

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

79094

SÜPERKRİTİK KOŞULLARDA BAZI ESANSİYEL
YAĞ BİLEŞENLERİNİN ÇÖZÜNÜRLÜK VE FAZ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Kimya Müh. Elif Ceren ŞAYLIMAN

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER

Prof. Dr. Zekiye ŞINAR

Prof. Dr. Neşet KABIRGAN

İSTANBUL, 1998

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİSTON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	i
SİMGE LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	3
2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri	3
2.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yöntemi.....	5
2.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yönteminde Akışkan Olarak CO ₂ 'in Kullanımı.....	6
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK VE FAZ DAVRANIŞI.....	8
3.1. Süperkritik Akışkanlarda Çözünürlüğün Ölçülmesinde Kullanılan Yöntemler.....	8
3.1.1. Dinamik (akış tipi) yöntemler.....	8
3.1.2. Statik (denge tipi) yöntemler.....	12
3.2. Süperkritik Akışkan İçinde Çözünen Faz Davranışının Modellenmesi.....	15
4. ÇİÇEKLERDEN, YAPRAKLARDAN, TOHUMLARDAN ESANSİ- YEL YAĞ ELDESİ VE ESANSİYEL YAĞLARIN ÖZELLİKLERİ.....	23
4.1. Esansiyel Yağlar.....	23
4.2. Çözünürlük Davranışları.....	25

5.	KATI KAFURUN SÜPERKRİTİK CO ₂ İÇERİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ.....	28
5.1	Kafur ile 308 K Sıcaklıkta Yapılan Yaklaşık Hesaplamanın Kaynaklardaki Verilerle Karşılaştırılması	28
5.2.	Kafurun Hesaplanan Değerlerinin 318 K'de Kaynaklardaki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması.....	31
5.3.	Kafurun Hesaplanan Değerlerinin 328 K'de Kaynaklardaki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması	34
6.	SIVI LİMONENİN SÜPERKRİTİK CO ₂ İÇERİSİNDEKİ FAZ DAVRANIŞININ İNCELENMESİ.....	38
6.1.	Sıvı Limonenin Süperkritik CO ₂ İçerisindeki Çözünürlüğünün Yaklaşık Hesaplama Yöntemi ile Karşılaştırılması.....	38
6.2.	Sıvı Limonen ile Yapılan Tam Hesaplama Yöntemi ile Kaynaklardaki Verilerin Karşılaştırılması.....	49
7.	SONUÇLAR VE YORUM.....	52
8.	KAYNAKLAR.....	54
9.	EKLER.....	56
Ek 1.A	Kafurun Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	57
Ek 1.B	Kafurun Yaklaşık Çözüm İçin MathCad'de Hazırlanan Hesaplama Yöntemi.....	59
Ek 2.A	Limonenin Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	64
Ek 2.B	Limonenin Yaklaşık Çözüm İçin MathCad'de Hazırlanan Hesaplama Yöntemi	66
Ek 3	Hesaplanan Deneysel Değerler ile Kaynaklardaki Verilerin Çizelgelerde Gösterilmesi.....	72
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

TEŐEKKÖR

Bu çalıŐmayı hazırlamamda bana yol gÖsteren hocam, Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, her zaman yanımda olan, benden sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem Eser TOPUZ'a ve sevgili kardeŐim Rami ŞAYLIMAN'a, AraŐ.Gör. Serkan BARIŐ, AraŐ.Gör. Yavuz SALT ile AraŐ. Gör.Mesut AKGÖN'e teŐekkÖr etmeyi bir borç bilirim.



SİMGE LİSTESİ

- a : Karışımdaki moleküler etkileşimi esas alan parametre
AAD : Ortalama sapma
b : Karışımdaki moleküler büyüklük farkını esas alan parametre
E : Artırma faktörü
f : Fugasite
 k_{ij} : Peng-Robinson hal denklemindeki etkileşim parametresi
 M_A : Çözünenin molekül ağırlığı
 OF_i : k_{ij} 'nin hesaplanmasında kullanılan amaç fonksiyonu
P : Basınç
T : Sıcaklık
V : Molar hacim
 x_i : Sıvı fazdaki i bileşenin mol kesri
 y_i : Gaz fazdaki i bileşenin mol kesri
Z : Sıkıştırılabilirlik katsayısı
S : Çözünürlük (mg/g)

Yunan Harfleri:

- Φ : Fugasite katsayısı
 η : Karışımdaki i ve j bileşenleri arasındaki düzeltilebilir etkileşim parametresi
 ρ : Yoğunluk
 ω : Merkezsizlik faktörü

Alt Simgeler:

- c : Kritik değer
i,j : Bileşen
r : İndirgenmiş değer
1 : Çözücü madde
2 : Çözünen madde

Üst Simgeler:

- \wedge : Karışımdaki bileşen
doy : Doygun
L : Sıvı faz
SC : Süperkritik faz
V : Buhar faz

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 2.1	Saf maddeye ait faz diyagramı..... 3
Şekil 2.2.	CO ₂ 'in indirgenmiş sıcaklık ve basınç değerlerine karşılık indirgenmiş yoğunluk değerleri(McHugh,M., 1986).....4
Şekil 2.3.	Süperkritik akışkan ekstraksiyonuna ait genel akım şeması (Cohen,1984) .. 5
Şekil 3.1.	Çözünürlük verileri için kullanılan sisteme ait akış şeması (McHugh,M.,1986).....9
Şekil 3.2.	Örnekleme tekniğini gösteren akış şeması (McHugh,M.,1986)..... 11
Şekil 3.3.	Statik yöntemle ait akış şeması (McHugh,M.,1986)..... 13
Şekil 4.1.	Bazı esansiyel yağ bileşenlerinin buhar basınçlarının sıcaklıkla değişimleri (Stahl,1988).....24
Şekil 4.2.	Oksijen içeren monoterpen ile sesquiterpen hidrokarbonlara ait çözünürlük eğrileri (Stahl,1988).....25
Şekil 4.3.	Sabit basınçta, limonen ve karvonun süperkritik CO ₂ 'in içerisindeki çözünürlüklerinin sıcaklık ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak incelenmesi (Stahl,1988).....27
Şekil 5.1.	308 K sıcaklıkta kafur için optimum k_{ij} değerinin bulunması28
Şekil 5.2.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) kafur-CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi29
Şekil 5.3.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) kafur-CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....29

Şekil 5.4.	k_{ij} :-0.1275 değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması	30
Şekil 5.5.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308 K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün, M.,1997) karşılaştırılması.....	31
Şekil 5.6.	318 K sıcaklıkta optimum k_{ij} değerinin bulunması.....	32
Şekil 5.7.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318K), kafur -CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	32
Şekil 5.8.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318K) kafur-CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	33
Şekil 5.9.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318 K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün,M., 1997) karşılaştırılması.....	33
Şekil 5.10.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318 K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılması.....	34
Şekil 5.11.	328 K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değerinin bulunması	35
Şekil 5.12.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) kafur-CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	35

Şekil 5.13.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) kafur-CO ₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	36
Şekil 5.14.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328 K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M.,1997) karşılaştırılması.....	36
Şekil 5.15.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328 K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün, M.,1997) karşılaştırılması.....	37
Şekil 6.1.	313 K sıcaklıktaki limonen için optimum k_{ij} değerinin bulunması.....	39
Şekil 6.2.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 sıkıştırılabilirlik değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	39
Şekil 6.3.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	40
Şekil 6.4.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313 K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark.,1996) karşılaştırılması.....	40
Şekil 6.5.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313 K) limonen için hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark.,1996) karşılaştırılması.....	41

Şekil 6.6.	323 K sıcaklıkta Yoshio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre hesaplanan optimum k_{ij} değeri.....	42
Şekil 6.7.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	43
Şekil 6.8.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	43
Şekil 6.9.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark.,1996) karşılaştırılması.....	44
Şekil 6.10.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan artırma faktörü (E_2) değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark.,1996) karşılaştırılması.....	45
Şekil 6.11.	323 K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değeri.....	46
Şekil 6.12.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	46
Şekil 6.13.	Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO ₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi.....	47

Şekil 6.14. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Marteau, vd.,1995) karşılaştırılması.....	48
Şekil 6.15. Optimum k_{ij} değerine sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan artırma faktörü (E_2) değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Marteau, vd.,1995) karşılaştırılması.....	48
Şekil 6.16. 323.2 K sıcaklıkta Tam Hesaplama için (3.29) ve (3.27) eşitliklerinden hesaplanan optimum k_{ij} değeri	49
Şekil 6.17. 323.2 K sıcaklıkta Sandler'in (1987) hazırladığı programla, Yoshio ve arkadaşlarının (1996) yapmış olduğu çalışmanın verilerinin, sıvı fazdaki CO_2 'in optimum k_{ij} değeri ile hesaplanan mol kesirleri (x_2) ile karşılaştırılması.....	50
Şekil 6.18. 323.2 K sıcaklıkta Sandler'in (1987) hazırladığı programla, Yoshio ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmanın verilerinin, gaz fazındaki CO_2 'in optimum k_{ij} değerinde hesaplanan mol kesirleri (y_2) ile karşılaştırılması.....	50

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa no:

- Çizelge E.3.1** Katı kafurun 308 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Akgün,M.,1997)..... 72
- Çizelge E.3.2** Katı kafurun 318 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Akgün,M.,1997).....72
- Çizelge E.3.3** Katı kafurun 328 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler Akgün,M.,1997)..... 73
- Çizelge E.3.4** Sıvı limonenin 313,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Yoshio,vd.,1996)73
- Çizelge E.3.5** Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Yoshio,vd.,1996).....73
- Çizelge E.3.6** Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki y_2 değerleri (Marteau, vd.,1995).....74
- Çizelge E.3.7** Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta tam hesaplama yöntemi ile hesaplanan x_2 değerleri ve kaynaklardaki x_2 değerler (Yoshio, vd.,1995).....74
- Çizelge E.3.8** Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta tam hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ile kaynaklardaki y_2 değerleri (Yoshio, vd.,1995).....74

ÖZET

Sıvı limonen ve katı kafur gibi bazı esansiyel yağ bileşenlerinin süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri ve faz davranışları 308-328 K sıcaklık aralığında ve 65-165 bar basınç aralığında incelenmiştir.

CO₂ ile bu esansiyel yağ bileşenlerini oluşturan katı kafur - CO₂ ve sıvı limonen - CO₂ ikili sistemlerinin fazlarının bileşimleri, Peng - Robinson hal denklemi kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Yaklaşık hesaplama yönteminde, CO₂'in sıvı limonen ve katı kafur içerisinde bulunmadığı kabul edilerek, MathCad'de hazırlanan hesaplama yöntemi ile her iki esansiyel yağ bileşeni için mol kesirleri bulunmuştur. Limonen - CO₂ ikili sistemi için yapılan tam hesaplama yönteminde ise, CO₂'in sıvı limonen içinde bulunduğu varsayılarak, Sandler'in (1987) Q Basic'te hazırlanmış olduğu bilgisayar programı ile buhar-sıvı faz denge evresine ait denklemler hesaplanmıştır. Hem kafur, hem de limonen için hesaplanan faz ve çözünürlük değerleri, kaynaklardaki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

ABSTRACT

The solubility and phase behavior of two essential oil components, namely liquid limonene and solid camphore, in supercritical carbon dioxide (CO₂) were studied in the temperature and pressure ranges of 308-328K and 60-165 bar respectively.

The compositions of the phases of the binary system consisting of each one of these essential oil components and carbon dioxide (CO₂) were calculated separately, using Peng-Robinson equation of state. The binaries studied were solid camphore-(CO₂) system and liquid limonene-(CO₂) system.

MathCad computer code was used to solve the related equations with the assumption that CO₂ does not dissolve in solid camphore or liquid limonene (approximate solution). However, in the exact solution for the limonene-CO₂ system where CO₂ was allowed to be present in the liquid phase, Sandler's computer code for VLE calculations was used. The calculated phase and solubility behavior were compared with experimental results obtained from literature.

1. GİRİŞ

Günümüzde hammaddeden, özellikle doğal maddelerden bileşenlerin ayrılması gıda, ilaç, kozmetik ve diğer endüstrilerde önem kazanmaya başlamıştır. Doğal maddelerin ayrılması; mekaniksel yolla, ısıyla ve çözücü ekstraksiyonu ile sağlanmaktadır. Bileşenlerin uçuculukları arasındaki farktan yararlanılan destilasyonda bağıl uçuculuk arttıkça ayırma daha kolay yapılır. Isıya duyarlı bileşenler destilasyonla bozulabilmektedir. Çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ürünlerde ise sağlık açısından en önemli risk, üründe kalan çözücüdür. Bu riskin giderilmesi, istenilen ekstraktın özelliklerine ve seçilen çözücünün çözme gücüne bağlıdır. Ekstrakta zarar vermeyecek bir çözme gücüne sahip olması gereken çözücü aynı zamanda düşük sıcaklıkta da ekstraktan tamamiyle uzaklaştırılabilmelidir. Kullanımı kolay ve ekonomik olmanın yanı sıra kimyasal açıdan kararlı ve toksik olmaması da kullanılacak çözücüde aranılan özellikler arasındadır.

Kullanılan çözücünün seçiminde herhangi bir problemin yaşanmadığı süperkritik akışkan ekstraksiyonunda; CO₂, etan, metan, propan, su, amonyak, toluen vb. pek çok çözücü rahatlıkla kullanılabilir. Hatta bu ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözücüler, sahip oldukları özellikleri nedeniyle ayırma ve fraksiyonlamada diğer çözücülerini yetersiz bırakan özelliklere sahiptirler.

Süperkritik akışkanları kullanarak yapılan ekstraksiyon işlemleri yaklaşık 100 senedir bilinen bir teknoloji olmasına rağmen kullanılan çözücülerin kritik basınçlarının çevre şartlarına yakın olması ve mikrogözenekli yapılara kolayca nüfus edebilmeleri nedeniyle özellikle 1980'lerden sonra süperkritik akışkanlara duyulan ilgi bir kez daha artmıştır. Özellikle süperkritik akışkanlar içerisindeki çözünürlük ve seçicilik kavramları en çok üzerinde durulan konular olmuştur.

Süperkritik akışkanlar ile yapılan çözünürlük çalışmalarının modellenmesinde birçok zorluklar yaşanmaktadır. Saf madde veya karışımlar için yararlanılan klasik termodinamik ifadeler bu bölgede yetersiz kalmaktadır.

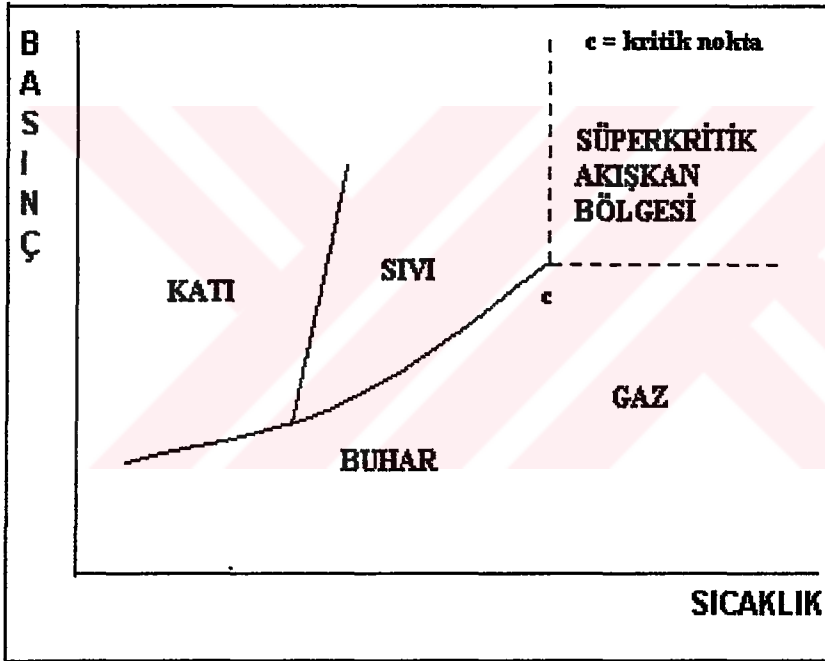
Bu çalışmada, limonen ve kafur gibi bazı esansiyel yağ bileşenlerinin süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri limonen için 313 ve 323K sıcaklıklarda ve 39-98,5 bar aralığında, kafur için 308,318 ve 328 K sıcaklıklarında 63-163 bar basınç aralığında incelenmiştir. Süperkritik akışkan bölgesindeki faz davranışlarının modellenmesinde Peng Robinson Hal Denklemi kullanılmış ve kübik denklemin çözümünde MathCad programından yararlanılmıştır.

Modelleme sırasında yapılan bazı kabullerin hesaplamalarla deneysel sonuçlar arasındaki farklılaşmalara sebep olduğu düşünülmektedir.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Kritik sıcaklık ve basınçların üzerinde süperkritik özellik kazanan akışkanlar, yüksek yoğunlukları ile iyi bir çözme gücü, düşük viskoziteleri ile de iyi bir yayılım özelliği gösterirler. Bu nedenle, süperkritik akışkan, yoğunluk ve çözme gücü bakımından bir sıvı gibi, taşınım özellikleri bakımından bir gaz gibi davranır, bu da onun kimyasal proseslerdeki kullanım alanlarının oldukça geniş olmasını sağlar.

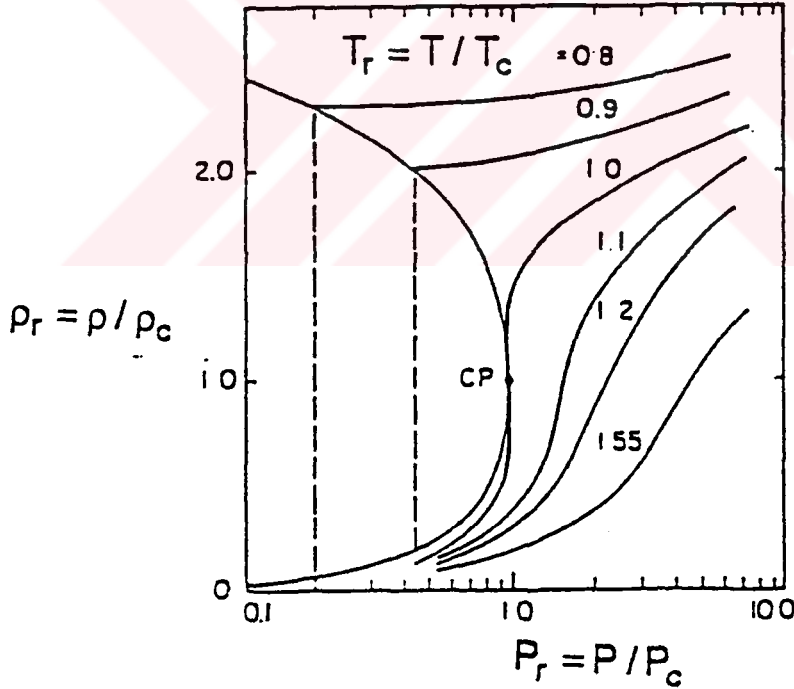


Şekil 2.1. Saf maddeye ait faz diyagramı

Özellikle gıda, kozmetik-parfümeri ve eczacılıktaki kullanım alanlarının çeşitliliği, son ürünün içerdiği safsızlıklar ve çözücü miktarına getirilen sınırlamalar nedeniyle doğal maddelerin ekstraksiyonunda (bitkisel yağların eldesi, aroma maddelerinin ve esansların

hazırlanması, renk ve tat verici bileşenlerin ayrılması) geniş bir kullanım alanı bulan süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi, daha sonraları çay ve kahveden kafeinin, tütünden nikotinin giderilmesi ile ticarileşme yoluna girmiştir. Hidrokarbon proseslerinde kömür sıvılaştırma, kükürt giderme ve katrandan yağ tabakasının ekstraksiyonu ve odunsu yapıların modifiye edilmesi konusunda sağlanan gelişmelerden sonra, özellikle, son yıllarda çevrecilik konusunda gösterilen duyarlılık sayesinde topraktan ağır metallerin ve atık sulardan organik maddelerin başarı ile uzaklaştırılması mümkün olmuştur (Stahl,1988).

Kullanım alanlarındaki geniş yelpazeye rağmen süperkritik akışkanlarla ilgili uygulamalarda en çok ilgilenilen bölge, sıcaklık ve basıncıdaki küçük değişimlerin yoğunluktaki büyük değişimlere neden olduğu $1.0 < P_r < 3.0$ ve $0.9 < T_r < 1.2$ bölgesidir.

