := \text{polyroots}(M) \quad d = \begin{bmatrix} 173.55863 \\ 2.58012 \cdot 10^3 \\ 6.66789 \cdot 10^6 \end{bmatrix}$$

$$d_2 = 6.66789 \cdot 10^6 \quad V_{buh} := d_2 \quad V_{buh} = 6.66789 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$$

Doygun Buhar Fugasite Katsayısı Hesabı :

$$AA := \frac{a \cdot Ps}{R^2 \cdot T^2} \quad BB := \frac{b \cdot Ps}{R \cdot T} \quad Zs := \frac{V_{buh} \cdot Ps}{R \cdot T}$$

$$Zs = 0.99956$$

$$\Phi_s := \exp \left(Zs - 1 - \ln(Zs - BB) - \frac{AA}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot BB}} \cdot \ln \left(\frac{Zs + 2.414 BB}{Zs - 0.414 BB} \right) \right)$$

$$\Phi_s = 0.99956$$

Karbodioksitin a(Tc), b(Tc) ve a(T)'sinin hesabı :

$$T_{cc} := 304.2 \text{ K} \quad P_{cc} := 73.8 \text{ bar} \quad w_c := 0.225$$

$$Tr := \frac{T}{T_{cc}} \quad a_3 := 0.45724 \frac{R^2 \cdot T_{cc}^2}{P_{cc}}$$

$$K := 0.37464 + 1.54226 w_c - 0.26992 w_c^2 \quad \alpha_3 := \left[1 + K \cdot \left(1 - \sqrt{Tr} \right) \right]^2 \quad a_2 := a_3 \cdot \alpha_3$$

$$b_2 := 0.0778 \frac{R \cdot T_{cc}}{P_{cc}}$$

Karışımın fugasite katsayısının hesabı :

$$Pg := 120 \text{ bar} \quad kij := 0.11 \quad y_2 := \frac{Ps}{Pg}$$

$$y_2 := 0.0143 \quad y_1 := 1 - y_2$$

$$a_{12} := (1 - kij) \cdot a^{0.5} \cdot a_2^{0.5}$$

$$a_s := y_2^2 \cdot a + 2 \cdot y_2 \cdot y_1 \cdot a_{12} + y_1^2 \cdot a_2 \quad b_s := y_2 \cdot b + y_1 \cdot b_2$$

$$Bb := \frac{b_s \cdot Pg}{R \cdot T} \quad Aa := \frac{a_s \cdot Pg}{R^2 \cdot T^2}$$

$$f(Z) := Z^3 - (1 - Bb) \cdot Z^2 + (Aa - 3 \cdot Bb^2 - 2 \cdot Bb) \cdot Z - (Aa \cdot Bb - Bb^2 - Bb^3)$$

$$M := \begin{bmatrix} -Aa \cdot Bb + Bb^2 + Bb^3 \\ Aa - 3 \cdot Bb^2 - 2 \cdot Bb \\ -1 + Bb \\ 1 \end{bmatrix} \quad v := \text{polyroots}(M) \quad v = \begin{pmatrix} 0.23749 + 0.31093i \\ 0.23749 - 0.31093i \\ 0.40154 \end{pmatrix}$$

$$Z := v_2$$

$$\Phi_k := \exp \left[\frac{b_{tc}}{b_s} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - B_b) - \frac{A_a}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot B_b}} \cdot \left[\frac{2 \cdot (y_2 \cdot a + y_1 \cdot a_{12})}{a_s} - \frac{b_{tc}}{b_s} \right] \cdot \ln \left(\frac{Z + 2.414 B_b}{Z - 0.414 B_b} \right) \right]$$

$$\Phi_k = 0.00395$$

Katı kafurun karbondioksit içindeki çözünürlüğünün hesabı :

$$V_s := \frac{152.24}{0.999} \quad V_s = 152 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$y_2 := \frac{P_s \cdot \Phi_s \cdot \exp \left[\int_{P_s}^{P_g} \left(\frac{V_s}{R \cdot T} \right) dP \right]}{\Phi_k \cdot P_g}$$

$$y_2 = 0.01696$$

Bulunan y_2 değeri, yukarıdaki yerine konarak, y_2 değişmeyene kadar iterasyon yapılır.
Ulaşılan y_2 değeri verilen şartlardaki çözünürlük değeridir.

EK 5. 100 Bar - 50°C - 1.7 mL/dak. çözücü debisi - 1.2 mm tanecik boyutu koşulları için MATHCAD formatında yazılmış örnek çözüm.