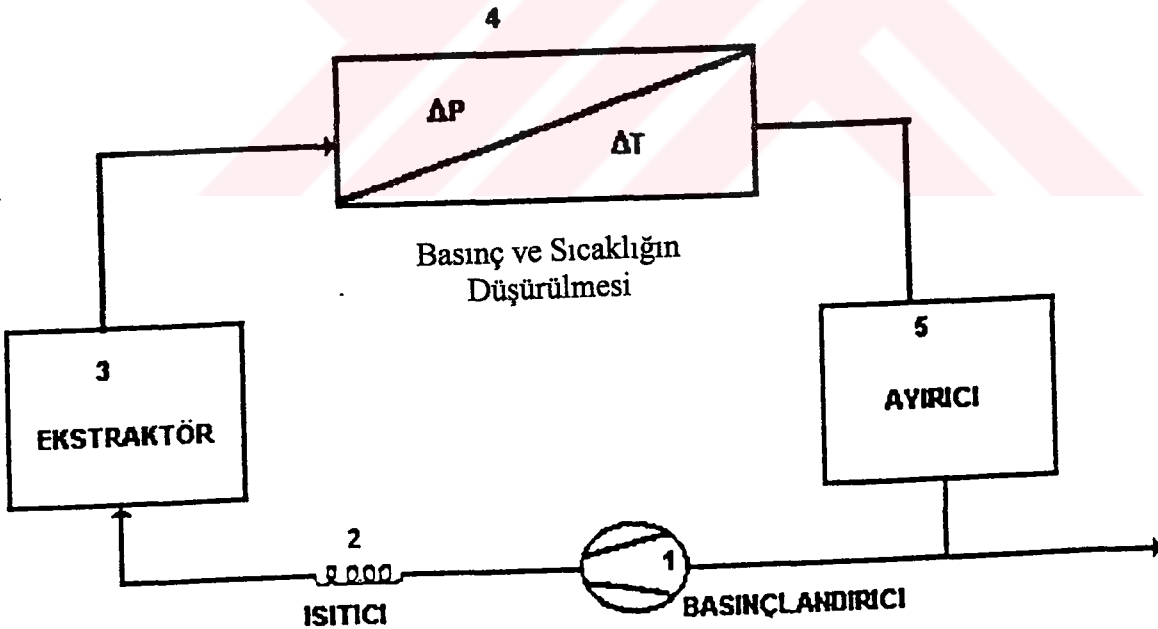


Şekil 2.2. CO₂'in indirgenmiş sıcaklık ve basınç değerlerine karşılık indirgenmiş yoğunluk değerleri (McGugh,M.,1986).

2.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yöntemi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi, ayırmanın farklı buhar basınçlarına göre yapıldığı destilasyon işlemi ile moleküler yapıdan etkilenen ve çözünürlük derecesine dayandırılan ekstraksiyon işleminin birleştiği bir ayırma işlemidir.

Akışkanların kritik sıcaklık ve basıncı üzerinde kazandıkları özelliklerden yararlanarak çok bileşenli karışımların kolaylıkla ayrılması sağlanır. Bu nedenle, numunenin durumuna bağlı olmaksızın süperkritik akışkanlarla gerçekleştirilen ekstraksiyon yönteminde, öncelikle akışkan basınçlandırılır, ısıtılır ve kritik şartlarının üzerine çıkartılır. Beslendiği ekstraktörde çalışma şartlarına getirilen akışkan, numuneden istenilen bileşeni veya bileşenleri çekerek ekstraktörden çıkar ve sıcaklık-basınç değişim noktasına gelir. Bu değişim, çözücü akışkandaki çözünürlüğü azaltır. Çözünürlükteki değişime uygun olarak çözücü/çözünen ayırma kabına (separatör) alınır. Çözünen bu noktada uzaklaştırılır ve tekrar basınçlandırılarak sirküle edilir (Cohen,1984).



Şekil 2.3. Süperkritik akışkan ekstraksiyonuna ait genel akım şeması (Cohen,1984).

Şekilde görüldüğü gibi kapalı bir sistemden oluşan süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile ısıya duyarlı bileşenler, hiçbir zarara uğramadan ekstrakte edilebilir, hatta destilasyon yöntemiyle ayrılamayan (azeotrop tipi) bileşenlerin de bu yöntemle ayrılması mümkündür. Ekstraksiyon tamamen oksijensiz bir ortamda gerçekleştiği için olumsuz reaksiyonların önüne geçildiği gibi kullanılan akışkanın kritik noktasının altına gelindiğinde ekstraktan tamamiyle ayrılması nedeniyle herhangi bir çözücü problemine de rastlanmaz. Tüm avantajlarına rağmen yüksek basınç teknolojisi içermesi, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması bu yöntemin sanayi çapında kullanılması düşüncesini olumsuz yönde etkilemektedir.

2.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yönteminde Akışkan Olarak CO₂'in Kullanımı

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile etan, metan, propan, su, amonyak, toluen gibi pek çok çözücü rahatlıkla kullanılmasına rağmen, kritik sıcaklık ve basıncının düşük olması, ideal çözücüye ait özelliklerin tümünü bünyesinde toplamış olması, yanıcı olmaması, kolay ve ucuz olarak elde edilmesi ve viskozitesinin düşük, yayılım katsayısının yüksek olması nedeniyle uygun aktarım özelliklerine sahip olması gibi nedenlerden dolayı bu akışkanların içinde en çok üzerinde durulanı ve gıda sanayinde kullanılanı CO₂'dir. Tüm bunlara rağmen, CO₂, şeker, protein, mineral tuzları, nişasta vb. maddeler için çözücü değildir.

Stahl ve Schiltz'in (1988) kritik bölgenin hemen üzerindeki bir bölgede gerçekleştirdikleri ekstraksiyona kadar sıvı CO₂, uzun yıllar boyunca gıda sektöründe esansiyel yağları ve tat verici maddeleri çözme yeteneğinden dolayı tercih edilen bir çözücüydü. Daha sonraları süperkritik akışkan ekstraksiyonunun dikkat çekmeye başlaması ile sıvı CO₂'den süperkritik CO₂'e doğru bir geçiş gözlemlendi. Aslında yapılan ekstraksiyon çalışmalarında prensip olarak fark olmamasına rağmen süperkritik CO₂'in daha yüksek basınçlarda

çalışmaya izin vermesi ve aynı zamanda seçicilik kavramını da getirmesi, onu sıvı CO₂'e göre daha çok tercih edilen bir duruma getirdi.

Kokusuz, tatsız, inert ve toksik olmayan CO₂, bu özelliklerinden dolayı yiyecek endüstrisinde yapılan ekstraksiyonlarda en çok kullanılan çözücüdür. Halen Avrupa'da birçok fabrika süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonu tercih etmektedir (Parkinson ve ark.,1989). 90 bar ve 40⁰C sıcaklık, esansiyel yağların süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonunda önerilen şartlardır, çünkü bu şartlarda çözünürlük yeterlidir, bununla beraber ağır yağların, reçine ve vaksların varlığı bu şartlarda ihmal edilmektedir (Sovova,H.,1994).



3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK VE FAZ DAVRANIŞI

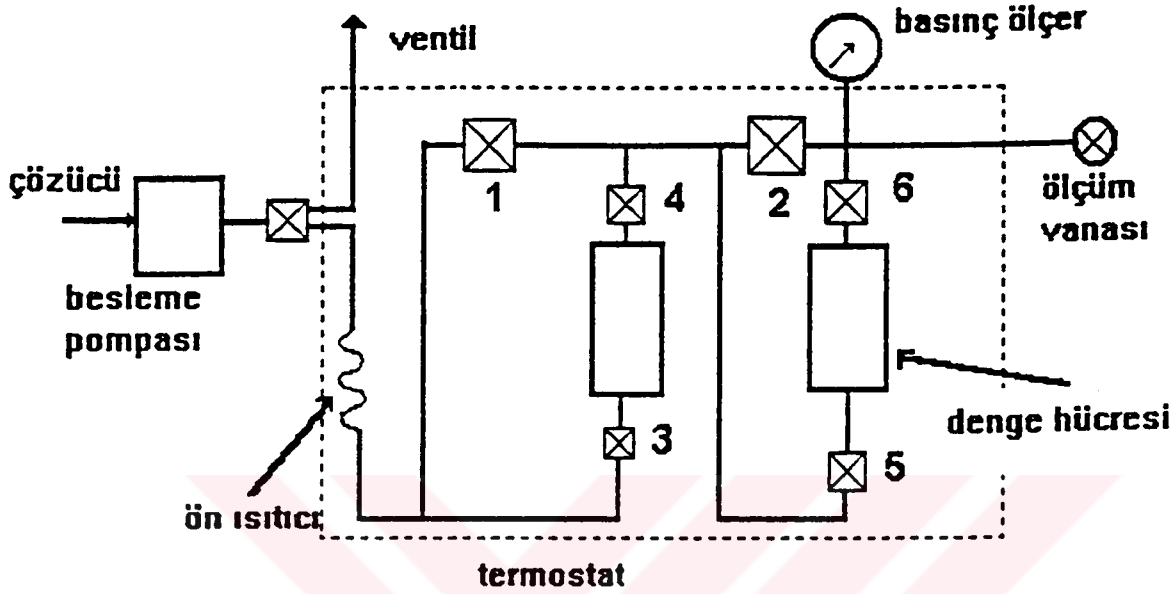
Bu bölümde, süperkritik akışkanlar içerisindeki çözünürlük ve faz davranışları, deneysel ve termodinamik modeller ile açıklanacaktır.

3.1. Süperkritik Akışkanlarda Çözünürlüğün Ölçülmesinde Kullanılan Deneysel Yöntemler

Süperkritik akışkandaki bir çözünenin çözünürlüğü, süperkritik akışkan ekstraksiyonuna ait prosesin etkili olarak dizayn edilmesini ve modellenmesini sağlamak için geliştirilen en önemli termodinamik özelliktir. Özellikle çözünürlüğün sıcaklık ve basınca olan bağılılığı çok iyi anlaşılmalıdır. Bu nedenle prosesin çalışma şartlarını belirlerken ekstraktör, separatör, transfer hattı, valflerin ve kontrol edicilerin iyi seçilmesi gereklidir. Genel bir kullanım modeli oluşturulmasına rağmen çözünenin çözünürlüğünün ölçülmesinde geliştirilmiş pek çok farklı yaklaşım mevcuttur. Dinamik (akış tipi) ve statik (denge tipi) yöntemler en çok kullanılan olmasına rağmen son zamanlarda kromatografik ve spektroskopik teknikler de bu yöntemler ile birlikte kullanılmaya başlamıştır .

3.1.1. Dinamik (akış tipi) yöntemler

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda numuneye ait bileşenlerin çözünürlüğünün hesaplanmasında pek çok akış tipi yöntem bulunmasına rağmen, Van Leer ve Paulaitis'e (McHugh,1986) ait bu yöntem ve akış şeması çözünürlük bilgilerinin eldesinde tipik bir akış yönteminin sahip olabileceği tüm esasları kapsamaktadır. (Şekil 3.1). Bu yöntemde, çevre sıcaklığında bulunan CO₂ , bir yüksek basınç pompasıyla sisteme yüklenir ve istenilen basınca sıkıştırılır. Bu adımda kullanılan pompa, yüksek basınç sıvı kromatografik pompası veya küçük bir diyaframlı kompresör olabilir. Bu pompanın kullanım amacı, çözünen madde ve CO₂ arasında elde edilen dengeyi sağlamak için yeterli derecede yavaş akış hızlarında (60-500 cm³/dak) CO₂'in devamlı bir şekilde akmasını sağlamaktır.



Şekil 3.1. Çözünürlük verileri için kullanılan sisteme ait akış şeması (McHugh, M., 1986).

CO₂, çözünen madde ile karşılaşmadan önce gerekli sıcaklığı sağlamak için bir sıcak su banyosu içinde bulunan spiralden geçirilir. Isıl denge sağlandıktan sonra, CO₂ çözünen madde ile doldurulmuş yüksek basınç denge kolonuna beslenir. CO₂, kolon boyunca yavaş bir şekilde akar ve çıkıştaki ikinci kolona girmeden önce çözünen madde ile doyurulmuş olur. Çözünen maddece zengin CO₂ girişi, her kolon çıkışına konmuş cam yünü tıkaçlarla engellenir. CO₂ bakımından zengin faz ikinci hücreden çıktıktan sonra, ısıtılmış bir ölçme vanasından atmosferik basınca genişletilir ve ağır bileşen, çözelti içinde yoğunlaşarak soğuk bir kaptan toplanır. Soğuk kabın sıcaklığı çözünen maddenin buhar basıncı ile sağlanır. Ölçme vanası, çözünen maddenin buharlaşmasını ve CO₂'in genişmesi sırasında herhangi bir kuru buz oluşumunu engellemek için yüksek sıcaklıkta tutulur. Sistemin basıncı, CO₂'in pompalama hızıyla ve ölçme vanasının ayarlanmasıyla

hesaplandığından, sabit bir akış hızı ve basınç elde etmek için vananın tıkanmasını minimuma getirmek önemlidir. Belli bir zamanda soğuk kaptaki toplanan çözünmüş madde miktarı gravimetrik olarak hesaplanır ve CO₂'in hacmi ölçülür. Bu sistemde basınç değişimi ± 1.5 bar'dan azdır, sıcaklık ise 0.1⁰ C hassasiyetle ölçülmektedir.

Bu akışlı sistemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Açık bir örnek alma yönteminin kullanılması,
- Çözünürlük verilerinin oldukça yüksek miktarlarının bile hızlı bir şekilde elde edilebilmesi,
- Denge, ayırma ve fraksiyonlama verilerinin elde edilebilmesi.

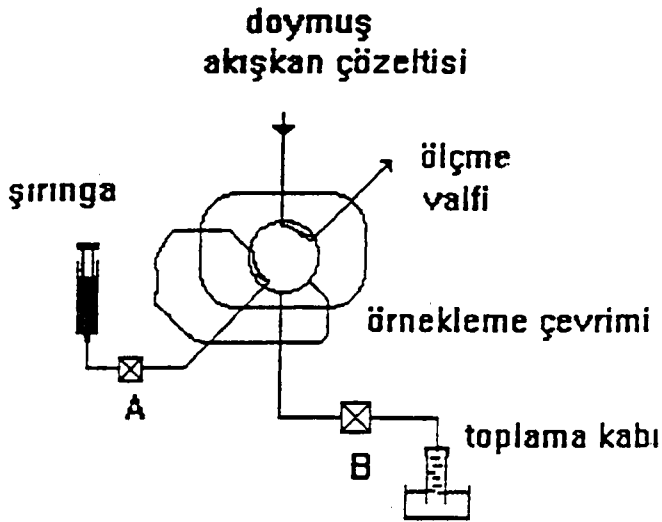
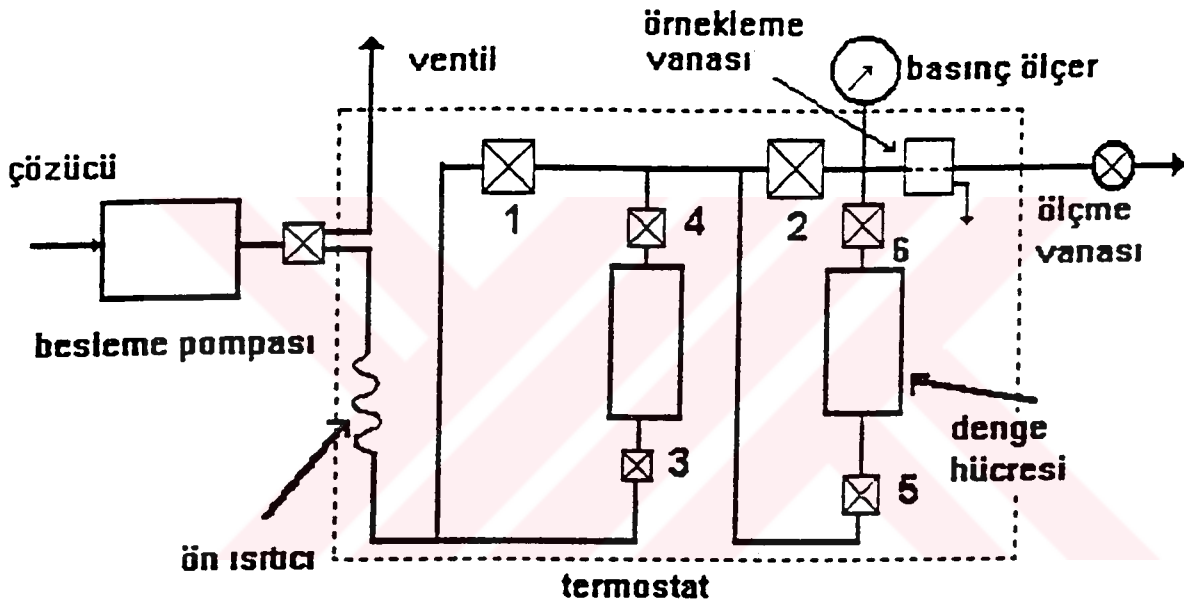
Dezavantajları ise :

- Çözünmüş katı veya sıvı ölçü vanasını tıkanabilir ve çözünmüş madde geçişini engelleme durumu söz konusu olabilir. Bu da çözünürlük hesaplarında bir hataya neden olabilir.
- Kolon içinde belirlenemeyen faz değişimleri meydana gelebilir (katıdan sıvıya, sıvıdan iki tip sıvıya gibi geçişler).
- Yalnızca hafif fazdan örnek alındığı için (atmosfer basıncında, gaz olarak), sıvı fazda (kolon içinde, yoğun ortam) süperkritik akışkana ait çözünürlüğünün bilinmesi söz konusu değildir.
- Yüksek basınçlar, çözünmüş maddece zengin sıvı fazın yoğunluğundan daha büyük, süperkritik akışkanca zengin faz yoğunluğu meydana getirebilir.
- Çok bileşenli karışımların denge deneyleri, deney sırasında bileşenlerin biri veya birkaçının tamamen bitmesinden kaçınmak için dikkatli bir şekilde dizayn edilmelidir.

Dezavantajları olsa bile, bu akış tekniği hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şartlandırılmış cihazlarla her bir dezavantajın giderilmesi mümkündür. Bu akış cihazının en basit ve en açık modifikasyonu, zengin faz örnekleme vanasından geçmeden önceki bir yerde, zengin faz örneği elde etmek için sisteme bir örnekleme valfinin eklenmesidir.

Bu anlamda, meydana gelen problemlerden kaçınılır ve süperkritik akışkanca zengin fazın molar hacmini hesaplamak mümkün olur. Bu örnekleme tekniği Şekil 3.2’de görülmektedir.

Şekil 3.2’den de görülebileceği gibi çevrim, sistem dışına çevrildiği zaman, A ve B vanası arasındaki transfer hattı içine genişler (örnekleme çevriminin toplam hacmi ve transfer hattı hacmi yaklaşık 0,5 ml) ve transfer hattı içinde bu genişlemenin bir sonucu olarak, ağır bileşenlerden bazıları çökeler.



Şekil 3.2. Örnekleme tekniğini gösteren akış şeması (McHugh,M.,1986).

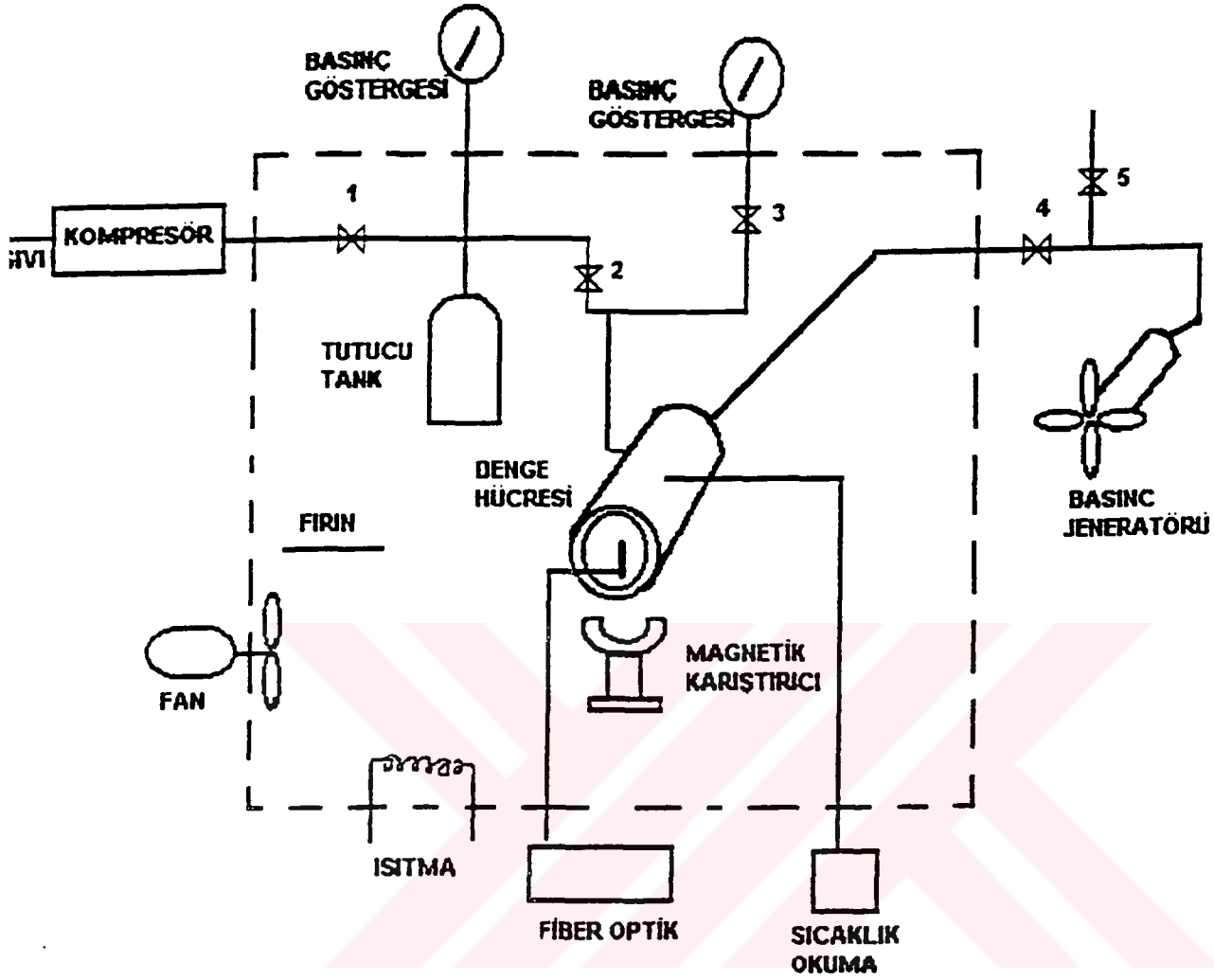
Örnekleme çevrimi içindeki CO₂ miktarı, bilinen bir sıcaklıkta suyla dolu (CO₂ ile doymuş) dereceli bir kap içine B vanasının açılması ile tespit edilir. CO₂, atmosferik basınca genişlediği için çözme gücü önemli derecede düşer ve CO₂ gaz haline geçer. Örnekleme çevriminden salıverilen CO₂'in hacmi ise örnekleme çevrimi içinde kalmış CO₂ hacmiyle yer değiştiren suyun hacmiyle bulunur. Örnekleme çevrimi ve transfer hattı içinde yoğunlaşarak çökelen çözünen madde, A vanasından uygun bir çözücü beslenerek, toplanır ve miktarı, gaz kromatografi ile belirlenir. Bu örnekleme çevrimi tekniği, örnekleme vanasındaki tıkanma problemine bir çözüm gibi görünmesine rağmen, kolon içinde meydana gelen faz geçişlerinin olması hala mümkündür (McHugh,M.,1986) .

3.1.2. Statik (denge tipi) yöntemler

Böyle bir sistem, Şekil 3.3'de görülmektedir. Bu sistemin ana parçası, yüksek basınçta değişebilir hacme sahip gözleme hücresidir. Bu hücre, dengede mevcut fazın optik olarak izlenmesine izin vermektedir. CO₂, yüksek basınç pompası veya gaz-sıvı kompresörüne oda sıcaklığında beslenir, burada sıkıştırılır ve zorlanmış konveksiyon hava banyosu içinde yer alan bir tanka salıverilir. Gözleme hücresini çevreleyen havanın sıcaklığı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetinde bir platin direnç elemanı ile ölçülür.

1 ve 2 vanasının kapatılmasıyla gaz basıncı ölçülür. Bu iş, gaz banyo havasıyla ısıl dengeye ulaşıldığı zaman ± 0.5 bar hassaslıkta yapılır. Bu normal olarak 30 dakika sürer.

Toplama tankı içindeki gaz miktarı, toplama tankının hacmi ve uygun bir eşitlikten elde edilen, gaz yoğunluğundan hesaplanır. Gaz, çözünen maddenin belli bir miktarının önceden yüklendiği gözleme hücresine hemen transfer edilir. Transfer edilen gaz miktarı, toplama tankı transfer hattı içinde kalan gazın yoğunluğuna dayalı bir kütle dengesiyle hesaplanır.



Şekil 3.3. Statik yöntemle ait akış şeması (McHugh,M.,1986)

Süperkritik CO₂ içindeki bir katının çözünürlüğü ise şu şekilde hesaplanır : katı- CO₂ karışımının basıncı, bütün katı CO₂ içinde çözülene kadar izotermal olarak artırılır. Bu noktada, tek fazlı akışkan, gözetleme hücresinde bulunmaktadır. Katı çözelinceye kadar yavaş bir şekilde basınç giderilir. Böylece, gerçek çözünürlük noktası, bu ikili faz hali ve tekli akışkan faz hali öncesindeki ara basınç olacaktır. Katı, esas basıncın % ± 10 hassasiyetinde iki fazdan tek faza geçişindeki ara basınca düşürmek için bir kaç kez

çözeltip çözündürülebilir. Bu basınç aralığında katı çözünürlüğü, CO₂ ve gözetleme hücresine yüklenen katının miktarından bulunur.

Eğer sıvı bir çözünen madde ile çalışılıyorsa, buhar-sıvı faz geçişleri aynı şekilde hesaplanır. Piston, iki faz bölgesi içine sistem basıncını daha düşük tutmak için yavaşça ayarlanır. Bu basıncı giderme işlemi çok yavaş bir şekilde yapılır. Eğer sistem basıncı ile faz ayrımı basıncı 1.5 bar aralığında ise, basıncı azaltma hızı yaklaşık 0.5 bar/saniye'de tutulur. Katı çözünen madde durumunda olduğu gibi, sıvı çözünen madde için gerçek faz geçişi, bu iki faz ve önceki tek akışkan faz hali arasındaki ara basınçtır. Sistem sıcaklığı azaltılıp artırılarak ve bütün işlemler hücreye yeniden yükleme yapılmaksızın daha fazla buhar-sıvı denge verisi elde etmek için tekrarlanır. Tek faz ve iki faz bölgesi arasında, bir kabarcık noktası, bir yoğuşma noktası veya karışım kritik noktası gözle görülür şekilde gözlenir. Kabarcık noktası, basıncın daha da düşürülmesiyle hücre içinde küçük bir kabarcığın gözüksüğü andaki şartlar olarak belirlenir. Sıvı konsantrasyonu, buhar kabarcığı içindeki madde içeriği, miktarı ihmal etmek koşuluyla, hücre içine yüklenen madde miktarından hesaplanır. Yoğuşma noktası, basınç daha da düşürülerek, hücre içinde oluşan yoğuşmanın (veya sis) küçük bir miktarının oluştuğu andaki şartlar olarak belirlenir. Karışım noktası, hem basınç, hem sıcaklıktaki az bir değişim için gözlenen, kritik geçişlerdeki basınç ve sıcaklık olarak belirlenir. Karışım kritik noktasında, sıcaklık ve basınçtaki küçük bir değişim, gözleme hücresinde bulunan süperkritik akışkan faz veya sıvı fazın miktarında hızlı bir değişime neden olur. Örneğin, 0.3 bar'lık basınç değişimi veya 0.1⁰C'lik sıcaklık değişimi olduğunda, hücre içindeki mevcut faz, tek süperkritik fazdan hacimce yaklaşık % 50 sıvı faza ve % 50 buhar faza değişir.

Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Denge fazı ve faz geçişleri görülür bir şekilde tespit edilir.
- İkili karışımlardaki katı ve sıvıların çözünürlüğü numune almaksızın elde edilir.
- Ağır katılar, sıvılar ve polimerler ile çalışılabilir.
- Ağır bileşenlerin veya süperkritik akışkanın minimum miktarları ile çalışılır.
- Karışım basıncı, sabit bileşim ve sıcaklıkta devamlı olarak ayarlanabilir.
- Çok bileşenli karışımlar da örnek alınabilir.

Dezavantajları ise:

- Süperkritik akışkan sıyırma verileri kolayca elde edilemez.
- Gözetleme penceresi yüksek basınçlara dayanamayabilir (daha küçük pencere kullanılarak bu dayanıksızlık giderilebilir).

3.2. Süperkritik Akışkan İçinde Çözünen Faz Davranışının Modellenmesi

Yüksek basınçlardaki süperkritik akışkan-çözünen sistemlerine ait pek çok veri deneysel olarak elde edilmiştir. Fakat iki ana problem, süperkritik akışkan-çözünen faz davranışına ait bir matematiksel model geliştirilmesine engel olmaktadır. Bu problemlerden birincisi, süperkritik faz davranışının tam olarak belirlenememesinden kaynaklanan eksikliklerdir. Bu sorun, kübik hal eşitliklerinin sıvı faz özelliklerini tam yansıtmamasıyla yaşanmaktadır. İkinci sorun ise, moleküler büyüklük, moleküler şekil veya polarlıktan doğan moleküllerin etkileşimini tanımlayacak faz davranışına ait matematiksel modelin geliştirilmesinde yaşanmaktadır. Genellikle faz davranışı, katı-buhar, sıvı-buhar, katı-sıvı-buhar dengesi olarak ele alınmaktadır (McHugh, 1986).

a) Katı-Akışkan Faz Dengesi:

Genel anlamda katı-süperkritik akışkan karışımı için faz dengesi (Sheng,1992) :

$$f_2^{\text{katı}} = \hat{f}_2^{\text{SC}} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada “2” indisi ile ağır çözünen bileşen gösterilmektedir. Katı fazın saf olduğu ve süperkritik fazda tamamiyle ideal olmayan bir davranış gösterdiği düşünülmüştür.

Verilen bir basınç ve sıcaklık için katı faz genellikle saf katı olarak düşünüldüğü için i bileşenin fugasitesi eşitlik (3.2)’te verilmektedir.

$$f_i^{\text{katı}} = P_i^{\text{doy.}}(T) \cdot \Phi_i^{\text{doy.}}(T, P_i^{\text{doy.}}) \cdot \exp \left[\int_{P_i^{\text{doy.}}}^P \left(\frac{V_i^{\text{katı}}}{R \cdot T} \right) dP \right] \quad (3.2)$$

Burada, $P_i^{\text{doy.}}(T)$ sistem sıcaklığındaki saf katının doyma basıncı, $V_i^{\text{katı}}$ saf katının molar hacmi, $\Phi_i^{\text{doy.}}(T, P_i^{\text{doy.}})$ T ve $P_i^{\text{doy.}}$ 'deki fugasite katsayısı ve üstel terim ise saf katı fugasitesi için Poynting düzeltmesidir.

(3.2) eşitliğinin bir başka ifade şekli ise;

$$f_2^{\text{katı}} = P_2^{\text{doy.}} \cdot \Phi_2^{\text{doy.}} \cdot \exp \left[\frac{V_2^{\text{katı}} \cdot (P - P_2^{\text{doy.}})}{R \cdot T} \right] \quad (3.3)$$

olup, katının üzerindeki buharın doymun fugasite katsayısı $\Phi_2^{\text{doy.}}$, düşük katı buhar basınçlarında 1'e eşittir.

Süperkritik fazda çözünenin fugasitesi,

$$\hat{f}_2^{\text{SC}} = P \cdot y_2 \cdot \hat{\Phi}_2^{\text{SC}} \quad (3.4)$$

olup, (3.1), (3.2), ve (3.4) eşitliklerinden katının çözünürlüğü,

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{doy.}} \cdot \Phi_2^{\text{doy.}} \cdot \exp \left[\frac{V_2^{\text{katı}} \cdot (P - P_2^{\text{doy.}})}{R \cdot T} \right]}{P \cdot \hat{\Phi}_2^{\text{SC}}} \quad (3.5)$$

şeklinde bulunabilir, fugasite katsayısı $\hat{\Phi}_2^{\text{SC}}$ ise hal eşitlikleri ile hesaplanır. Çözünürlük hesaplamalarının doğruluğu fugasite katsayısının bulunmasına yardımcı olan karışım kurallarına bağlıdır.

Bu sebeple (3.2) ve (3.4) denklemlerini birleştirecek, uçucu olmayan ağır katının, süperkritik akışkan çözücü içerisindeki çözünürlüğü,

$$y_i = \frac{P_i^{\text{doy}}(T) \cdot \Phi_i^{\text{doy}}(T) \cdot \exp\left[\int_{P_i^{\text{doy}}}^P dP\right]}{P \cdot \hat{\Phi}_i^{\text{SC}}} \quad (3.6)$$

olarak ifade edilebilmektedir .

İster süperkritik akışkan ekstraksiyonu için isterse klasik anlamda düşünülmüş olsun çözünürlük, çözücü ile çözünen maddenin ilişkisinin bir sonucudur. Başka bir deyişle bir maddenin çözünürlüğü onun yalnızca ekstrakte edilebilirliğinin bir göstergesidir. Ekstrakte edilebilme yeteneği ise yoğunluk, polarite, molekül ağırlığı, buhar basıncı ve sıcaklıktan etkilenir. Örneğin, hammaddenin polaritesi ve molekül ağırlığı düşük olduğu zaman kolaylıkla ekstrakte edilebilir. Fakat sıra çözünürlüğe ait bir model denklem geliştirmeye geldiği zaman çözünen ve çözücü arasındaki moleküler etkileşimlere ve büyüklükleri arasındaki farklara bağlı olarak kurulacak modelde zorluklar yaşanır.

b) Sıvı-Buhar Faz Davranışı:

Buhar-sıvı hesaplamalarında kullanılan kübik hal eşitlikleri süperkritik akışkanların çözünürlüğünün hesaplanmasında da kullanılabilir, fakat bunların bazı düzeltme terimlerine ihtiyacı vardır. Aksi takdirde Van der Waals karışım kurallarını içeren mevcut denklemler iyi bir çözünürlük davranışı sergileyemez.

Yüksek basınç faz davranışını hesaplamak için öncelikle sıvı-buhar fazlarının dengede olduğu bir hal denklemi seçilmelidir.

$$\hat{f}_i^{\text{V}}(T, P, y_i) = \hat{f}_i^{\text{L}}(T, P, x_i) \quad (3.7)$$

Burada,

\hat{f}_i^V : buhar fazdaki i bileşenin fugasitesi,

\hat{f}_i^L : sıvı fazdaki i bileşenin fugasitesi,

x_i : sıvı fazdaki i bileşenin mol kesri,

y_i : buhar fazdaki i bileşenin mol kesri

Her bir fazdaki fugasite ise,

$$\hat{f}_i^L(T, P, x_i) = P \cdot x_i \cdot \hat{\Phi}_i^L \quad (3.8)$$

$$\hat{f}_i^V(T, P, y_i) = P \cdot y_i \cdot \hat{\Phi}_i^V \quad (3.9)$$

olarak ifade edilmektedir. Fugasite katsayısını ise;

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{R \cdot T} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - \ln Z \quad (3.10)$$

eşitliğinden bulunmaktadır. Genellikle en çok kullanılan kübik hal eşitliği Peng-Robinson Hal Eşitliği'dir. Bu eşitliğe göre,

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)} \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte,

V= molar hacim

a = karışımdaki moleküller arasındaki etkileşim parametresi

b = karışımdaki moleküller arasındaki büyüklük farkını esas alan parametre,

Saf bileşenler için,

$$b = 0.07780 \cdot \left(\frac{R \cdot T_c}{P_c} \right) \quad (3.12)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.13)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (3.14)$$

$$\alpha^{1/2}(\omega) = 1 + m \cdot (1 - T_r^{1/2}) \quad (3.15)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (3.16)$$

burada, T_c kritik sıcaklık, P_c kritik basınç, T_r ise indirgenmiş sıcaklıktır ($T_r = T/T_c$) ve ω i bileşenin merkezizlik faktörüdür.

Karışım kuralına göre,

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (3.17)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.19)$$

$$b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \cdot \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (3.20)$$

k_{ij} moleküller arası etkileşimi ve η_{ij} ise moleküllerin büyüklük ve biçim farklarını ifade eden i ve j bileşenleri arasındaki düzeltilebilir parametrelerdir. Burada, ne k_{ij} ne de η_{ij} sıcaklık, basınç veya bileşimin fonksiyonudur. Her ikisinin de mutlak değeri daima 1'den küçüktür. Genellikle k_{ij} 0.15'den daha yüksek değer almamaktadır. k_{ij} 'nin negatif değer alması karışımdaki H bağları gibi kimyasal etkileşimleri göstermektedir. η_{ij} ise hem negatif hem de pozitif değerler alabilir. Peng-Robinson kübik hal eşitliğinde genellikle $\eta_{ij} = 0$ kabul edildiğinden,

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

haline dönüşür.

(3.17) ve (3.19) no'lu eşitlikler (3.10) no'lu eşitliğe yerleştirilirse ;

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{(bN)'}{b} \cdot [Z - 1] - \ln(Z - B) - \left[\frac{A}{2.828B} \right] \cdot \left[\left(\frac{2 \sum_i^N x_j a_{ij}}{a} \right) - \frac{(bN)'}{b} \right] \cdot \left[\ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right] \quad (3.22)$$

(3.22) eşitliği hem sıvı hem de buhar fazdaki bileşenler için fugasite katsayılarını belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Burada,

Burada,

$$A = \frac{P \cdot a}{R^2 \cdot T^2} \quad (3.23)$$

$$B = \frac{P \cdot b}{R \cdot T} \quad (3.24)$$

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.25)$$

ve,

$$(bN)' = 2 \sum_k^N x_k b_{ik} - \sum_j^N x_i^2 b_{ij} - 2 \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N x_i x_{i-j} b_{ij} \quad (3.26)$$

Süperkritik fazda çözünenin fugasitesi eşitlik (3.4)'den hesaplanmaktadır.

Sıvının süperkritik çözücü içerisindeki çözünürlüğü:

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{doy.}} \cdot \Phi_2^{\text{doy.}} \cdot \exp \left[V_2^L \cdot (P - P_2^{\text{doy.}}) / R \cdot T \right]}{P \cdot \hat{\Phi}_2^{\text{SC}}} \quad (3.27)$$

i. Yaklaşık Hesaplama Yöntemi:

Bu yöntemde, hesaplamaları kolaylaştırmak ve yaklaşık sonuç elde etmek için katı veya sıvı fazda çözücünün bulunmadığı varsayılmaktadır. Böylece katı veya sıvı fazda sadece çözünenin varlığı kabul edilmektedir. Bu varsayım bize işlem kolaylığı sağlamaktadır.

ii. Tam Hesaplama Yöntemi:

Sadece sıvılar için yapılan bu hesaplama yönteminde, çözücünün sıvı fazda bulunduğu kabul edilmektedir. Bu yöntemle hesaplamalar karmaşıklaşmaktadır.

c) Peng-Robinson Hal Denklemindeki k_{ij} 'nin Hesaplanması:

Yaklaşık hesaplama yönteminde Peng Robinson hal denkleminde kullanılan k_{ij} etkileşim parametresinin belirlenebilmesi için, her sıcaklık noktasında, (3.28) ve (3.29) eşitliklerinden yararlanılmıştır. (3.29) eşitliğinde AAD olarak tanımlanan ifadenin minimum değeri aldığı k_{ij} değeri optimum k_{ij} değeri olarak kabul edilmiştir.

$$OF_i = \left| \frac{y_{\text{deneysel}_i} - y_{\text{hesaplanan}_i}}{y_{\text{deneysel}_i}} \right| \quad (3.28)$$

$$AAD = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^n OF_i \quad (3.29)$$

Burada n deneysel verilerin sayısını belirtmektedir.

Tam hesaplama yöntemi için OF ifadesi;

$$OF_i = \left| \frac{x_{\text{deneysel}_i} - x_{\text{hesaplanan}_i}}{x_{\text{deneysel}_i}} \right| + \left| \frac{y_{\text{deneysel}_i} - y_{\text{hesaplanan}_i}}{y_{\text{deneysel}_i}} \right| \quad (3.30)$$

Bu ifade, (3.28) eşitliğine yerleştirilerek AAD değeri hesaplanır. Minimum AAD'yi veren k_{ij} değeri optimum k_{ij} değeri olarak kabul edilmiştir.

4. ÇİÇEKLERDEN, YAPRAKLARDAN, TOHUMLARDAN ESANSİYEL YAĞ ELDESİ VE ESANSİYEL YAĞLARIN ÖZELLİKLERİ

4.1. Esansiyel Yağlar

Esansiyel yağlar, tat ve koku verici maddeler olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Yiyecek endüstrisinde, koku verici madde olarak kullanılmasının yanında sindirimi kolaylaştırmak amacıyla da yararlanılmaktadır. Eczacılık alanında bir çok kullanım alanı bulunmaktadır. Buhar basınçları ve polariteleri gibi özellikleri, süperkritik akışkanlar içerisindeki çözünürlüklerinde özel bir etkileri vardır. Düşük polariteleri, düşük molekül ağırlıkları ve yüksek buhar basınçları iyi ekstrakte edilebilmelerini sağlar. Şekil 4.1'de bazı esansiyel yağ bileşenlerinin buhar basınç eğrilerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak görülmektedir.