Verilen koşuldaki sisteme ait veriler ve boyutsuz olarak ifadeleri :

$$L := 0.5 \text{ m} ; z := 0.5 \text{ m} ; t := 0, 15, 27 \text{ dak} ; De := 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} ; v := 8.22 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$R := 6 \cdot 10^{-4} \text{ m} ; kf := 1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} ; \varepsilon := 0.9 ; Z := \frac{z}{L} \quad Cs := 0.24 \text{ kg/m}^3 \quad \theta(t) := \frac{De}{R^2} \cdot t \cdot 60$$

$$q_0 := 10.4 \text{ kg/m}^3 \quad Bi := \frac{kf \cdot R}{De} \quad a := \frac{v \cdot R^2}{De \cdot L} \quad \theta x(t) := \theta(t) - \frac{Z}{a} \quad b := \frac{Cs}{q_0}$$

$$\xi_c := 0.76$$

Eşitlik 4.45'e göre, yağ içeren boyutsuz tanecik yarıçapının boyutsuz zamana göre değişimi :

$$\xi(t) := \left[1 - \frac{3 \cdot b \cdot Bi \cdot \theta x(t)}{1 - Bi \cdot \left(1 - \frac{1}{\xi_c} \right)} \cdot e^{-\frac{1 - \varepsilon}{a \varepsilon} \cdot \frac{3 \cdot Bi \cdot Z}{1 - Bi \cdot \left(1 - \frac{1}{\xi(t)} \right)}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Eşitlik 4.43'e göre, ekstraktör çıkışında, boyutsuz yağ derişiminin boyutsuz zamana göre değişimi :

$$x(t) := 1 - e^{-\frac{1 - \varepsilon}{a \varepsilon} \cdot \frac{3 \cdot Bi \cdot Z}{1 - Bi \cdot \left(1 - \frac{1}{\xi(t)} \right)}}$$

Eşitlik 4.41'e göre ekstrakte edilen toplamsal yağ verimi :

$$y(t) := \frac{\varepsilon \cdot a \cdot b}{1 - \varepsilon} \cdot \int_0^{\theta(t)} x(t) d\theta$$

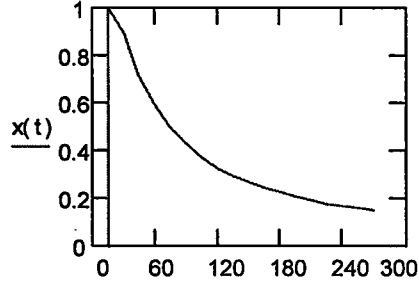
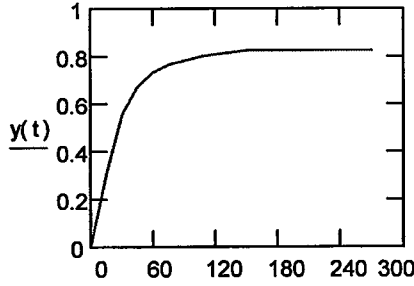
Gerçek ekstrakte edilen toplamsal yağ miktarının hesabı :

$$m_0 := 151.293 \text{ mg} \quad m(t) := m_0 y(t)$$

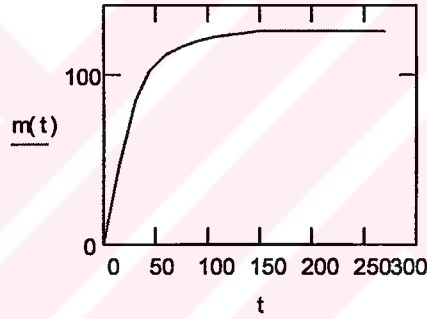
Eşitlik 6.1'e göre en uygun ekstraksiyon süresinin hesabı :

$$t_e := \frac{(1 - \varepsilon) \cdot L \cdot q_0}{\varepsilon \cdot v \cdot Cs60} \quad t_e = 48.3 \text{ dak}$$

Aşağıdaki grafiklerde: $y(t)$, toplamsal yağ verimini ; $x(t)$, ekstraktör çıkışındaki boyutsuz yağ derişimini; $m(t)$, toplamsal ekstrakte edilen yağ miktarını göstermektedir.



$\theta(t)$	$m(t)$	$y(t)$	$x(t)$
0	0	0	-90.2
0.03	46.98	0.31	1
0.06	83.94	0.55	0.89
0.09	101.48	0.67	0.72
0.12	110.51	0.73	0.59
0.15	115.79	0.77	0.49
0.18	119.11	0.79	0.42
0.21	121.31	0.8	0.37
0.24	122.81	0.81	0.33
0.27	123.84	0.82	0.29
0.3	124.51	0.82	0.27
0.33	124.91	0.83	0.24
0.36	125.21	0.83	0.22
0.39	125.31	0.83	0.21
0.42	125.31	0.83	0.19
0.45	125.21	0.83	0.18
0.48	125.11	0.83	0.17
0.51	124.91	0.83	0.16
0.54	124.61	0.82	0.15



Ek 6. Lavanta çiçekleri



**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	07.04.1968	
Doğum yeri	Ömerler (Aydın)	
Lise	1982-1985	Aydın Ticaret Lisesi
Lisans	1985-1990	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1990-1993	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
Doktora	1993-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
Çalıştığı Kurum	1990-Devam ediyor	YTÜ Kimya-Metalürji Fak., Kimya Müh. Bölümü, Araştırma Görevlisi