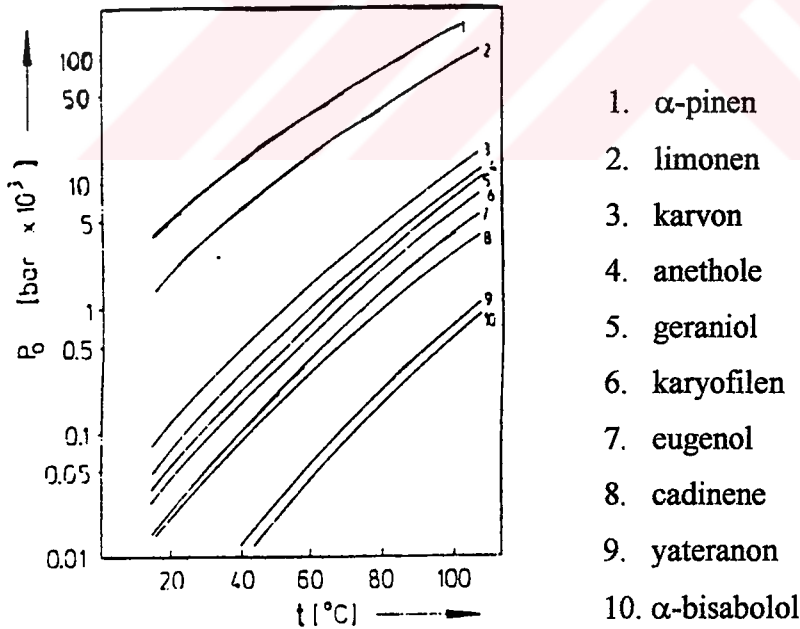
Terpen ve türevlerinin uçucu karışımları genellikle bitkilerin koku veren kısımlarını oluşturmaktadır. Çiçek ve yapraklardan esansiyel yağ ekstraksiyonu, doğal kokuyu veren ana bileşenin ayrılmasını ifade etmektedir. Ne yazık ki, buhar destilasyonu ve çözücü ekstraksiyonu gibi uygulanan bazı ayırma tekniklerinde, ekstraksiyon ve doğal koku veren bileşenin saklanması esnasında sorunlar yaşanmaktadır. Isıya duyarlı bileşenler, buhar destilasyonu yöntemi ile çoğu zaman bozulmaktadır. Ayrıca, buhar destilasyonunda koku veren bileşenler tam olarak ayrıştırılamamaktadır. Sıvı veya süperkritik CO₂ ekstraksiyonları doğal koku veren bileşenleri ayırmak için alternatif bir teknik olarak önerilmektedir (Chen ve ark.,1988; Moyler,1993; Stahl ve ark.,1987). Bu teknikte düşük sıcaklıklarda da çalışılabilindiğinden, CO₂, doğal maddeye zarar vermemektedir ve hiçbir şekilde çözücü doğal madde ile bir tepkimeye girmemektedir.(Reverchon, 1995)

Limonen ve α -pinen gibi 10 karbon atomlu monoterpen hidrokarbonlar kolay uçucu bileşenlerdir. Oda sıcaklığında, 1 milibar gibi çok düşük buhar basınçlarına sahipken, 100°C sıcaklıkta 100 milibar civarında değer kazanırlar. Karyofilen ve cadinene gibi yüksek molekül ağırlığındaki sesquiterpen hidrokarbonların uçuculukları ise, düşük

molekül ağırlıklı hidrokarbonların uçuculuklarının 1/10 ila 1/20'si kadardır. Karvon ve geraniol gibi oksijen içeren monoterpenler ile anethole ve eugenol gibi fenil propan türevlerinin sesquiterpen hidrokarbonlara benzer buhar basınçları vardır. Oksijen içeren sesquiterpen (yateranon) 100°C sıcaklıkta ancak 1 milibar buhar basıncına sahiptir (Stahl,1988).

Esansiyel yağların, çözünürlük davranışlarına etki eden faktörlerden bir tanesi de bileşenlerin polariteleridir. Polariteleri genellikle dielektrik sabiti ile belirlenmektedir. Fonksiyonel gruplar dielektrik sabitinin artışına neden olmaktadır. Esansiyel yağların dielektrik sabitleri angelica yağı için 2.9'ken, hardal yağı için 16.56 olmaktadır. Polar fonksiyonel gruplar, yüksek molekül ağırlıklı maddelerin ekstraksiyonunu imkansız kılmaktadır (Stahl,1988).

Sıcaklık ve basınç parametrelerinin en iyi uyum gösterdiği durumda, esansiyel yağların süperkritik CO₂ içersindeki çözünürlük davranışının iyi bilinmesi gereklidir. (Stahl,1988)

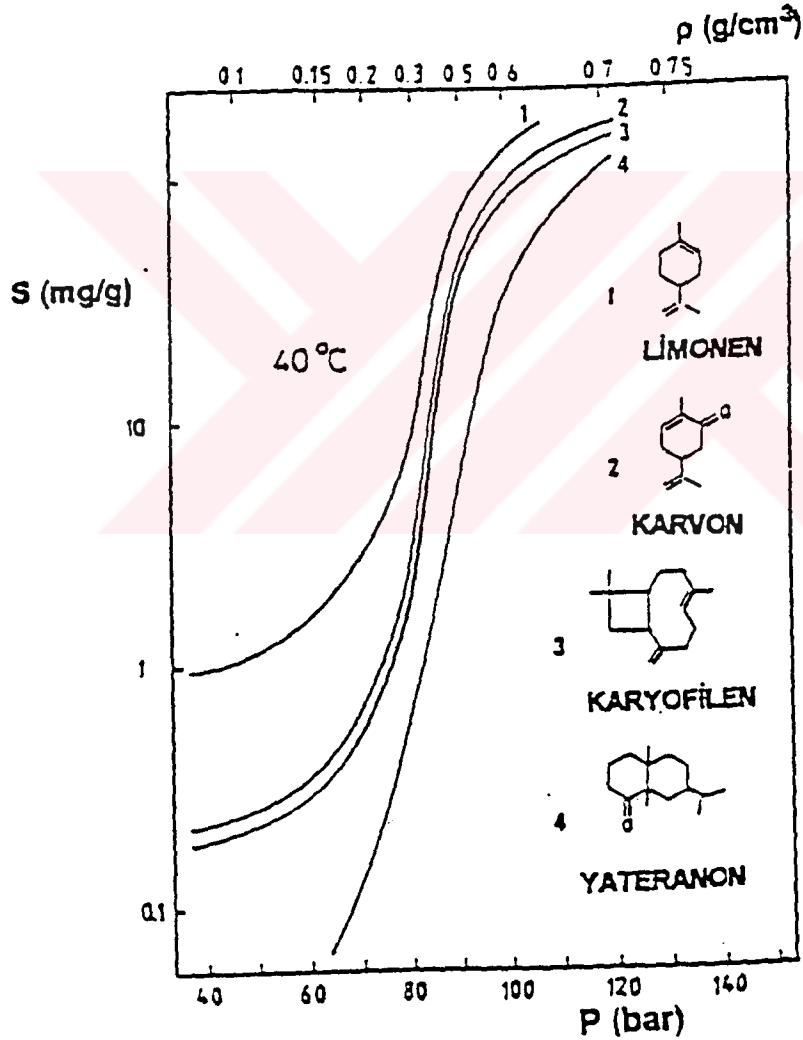


Şekil 4.1. Bazı esansiyel yağ bileşenlerinin buhar basınçlarının sıcaklıkla değişimleri (Stahl,1988).

4.2. Çözünürlük Davranışları

Sıvı karbondioksit esansiyel yağları ve koku veren bileşenlerini kolaylıkla çözmektedir. Ancak limonen ve kafur gibi esansiyel yağ bileşenleri, sıvı CO₂ içinde tam olarak çözülmemektedir. Esansiyel yağ bileşenlerinin molekül ağırlığı ve polariteleri arttıkça, çözünürlükleri azalmaktadır.

Stahl ve Schilz, 1976 yılında, esansiyel yağı 40°C sıcaklık ve 70 bar ve üzerindeki basınçlarda süperkritik CO₂ yardımıyla ekstrakte ettiklerinde, bileşenleri ince tabaka kromatografi yöntemi ile belirleyebilmişlerdir.



Şekil 4.2. Oksijen içeren monotерpenler ile sesquiterpen hidrokarbonların süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlük eğrileri (Stahl, 1988).

Şekil 4.2’de en fazla çözünen monoterpen hidrokarbonlar görülmektedir. Bunda, bu esansiyel yağ bileşenlerinin yüksek buhar basınçları, düşük polariteleri ve düşük molekül ağırlıkları büyük rol oynamaktadır.

Karvon ve karyofilen gibi oksijen içeren monoterpenler ile sesquiterpen hidrokarbonlar süperkritik CO₂ içerisinde hemen hemen aynı şekilde çözünmektedirler. 40°C sıcaklıkta çözünürlük eğrileri birbirlerine çok yakındır. Yateranon bileşeninin çözünürlük eğrisi düşük basınçlarda, diğer bileşenlerin çözünürlük eğrilerinden daha düşük olmaktadır.

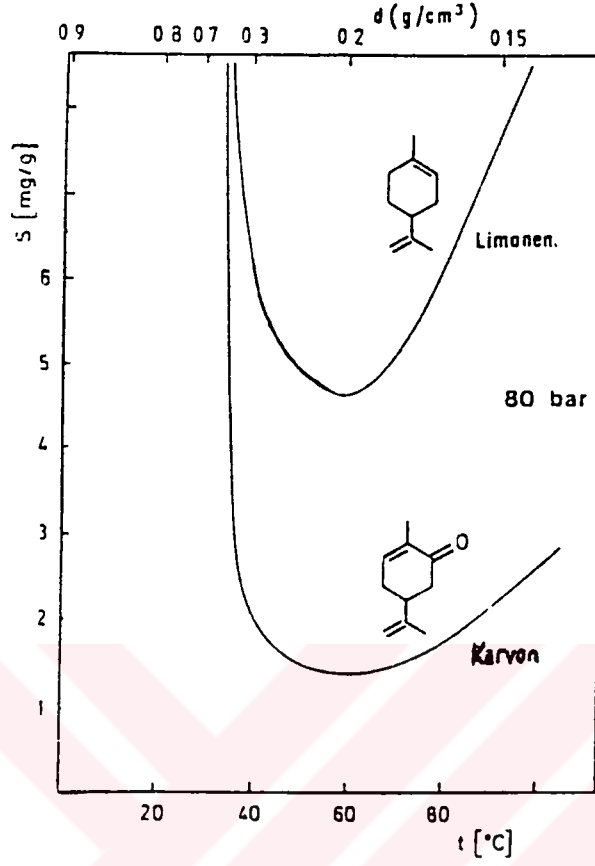
Bu, onun uçuculuğunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Gaz yoğunluğu arttıkça, çözünürlük belirgin bir şekilde artmaktadır. 90 bar ve 40°C sıcaklıkta diğer bileşenlerin çözünürlük eğrilerine yaklaştığı görülmektedir.

Esansiyel yağların süperkritik CO₂ içerisindeki seçici ekstraksiyonu ancak 0.4 ila 0.6 g/cm³ gaz yoğunluğunda mümkün olmaktadır.

Monoterpen hidrokarbonların süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri, yüksek buhar basınçları, düşük polariteleri ve düşük molekül ağırlıklarından dolayı diğer esansiyel yağ bileşenlerinkinden daha yüksektir.

Limonen ve karvona ait izobar çözünürlüklerine göre 80 barda, 0.4 g/ cm³ gaz yoğunluğundan veya 35°C’den daha yüksek olduğunda fraksiyonlama mümkün değildir. İzobarik olarak sıcaklık artışında her çözünürlük eğrisi bir minimumdan geçmektedir (Şekil 4.3).

Sonuç olarak, her esansiyel yağ için ekstraksiyon ve fraksiyonlama şartları ayrı ayrı optimize edilmelidir. Çözünürlük eğrisindeki maksimum veya minimum nokta, maddeye göre değişmektedir. Hem düşük hem de yüksek basınç değerlerinde, sıcaklık artışı, çözünürlükteki artışa sebep olur (Stahl,1988).

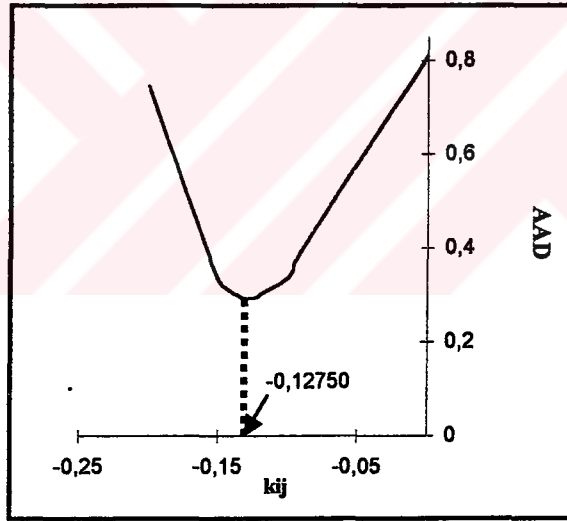


Şekil 4.3. Sabit basınçta, limonen ve karvonun süperkritik CO₂'in içerisindeki çözünürlüklerinin sıcaklık ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak incelenmesi (Stahl,1988).

5. KATI KAFURUN, SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT İÇERİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

5.1. Kafur ile 308 K Sıcaklıkta Yapılan Yaklaşık Hesaplamanın Kaynaklardaki Verilerle Karşılaştırılması

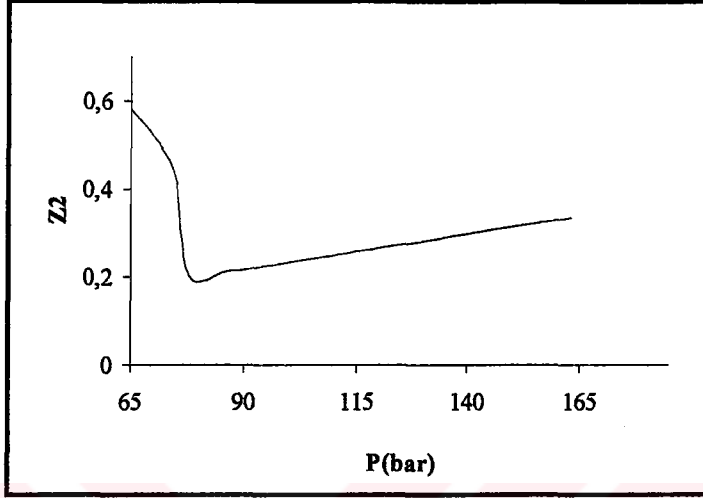
Kafurun kritik değerleri ve P^{doy} değerleri ayrıca hesaplanmıştır (Ek 1-A). Sabit sıcaklıkta (308K), değişik k_{ij} değerlerinde Peng Robinson Hal denkleminde yararlanılarak y_2 mol kesirleri tüm deneysel basınç değerleri için ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler arasındaki minimum sapma gözönüne alınarak optimum k_{ij} değeri bulundu. Elde edilen optimum k_{ij} değerine göre y_2 mol kesirleri, Z_2 sıkıştırılabilirlik, karışımın fugasite katsayısı Φ_2 ve E_2 ($E_2=y_2*P/P^{doy}$) değerleri yeniden hesaplandı. Bu değerlerin basınçla değişimleri deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırıldı.



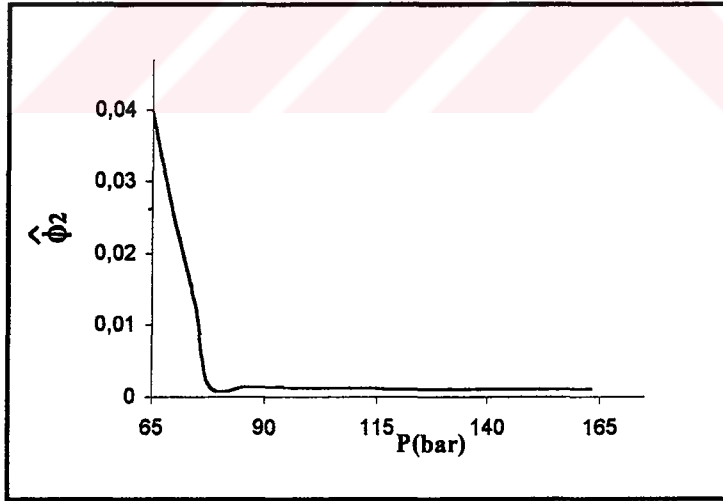
Şekil 5.1. 308K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değerinin bulunması

MathCad programında hazırlanılan yaklaşık hesaplama yöntemi (Ek 1-B) ile farklı k_{ij} değerleri, sabit 308 K sıcaklıkta denenecek y_2 mol kesirleri hesaplanmış ve bu değerler deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmıştır. Optimum k_{ij} değeri Şekil 5.1'de görülmektedir.

Optimum k_{ij} değerine göre, sabit sıcaklıkta (308 K) ve deneysel basınç değerlerinde (Akgün, M., 1997) Peng-Robinson hal denkleminde yararlanılarak gaz fazı için hesaplanan Z_2 değerleri Şekil 5.2'de görülmektedir.



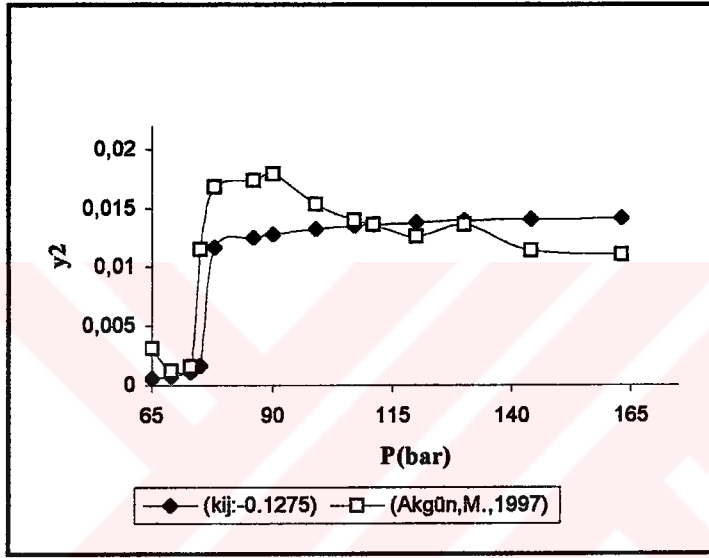
Şekil 5.2. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) kafur-CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi



Şekil 5.3. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) kafur-CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi

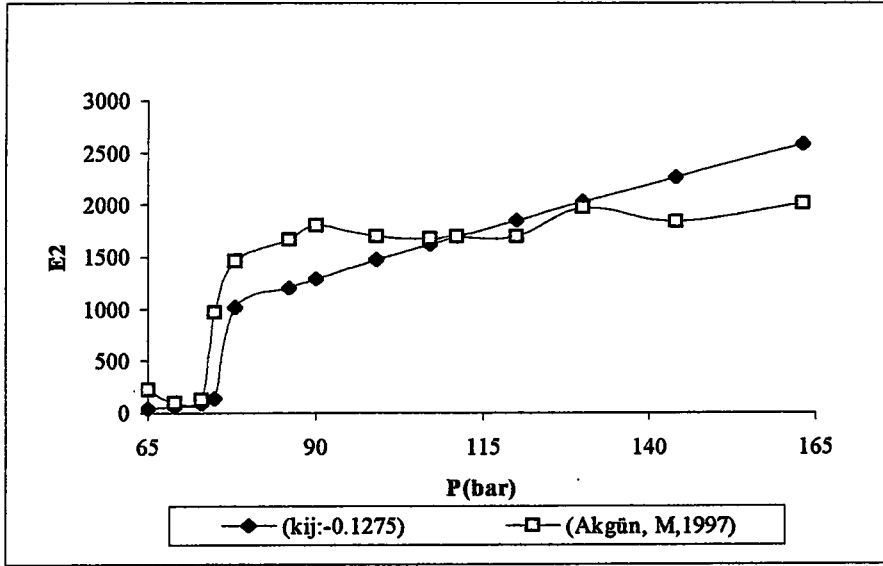
Optimum k_{ij} değeriyle hesaplanan Z_2 değerine göre, (eşitlik 3.22)'den bulunan fugasite katsayılarının sabit sıcaklıkta (308 K) deneysel basınç değerleri ile değişimleri Şekil 5.3'te incelenmektedir. Basınç artışı ile karışımın fugasite katsayıları sıfıra yaklaşmaktadır.

Hesaplanan fugasite katsayıları eşitlik (3.5)'e yerleştirilmiş ve sabit 308 K sıcaklıkta y_2 mol kesirleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu y_2 değerlerinin basınçla değişimleri deneysel değerlerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmaktadır.



Şekil 5.4. $k_{ij} = -0.1275$ değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması

Şekil 5.4'te, deneysel y_2 değerleri ile hesaplanan y_2 değerleri arasındaki en büyük sapmaların, süperkritik bölgeye geçiş basıncı olan 73 ile 100 bar arasında olduğu görülmektedir. Deneysel y_2 değerleri ve hesaplanan y_2 değerleri arasındaki 'ortalama sapma' $\pm\%29,1$ olarak hesaplanmıştır (sapma= $(|y_{deneysel}-y_{hesaplanan}|)/y_{deneysel} * 100$).

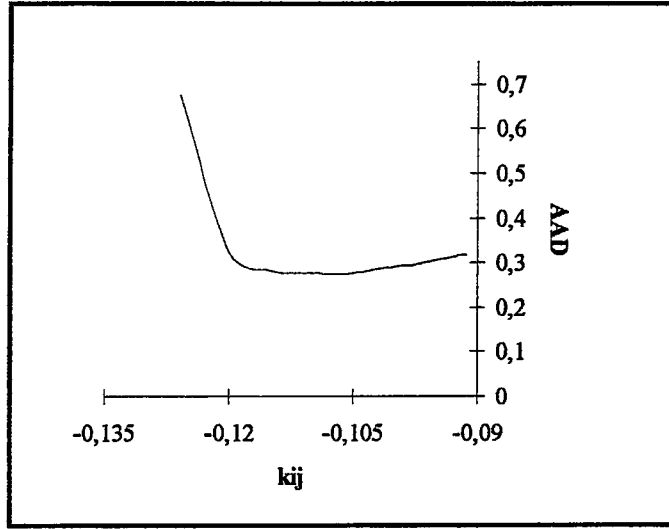


Şekil 5.5. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (308K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirlerinden artırma faktörü $E_2 = y_2 * P / P^{doy}$ değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin sabit 308 K sıcaklıktaki değişimleri incelenmiştir.

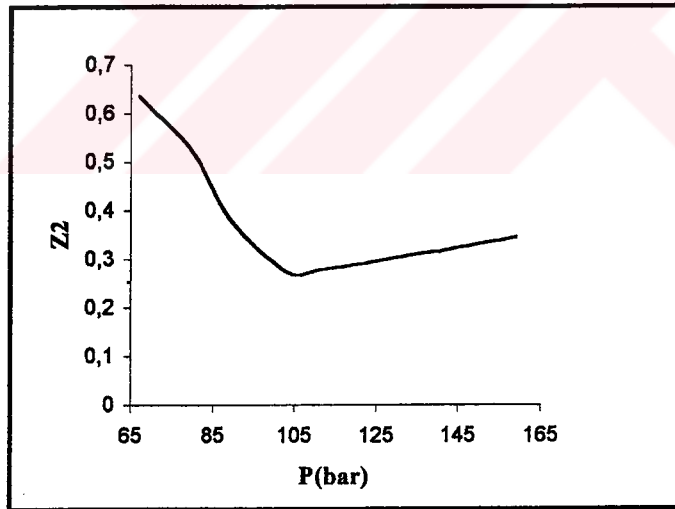
5.2. Kafurun Hesaplanan Değerlerinin 318 K'de Kaynaklardaki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması

MathCad programında hazırlanılan hesaplama (Ek 1-B) ile farklı k_{ij} değerleri sabit 318K sıcaklıkta deneyerek y_2 mol kesirleri hesaplanmış ve bu değerler deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmıştır. Optimum k_{ij} değeri Şekil 5.6'da görülmektedir.



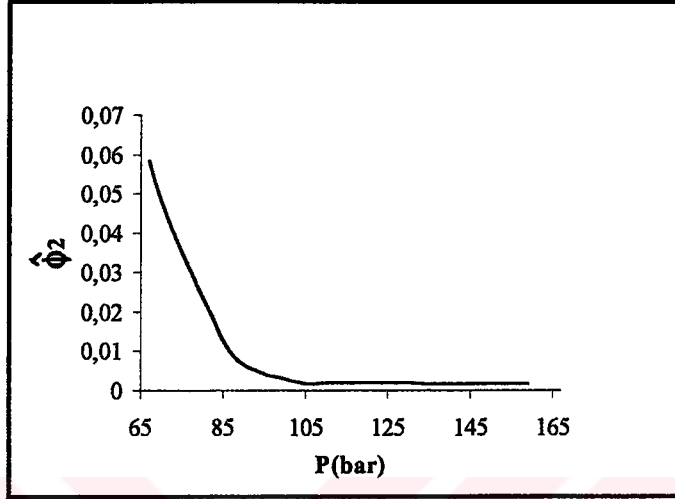
Şekil 5.6. 318K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değerinin bulunması

Optimum k_{ij} değerine göre, sabit sıcaklıkta (318 K) ve deneysel basınç değerlerinde (Akgün, M., 1997) Peng-Robinson hal denkleminde yararlanılarak kafur-CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerleri Şekil 5.7’de görülmektedir.

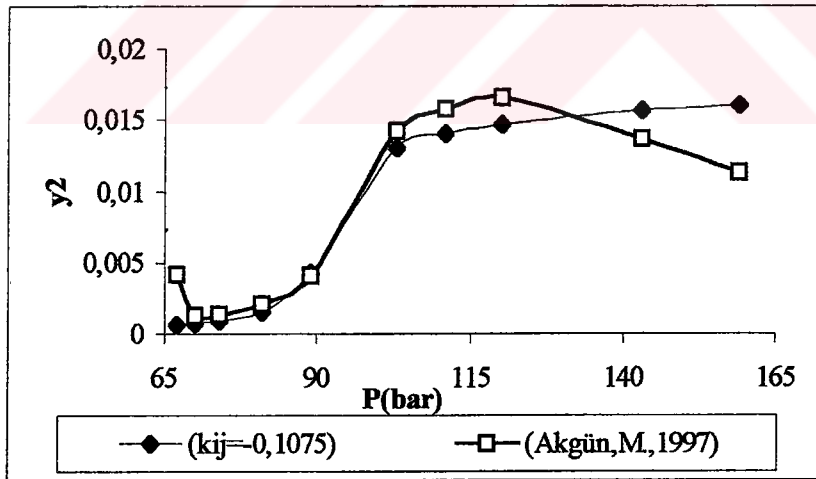


Şekil 5.7. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318K), kafur – CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan Z_2 değerine göre, (eşitlik 3.22)'den hesaplanan fugasite katsayılarının sabit sıcaklıkta (318 K) deneysel basınç değerleri ile değişimleri Şekil 5.8'te incelenmektedir

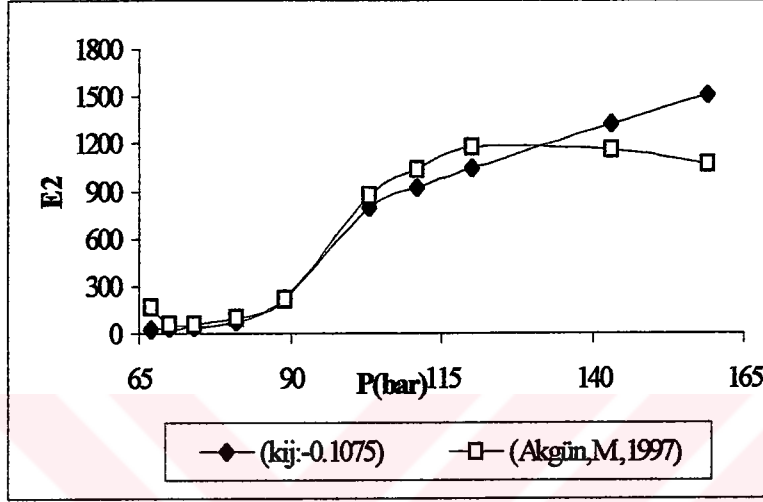


Şekil 5.8 Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318 K) kafur- CO_2 gaz karışımında kafur için hesaplanan $\hat{\phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi



Şekil 5.9 Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması

Hesaplanan fugasite katsayıları, eşitlik (3.5)'te yerlerine konularak sabit 318 K sıcaklıkta y_2 mol kesirleri hesaplanmış ve hesaplanan bu y_2 değerlerinin basınçla değişimleri deneysel değerlerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmıştır (Şekil 5.9). Deneysel y_2 verileriyle hesaplanan y_2 verileri arasındaki ortalama sapma $\pm\%27,45$ olarak bulunmuştur.

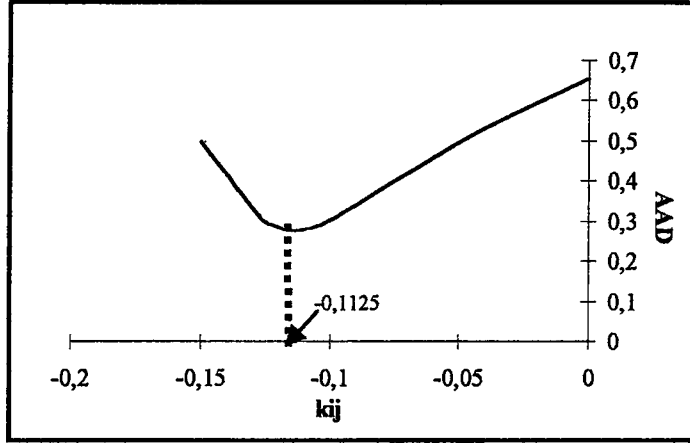


Şekil 5.10. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (318 K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M.,1997) karşılaştırılması

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirlerinden artırma faktörü $E_2 = y_2 * P / P_2^{doy}$ değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin sabit 318 K sıcaklıktaki değişimleri Şekil 5.10'da incelenmiştir. 318 K sıcaklıkta, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da da görülebileceği gibi yaklaşık 100 barın üzerinde sapmalar artmaktadır.

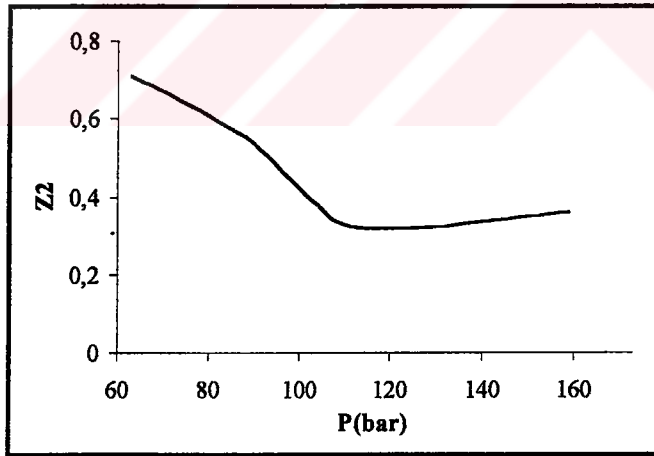
5.3. Kafurun Hesaplanan Değerlerinin 328 K'de Kaynaklardaki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması:

MathCad programında hazırlanan hesaplama (Ek 1-B) ile farklı k_{ij} değerleri sabit 328 K sıcaklıkta denenerak y_2 mol kesirleri hesaplanmış ve bu değerler deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmıştır. Optimum k_{ij} değeri Şekil 5.11'de görülmektedir.



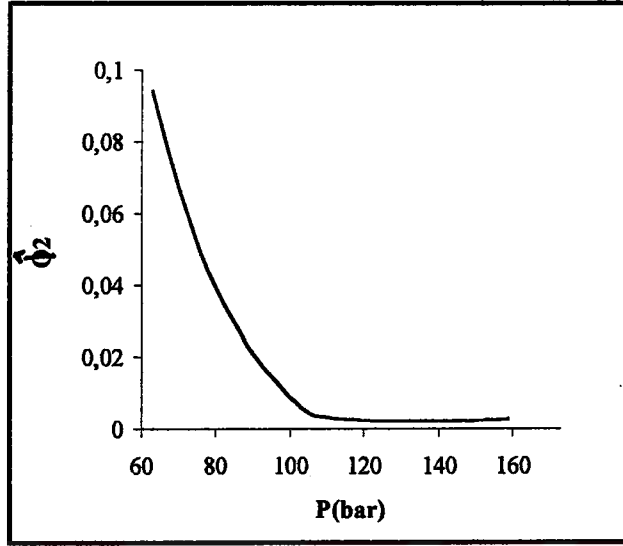
Şekil 5.11. 328K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değeri

Optimum k_{ij} değerine göre, sabit sıcaklıta (328 K) ve deneysel basınç değerlerinde (Akgün, M., 1997) Peng-Robinson hal denkleminde yararlanılarak kafur-CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerleri Şekil 5.12’de görülmektedir.

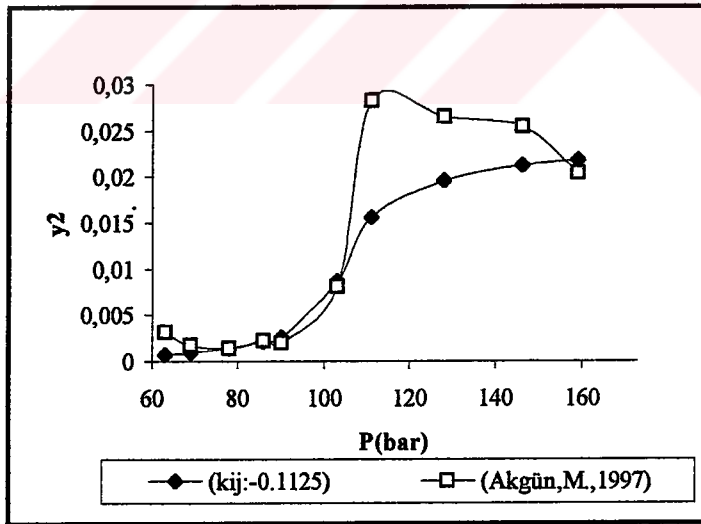


Şekil 5.12. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) kafur-CO₂ gaz karışımında kafur için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan Z_2 değerine göre, hesaplanan fugasite katsayılarının sabit sıcaklıkta (328 K) deneysel basınç değerleri ile değişimleri Şekil 5.13'te incelenmiştir.



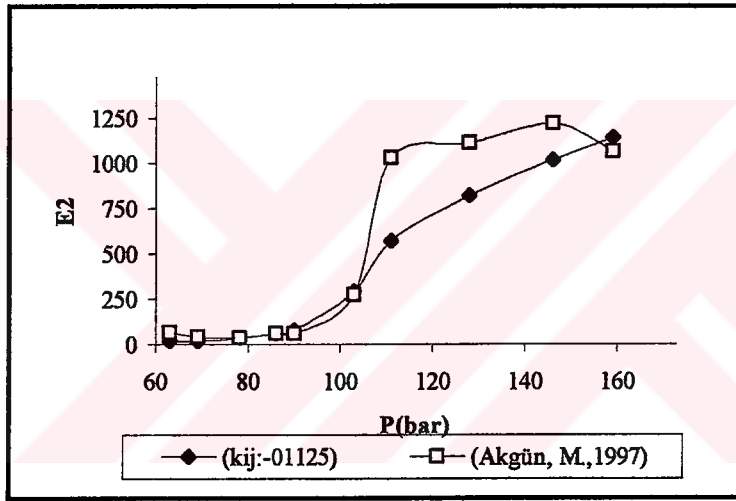
Şekil 5.13. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) kafur- CO_2 gaz karışımında kafur için hesaplanan Φ_2 fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi



Şekil 5.14. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması

Hesaplanan fugasite katsayıları eşitlik (3.5) yardımıyla sabit 328 K sıcaklıkta y_2 mol kesirleri hesaplanmış ve hesaplanan bu y_2 değerlerinin basınçla değişimleri deneysel değerlerle (Akgün, M., 1997) Şekil 5.14'de karşılaştırılmıştır. 328K sıcaklıkta, yaklaşık 100 bardan daha yüksek basınçlarda deneysel ve hesaplanan y_2 mol kesirleri arasındaki sapmaların arttığı görülmektedir. Deneysel ve hesaplanan y_2 mol kesirleri arasındaki ortalama sapma $\pm\%27,29$ olarak hesaplanmıştır.

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirlerinden artırma faktörü değerleri ($E_2=y_2*P/P_2^{doy}$) hesaplanmış ve bu değerlerin sabit 328 K sıcaklıktaki değişimleri Şekil 5.15'te incelenmiştir.



Şekil 5.15. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (328K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Akgün M., 1997) karşılaştırılması

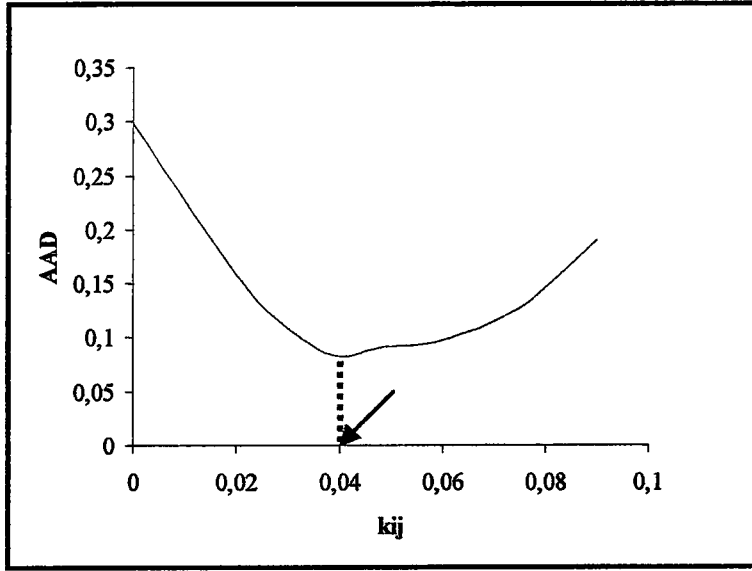
6. SIVI LİMONENİN SÜPERKRİTİK CO₂ İÇERİSİNDEKİ FAZ DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

6.1. Sıvı Limonenin Süperkritik CO₂ İçerisindeki Çözünürlüğünün Yaklaşık Hesaplama Yöntemi İle Karşılaştırılması:

Limonenin kritik değerleri ve P^{doy} değerleri ayrıca Joback Grup Katkı Metodu ile hesaplanmıştır (Ek 2-A). Sabit sıcaklıkta (313K ve 323K) , değişik k_{ij} değerlerinde y_2 mol kesirleri tüm deneysel basınç değerleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler arasındaki minimum sapma gözönüne alınmış ve (3.27) ve (3.28) eşitliklerinden yararlanılarak optimum k_{ij} değeri bulunmuştur. Elde edilen optimum k_{ij} değerine göre Z_2 sıkıştırılabilirlik, karışımın fugasite katsayısının basınçla değişimleri incelenmiştir. Limonen – CO₂ sisteminin gaz fazında limonen için y_2 mol kesirleri, ve artırma faktörü E_2 ($E_2=y_2*P/P_2^{doy}$) değerleri yeniden hesaplanmıştır. Bu değerlerin basınçla değişimleri deneysel verilerle (Yoshio, vd.,1996) ve (Marteau, vd.,1995) karşılaştırılmıştır.

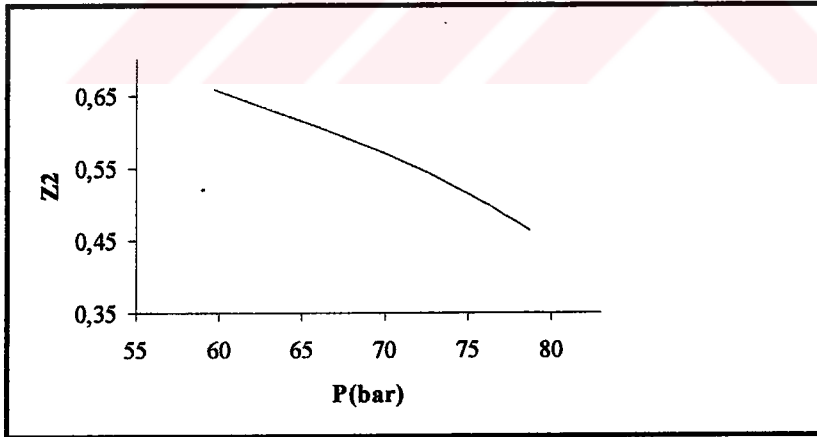
a) Limonenin Hesaplanan Değerlerinin 313K'de Kaynaklardaki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması:

MathCad programında hazırlanan hesaplama yöntemi ile 313 K sabit sıcaklıkta farklı k_{ij} ler denenerek bulunan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler (Yoshio ve ark.,1996) arasındaki minimum sapmanın olduğu k_{ij} değeri belirlenmiştir (eşitlik (3.28) ve (3.29)). Bulunan uygun k_{ij} değeri, k_{ij} değerleri ve ortalama sapmalar arasında çizilen grafikte de minimum nokta olarak görülmektedir (Şekil 6.1). Elde edilen k_{ij} değeri kabul edilebilir aralıkta bulunmuştur.



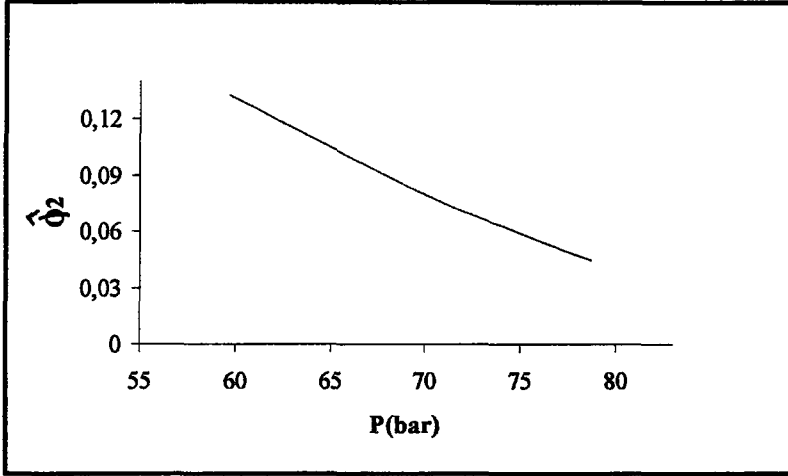
Şekil 6.1. 313K sıcaklıktaki limonen için optimum k_{ij} değerinin bulunması

Hesaplanan optimum k_{ij} değerine göre Peng-Robinson hal denkleminde (eşitlik 3.11) Z_2 değerleri sabit sıcaklıkta deneysel basınç değerleri için hesaplanmıştır. Şekil 6.2’de hesaplanan Z_2 değerleri ve basınç arasında çizilen grafik görülmektedir.

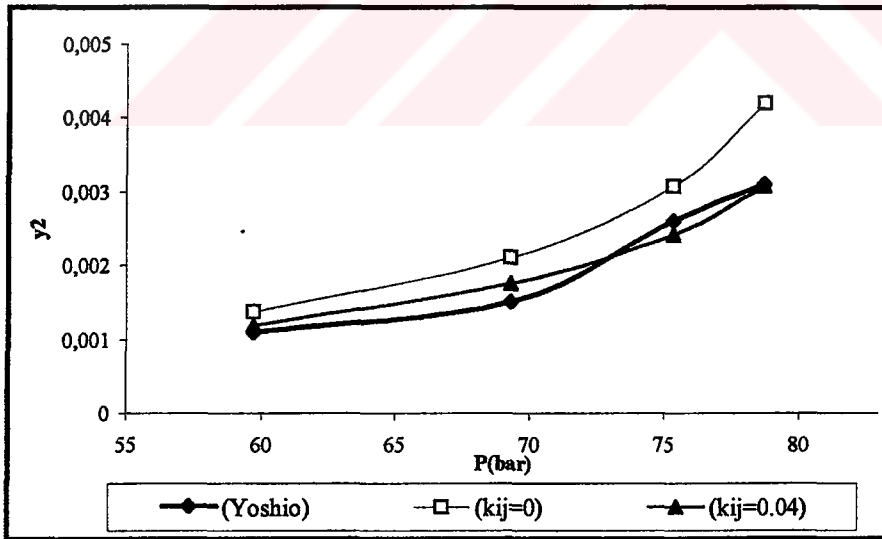


Şekil 6.2. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313 K) limonen- CO_2 gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 sıkıştırılabilirlik değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi

Optimum k_{ij} değeri (0.04) ile bulunan Z_2 değerleri eşitlik (3.22) yerleştirilerek, fugasite katsayıları tüm deneysel basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Basınç değerleri ve fugasite katsayıları arasında çizilen grafik Şekil 6.3'te görülmektedir.



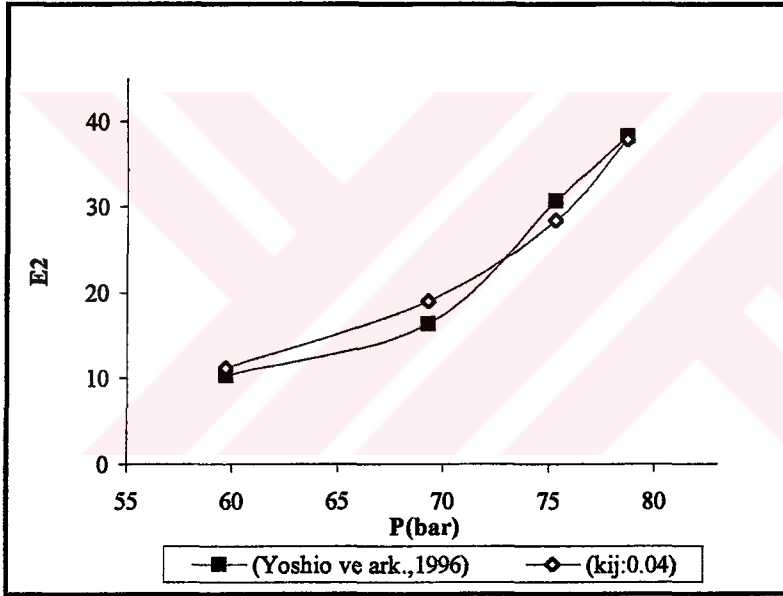
Şekil 6.3. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313 K) limonen-CO₂ için gaz karışımında limonen için hesaplanan $\hat{\Phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi



Şekil 6.4. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313K) limonen-CO₂ gaz karışımındaki limonen için hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark., 1996) karşılaştırılması

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan fugasite katsayıları ile gaz fazındaki limonen için hesaplanan y_2 mol kesirleri, her basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan y_2 mol kesirleri ve deneysel verilerin basınçla değişimleri Şekil 6.4'de incelenmiştir. Kaynaklardaki deneysel y_2 mol kesirleri ile hesaplanan y_2 mol kesirlerinin arasındaki ortalama sapma $\pm\% 8,25$ olarak hesaplanmıştır.

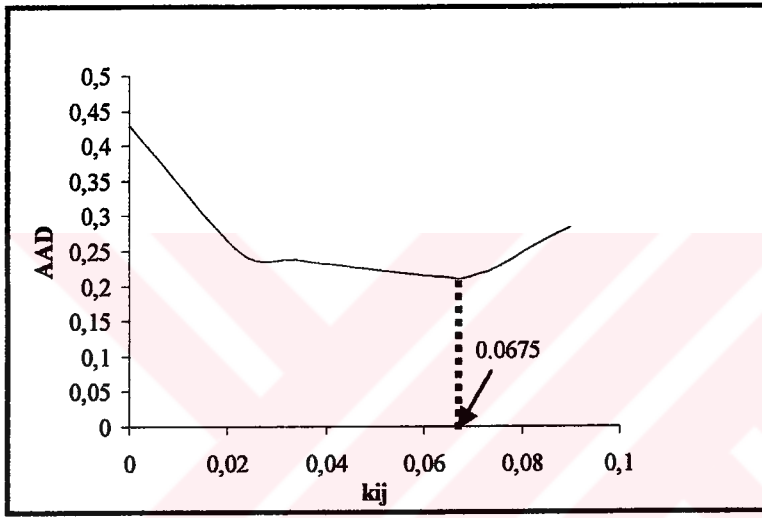
Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirleri kullanılarak E_2 değerleri her basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan E_2 değerlerinin sabit sıcaklıkta basınçla değişimleri Şekil 6.5'de incelenmektedir.



Şekil 6.5. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (313K) hesaplanan E_2 artırma faktörü değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio ve ark., 1996) karşılaştırılması

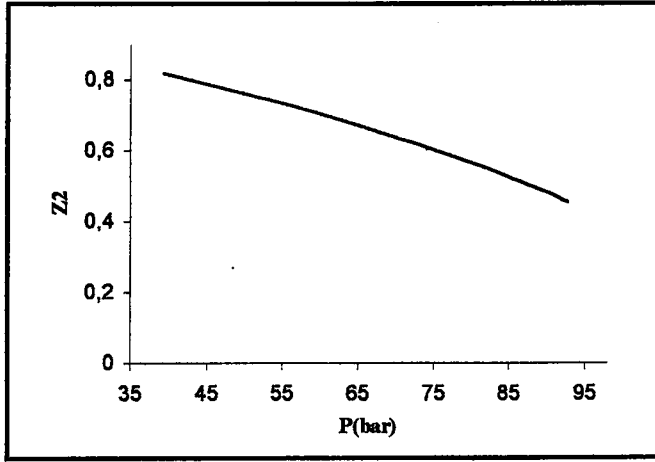
b) Limonen'in Hesaplanan Değerlerinin 323 K'de (Yoshio ve ark. 1996) Yaptıkları Çalışma İle Karşılaştırılması

MathCad programında hazırlanan hesaplama yöntemi ile sabit 323 K sıcaklıkta, farklı k_{ij} 'ler denenerek bulunan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler (Yoshio ve ark.,1996) arasındaki minimum sapmanın olduğu k_{ij} değeri belirlenmiştir. Bulunan k_{ij} değeri, Şekil 6.6 görülmektedir.



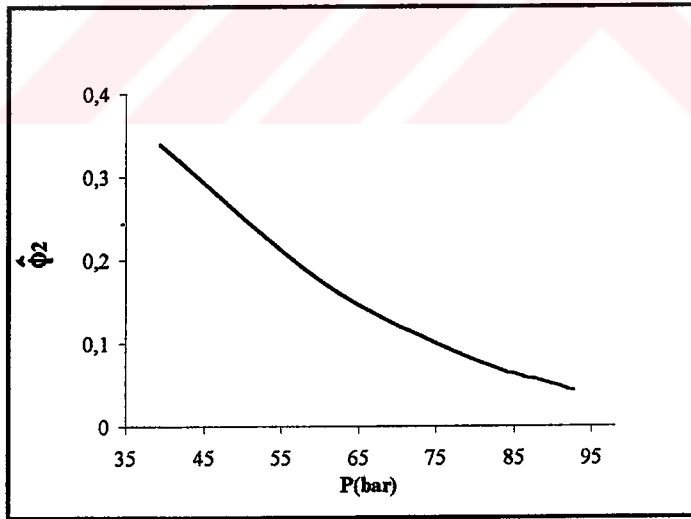
Şekil 6.6. 323K sıcaklıktaki Yoshio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre hesaplanan optimum k_{ij} değeri

323 K sabit sıcaklıkta, hesaplanan optimum k_{ij} değerine göre Peng-Robinson hal denkleminde (eşitlik 3.11) Z_2 değerleri deneysel basınç değerleri için hesaplanmıştır. Şekil 6.7'de hesaplanan Z_2 değerleri ve basınç arasında çizilen grafik görülmektedir.



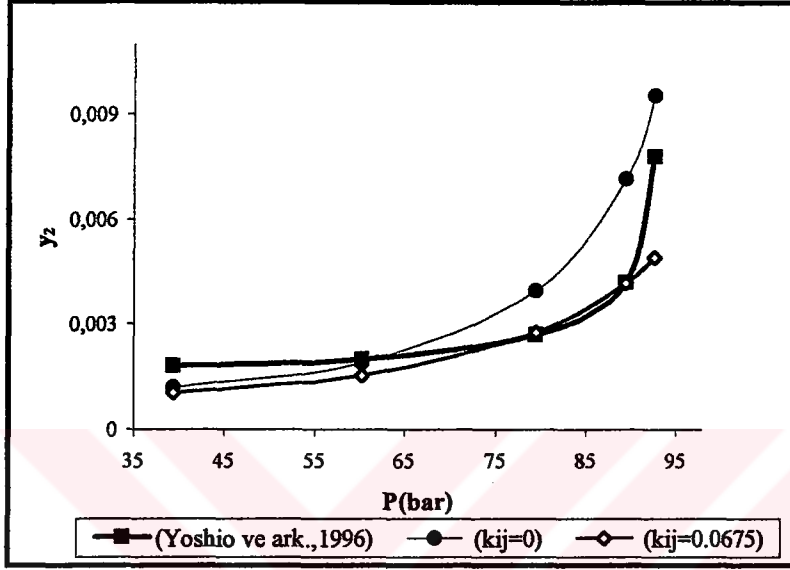
Şekil 6.7. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi

Sabit 323 K sıcaklıkta optimum k_{ij} değeri ile bulunan Z_2 değerleri yardımıyla fugasite katsayıları her deneysel basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Basınç değerleri ve fugasite katsayıları arasında çizilen grafik Şekil 6.8'de görülmektedir.



Şekil 6.8. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) limonen-CO₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan $\hat{\phi}_2$ fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi

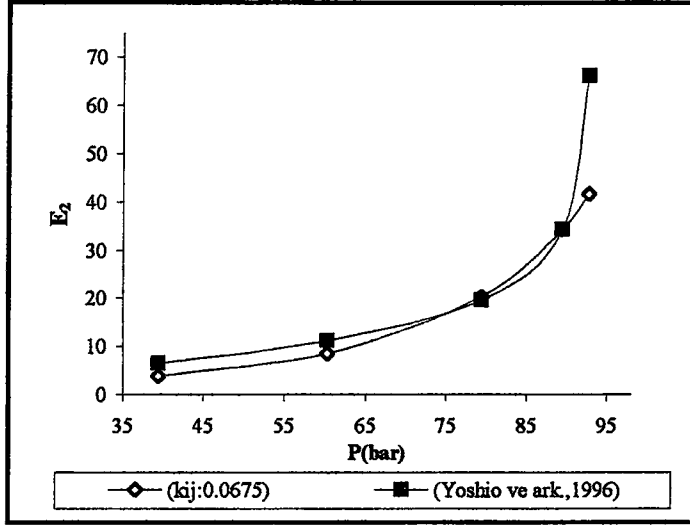
Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan fugasite katsayıları ile y_2 mol kesirleri, her basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan y_2 mol kesirleri ve deneysel verilerin basınçla değişimleri Şekil 6.9'da incelenmiştir.



Şekil 6.9. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio, vd., 1996) karşılaştırılması

Deneysel y_2 değerleri ile hesaplanan y_2 değerleri arasındaki ortalama sapma ise $\pm\% 21,06$ olarak hesaplanmıştır.

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirleri yardımıyla artırma faktörü E_2 değerleri her basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan artırma faktörü E_2 değerlerinin sabit sıcaklıkta basınçla değişimleri Şekil 6.10'da incelenmiştir.

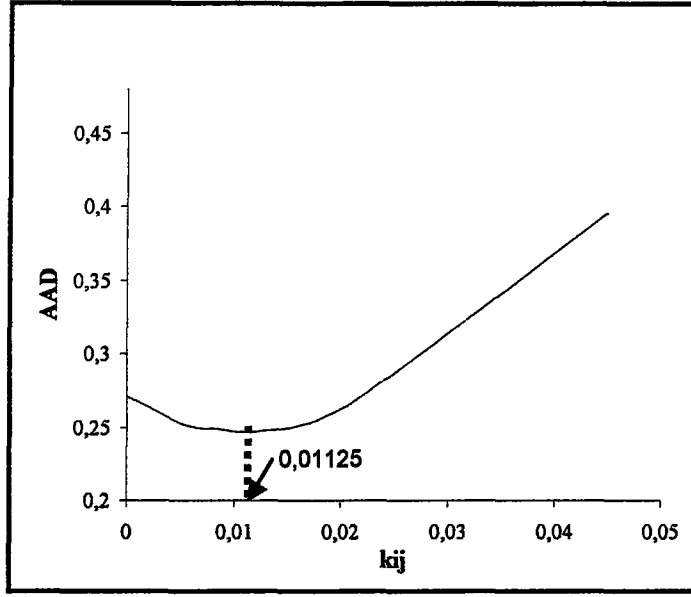


Şekil 6.10 Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323 K) hesaplanan artırma faktörü (E_2) değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Yoshio, vd., 1996) karşılaştırılması

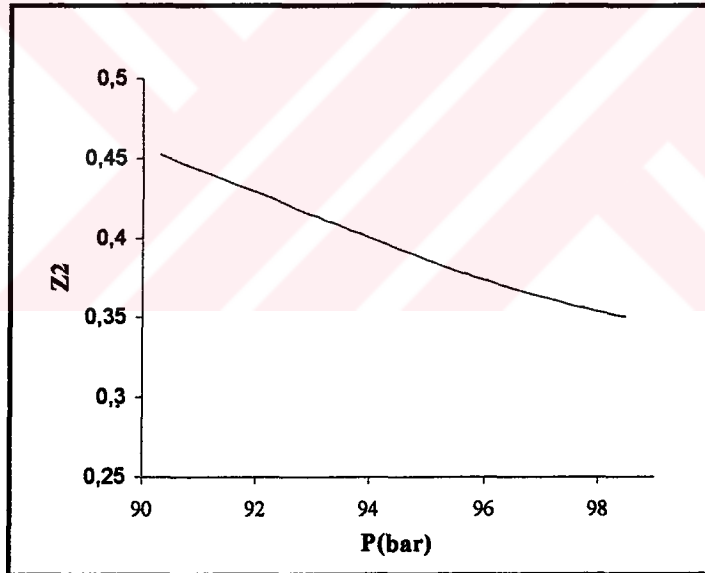
c) Limonen'in Hesaplanan Değerlerinin 323 K'de (Marteau, vd., 1995) Yaptıkları Çalışma İle Karşılaştırılması:

MathCad programında hazırlanan hesaplama yöntemi ile 323 K sabit sıcaklıkta farklı k_{ij} ler denenerak bulunan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler (Marteau ve ark., 1995) arasındaki minimum sapmanın olduğu k_{ij} değeri belirlendi. Bulunan k_{ij} değeri, k_{ij} değerleri ve ortalama sapmalar arasında çizilen grafikte de görülmektedir (Şekil 6.11).

323 K sabit sıcaklıkta, hesaplanan optimum k_{ij} değerine göre Peng-Robinson hal denkleminde Z_2 değerleri deneysel basınç değerleri için hesaplanmıştır. Şekil 6.12'de hesaplanan Z_2 değerleri ve basınç arasında çizilen grafik görülmektedir.

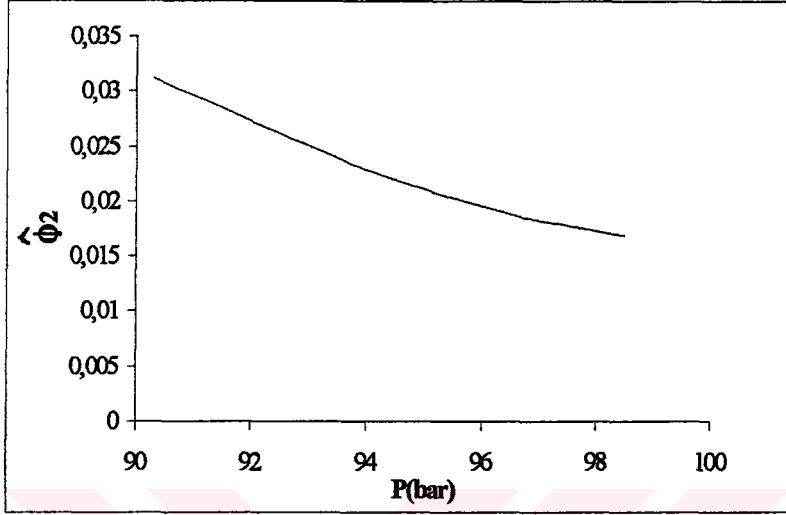


Şekil 6.11. 323K sıcaklıktaki optimum k_{ij} değeri



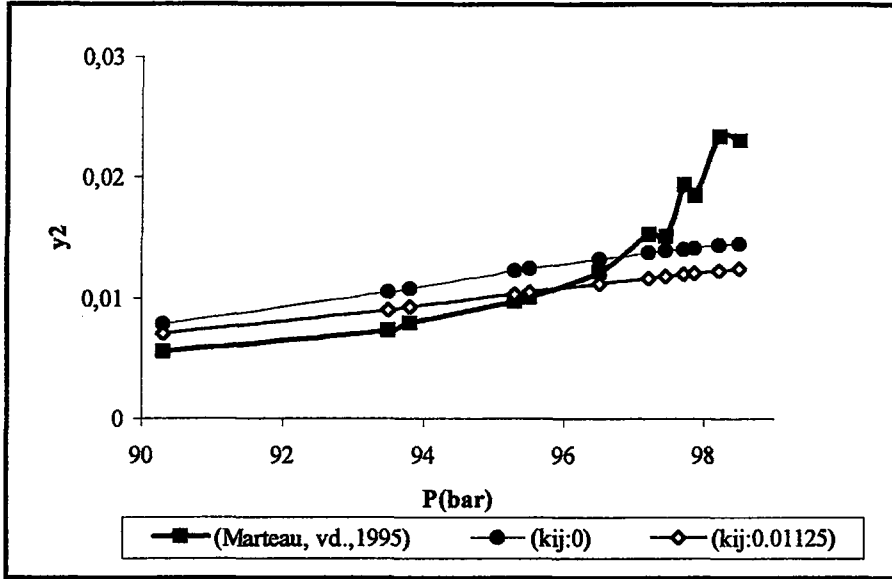
Şekil 6.12. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen- CO_2 gaz karışımında limonen için hesaplanan Z_2 değerlerinin basınçla değişimlerinin incelenmesi

Sabit 323 K sıcaklıkta optimum k_{ij} değeri ile bulunan Z_2 değerleri yardımıyla fugasite katsayıları, her deneysel basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Basınç değerleri ve fugasite katsayıları arasında çizilen grafik Şekil 6.13'de görülmektedir.

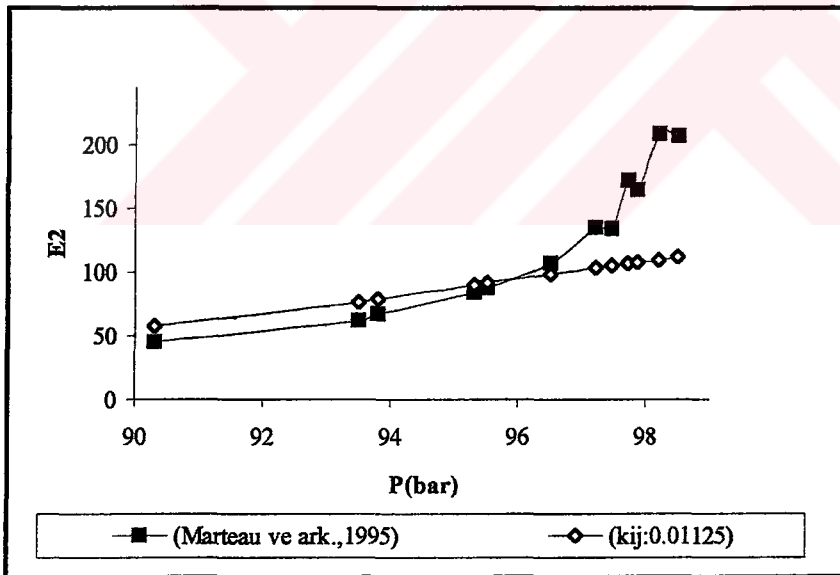


Şekil 6.13. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) limonen-CO₂ gaz karışımında limonen için hesaplanan Φ_2 fugasite katsayılarının basınçla değişimlerinin incelenmesi

Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan fugasite katsayıları ile y_2 mol kesirleri, her basınç değeri için kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan y_2 mol kesirleri ve deneysel verilerin basınçla değişimleri Şekil 6.14'de incelenmiştir. Kaynaklardaki (Marteau, vd., 1995) deneysel y_2 mol kesirleri ile hesaplanan y_2 mol kesirleri arasındaki sapmaların, yaklaşık 96 barın üzerinde arttığı görülmektedir. Deneysel y_2 mol kesirleri ile hesaplanan y_2 mol kesirleri arasındaki ortalama sapma ise $\pm\%24,73$ olarak bulunmuştur. Optimum k_{ij} değerine göre hesaplanan y_2 mol kesirleri kullanılarak artırma faktörü E_2 değerleri her basınç değeri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan E_2 değerlerinin sabit sıcaklıkta basınçla değişimleri Şekil 6.15'de incelenmektedir.



Şekil 6.14 Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) hesaplanan y_2 mol kesirlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Marteau, vd., 1995) karşılaştırılması

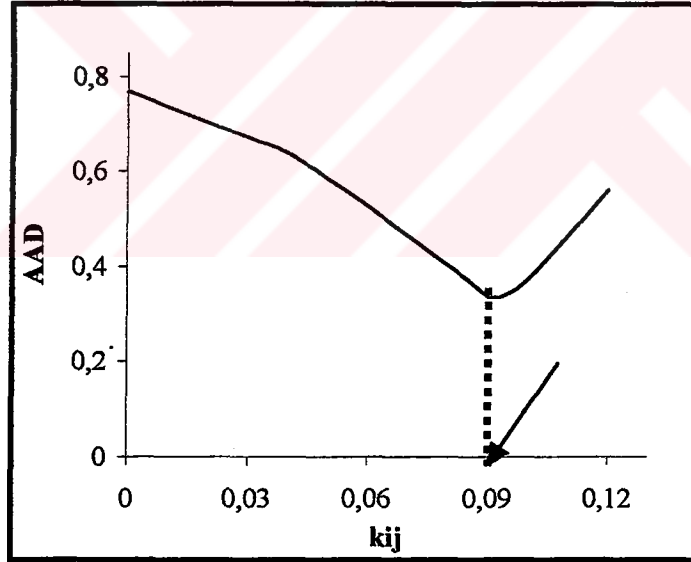


Şekil 6.15. Optimum k_{ij} değerine göre sabit sıcaklıkta (323K) hesaplanan artırma faktörü (E_2) değerlerinin basınçla değişimlerinin deneysel verilerle (Marteau, vd., 1995) karşılaştırılması

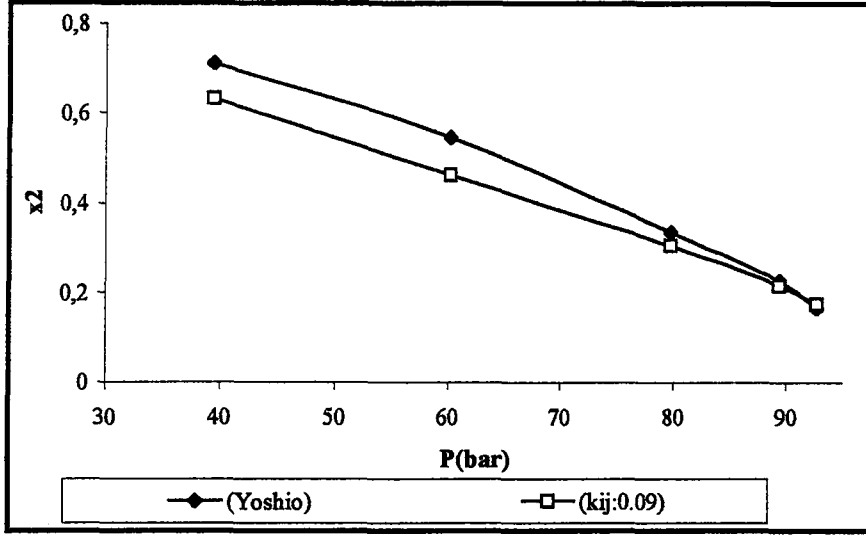
6.2. Sıvı Limonen ile Yapılan Tam Hesaplama Yöntemi ile Kaynaklardaki Verilerin Karşılaştırılması:

Limonen ile yapılan bu çalışma, Sandler'in (1987)'de hazırlamış olduğu QBASIC programı ile gerçekleştirilmiştir. Bulunan tüm değerler MathCad programında hazırlanan hesaplama ile karşılaştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, sıvı ve buhar fazın dengede olduğu bir durum göz önüne alınmış (eşitlik (3.7) ve sabit sıcaklıkta (323.2 K) deneysel basınç değerlerinde (Yoshio, vd., 1996) optimum k_{ij} değeri kullanılarak kaynaklardaki deneysel verilerle karşılaştırma yapılmıştır.

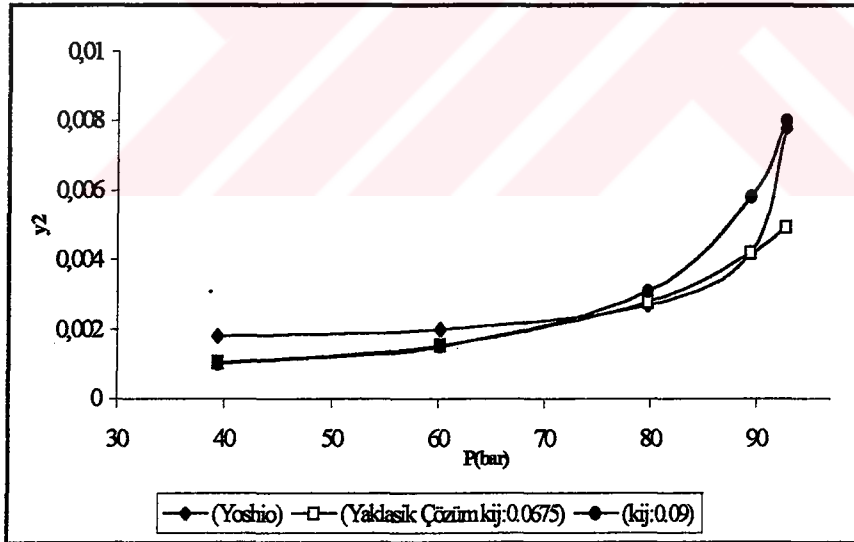
(3.30) ve (3.28) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan optimum k_{ij} değeri Şekil 6.16'da görülmektedir.



Şekil 6.16. 323K sıcaklıkta Tam Hesaplama için (3.29) ve (3.27) eşitliklerinden hesaplanan optimum k_{ij} değeri



Şekil 6.17. 323.2 K sıcaklıkta Sandler'in (1987) hazırladığı programla, Yoshio ve arkadaşlarının (1996) yapmış olduğu çalışmanın verilerinin sıvı fazdaki limonenin optimum k_{ij} değeri ile hesaplanan mol kesirleri (x_2) ile karşılaştırılması



Şekil 6.18 323.2 K sıcaklıkta Sandler'in (1987) hazırladığı programla, Yoshio ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmanın verilerinin ile gaz fazındaki limonenin optimum k_{ij} değerinde hesaplanan mol kesirleri (y_2) ile karşılaştırılması

Şekil 6.17’de ise, sabit 323.2 K sıcaklıkta, artan basınçla sıvı fazındaki limonene ait mol kesirlerinin azalmaktadır. Buradaki ortalama sapma $\pm\%8.92$ bulunmuştur. Şekil 6.18’de ise, sabit sıcaklıkta gaz fazındaki limonene ait mol kesirleri basınç artışıyla artmaktadır. Buradaki ortalama sapma $\pm\%25.66$ olarak hesaplanmıştır.



7. SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada, limonen ve kafur gibi esansiyel yağ bileşenlerinin süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri ve faz davranışları kuramsal olarak MathCad'de hazırlanan hesaplama yöntemi ve Sandler'in (1987) Q Basic'te hazırlanmış olduğu programla incelenmiş ve kaynaklarda verilen deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Kafur bir katı esansiyel yağ bileşenidir. Kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacim gibi fiziksel özellikleri kafurun bağ yapısından Joback Grup Katkı Metodu ile hesaplanmıştır. Kafur katı bir esansiyel yağ bileşeni olduğu için, MathCad'de hazırlanan programda katı – buhar dengesi göz önüne alınmıştır. Aynı zamanda katı fazda CO₂' in bulunmadığı kabul edilmiştir. Peng-Robinson kübik hal denklemindeki etkileşim parametresi olan k_{ij} , minimum sapmadan elde edilmiştir. Uygun k_{ij} değeri ile gaz fazına ait Z sıkıştırılabilirlik ve karışımın fugasite katsayısı bulunarak, bunların basınçla değişimleri grafiksel olarak belirlenmiştir. Gaz fazında kafurun mol kesirleriyle (y_2), artırma faktörü $E_2=y_2*P/P_2^{doy}$ değerleri, 308 , 318 ve 328 K sıcaklıklarında deneysel verilerle (Akgün, M., 1997) karşılaştırılmış, hesaplanan y_2 mol kesirleri ile deneysel veriler arasındaki ortalama sapmalar hesaplanmıştır. y_2 değerlerindeki ortalama sapmalar 308,318 ve 328 K sıcaklıkları için sırasıyla $\pm\%29.1$, $\pm\%27.45$, $\pm\%27.29$ 'dur. Sapmaların yaklaşık 100 barın üzerinde arttığı görülmüştür.

Limonen, 10 karbon atomlu monoterpen hidrokarbonlar sınıfından, sıvı bir esansiyel yağ bileşenidir. MathCad'de limonen için hazırlanan yaklaşık hesaplama yönteminde, fiziksel özellikler yine bağ yapılarından Joback Grup Katkı Metodu ile hesaplanmıştır ve sıvı – buhar dengesi göz önüne alınmıştır. Yaklaşık hesaplama yönteminde, CO₂'in sıvı fazda bulunmadığı kabul edilmiştir. Z sıkıştırılabilirlik ve karışımın fugasite katsayısı, Peng-Robinson kübik hal denklemiyle hesaplanmış ve basınçla değişimleri incelenmiştir. Peng-Robinson kübik hal denklemindeki etkileşim parametresi k_{ij} 'nin optimum değeri ile hesaplanan gaz fazında limonenin mol kesirleri (y_2) ve artırma faktörü ($E_2=y_2*P/P_2^{doy}$) değerleri, kaynaklardaki deneysel verilerle karşılaştırılmış ve ortalama sapmalar

hesaplanmıştır. y_2 değerlerindeki ortalama sapmalar 313 ve 323 K sıcaklıkları için Yoshio ve arkadaşlarının çalışmalarında (1996) sırasıyla $\pm\%8.25$, $\pm\%21.06$ ve Marteau ve arkadaşlarının 323 K sıcaklığında yapmış oldukları çalışmalarındaki (1995) ortalama sapma ise $\pm\%24.73$ 'dür.

Limonen ile yapılan tam hesaplama yönteminde ise, CO_2 'in sıvı fazda bulunduğu kabul edilmiş ve sonuçlar Sandler'in Q Basic'de hazırlanmış olduğu programla karşılaştırılmıştır. 323K sabit sıcaklıkta, kaynaklardaki deneysel x_2 değerleri ile hesaplanan x_2 değerleri arasındaki ortalama sapma $\pm\%8.92$ ve kaynaklardaki deneysel y_2 değerleri ve hesaplanan y_2 değerleri arasındaki ortalama sapma ise $\pm\%25.66$ olarak hesaplanmıştır.

Denklemlerde deneysel verileri gözönüne alan sadece bir parametreden yararlanılmasından dolayı, deneysel veriler ile hesaplanan veriler arasında özellikle 100 barın üzerinde sapmalar olabilmektedir. Birden fazla parametre kullanılması durumunda sapmaların en aza indirgenebileceği düşünülmektedir.

8. KAYNAKLAR

Akgün, M., Akgün, N., Dinçer, S., (1997), "Solubilities of Limonene and Camphor in Supercritical Carbon Dioxide", 4th Italian Conf. On Supercritical Fluids and Their Applications, 484-493, Capri, Italy.

Christianson, D.D., Friedrich, J. P., List, G.R., Warner, K., Bagley, E.B., Stringfellow, A., Inglett, G.E., (1984), "Supercritical Fluid Extraction of Dry-Milled Corn Germ with CO₂", *Journal of Food Science*, vol.49, 229-232.

Cohen, R.S., (1984), "High Pressure Equipment Selection and Capital Cost Considerations in the Design of Supercritical Fluid Extraction, Pilot Plants and Commercial Units", American Oil Chemist Society 75th Annual Meeting, 1-8, Dallas, Texas.

Kikic, I., Cortesi, A., (24-27 Nisan, 1995), "Supercritical Fluids Fundamentals and Applications", Annual Meeting, Palermo.

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

Matos, A.H., Azevedo, E. G., Ponte, M.N., Carrondo, M.T., Simoes, P.C., (1989), "Phase Equilibria of Natural Flavours and Supercritical Solvents", *Fluid Phase Equilibria*, 52, 357-364.

McHugh, M.A., Krukonis, V.J., (1986), "Supercritical Fluid Extraction", Butterworth Publishers, 69-95.

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

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., (1986), "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed.; McGraw-Hill: New York.

Reverchon, E., Della Porta, G., (1995), "Supercritical Carbon dioxide Extraction and Fractionation of Lavender Essential Oil and Waxes", *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1654-1658.

Sandler, S., (1987), "Program for Calculation of Phase Equilibrium in Mixture Using Annual Meeting The Peng-Robinson Equation of State", University of Delaware, USA. (Qbasic Program)

Sheng, Y., Chen, P., Chen, Y., (1992), "Calculations of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical CO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 967-973.

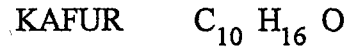
Sovová, H., Komers, R., (1994), "Supercritical Carbon dioxide Extraction of Caraway Essential Oil", *Chemical Engineering Science*, 49, 15, 2499-2905.

Stahl, E., Quirin, K.W., Gerard, D., (1988), "Dense Gases for Extraction and Refining", Springer-Verlag Press, Germany, 119-163.

Yoshio, I., Tatsuo, M., Kenji, S., Yoshio, K., Yasuhiko, A., (1996), "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Limonene", *J. Chem. Eng. Data*, 41, 951-952.

EK 1-A

KAFURUN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI



Kaynama Noktası $T_b := 482.25 \text{ K}$

Kafur

- halkasız 3·CH₃
- halkalı 3·CH₂
- 2·C
- 1·CH
- 1·C - O

JOBACK GRUP KATKI MODELİ (Reid, RC, 1986)

	Tc	Δ Pc	Vc
CH ₃	0.0141	-0.0012	65
CH ₂	0.0100	0.0025	48
C	0.0042	0.0061	27
CH	0.0082	0.0011	41
C - O	0.0284	0.0028	55

KRİTİK BASINÇ

$$\Delta := 3 \cdot 0.0141 + 3 \cdot 0.0100 + 2 \cdot 0.0042 + 1 \cdot 0.0082 + 1 \cdot 0.0284$$

$$\Delta = 0.117$$

$$T_c := \frac{T_b}{0.584 + (0.965 \cdot \Delta) - (\Delta)^2}$$

$$T_c = 705.627 \text{ K}$$

8. EKLER:

Bu bölümde, MathCad programıyla hazırlanan yaklaşık hesaplama yöntemleri verilmiştir. İki ana bölümden oluşmaktadır. Ek 1A ve Ek 1B’de kafur için hazırlanan yaklaşık hesaplama yöntemi, Ek 2A ve Ek 2B’de ise limonen için hazırlanan yaklaşık hesaplama yöntemi verilmiştir.

Ek 3’te ise hem katı kafur hem de sıvı limonen için hesaplanan deneysel değerler ve kaynaklardaki veriler tablolarda verilmiştir.



KRİTİK BASINÇ

$$\Delta := 3 \cdot (-0.0012) + 3 \cdot (0.0025) + 2 \cdot 0.0061 + 1 \cdot 0.0011 + 1 \cdot 0.0028$$

$$\Delta = 0.02$$

$$n := 27$$

$$P_c := (0.113 + 0.0032 \cdot 27 - \Delta)^{-2}$$

$$P_c = 31.071 \text{ bar}$$

KRİTİK HACİM

$$\Delta := 3 \cdot 65 + 3 \cdot 48 + 2 \cdot 27 + 1 \cdot 41 + 1 \cdot 55$$

$$\Delta = 489$$

$$V_c := 17.5 + \Delta$$

$$V_c = 506.5 \text{ cm}^3$$

MERKEZSİZLİK FAKTÖRÜ

$$T := 328 \text{ K}$$

$$R := 83.144$$

$$T_{br} := \frac{T_b}{T_c}$$

$$T_r := \frac{T}{T_c}$$

$$T_{br} = 0.683$$

$$T_r = 0.465$$

$$a_{tc} := 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c}$$

$$a_{tc} = 5.06525 \cdot 10^7$$

$$b_{tc} := 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

$$b_{tc} = 146.90287$$

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

$$w = 0.376$$

EK 1-B**KAFURUN YAKLAŞIK ÇÖZÜMÜ İÇİN MATHCAD'DE HAZIRLANAN HESAPLAMA YÖNTEMİ**

Saf maddenin fugasite katsayısını hesaplayabilmek için, o maddenin öncelikle istenilen sıcaklıktaki buhar basıncına ihtiyaç duyulmaktadır. Bulunan buhar basıncı ise Peng Robinson hal denkleminde kullanılarak belirli sıcaklıktaki buhar hacmi (V) hesaplanır. Peng Robinson hal denklemini üçüncü dereceden bir denklemdir ve MathCad'de sonuç kolaylıkla alınmaktadır.

Peng-Robinson Hal Denkleminde Yararlanılan Katsatsayıların Hesabı:

$$K := 0.37464 + 1.54226 \cdot w - 0.26992 \cdot w^2 \quad K = 0.916$$

$$\alpha := \left[1 + K \cdot \left(1 - \sqrt{Tr} \right) \right]^2 \quad \alpha = 1.66804$$

$$a := atc \cdot \alpha \quad b := btc$$

$$a = 8.449 \cdot 10^7$$

Belirli aralıklarda verilen buhar basınçlarının logaritmaları ve $1/T$ arasında çizilen grafiğin denklemini $\ln P^{doy} = -6179,8(1/T) + 19,666$ olarak bulunmuştur. Bu denklemlerle istenilen sıcaklıktaki buhar basıncını hesaplayabilmekteyiz. Bulunan P^{doy} değerine karşılık gelen V^{doy} değeri ise Peng Robinson hal denkleminde hesaplandı.

$$P^{doy} := 0.003043 \text{ bar}$$

$$V^{doyideal} := R \cdot \frac{T}{P^{doy}} \quad V^{doyideal} = 8.962 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$$

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

$$M := \begin{bmatrix} \frac{R \cdot T \cdot b^2}{P_{doy}} - \frac{a \cdot b}{P_{doy}} + b^3 \\ -3 \cdot b^2 - \frac{R \cdot T \cdot 2 \cdot b}{P_{doy}} + \frac{a}{P_{doy}} \\ b - \frac{R \cdot T}{P_{doy}} \\ 1 \end{bmatrix} \quad d := \text{polyroots}(M) \quad d = \begin{bmatrix} 164.214 \\ 2.641 \cdot 10^3 \\ 8.959 \cdot 10^6 \end{bmatrix}$$

$$d_2 = 8.959 \cdot 10^6 \quad V_{doy} := d_2$$

$$V_{doy} = 8.959 \cdot 10^6 \quad (\text{ideal gaz denkleminde elde edilen değere yakın})$$

Yukarıdaki denklemde, bulunan üç gerçek kökten en büyüğü buhar faz, en küçüğü ise katı faz için kullanılmaktadır.

Saf Maddenin Fugasite Katsayısının Hesabı:

$$AA := \frac{a \cdot P_{doy}}{R^2 \cdot T^2} \quad BB := \frac{b \cdot P_{doy}}{R \cdot T} \quad Z_{doy} := \frac{V_{doy} \cdot P_{doy}}{R \cdot T}$$

$$AA = 3.457 \cdot 10^{-4} \quad BB = 1.639 \cdot 10^{-5} \quad Z_{doy} = 0.99967$$

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

$$\Phi_{doy} = 0.99967$$

Karışım İçin Fugasite Katsayısının Hesabı:

$$P := 103 \text{ bar} \quad k_{ij} := -0.1125$$

Karbondioksitin Kritik Değerleri:

$$T_{cc} := 304.2 \text{ K} \quad P_{cc} := 73.8 \text{ bar} \quad V_{cc} := 93.9 \text{ cm}^3$$

$$T_{rr} := \frac{T}{T_{cc}} \quad T_{rr} = 1.078 \quad w_c := 0.225$$

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

$$a_3 = 3.963 \cdot 10^6$$

$$K := 0.37464 + 1.54226 \cdot w_c - 0.26992 \cdot w_c^2$$

$$K = 0.70798$$

$$\alpha_3 := \left[1 + K \cdot \left(1 - \sqrt{T_{rr}} \right) \right]^2$$

$$\alpha_3 = 0.94639$$

$$a_2 := a_3 \cdot \alpha_3 \quad a_2 = 3.75092 \cdot 10^6$$

$$b_2 := 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{cc}}{P_{cc}} \quad b_2 = 26.66327$$

Katı kafur için yaklaşık hesaplama yönteminde katı fazda karbondioksitin olmadığı kabul edildi. Daha sonrasında ise bir başlangıç değeri seçildi. Bu değer, P^{doy}/P oranı olarak kabul edildi.

$$x_1 := \frac{P^{doy}}{P} \quad (\text{ilk başlangıç değeri})$$

$$x_1 := 0.008616$$

$$x_2 := 1 - x_1 \quad x_2 = 0.99138$$

Peng Robinson hal denklemini Z için çözerek karışımın fugasite katsayısını hesaplayabilmek için öncelikle denklemdaki katsayıların karışım kurallarından yararlanılarak hesaplanması gerekmektedir.

$$a_{12} := (1 - k_{ij}) \cdot a^{0.5} \cdot a_2^{0.5} \quad a_{12} = 1.98049 \cdot 10^7$$

$$a_s := (x_1)^2 \cdot a + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot a_{12} + (x_2)^2 \cdot a_2 \quad a_s = 4.03118 \cdot 10^6$$

$$b_s := x_1 \cdot b + x_2 \cdot b_2 \quad b_s = 27.69925$$

$$a_{ik} := (1 - k_{ij}) \cdot a_3^{0.5} \cdot a_{tc}^{0.5} \quad a_{ik} = 1.576 \cdot 10^7$$

$$A_a := \frac{a_s \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad A_a = 0.55829$$

$$B_b := \frac{b_s \cdot P}{R \cdot T} \quad B_b = 0.10462$$

$$f(Z) := Z^3 - (1 - B_b) \cdot Z^2 + (A_a - 3 \cdot B_b^2 - 2 \cdot B_b) \cdot Z - (A_a \cdot B_b - B_b^2 - B_b^3)$$

$$M := \begin{bmatrix} -A_a \cdot B_b + B_b^2 + B_b^3 \\ A_a - 3 \cdot B_b^2 - 2 \cdot B_b \\ -1 + B_b \\ 1 \end{bmatrix} \quad v := \text{polyroots}(M) \quad v = \begin{pmatrix} 0.254 + 0.235i \\ 0.254 - 0.235i \\ 0.388 \end{pmatrix}$$

$$v_0 = 0.254 + 0.235i \quad v_2 = 0.388$$

$$Z := v_2 \quad Z = 0.38808$$

$$\hat{\Phi}_2 := \exp \left[\frac{btc}{bs} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - Bb) - \frac{Aa}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot Bb}} \cdot \left[\frac{2 \cdot (x_1 \cdot atc + x_2 \cdot aik)}{as} - \frac{btc}{bs} \right] \cdot \ln \left(\frac{Z + 2.414 \cdot Bb}{Z - 0.414 \cdot Bb} \right) \right]$$

$$\hat{\Phi}_2 = 0.00609$$

Karışım için fugasite katsayısı hesaplandıktan sonra sıra süperkritik karbondioksit içerisindeki katı kafurun y_2 mol kesirini hesaplamaya gelmektedir. Burada y_2 mol kesirini hesaplamak için yararlanılan denklemde katı kafurun hacmine gerek duyulmaktadır ki bunu yoğunluğundan hesaplamaktayız.

Vkati Hesabı:

$$\rho := 0.999 \quad M := 12 \cdot 10 + 1 \cdot 16 + 16$$

$$M = 152$$

$$V_{kati} := \frac{M}{\rho} \quad V_{kati} = 152.152 \text{ cm}^3$$

Süperkritik Karbondioksit İçerisindeki y_2 mol Miktarı Hesabı:

Burada E_2 olarak verilen ifade artırma faktörü olarak tanımlanmaktadır.

$$y_2 := \frac{P_{doy} \cdot \Phi_{doy} \cdot \exp \left[\int_{P_{doy}}^P \left(\frac{V_{kati}}{R \cdot T} \right) dP \right]}{\hat{\Phi}_2 \cdot P}$$

$$E_2 := y_2 \cdot \left(\frac{P}{P_{doy}} \right) \quad y_2 = 0.008616 \quad E_2 = 291.65147$$

EK 2-A

LİMONEN'İN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

dl - LIMONENE $C_{10}H_{16}$ Kaynama Noktası $T_b := 176 + 273.15$ $T_b = 449.15$ K

dl - limonene

halkasız 2·CH₃
1·CH₂
1·C
1·C

halkalı 1·CH
1·C
3·CH₂

JOBACK GRUP KATKI METODU(Reid,RC,1986)

	Tc	Δ Pc	Vc
CH3	0.0141	-0.0012	65
CH2	0.0100	0.0025	48
CH2	0.0113	-0.0028	56
CH	0.0082	0.0011	41
C	0.0067	0.0043	27
C	0.0143	0.0008	32
C	0.0117	0.0011	38

KRİTİK SICAKLIK

$$\Delta := 2 \cdot 0.0141 + 3 \cdot 0.0100 + 1 \cdot 0.0113 + 1 \cdot 0.0082 + 1 \cdot 0.0067 + 1 \cdot 0.0143 + 1 \cdot 0.0117$$

$$\Delta = 0.1104$$

$$T_c := \frac{T_b}{\left[0.584 + (0.964 \cdot \Delta) - (\Delta)^2 \right]}$$

$$T_c = 662.231 \text{ K}$$

$$T_c := 662.6 \text{ K} \quad (\text{Yoshio'nun kabul ettiği değer})$$

KRİTİK BASINÇ

$$\Delta := 2 \cdot (-0.0012) + 1 \cdot 0.0011 + 1 \cdot (-0.0028) + 1 \cdot 0.0043 + 1 \cdot 0.0008 + 1 \cdot 0.0011 + 3 \cdot 0.0025$$

$$\Delta = 0.01$$

$$n := 26$$

$$P_c := (0.113 + 0.0032 \cdot n - \Delta)^{-2}$$

$$P_c = 28.719 \text{ bar}$$

$$P_c := 27.5 \text{ bar} \quad (\text{Yoshio'nun kabul ettiği değer})$$

KRİTİK HACİM

$$\Delta := 2 \cdot 65 + 1 \cdot 38 + 1 \cdot 56 + 1 \cdot 41 + 1 \cdot 27 + 1 \cdot 32 + 3 \cdot 48$$

$$\Delta = 468$$

$$V_c := 17.5 + \Delta$$

$$V_c = 485.5 \text{ cm}^3$$

MERKEZSİZLİK FAKTÖRÜ

$$T := 323.2 \text{ K}$$

$$R := 83.144 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{br} := \frac{T_b}{T_c}$$

$$T_r := \frac{T}{T_c}$$

$$T_{br} = 0.678$$

$$T_r = 0.488$$

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

$$w = 0.293$$

$$w := 0.310 \quad (\text{Yoshio'nun kabul ettiği değer})$$

EK 2-B**LİMONENİN YAKLAŞIK ÇÖZÜMÜ İÇİN MATHCAD'DE HAZIRLANAN HESAPLAMA YÖNTEMİ**

Saf maddenin fugasite katsayısını hesaplayabilmek için, o maddenin öncelikle istenilen sıcaklıktaki buhar basıncına ihtiyaç duyulmaktadır. Bulunan buhar basıncı ise Peng Robinson hal denkleminde kullanılarak belirli sıcaklıktaki buhar hacmi (V) hesaplanır.

Peng Robinson hal denklemi üçüncü dereceden bir denklemdir ve MathCad'de sonuç kolaylıkla alınmaktadır.

Peng-Robinson Hal Denkleminde Yararlanılan Katsayıların Hesabı:

$$T_{br} := \frac{T_b}{T_c} \quad T_r := \frac{T}{T_c}$$

$$T_{br} = 0.678 \quad T_r = 0.488$$

$$a_{tc} := 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad a_{tc} = 5.04634 \cdot 10^7$$

$$b_{tc} := 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad b_{tc} = 155.85805$$

$$K := 0.37464 + 1.54226 \cdot w - 0.26992 \cdot w^2 \quad K = 0.827$$

$$\alpha := \left[1 + K \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad \alpha = 1.56089$$

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

$$a = 7.877 \cdot 10^7 \quad b = 155.858$$

Belirli aralıklarda verilen buhar basınçlarının logaritmaları ve $1/T$ arasında çizilen grafiğin denklemi $\ln P^{doy} = -5413,1(1/T) + 18,868$ olarak bulunmuştur. Bu denklemle istenilen sıcaklıktaki buhar basıncını hesaplayabilmekteyiz. Belirli sıcaklıktaki P^{doy} hesaplandıktan sonra Peng-Robinson hal denkleminde V^{doy} aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$P_{doy} := 0.01089 \text{ bar}$$

$$V_{ideal} := \frac{T \cdot R}{P_{doy}}$$

$$V_{ideal} = 2.466 \cdot 10^6$$

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

$$M := \begin{bmatrix} \frac{R \cdot T \cdot b^2}{P_{doy}} - \frac{a \cdot b}{P_{doy}} + b^3 \\ -3 \cdot b^2 - \frac{R \cdot T \cdot 2 \cdot b}{P_{doy}} + \frac{a}{P_{doy}} \\ b - \frac{R \cdot T}{P_{doy}} \\ 1 \end{bmatrix} \quad d := \text{polyroots}(M) \quad d = \begin{bmatrix} 177.106 \\ 2.445 \cdot 10^3 \\ 2.463 \cdot 10^6 \end{bmatrix}$$

$$d_2 = 2.463 \cdot 10^6 \quad V_{doy} := d_2$$

$$V_{doy} = 2.463 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \quad (\text{ideal gaz denkleminde elde edilen değere yakın})$$

Burada bulunan üç kökten en küçüğü sıvı faza ait hacimken en büyük değer ise buhar faza ait değerdir.

Saf Maddenin Fugasite Katsayısının Hesabı:

$$AA := \frac{a \cdot P_{doy}}{R^2 \cdot T^2}$$

$$BB := \frac{b \cdot P_{doy}}{R \cdot T}$$

$$Z_{doy} := \frac{V_{doy} \cdot P_{doy}}{R \cdot T}$$

$$AA = 0.00119$$

$$BB = 6.32 \cdot 10^{-5}$$

$$Z_{doy} = 0.99887$$

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

$$\Phi_{\text{doy}} = 0.99887$$

Karışım İçin Fugasite Katsayısının Hesabı:

Karışım için fugasite katsayısını hesaplayabilmek için öncelikle Z sıkıştırılabilirlik değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Z değerleri Peng-Robinson kübik hal denklemi çözülerek hesaplanmaktadır. Hal denkleminde kullanılan katsayılar karışım kurallarından yararlanılarak aşağıda hesaplanmıştır.

$$P := 92.7 \text{ bar} \quad k_{ij} := 0.0675 \quad \eta_{ij} := 0$$

Karbondioksitin Kritik Değerleri:

$$T_{cc} := 304.2 \text{ K} \quad P_{cc} := 73.7 \text{ bar} \quad V_{cc} := 93.9 \text{ cm}^3$$

$$T_{rr} := \frac{T}{T_{cc}} \quad T_{rr} = 1.062 \quad w_c := 0.225$$

Yaklaşık hesaplama yönteminde karbondioksitin sıvı fazda bulunmadığı kabul edildi ve ilk başlangıç değeri P^{doy}/P olarak seçildi.

$$x_1 := \frac{P^{\text{doy}}}{P} \quad x_1 = 1.175 \cdot 10^{-4}$$

$$x_1 := 0.00492$$

$$x_2 := 1 - x_1 \quad x_2 = 0.99508$$

$$a_3 := 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{cc}^2}{P_{cc}} \quad a_3 = 3.969 \cdot 10^6$$

$$K := 0.37464 + 1.54226 \cdot w_c - 0.26992 \cdot w_c^2 \quad K = 0.70798$$

$$\alpha_3 := \left[1 + K \cdot \left(1 - \sqrt{\text{Trr}} \right) \right]^2 \quad \alpha_3 = 0.95692$$

$$a_2 := a_3 \cdot \alpha_3 \quad a_2 = 3.79782 \cdot 10^6$$

$$b_2 := 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{cc}}{P_{cc}} \quad b_2 = 26.69944$$

$$a_{12} := (1 - k_{ij}) \cdot a^{0.5} \cdot a_2^{0.5} \quad a_{12} = 1.61284 \cdot 10^7$$

$$b_{12} := (1 - \eta_{ij}) \cdot \left(\frac{b + b_2}{2} \right) \quad b_{12} = 91.279$$

$$a_s := (x_1)^2 \cdot a + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot a_{12} + (x_2)^2 \cdot a_2 \quad a_s = 3.92037 \cdot 10^6$$

$$b_s := (x_1)^2 \cdot b + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot b_{12} + (x_2)^2 \cdot b_2 \quad b_s = 27.33491$$

$$a_{ik} := (1 - k_{ij}) \cdot a_3^{0.5} \cdot a_{tc}^{0.5} \quad a_{ik} = 1.32 \cdot 10^7$$

$$A_a := \frac{a_s \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad B_b := \frac{b_s \cdot P}{R \cdot T}$$

$$A_a = 0.50327 \quad B_b = 0.0943$$

$$f(Z) := Z^3 - (1 - B_b) \cdot Z^2 + (A_a - 3 \cdot B_b^2 - 2 \cdot B_b) \cdot Z - (A_a \cdot B_b - B_b^2 - B_b^3)$$

$$M := \begin{bmatrix} -Aa \cdot Bb + Bb^2 + Bb^3 \\ Aa - 3 \cdot Bb^2 - 2 \cdot Bb \\ -1 + Bb \\ 1 \end{bmatrix} \quad v := \text{polyroots}(M) \quad v = \begin{pmatrix} 0.225 - 0.179i \\ 0.225 + 0.179i \\ 0.455 \end{pmatrix}$$

$$v_0 = 0.225 - 0.179i$$

$$v_2 = 0.4549$$

$$Z := v_2$$

$$Z = 0.455$$

$$\hat{\Phi}_2 := \exp \left[\frac{btc}{bs} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - Bb) - \frac{Aa}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot Bb}} \cdot \left[\frac{2 \cdot (x_1 \cdot atc + x_2 \cdot aik)}{as} - \frac{btc}{bs} \right] \cdot \ln \left(\frac{Z + 2.414 \cdot Bb}{Z - 0.414 \cdot Bb} \right) \right]$$

$$\hat{\Phi}_2 = 0.04333$$

Karışım için fugasite katsayısı bulunduğundan sonra HBT metodu ile V_L hesaplanmıştır.

HBT Metodu İle V_L Hesabı:

$$R = 83.144$$

$$T = 323.2 \text{ K}$$

$$Tr = 0.488$$

$$Pc = 27.5 \text{ bar}$$

$$w = 0.31$$

$$Tc = 662.6$$

$$Zra := 0.29056 - 0.08775 \cdot w$$

$$Zra = 0.263$$

$$Vs := R \cdot \frac{Tc}{Pc} \cdot Zra \left[1 + (1 - Tr)^{\frac{2}{7}} \right]$$

$$Vs = 175.249$$

$$a := -9.070217$$

$$b := 62.45326$$

$$d := -135.1102$$

$$f := 4.79594$$

$$g := 0.250047 \quad h := 1.14188 \quad j := 0.0861488 \quad k := 0.0344483$$

$$c := j + k \cdot w \quad l := \exp(f + g \cdot w + h \cdot w^2)$$

$$\beta := \left[-1 + a \cdot (1 - Tr)^{\frac{1}{3}} + b \cdot (1 - Tr)^{\frac{2}{3}} + d \cdot (1 - Tr) + l \cdot (1 - Tr)^{\frac{4}{3}} \right] \cdot Pc$$

$$\beta = 614.058$$

$$VL := Vs \cdot \left(1 - c \cdot \ln \left(\frac{\beta + P}{\beta + Pdoy} \right) \right) \quad VL = 172.864 \quad \text{cm}^3$$

En son aşamada ise süperkritik karbondioksit içerisindeki y_2 mol miktarı hesaplandı. Burada dikkat edilen nokta başlangıçta verilen ilk değerle y_2 mol miktarının aynı olması idi. Başlangıç değeri y_2 mol kesirine eşit çıkana kadar işlemlere devam edildi. Burada E_2 şeklinde tanımlanan ifade, artırma faktörüdür.

$$y_2 := \frac{Pdoy \cdot \Phi_{doy} \cdot \exp \left[\int_{Pdoy}^P \left(\frac{VL}{R \cdot T} \right) dP \right]}{\hat{\Phi}_2 \cdot P} \quad E_2 := y_2 \cdot \left(\frac{P}{Pdoy} \right)$$

$$y_2 = 0.00492$$

$$E_2 = 41.851$$

EK 3 HESAPLANAN DENEYSEL DEĞERLER İLE KAYNAKLARDAKİ VERİLERİN ÇİZELGELERDE GÖSTERİLMESİ

Çizelge E.3.1 Katı kafurun 308 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Akgün,M.,1997)

P(bar)	$y_2(k_{ij}:-0.1275)$	$y_2(\text{Akgün,M.,1997})$
65	0,000511	0,003110
69	0,000710	0,001221
73	0,001117	0,001563
75	0,001625	0,011500
78	0,011660	0,016760
86	0,012532	0,017300
90	0,012813	0,017910
99	0,013261	0,015340
107	0,013531	0,014000
111	0,013637	0,013640
120	0,013822	0,012600
130	0,013967	0,013610
144	0,014097	0,011450
163	0,014185	0,011050

Çizelge E.3.2 Katı kafurun 318 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Akgün,M.,1997)

P(bar)	$y_2(k_{ij}:-0.1075)$	$y_2(\text{Akgün,M.,1997})$
67	0,000633	0,004150
70	0,000741	0,001296
74	0,000935	0,001364
81	0,001542	0,002063
89	0,004242	0,004095
103	0,012999	0,014240
111	0,013999	0,015720
120	0,014700	0,016560
143	0,015657	0,013700
159	0,015995	0,011300

Çizelge E.3.3 Katı kafurun 328 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Akgün,M.,1997)

P(bar)	$y_2(k_{ij}=-0.1125)$	$y_2(\text{Akgün,M.,1997})$
63	0,000727	0,003120
69	0,000913	0,001802
78	0,001355	0,001450
86	0,002062	0,002177
90	0,002635	0,001971
103	0,008616	0,008100
111	0,015574	0,028260
128	0,019562	0,026500
146	0,021157	0,025400
159	0,021810	0,020340

Çizelge E.3.4 Sıvı limonenin 313,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Yoshio,vd.,1996)

P(bar)	$y_2(k_{ij}=0.04)$	$y_2(\text{Yoshio,vd.,1996})$
59,7	0,001190	0,001100
69,3	0,001748	0,001500
75,3	0,002410	0,002600
78,7	0,003070	0,003100

Çizelge E.3.5 Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki veriler (Yoshio,vd.,1996)

P(bar)	$y_2(k_{ij}=0.0675)$	$y_2(\text{Yoshio vd.,1996})$
39,4	0,00105	0,00180
60,2	0,00153	0,00200
79,4	0,00278	0,00270
89,4	0,00419	0,00420
92,7	0,00492	0,00780

Çizelge E.3.6 Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta yaklaşık hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ve kaynaklardaki y_2 değerleri (Marteau, vd.,1995)

P(bar)	$y_2(k_{ij}:0.01125)$	$y_2(\text{Marteau, vd.,1995})$
90,30	0,00699	0,0055
93,50	0,00899	0,0073
93,80	0,00922	0,0079
95,30	0,01036	0,0097
95,50	0,01051	0,0101
96,50	0,01124	0,0122
97,20	0,01170	0,0153
97,45	0,01186	0,0151
97,70	0,01201	0,0194
97,85	0,01210	0,0185
98,20	0,01230	0,0234
98,50	0,01247	0,0231

Çizelge E.3.7 Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta tam hesaplama yöntemi ile hesaplanan x_2 değerleri ve kaynaklardaki x_2 değerler (Yoshio, vd.,1995)

P(bar)	$x_2(k_{ij}:0.09)$	$x_2(\text{Yoshio, vd.,1996})$
39,4	0,63120	0,71270
60,2	0,46280	0,54590
79,7	0,30620	0,33500
89,4	0,21470	0,22560
92,7	0,17370	0,16620

Çizelge E.3.8 Sıvı limonenin 323,2 K sıcaklıkta tam hesaplama yöntemi ile elde edilen y_2 değerleri ile kaynaklardaki y_2 değerleri (Yoshio, vd.,1995)

P(bar)	$y_2(k_{ij}:0.09)$	$y_2(\text{Yoshio, vd.,1996})$
39,4	0,00100	0,00180
60,2	0,00150	0,00200
79,7	0,00310	0,00270
89,4	0,00580	0,00420
92,7	0,00800	0,00780

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 23.07.1972

Doğum Yeri : İzmir

Lise : 1983-1991 Özel Saint Benoit Fransız Lisesi

Lisans : 1991-1995 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 1995- Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı