

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

168401

**YÜKSEK BASINÇLARDA CO₂-METİL METAKRİLAT
İKİLİ SİSTEMİNİN FAZ DAVRANIŞI**

Kimya Mühendisi İpar Nimet UZUN

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)

İkinci Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mesut AKGÜN (YTÜ)

Salih Dinçer
Mesut Akgün

Özkan
Y. Doç. Dr. Demire ÖZKAN

Özkan

11. Özlem Cankurtaran

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMA ALANLARI	4
2.1 Süperkritik Akışkanların Özellikleri.....	4
2.2 Bazı Süperkritik Akışkan Uygulamaları	9
2.2.1 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	9
2.2.2 Süperkritik Akışkan Ortamında Partikül Tasarımı	11
2.2.3 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon.....	15
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK ve FAZ DENGESİ	18
3.1 Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerinin Ölçümünde Kullanılan Deneysel Teknikler	18
3.1.1 Statik Yöntem.....	19
3.1.1.1 Analitik Yöntem	20
3.1.1.2 Sentetik Yöntem	21
3.1.2 Dinamik Yöntem	23
3.1.2.1 Akışlı Yöntem.....	23
3.1.2.2 Sirkülasyon Yöntemi.....	27
3.2 Faz Dengesi Hesaplamaları	28
3.2.1 Faz Dengesi Hesaplamalarında Kullanılan Modeller	29
3.2.1.1 Hal Eşitliği Modelleri.....	30
3.2.1.2 Grup Katkı Yöntemleri	43
3.2.1.3 İstatistiksel Mekanik ve Moleküler Simülasyon Yöntemleri.....	46
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	48
4.1 Deneyselde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	48
4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
4.1.2 Kullanılan Cihazlar	48

4.2	Deneylerin Yapılışı	48
4.3	DeneySEL Bulgular.....	49
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	52
5.1	DeneySEL Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Hesaplamaları ile Karşılaştırılması.....	52
5.2	DeneySEL Verilerin Değerlendirilmesi	61
KAYNAKLAR.....		64
INTERNET KAYNAKLARI.....		69
EKLER.....		70
Ek 1	323.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	71
Ek 2	323.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	72
Ek 3	323.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	73
Ek 4	323.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	74
Ek 5	333.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	75
Ek 6	333.15 K için tek parametrelİ PREOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	76
Ek 7	333.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	77
Ek 8	333.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	78
Ek 9	343.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	79
Ek 10	343.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	80
Ek 11	343.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	81
Ek 12	343.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	82
Ek 13	353.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	83
Ek 14	353.15 K için tek parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	84
Ek 15	353.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler	85
Ek 16	353.15 K için İki parametrelİ PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi	86
ÖZGEÇMİŞ.....		87

SİMGE LİSTESİ

A	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti
a	Hal eşitliği sabiti
a_c	Kritik noktadaki hal eşitliği sabiti
a_i, a_j	i ve j maddeleri için hal eşitliği sabiti
a_{ij}	i ve j bileşenli karışma kuralı parametresi
a_k	Karışım için hal eşitliği sabiti
B	Karışım için düzenlenmiş hal eşitliği sabiti
b	Hal eşitliği sabiti
b_c	Kritik noktadaki hal eşitliği sabiti
b_i, b_j	i ve j maddeleri için hal eşitliği sabiti
b_{ij}	i ve j bileşenli karışma kuralı parametresi
b_k	Karışım için hal eşitliği sabiti
c, d	Hal eşitliği sabitleri
f	Fugasite
\hat{f}_i	Bir karışımdaki i maddesinin fugasitesi
\hat{f}_i^{buh}	Bir karışımdaki i maddesinin buhar fazı fugasitesi
$\hat{f}_i^{sıvı}$	Bir karışımdaki i maddesinin sıvı fazı fugasitesi
G^E	Gibbs serbest enerji fark fonksiyonu
K_i	Denge sabiti
k_{ij}, k_{ji}	Moleküller arasındaki etkileşimleri ifade eden ikili etkileşim parametreleri
L	Sıvı fazdaki madde miktarı
l_{ij}	Moleküller arasındaki boyut farklılıklarını ifade eden ikili etkileşim parametresi
N_x	Sıvı fazından alınan veri sayısı
N_y	Buhar fazından alınan veri sayısı
P	Basınç
P_c	Kritik basınç
P_r	İndirgenmiş basınç
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
T_b	Kaynama sıcaklığı
T_c	Kritik sıcaklık
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
V	Hacim
V_f	Serbest molar hacim
x	Sıvı fazındaki mol kesri
x_i	i bileşenin sıvı fazındaki mol kesri
x_i^0	i bileşenin beslemedeki mol kesri
y	Buhar fazındaki mol kesri
y_i	i bileşenin buhar fazındaki mol kesri
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü
Z_c	Kritik sıkıştırılabilirlik faktörü
Z^{buh}	Karışımın buhar fazı sıkıştırılabilirlik faktörü
$Z^{sıvı}$	Karışımın sıvı fazı sıkıştırılabilirlik faktörü
α	İndirgenmiş sıcaklık ve merkezizlik faktörüne bağlı bir parametre
δ	Hal eşitliği sabiti
ε	Hal eşitliği sabiti
η	Hal eşitliği sabiti

θ	Hal eşitliği sabiti
κ	Merkezsizlik faktörüne bağlı bir parametre
κ_T	İzotermal sıkıştırılabilirlik
μ	Kimyasal potansiyel
μ_i	i maddesinin kimyasal potansiyeli
μ_i^{buh}	i maddesinin buhar fazı kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{sıvı}$	i maddesinin sıvı fazı kimyasal potansiyeli
ρ	Yoğunluk
ρ_c	Kritik yoğunluk
ρ_r	İndirgenmiş yoğunluk
σ	Kullanılan hal eşitliğine bağlı bir sabit
ϕ	Fugasite katsayısı
ϕ_i	i maddesinin saf haldeki fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i$	Bir karışımdaki i maddesinin fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{buh}$	Bir karışımdaki i maddesinin buhar fazı fugasite katsayısı
$\hat{\phi}_i^{sıvı}$	Bir karışımdaki i maddesinin sıvı fazı fugasite katsayısı
ϕ_k	Karışımın fugasite katsayısı
ϕ_k^{buh}	Karışımın buhar fazı fugasite katsayısı
$\phi_k^{sıvı}$	Karışımın sıvı fazı fugasite katsayısı
ω	Merkezsizlik faktörü

KISALTMA LİSTESİ

AAD	Ortalama Mutlak Sapma (Average Absolute Deviation)
AEOS	Association + Equation of State
APACT	Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory
ASES	Aerosol Çözücü Ekstraksiyon Sistemi (Aerosol Solvent Extraction System)
BACK	Boublik-Alder-Chen-Kreglewski
BWR	Benedict-Webb-Rubin
CPA	Cubic Plus Association
EOS	Hal Eşitliği (Equation of State)
FID	Alev İyonizasyon Detektörü (Flame Ionization Detector)
GAS	Gaz Karşıt Çözücü (Gas Anti-Solvent)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
HV	Huron-Vidal
IR	Kızılötesi (Infrared)
MMA	Metil Metakrilat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
OF	Amaç Fonksiyonu (Optimization Function)
PACT	Perturbed Anisotropic Chain Theory
PCA	Sıkıştırılmış Karşıt Çözücü İçinde Çöktürme (Precipitation in Compressed Antisolvent)
PHCT	Perturbed Hard Chain Theory
PHSC	Perturbed Hard-Sphere Chain
PTV	Patel-Teja-Valderrama
PR	Peng-Robinson
RESS	Süperkritik Çözeltilerin Hızlı Genleşmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions)
RK	Redlich-Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SAS	Süperkritik Karşıt Çözücü (Supercritical Anti-Solvent)
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
SCF	Süperkritik Akışkan (Supercritical Fluid)
SCFE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (Supercritical Fluid Extraction)
SEDS	Çözeltide Dağılımı Arttırılmış Süperkritik Akışkanlar (Solution Enhanced Dispersion of Supercritical Fluids)
SPHCT	Simplified Perturbed Hard Chain Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SSAFT	Simplified Statistical Associating Fluid Theory
TPT	Thermodynamic Perturbation Theory
UNIFAC	UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UV/VIS	Ultraviyole/Visible
vdW	van Der Waals
WS	Wong-Sandler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Saf bir maddenin faz diyagramı	4
Şekil 2.2 Suyun izotermal sıkıştırılabilirliğinin yoğunlukla değişimi	5
Şekil 2.3 Saf bir maddenin indirgenmiş yoğunluğunun indirgenmiş basınçla değişimi	6
Şekil 2.4 Saf karbondioksit faz diyagramı	8
Şekil 2.5 SCFE prosesi.....	10
Şekil 2.6 RESS prosesi ve partikül oluşum mekanizması.....	13
Şekil 2.7 Karşıt çözücü prosesleri ve bu proseslere ait partikül oluşum mekanizması	14
Şekil 3.1 Statik yöntem	19
Şekil 3.2 Analitik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3 Sentetik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.4 Dinamik yöntem.....	24
Şekil 3.5 Akışlı sistemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi	25
Şekil 3.6 Akışlı yöntemle faz dengesi ölçümü yapan farklı bir sistemin şematik gösterimi ...	26
Şekil 3.7 Faz dengesi ölçümlerinde deney, model ve simülasyon arasındaki ilişki	29
Şekil 3.8 Hal eşitliklerinin kökenlerine göre sınıflandırılması.....	31
Şekil 3.9 Buhar-sıvı denge hesaplamalarında kullanılan Q-Basic diliyle yazılmış programın algoritması.....	42
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 5.1 323.15 K için CO ₂ -MMA sisteminin faz denge eğrisi	53
Şekil 5.2 333.15 K için CO ₂ -MMA sisteminin faz denge eğrisi	54
Şekil 5.3 343.15 K için CO ₂ -MMA sisteminin faz denge eğrisi	55
Şekil 5.4 353.15 K için CO ₂ -MMA sisteminin faz denge eğrisi	56
Şekil 5.5 CO ₂ -MMA buhar-sıvı denge verileri.....	58
Şekil 5.6 CO ₂ -MMA ikili sistemi için 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K'deki kritik basınç (P_c) değerleri.....	61
Şekil 5.7 Tek parametrelili PR-EOS için deneysel ve model verilerin uyumluluğunun incelenmesi.....	63
Şekil 5.8 İki parametrelili PR-EOS için deneysel ve model verilerin uyumluluğunun incelenmesi.....	64

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	6
Çizelge 2.2 Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri	7
Çizelge 3.1 Kübik hal eşitliklerindeki α terimi için geliştirilmiş bazı ifadeler	36
Çizelge 3.2 Van der Waals hal eşitliğindeki etkileşim teriminin farklılaştırılmasıyla elde edilen bazı hal eşitlikleri	38
Çizelge 3.3 Kübik hal eşitlikleriyle kullanılan bazı karışma kurallarının sınıflandırılması	45
Çizelge 4.1 Metil metakrilat ve CO ₂ 'in termofiziksel özellikleri	48
Çizelge 4.2 CO ₂ -MMA ikili sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesine ait deneysel veriler ve tek parametrelili PR-EOS model denkleminde elde edilen model veriler	50
Çizelge 4.3 CO ₂ -MMA ikili sisteminde CO ₂ için buhar-sıvı dengesine ait deneysel veriler ve iki parametrelili PR-EOS model denkleminde elde edilen model veriler	51
Çizelge 5.1 k_{ij} , l_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar	52
Çizelge 5.2 Bu çalışmadaki ve kaynaklardaki CO ₂ -MMA ikili sistemine ait faz dengesi verilerinin karşılaştırılması	59
Çizelge 5.3 Bu çalışmada belirlenen k_{ij} , l_{ij} ve AAD değerlerinin kaynaklardakilerle karşılaştırılması	61

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e, çalışmalarım sırasında yardım ve desteğiyle bana yol gösteren ikinci tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mesut Akgün'e saygı ve minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı finanse eden YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (22-07-01-04) ve Devlet Planlama Teşkilatı'na (22-DPT-07-01-01), deney sistemimle ilgili malzemeleri titizlikle imal eden Erikman Kardeşler Ltd.'e, çalışmalarım sırasında her zaman yanımda yer alan ve her konuda bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşım Araş. Gör. Nil Baran ve eski çalışma arkadaşım Kimya Yük. Müh. S. Didem Emel'e, çalışmalarım ve tezimin hazırlanması aşamasında çok büyük katkısı bulunan ve her zaman bana destek olan değerli arkadaşlarım, Araş. Gör. Ömer Faruk Dilmaç, Kimya Müh. Mehmet Selçuk Mert ve Kimya Yük. Müh. İsmail Kapudere'ye, varlıklarıyla bana her zaman destek ve moral olan tüm arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca bana emeği geçmiş tüm öğretmenlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da eksilmeyen sevgi, ilgi ve desteğiyle bana güç veren ve attığım her adımda büyük payı olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

ÖZET

Çeşitli maddelerin yüksek basınçlarda veya süperkritik koşullarda faz davranışının incelenmesi birçok kimyasal prosesin tasarımı ve çalışma koşullarının belirlenmesi açısından gereklidir ve temel bilgi niteliğindedir. Karbondioksit-metil metakrilat ikili sisteminin faz davranışının incelendiği bu çalışmada, karbondioksitin kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ve kritik basıncının biraz altındaki ve üstündeki basınçlarda çalışıldığı için öncelikle süperkritik akışkanlar hakkında ayrıntılı olarak bilgi verilmiştir. Kaynaklarda, süperkritik akışkan kullanılarak gerçekleştirilen faz dengesi çalışmalarının daha çok ikili karışımlar üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Bunun nedeni üçlü ve çok bileşenli karışımların faz dengesi çalışmalarının hem kuramsal hem de deneysel zorluklar içermesidir. Fakat son yıllarda, kompleks sistemlerin faz davranışının geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında incelenmesi araştırmacıların dikkatini çekmeye başlamıştır. Süperkritik ortamda çeşitli maddelerin faz davranışının incelenmesinin araştırmaya oldukça açık bir konu olduğu anlaşılmaktadır.

Bu tezde, polimer endüstrisi için önemli bir hammadde olan metil metakrilatın karbondioksit içerisindeki faz davranışı, 323.15, 333.15, 343.15, 353.15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa gibi yüksek bir basınç aralığında incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda CO₂-metil metakrilat ikili sisteminin belirtilen sıcaklıklardaki yaklaşık kritik basınç değerleri bulunmuştur. Statik yöntem kullanılarak elde edilen deneysel veriler hem tek, hem iki parametrelili Peng-Robinson hal eşitliği kullanılarak hesaplanan model sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Hal eşitliğine ikinci bir parametre eklenmesinin sonuçları çok fazla etkilemediği görülmüştür. Buhar-sıvı faz dengesi verilerinin hesaplanmasında Q-Basic programlama diliyle hazırlanmış ve kaynaklardan alınmış bir bilgisayar yazılımından faydalanılmıştır.

Anahtar Kelime: Hal eşitliği, yüksek basınç, metil metakrilat, karbondioksit, buhar-sıvı dengesi

ABSTRACT

Phase behavior of various components at high pressures or in supercritical fluids is very essential for the design of many chemical processes and setting the operating conditions. In this study, where the phase behavior of carbon dioxide-methyl methacrylate binary system was investigated, the experiments were carried out at temperatures above the critical temperature of carbon dioxide and at pressures slightly lower and higher than the critical pressure of carbon dioxide. In the first section, firstly a detailed information about supercritical fluids is given. The literature data show that phase equilibrium studies using supercritical fluids mainly focused on binary systems because of the theoretical and experimental constraints imposed by ternary and multi-component systems. However, in recent years, determination of phase behavior of complex systems at a wide range of pressures and temperatures has attracted attention, and there is a lot of space for research in this field.

In this thesis, the phase behavior of methyl methacrylate, an important raw material for polymer industry, in carbon dioxide was measured at temperatures of 323.15, 333.15, 343.15 and 353.15 K, and in the pressure range of (6-13) MPa. Approximate critical pressures at each temperature were found experimentally. Experimental results obtained using static method were correlated with both single and two-parameter Peng-Robinson equation of state. Correlation results show that the addition of a second parameter to PR-EOS does not affect significantly the accuracy of the model. A computer program written using Q-Basic was used for vapor-liquid equilibrium calculations.

Keywords: Equation of state, high pressure, methyl methacrylate, carbon dioxide, vapor-liquid equilibria.

1. GİRİŞ

Sıcaklığı ve basıncı, kritik sıcaklığı ve basıncının üstünde olan bir akışkan “süperkritik akışkan” olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanlar, fizikokimyasal açıdan gaz ve sıvı fazı arasında özellikler sergilerler. Bu bakımdan, süperkritik akışkanlar, bilinen akışkanlardan farklı, özellikleri basınç ve sıcaklık değişimleriyle kolaylıkla ayarlanabilen akışkanlar olarak bilinirler. Bu ayarlanabilir özelliklerinden dolayı klasik çözücülere göre kullanım açısından daha esnek ve avantajlıdır ve çeşitli kimya mühendisliği uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler (McKetta ve Weismante, 1996; Noyori, 1999). Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar CO₂'in kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda, kritik basıncının biraz altındaki ve üstündeki basınçlarda gerçekleştirildiği için süperkritik akışkanlar hakkında ayrıntılı olarak bilgi verilmiştir.

“Kritik nokta” tanımı ilk olarak 1869’da Thomas Andrews tarafından yapılmış ve bu tanım kritik hali açıklayarak süperkritik akışkan biliminin doğmasına ön ayak olmuştur. Süperkritik akışkanların çözünlülük davranışı ise ilk olarak 1879’da Hannay ve Hogarth tarafından Londra’da gerçekleştirilen bir toplantıda dile getirilmiştir. Bu araştırmacılar etanolün kritik sıcaklığı üstündeki sıcaklıklarda çeşitli inorganik tuzların çözünlülüğünün basınçla değişimini gözlemlemişlerdir (Kajimoto, 1999). 1879’dan bu yana birçok maddenin yüksek basınçlardaki faz dengesi ve çözünlülüğü üzerine çalışmalar yapılmıştır. 1940 ve 50’li yıllarda Diepen ve Scheffer vd.’nin çalışmalarıyla bu konuya olan ilgi tekrar canlanmıştır. 1955 yılında Todd ve Elgin birçok sıvı ve katının süperkritik etilendeki faz davranışını incelemişlerdir. Aromatikler, aldehidler, kısa ve uzun zincirli alkoller ve parafinlerle çalışmışlar ve elde ettikleri verileri yeni ayırma proseslerinin tasarımında kullanmışlardır. Fakat buna rağmen, 1940 ve 60’lı yıllarda yüksek basınçlardaki karışımların faz davranışına termodinamik kitaplarında pek fazla yer verilmemiştir. Bu konudaki çalışmalar esas olarak son otuz yılda hız kazanmıştır. Son bir yüzyıldır bilinmesine karşın süperkritik akışkanlar ve prosesleri hakkındaki temel bilgiler son otuz yıldır akademik ve endüstriyel araştırma-geliştirme merkezlerinin gündemine yerleşmiştir (McHugh ve Krukoniş, 1986; Schnider, 1998).

Süperkritik akışkan teknolojisinin ilerlemesindeki başlıca nedenler şu şekilde sıralanabilir:

- ⊙ Enerji maliyetlerinin artması ve buna paralel olarak enerji kullanılarak gerçekleştirilen klasik ayırma proseslerinin maliyetlerindeki artışlar,
- ⊙ Klorlu hidrokarbonlar gibi çevreye zarar veren endüstriyel çözücülerin kullanımına birtakım yasal kısıtlamaların getirilmesi,

- © Kirlilik kontrolü konusundaki yasal zorunlulukların endüstriyi alternatif atık arıtım tekniklerine yöneltmesi,
- © Klasik proseslerle üretilen maddelerin performansının artmasına yönelik talepler.

Süperkritik akışkan teknolojisi, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere USA ve Japonya'da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar, kromatografi, biyoteknoloji, polimerlerin fraksiyonlanması, ayırma ve saflaştırma, polimerizasyon ortamı, ve partikül tasarımı gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Endüstride, doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi, bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi proseslerde kullanılmaktadır (Lepilleur vd., 1997; Cansell vd., 2003). Yukarıda da belirtildiği gibi ayarlanabilir özellikleri ve çevreye uyumlu olması nedeniyle süperkritik akışkanlar, ayırma prosesleri ve kimyasal reaksiyonlar için önemli bir çözücüdür. Ancak, teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir proseslerin geliştirilmesi süperkritik ortamdaki çözelti termodinamiğinin anlaşılmasıyla mümkündür (Eckert vd., 1986; Yonker vd., 1998). Çalışılan maddelerin çözünürlük verileri tüm bu proseslerin geliştirilmesi açısından temel bilgi ve anahtar parametre niteliğindedir (Subra vd., 1997; Akgün vd., 1999; Marr ve Gamse, 2000).

Metil metakrilat (MMA), aseton siyanohidrinin asit katalizörüyle metanolizinden elde edilen, polimer endüstrisi için önemli bir monomerdur. Metil metakrilat gibi birçok monomerin polimerizasyonu organik çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir. Dünya çapında, polimerizasyon proseslerinde yılda 7 milyon tondan fazla organik çözücü kullanılmaktadır. Polimer endüstrisinde büyük miktarlarda çevreye zararlı çözücülerin kullanılması araştırmacıları yeni alternatifler bulmaya yöneltmiştir (Kendall vd., 1999; Lora ve McHugh, 1999; Uzun vd., 2005). Üründen kolaylıkla ayrılması, atık çözücü problemini ortadan kaldırması ve ayarlanabilen özellikleri nedeniyle istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağladığı için süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) ortamında polimerizasyon, son yıllarda oldukça önem kazanan bir konu haline gelmiştir. Kaynaklarda, metil metakrilatın $scCO_2$ ortamında polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği birçok çalışma yer almaktadır (Hsiao vd., 1995; Akgün vd., 2005; Baran vd., 2005).

Süperkritik ortamdaki polimerizasyon proseslerinde reaksiyon sırasında sistemin bileşiminin değişmesi bu sistemlerin termodinamik ve kinetik açıdan ilgi çekmelerine neden olmaktadır

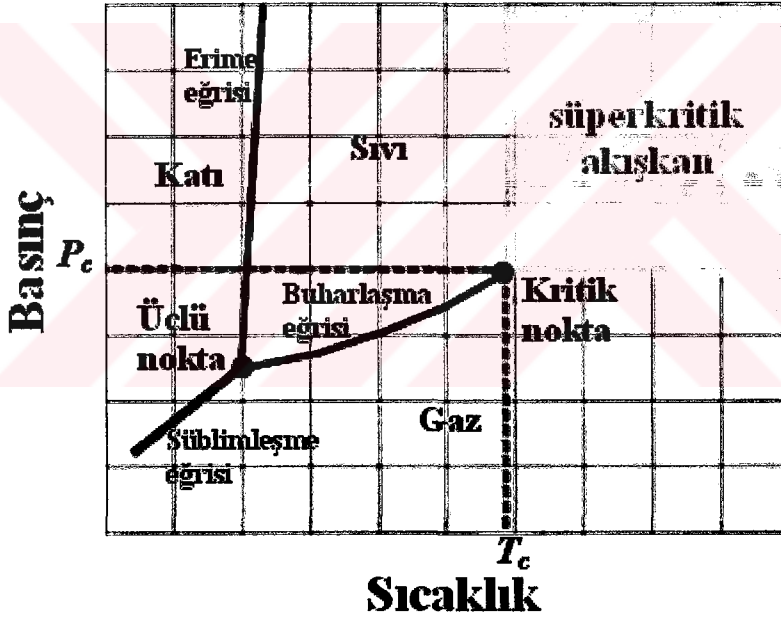
(Yeo ve Kiran, 2004a). Kimyasal reaksiyon termodinamiğinin ve kinetiğinin iyi anlaşılması için öncelikle reaksiyon sistemlerinin faz dengesi verilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Subramaniam ve McHugh, 1986). Bu açıdan, CO₂-MMA ikili sistemine ait faz dengesi verileri metil metakrilatın polimerizasyonu için önemli bir parametredir. Lora ve McHugh (1999) sentetik yöntem kullanarak 313, 353 and 379 K sıcaklıklarında ve (1-14) MPa basınç aralığında, CO₂-MMA sisteminin faz davranışını incelemişler ve sadece sıvı faza ait denge verilerini elde etmişlerdir. Zwolak vd. (2005) CO₂-MMA ikili sisteminin faz davranışını 308, 313, 323, 333 K sıcaklıklarında ve (1-8) MPa basınç aralığında statik yöntem kullanarak incelemişlerdir. Zwolak vd. (2005) yaptıkları çalışmada buhar fazındaki metil metakrilat çok düşük miktarlarda olduğundan buhar fazı için yapılan deneylerin hassasiyetinin düşük olduğunu belirtmişler ve bu nedenle de buhar fazı denge verilerini hesaba katmamışlardır. Bu çalışmalarda sadece sıvı faza ait denge verileri belirtilmiştir ve şu ana kadar kaynaklarda hem sıvı hem de buhar fazına ait denge verilerinin bir arada yer aldığı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tezde, CO₂-MMA ikili sisteminin faz davranışı, 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında statik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Sıvı ve buhar fazından örnekler alınarak elde edilen deneysel verilerin modellenmesi için hem tek parametrelili hem de iki parametrelili Peng-Robinson hal eşitliğinden yararlanılmıştır. Elde edilen deneysel verilerle hal eşitliği kullanılarak hesaplanan modele ait verilerin uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMA ALANLARI

2.1 Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Saf bir madde katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç halde bulunur (Şekil 2.1). Faz diyagramında bu üç halin de birbiriyle üçlü noktada dengede olduğu görülmektedir. Buharlaşma eğrisi, kritik noktada sona erer. Kritik noktanın altında iki faz mevcutken üstünde basınç artışıyla faz ayrımı gözlenmez, bu bölgede tek faz mevcuttur (Arai vd., 2002). Yani kritik nokta, buhar ve sıvı fazlarının dengede bulunabileceği maksimum sıcaklık ve basıncı ifade etmektedir. Bu nedenle sıcaklığı ve basıncı kritik noktasının üzerinde yer alan bir madde “süperkritik akışkan” olarak adlandırılır. Bu bölgede sıkıştırılabilirlik ve yoğunluk çok yüksek olduğundan kaynaklarda, süperkritik akışkan (SCF) yerine “sıkıştırılmış gaz”, “yoğun gaz” veya “yoğun akışkan” gibi terimler de kullanılmaktadır (Palakodaty ve York, 1999; Ajzenberg vd., 2000).



Şekil 2.1 Saf bir maddenin faz diyagramı [1]

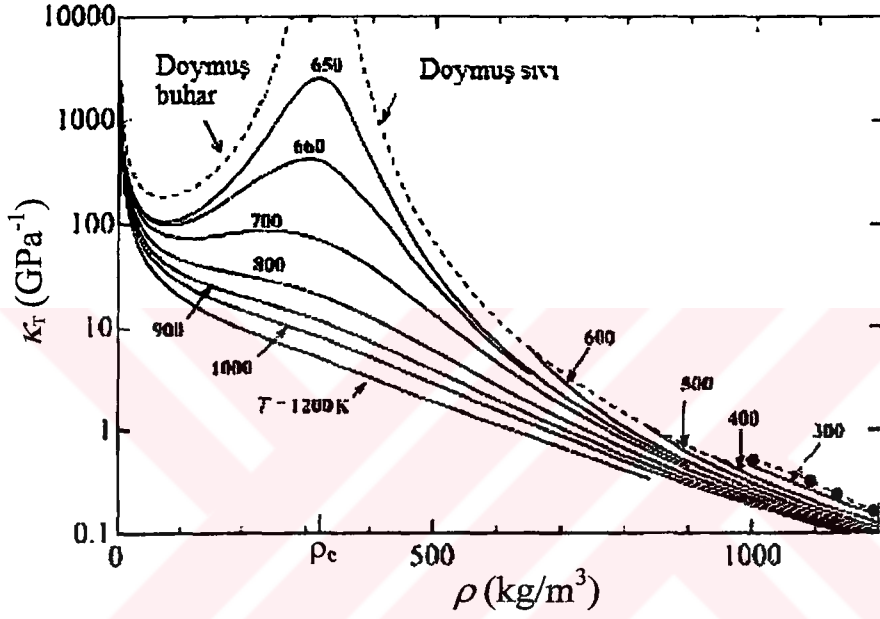
Saf bir maddenin kritik noktası aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ve} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (T = T_c, P = P_c) \quad (1.1)$$

Burada T_c ve P_c , sırasıyla maddenin kritik sıcaklık ve basıncını ifade etmektedir. İzotermal sıkıştırılabilirlik terimini tanımlamak (1.1) eşitliğinin anlaşılmasını kolaylaştırır.

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.2)$$

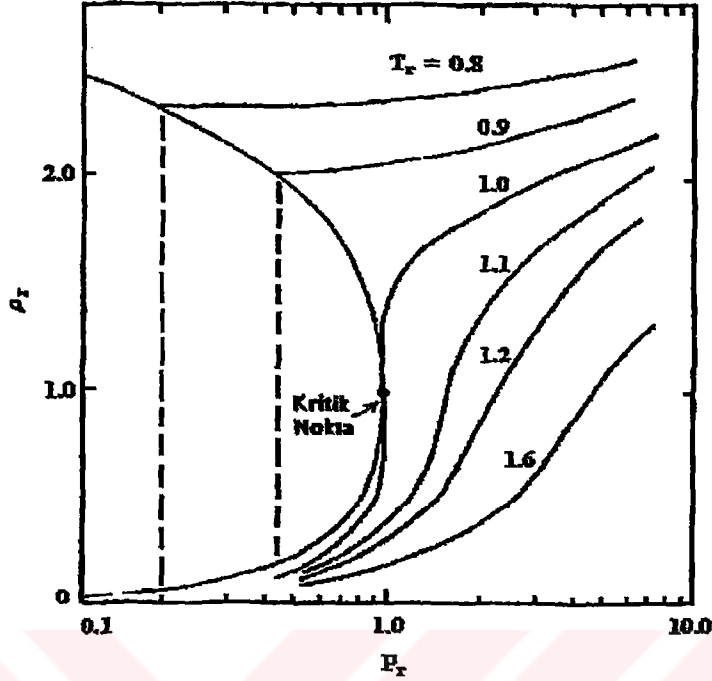
Kritik noktaya yaklaştıkça izotermal sıkıştırılabilirlik sonsuza yakınsar ve kritik noktada sonsuz olur (Şekil 2.2). (1.2) eşitliği (1.1) eşitliğinin tersi olduğundan (1.2) eşitliğinin sonsuz olması (1.1) eşitliğin sıfıra eşit olması demektir. olması (1.1) eşitliğin sıfıra eşit olması demektir.



Şekil 2.2 Suyun izotermal sıkıştırılabilirliğinin yoğunlukla değişimi (Arai vd., 2002)

Kritik nokta civarında basınç ve sıcaklıkta meydana gelen küçük değişimlerle yoğunlukta büyük değişimler gözlenir. Kritik noktanın üstünde basınçtaki küçük değişimlerle süperkritik akışkanın yoğunluğunu ve buna bağlı olarak çözme gücünü büyük ölçüde değiştirmek mümkündür. Örneğin, 320 K sıcaklığında basıncı değiştirerek CO₂ yoğunluğunu 200 kg/m³'ten 800 kg/m³'e hatta daha yüksek değerlere çıkarmak mümkündür (York, 1999; Ahlers vd., 2004). Şekil 2.3'te saf bir maddenin indirgenmiş yoğunluğunun indirgenmiş basınçla değişimi görülmektedir.

Süperkritik akışkanların karakteristik özelliği çözücü özellikleri bakımından geniş bir spektrum sergilemeleridir. Üstün çözme gücünün yanı sıra süperkritik akışkanlar bir çözücüye üstün kılabilecek başka fizikokimyasal özelliklere de sahiptir. Bu akışkanların fiziksel özellikleri gazlar ve sıvılar arasında yer alır (Çizelge 2.1).



Şekil 2.3 Saf bir maddenin indirgenmiş yoğunluğunun indirgenmiş basınçla değişimi (McHugh ve Krukoniş, 1986)

Süperkritik akışkanlar sıvıya benzer yoğunluğa ve gazlara benzer taşınım özelliklerine (viskozite, difüzyon hızı, termal iletkenlik vs.) sahiptirler. Ayrıca, süperkritik akışkanlar düşük viskozite ve yüzey gerilimine sahip oldukları için kütle transferi açısından klasik çözücülerden daha avantajlıdır. Yüzey gerilimlerinin düşük olması süperkritik akışkanların mikron boyuttaki gözenekli yapılara kolaylıkla difüze olmasını sağlar (Arai vd., 2002; Knez ve Weidner, 2003).

Çizelge 2.1 Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri [3]

Özellik	Faz			
	Gaz P = 0.1 MPa T = 15-30 °C	Süperkritik akışkan		Sıvı P = 0.1 MPa T = 15-30 °C
		$T=T_c$ $P=P_c$	$T=T_c$ $P=4P_c$	
Yoğunluk (g/cm^3)	0.0006-0.002	0.2-0.5	0.4-0.9	0.6-1.6
Difüzyon katsayısı (cm^2/s)	0.1-0.4	0.7×10^{-3}	0.2×10^{-3}	$(0.2-2) \times 10^{-5}$
Viskozite (cP)	0.01-0.03	0.01-0.03	0.03-0.09	0.2-0.3

Süperkritik akışkan proseslerinde birçok çözücü kullanılmaktadır. Bu çözücülerden bazıları ve kritik özellikleri Çizelge 2.2’de görülmektedir.

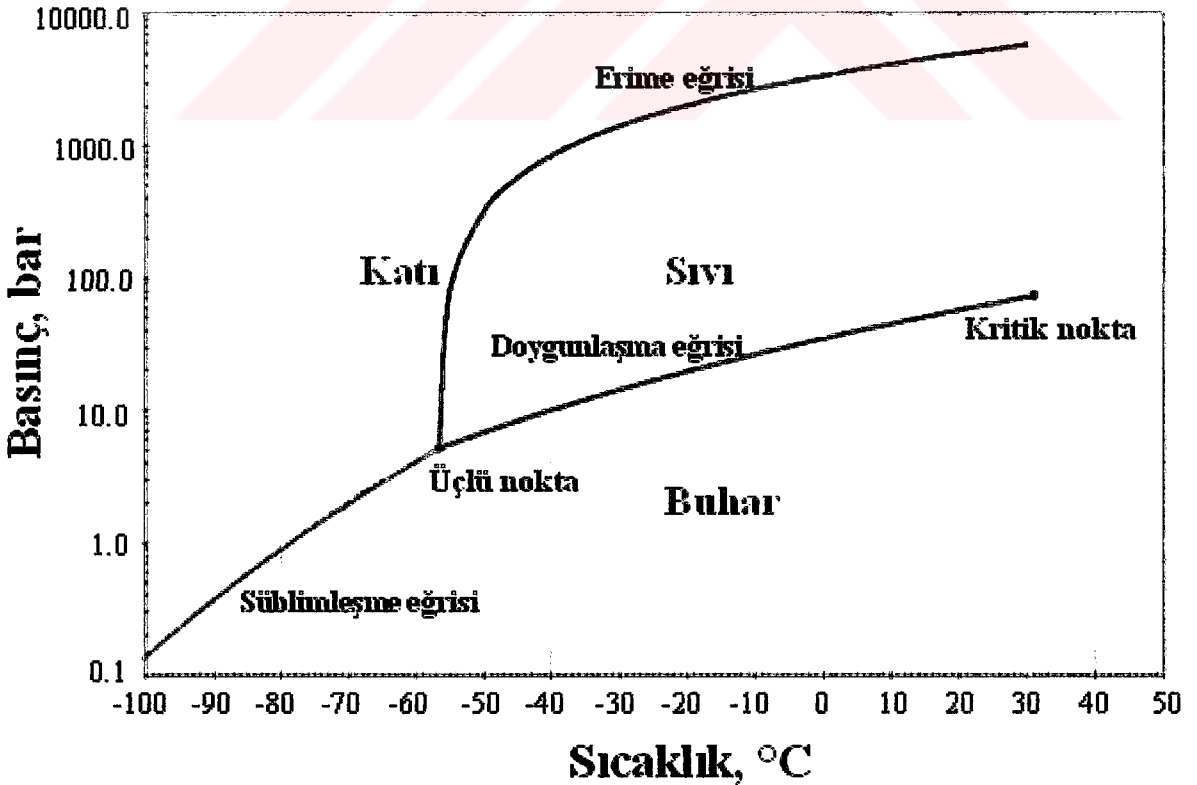
Çizelge 2.2 Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri (Dinçer vd., 2003)

Çözücü	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)
Metan	190.6	4.60	0.162
Etilen	282.4	5.03	0.218
Triflor metan	298.9	4.88	0.525
Klortriflor metan	302.0	3.92	0.579
Karbondioksit	304.2	7.38	0.468
Etan	305.4	4.88	0.203
Azot oksit	309.2	7.15	0.450
Sülfür hekzaflor	318.5	3.76	0.740
Propilen	365.0	4.62	0.233
Propan	369.8	4.24	0.217
1,1-Difloroetan	386.4	4.50	0.365
Amonyak	405.6	11.3	0.235
n-Butan	425.0	3.80	0.225
Metil amin	429.8	7.46	0.202
Dietil eter	467.7	3.64	0.265
n-Pentan	469.6	3.37	0.237
1-Hekzen	503.8	3.17	0.238
t-Butanol	506.0	3.97	0.269
n-Hekzan	507.2	2.93	0.230
Aseton	508.1	4.70	0.278
2-Propanol	508.1	4.76	0.275
Metanol	512.6	8.09	0.272
Etanol	516.2	6.30	0.280
Benzen	562.1	4.89	0.302
Toluen	591.7	4.11	0.292
p-Ksilen	616.0	3.52	0.280
Piridin	620.0	5.63	0.312
Su	647.3	22.0	0.322
Tetralin	718.8	3.52	0.301

Süperkritik akışkan proseslerinde diğerlerine göre daha çok avantaja sahip olduğu için genelde CO₂ tercih edilir. Bu avantajlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- ⊙ Kritik özelliklerinin kolay erişilebilir olması ($T_c = 31.1$ °C, $P_c = 73.8$ bar),
- ⊙ Yanıcı, patlayıcı ve zehirli olmaması,
- ⊙ Ucuz ve ticari açıdan kolay sağlanabilir olması,
- ⊙ Ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi ve çözücü kalıntısı bırakmaması,
- ⊙ Kullanımının ve geri kazanımının kolay olması,
- ⊙ Çevreye zarar vermemesi.

Tüm bu avantajlarına rağmen scCO₂ kullanımını kısıtlayan bir faktör bu akışkanın polar olmamasıdır. Bu durumda, polar maddeler scCO₂'te düşük oranda çözünürler ya da hiç çözünmezler. Bu problemin üstesinden gelmek için yardımcı çözücüler veya misel oluşturan surfaktanlar kullanılabilir. Belli oranlarda (%1-10 mol) metanol, etanol, aseton, hekzan, toluen gibi çözücüler kullanılarak scCO₂'in çözme gücü artırılabilir (Mukhopadhyay ve Rao, 1993; McKetta ve Weismante, 1996). Şekil 2.4'te saf CO₂'in faz diyagramı görülmektedir.



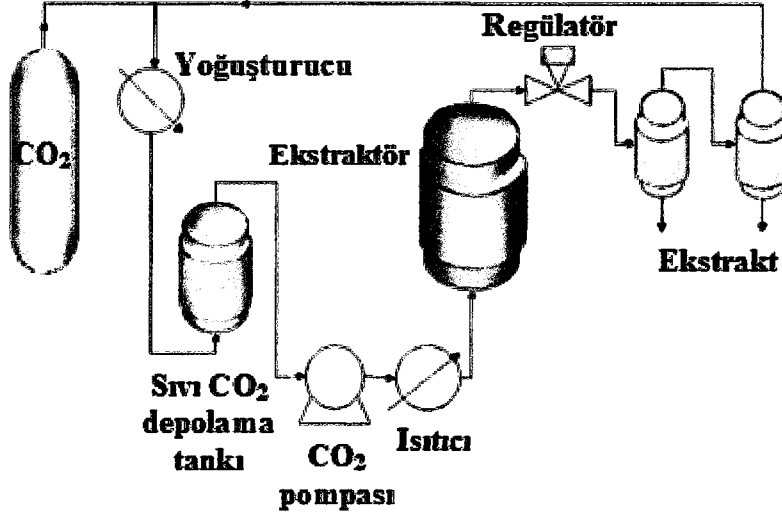
Şekil 2.4 Saf karbondioksit faz diyagramı [2]

2.2 Bazı Süperkritik Akışkan Uygulamaları

2.2.1 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

İdeal bir ekstraksiyon prosesi hızlı, basit ve ucuz olmalıdır. Ekstrakte edilen maddeler kayıp ve bozunmaya uğramadan elde edilmeli, ilaveten bir saflaştırma gerektirmemeli ve atık çözücü içermemelidir. Genelde çözücü ekstraksiyonu bu koşulları sağlamakta yetersiz kalmaktadır. Çözücü ekstraksiyonunda işlemi gerçekleştirmek uzun sürer. Elde edile ürün seyreltiktir ve konsantre edilmesi gerekir. Ayrıca, çözücü ekstraksiyonu çevresel açıdan birtakım dezavantajlara sahiptir. Bu proseste çevreye zararlı çözücüler kullanılmaktadır ve bu çözücülerin üründen uzaklaştırılması da beraberinde ek bir maliyet getirmektedir. Tüm bunlardan dolayı alternatif ekstraksiyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmuş ve 1970'lerde Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (Supercritical Fluid Extraction, SCFE) tüm bu zorlukların üstesinden gelen ve ümit verici bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Castro ve Jimeñez-Carmona, 2000; Araujo vd., 2001). 1970'lerdeki enerji krizi Amerika'da süperkritik akışkan ekstraksiyonuna olan ilgiyi büyük ölçüde arttırmış ve bu konudaki akademik ve endüstriyel araştırma-geliştirme çalışmalarına öncülük etmiştir. 1970'lerden itibaren yeni SCFE uygulamaları hakkında teknik ve ticari alanda birçok çalışma yapılmıştır. Birçok araştırmacı SCFE prosesini sulu organik çözeltilerin ayrılmasında distilasyonun yerine kullanmış ve bu prosesin distilasyon ve buharlaştırmadan daha az enerji gerektirdiğini ortaya koymuşlardır. Özellikle ağır bileşenlerin buharlaştırılması ve ayrılmasında SCFE enerji gereksinimini büyük ölçüde azaltmaktadır. Son yıllarda, bu prosese olan ilgi yine artmıştır. Bunun başlıca nedeni atık çözücü miktarının kısıtlanması konusuna birtakım yasal zorunluluklar getirilmesidir (Johnston vd., 1982; McHugh ve Krukoniş, 1986; Bungert vd., 1998).

SCFE prosesinde değerli maddeler ekstrakte edilirken diğerleri ortamdaki uzaklaştırılır. SCFE prosesinin basit bir görünümü Şekil 2.5'te verilmiştir. Proses, ekstraksiyon ve ayırma olarak iki temel aşamadan oluşmaktadır. Ekstraksiyon aşamasında SCF (çözücü) beslemeyi içeren ekstraksiyon kolonu içerisinden akarken çözünen bileşenleri ekstrakte eder. Kolondan çıkan çözelti ayırıcıda düşük basınca genişletilir, böylece çözücü ve çözünen birbirinden ayrılır. Geri kazanılan çözücü tekrar sisteme geri beslenebilir. Beslemenin fiziksel özelliklerine göre sisteme verilme biçimi değişir. Besleme sıvıysa kolona bir pompa vasıtasıyla gönderilir, katıysa, bu madde kolon içine sabit bir yatak oluşturacak şekilde yerleştirilir (McHugh ve Krukoniş, 1986; Arai vd., 2002).



Şekil 2.5 SCFE prosesi [4]

SCFE proseslerinde CO₂, etan, metan, propan, n-hekzan, propilen ve su gibi birçok çözücü kullanılabilir. Fakat genelde CO₂ tercih edilmektedir. Bunun nedeni scCO₂'in düşük kritik sıcaklığa sahip olması, kullanımının kolay ve güvenli olması, ucuz ve zehirsiz olması, yanıcı, korozif ve kanserojen olmamasıdır. Bu gibi özellikleri nedeniyle scCO₂, hidrokarbonlara göre çevreye daha uyumlu bir çözücüdür. Birçok organik çözücüye oranla buharlaşma ısısı düşük olduğundan geri kazanımı ve geri beslemesi için daha az enerji gerekir. Basıncın azaltılmasıyla ekstratlar çözücünden tamamen ayrılır ve çözücü rahatlıkla geri kazanılır. Kritik sıcaklığı düşük olduğundan hassas maddeler termal bozunmaya uğramadan ekstrakte edilebilir. Bu durum, özellikle, gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılmak üzere bitkilerden ekstrakte edilen maddeler için büyük önem taşımaktadır (Ashour vd., 2000; Eustaquio-Rincón ve Trejo, 2001; Polishuk vd., 2001).

Klasik proseslere kıyasla SCFE daha esnek koşullar sunmaktadır. Basınç ve sıcaklığın ayarlanmasıyla ayırmanın kontrol edilebilmesi ve çözücü kullanımında daha fazla seçeneğe sahip olması buna örnek olarak gösterilebilir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun klasik proseslere göre avantajlarından biri basınç ve sıcaklığa bağlı olarak farklı maddelere karşı seçicilik göstermesidir. Bu sayede belli bir maddeyi bir matriksden ayırmak mümkün olur. SCFE kullanılarak distilasyonla ayıramayan ısıya duyarlı düşük buhar basıncı maddeler ayrılabilir ve yüksek saflıkta ürün elde edilebilir (Castro ve Jimenez-Carmona, 2000; Polishuk vd., 2001; Ahlers vd., 2004).

Bu yöntem en çok kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi ve şerbetçiotu ekstraktı elde edilmesi gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [5]. Bunun yanı sıra, doğal maddelerden

esansiyel yağlar ve aromaların ekstraksiyonu, boyar maddelerin ekstraksiyonu, yağ ekstraksiyonu, petrolden katranın ayrılması, ağır petrol bileşenlerinden asfaltın giderilmesi, sulu çözeltilerden alkolün geri kazanımı, hidrotermal kristal büyütme, zararlı atıkların hidrotermal bozunması, süperkritik akışkan kromatografisi gibi çok çeşitli proseslere de uygulanabilmektedir. Tüm bu proseslerde ekstraksiyon verimi oldukça yüksektir. Elde edilen ürünlerde hiçbir çözücü kalıntısı yoktur ve çözücü kolaylıkla geri kazanılarak sisteme geri beslenebilir. Tüm bu nedenlerden dolayı, SCFE, kimya, gıda, ilaç, biyokimya, atık arıtımı, polimer ve monomerlerin işlenmesi gibi birçok endüstriyel alanda kullanım açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Schnider, 1998; Hurren ve Berger, 1999; Akgün, 1999, 2000).

2.2.2 Süperkritik Akışkan Ortamında Partikül Tasarımı

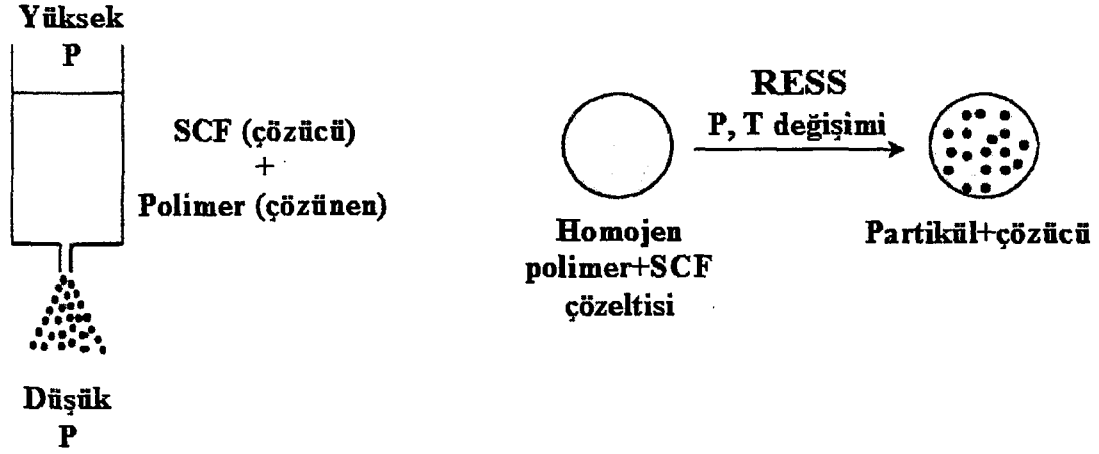
Değişik endüstri dallarında, elde edilen partiküllerin morfolojisi, boyutu ve dağılımı istenen özelliklerde ve kullanıma uygun olmamaktadır. Birçok teknik uygulamada eş büyüklükte ve mikron boyutlu partiküllere ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle ilaçlar için partikül boyutu ilacın biyolojik sıvılarda çözünme hızını ve biyolojik açıdan uyumluluğunu belirleyen önemli bir parametredir. Öğütme, çözücü buharlaştırma ve püskürterek kurutma gibi klasik proseslerde partikül boyutu dağılımını kontrol etmek mümkün değildir. Ayrıca her prosesin kendine özgü dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, püskürtmeli kurutmada kullanılan yüksek sıcaklıklar ısıya duyarlı hassas maddelerin termal bozunmaya uğramasına neden olabilir. Çözücü buharlaştırmadaysa atık çözücü problemleriyle karşılaşılır. Bu nedenle, partikül tasarımı, seramikler, boyalar, patlayıcılar, katalizörler, kaplama maddeleri, mikrosensörler, polimerler ve ilaçlar gibi birçok kimyasal maddenin hazırlanması için gittikçe artan bir öneme sahiptir. Son yıllarda, birçok araştırmacı SCF teknolojisinin klasik yöntemlerdeki problemleri ortadan kaldıran alternatif bir yöntem olarak büyük bir potansiyele sahip olduğunu keşfetmiş ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır (Dehghani ve Foster, 2003; Kayrak vd., 2003; Shariati ve Peters, 2003; Beckman, 2004).

Son yıllarda, süperkritik akışkan ortamında partikül tasarımı farklı yönlerde gelişme gösteren bir teknoloji haline gelmiş ve bu alandaki uygulamalar kimya, ilaç, kozmetik ve gıda gibi endüstrilerde önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Özellikle, ilaç salım sistemlerine yönelik partiküllerin üretilmesinde SCF kullanılması ilaç endüstrisinin gittikçe artan ilgisiyle karşılaşan bir konudur. Kullanılan SCF proseslerinde iki maddenin (ilaç+polimer) birlikte aynı anda işlenerek partiküllerin hazırlanması kontrollü ilaç salım sistemleri açısından önem taşımaktadır (Palakodaty ve York, 1999; Yeo ve Kiran, 2004b). Bir polimer matriksi içine yerleştirilmiş olan ilaç maddesi vücut sıvılarına yavaş ve kontrollü bir şekilde difüze

olacağından sürekli bir tedavi etkisi yaratacaktır. Böylece kullanılan dozaj azaltılırken ilacın tedavi etkisi artırılmış olur (Gümüşderelioğlu ve İmren, 2001; Öner, 2002).

Süperkritik akışkanlar, özelliklerinin ayarlanabilir olması nedeniyle proses koşulları açısından çok çeşitli olanaklar sunmaktadır. SCF prosesleri, çözücüden kaynaklanan kirlilik problemlerini ortadan kaldırır. Proses sırasında çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları kontrol edilerek istenen morfolojide ürün elde etmek mümkündür. Süperkritik akışkanların kullanımıyla organik ve inorganik birçok madde işlenerek partikül, lif, film ve köpük şeklinde elde edilmiştir. SCF teknolojisi, ilaç, protein, polimer/biyopolimer ve inorganik maddelerin mikron boyutta hatta daha küçük partiküllerinin elde edilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Klasik yöntemlerle işlenmesi zor birçok madde SCF kullanımıyla mikron ve nano boyutunda partiküller şeklinde elde edilebilir. Bu yönleriyle SCF ortamında partikül tasarımı nanoteknoloji uygulamalarını da kapsayan geniş bir alanda kullanılmaktadır (Teja ve Eckert, 2000; Jung ve Perrut, 2001).

Partikül tasarım proseslerinde SCF, çözücü veya karşıt çözücü olarak işlev gösterir. SCF içinde çözünen maddelerin işlenmesi için çözücü olarak, çözünmeyenlerin işlenmesi içinse karşıt çözücü olarak görev yapar. Süperkritik akışkanların yoğunluğu ve buna bağlı olarak çözme gücü basınç ve sıcaklık değişimleriyle ayarlanabilir. Yoğunluğun düşürülmesiyle çözme gücü de azalacağından SCF içinde çözünen madde de çöker. Bunu sağlamak için SCF çözeltisi adyabatik, izotermal veya izentropik koşullarda bir orifisten geçirilerek genişletilir. Düşük ve yüksek basınçlardaki çözünürlük farkından dolayı çözünen madde partiküller şeklinde çöker. Bu proses Süperkritik Çözeltilerin Hızlı Genleşmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) olarak adlandırılır. Şekil 2.6'da RESS prosesinin şeması ve partikül oluşum mekanizması görülmektedir. RESS prosesi, SCF içinde çözünebilen maddeler için kullanılır. Öncelikle, işlenecek olan madde SCF içinde çözünerek bir çözelti hazırlanır. Daha sonra bu çözeltinin bir orifisten geçirilerek daha düşük bir basınca geniştirilmesiyle partikül oluşumu gözlenir. RESS kullanılarak polimerik, organik birçok maddenin ve steroidlerin işlenebileceği görülmüştür. Bu proses çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesine karşın ilaç endüstrisinde kullanımı kısıtlıdır. Bunun nedeni, kullanılan biyolojik ve organik maddelerin $scCO_2$ 'deki çözünürlüğünün düşük olmasıdır (York, 1999; Kikic ve Sist, 2000; Jung ve Perrut, 2001).

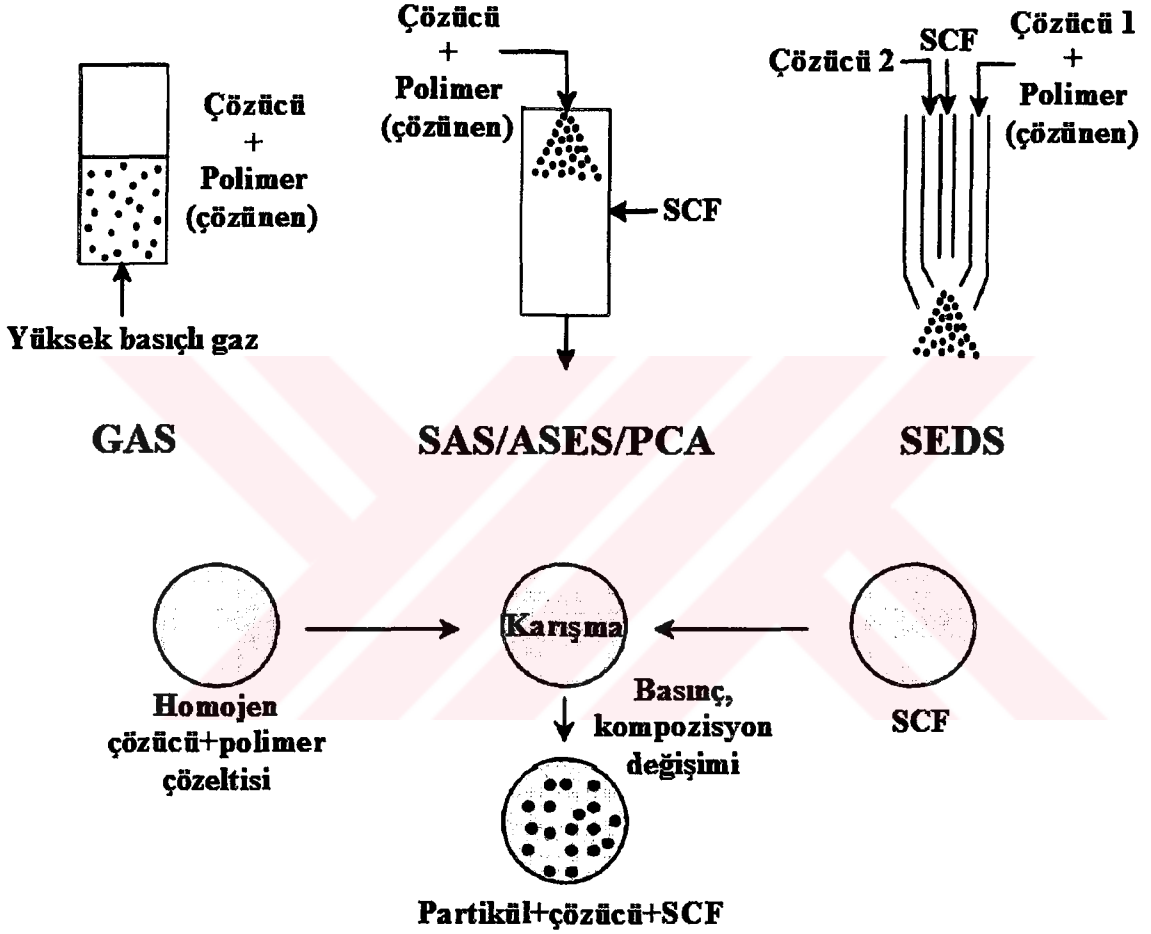


Şekil 2.6 RESS prosesi ve partikül oluşum mekanizması (Yeo ve Kiran, 2004b)

Süperkritik akışkanların organik çözücülerde yüksek oranlarda çözünmesi çözücünün hacminin genişmesine neden olarak yoğunluk ve çözme gücünü azaltır. Bu sayede, SCF içinde çözünmeyen maddeler organik çözücüyle hazırlanmış çözeltilerden çöktürülebilir. Bu yöntem gaz karşıt çözücü (Gas Anti-solvent, GAS) prosesi olarak adlandırılır ve ilk olarak patlayıcı maddelerin kristallendirilmesi için uygulanmıştır. GAS, SCF içinde çözünmeyen maddeler için geliştirilmiş bir prosestir. İlaç, protein ve biyopolimerler gibi birçok madde bu teknik kullanılarak küçük boyutlu partiküller şeklinde hazırlanmıştır. İşlem genelde kesikli şekilde yürütülür. Önce işlenecek olan madde bir organik çözücüde çözünerek bir çözeli hazırlanır. Daha sonra kapalı bir kap içinde bulunan çözeltiliye SCF eklenmesiyle çözelti genişler ve çözücünün çözme gücünü kaybetmesiyle çözünen madde küçük boyutlu partiküller halinde kristallenir. Bu proseste oluşan partiküller sıvı içinde kalır ve kuruyana kadar hücreden SCF geçirilmesi gerekir. Kurutma süresinin uzun olması ise prosesin bir dezavantajıdır (Bungert vd., 1998; York, 1999; Dehghani ve Foster, 2003; Knez ve Weidner, 2003).

GAS prosesinden başka karşıt çözücü prosesleri de bulunmaktadır. Organik çözücüyle hazırlanmış çözelti karşıt çözücü içeren bir ortama püskürtülerek GAS prosesi yarı sürekli bir işleme dönüştürülebilir. Bu durumda küçük sıvı damlacıkları fazla miktarda karşıt çözücüyle temas edeceğinden yüzey alanı artar ve tüm organik çözücü SCF tarafından ekstrakte edilir. Böylece, GAS prosesindeki kurutma süresi kısaltılmış olur. Daha yüksek doygunluk oranlarına erişileceği için de çekirdeklenme ve büyüme hızı artar ve daha küçük partiküller elde edilir. Bu yöntem için kaynaklarda, Süperkritik Karşıt Çözücü (Supercritical Anti-solvent, SAS), Sıkıştırılmış Karşıt Çözücü İçinde Çöktürme (Precipitation in Compressed

Antisolvent, PCA) veya Aerosol Çözücü Ekstraksiyon Sistemi (Aerosol Solvent Extraction System, ASES) gibi değişik tanımlar yer almaktadır. Bu prosesler arasındaki temel farklılık çözelti ve süperkritik akışkanın temas ettirilmesinde farklı yöntemler kullanılmasıdır. Tüm bu yöntemler, çözeltinin bir nozül içerisinden geçirilerek sıvı veya süperkritik fazda bulunan hareketli veya durağan haldeki karşıt çözücü ortamına püskürtülmesi esasına dayanır (Marr ve Gamse, 2000; Dehghani ve Foster, 2003).



Şekil 2.7 Karşıt çözücü prosesleri ve bu proseslere ait partikül oluşum mekanizması (Yeo ve Kiran, 2004b)

Karşıt çözücü proseslerinde kütle transferini arttırmak için süperkritik akışkanın hızını ve SCF/çözücü oranını arttırmak gerekir. Buna yönelik ilk uygulama Hanna ve York tarafından gerçekleştirilmiştir. Tasarladıkları yeni proseste diğer karşıt çözücü proseslerinden farklı olarak, hızı arttırmak amacıyla bir karışma odasıyla birleştirilmiş eş eksenli (coaxial) içiçe geçmiş iki veya üç kanallı bir nozül bulunmaktadır. Bu proses, çözeltide dağılımı arttırılmış süperkritik akışkanlar (Solution Enhanced Dispersion of Supercritical Fluids, SEDS) olarak adlandırılır ve SAS prosesinin modifiye edilmiş bir şeklidir. Bu proseste SCF hem karşıt

çözücü hem de dağıtma ortamı olarak işlev göstermektedir. Organik bir çözücüyle hazırlanmış bir çözelti karışma odasında $scCO_2$ ile temas ettirildikten sonra nozülünden püskürtülür. Yüksek hızlarda ve oranlardaki SCF karışımının daha iyi bir şekilde dağılmasını ve küçük damlacıkların oluşmasını sağlayarak partikül oluşum mekanizmasını hızlandırır. Tüm bunların yanı sıra püskürtmeden sonra organik çözücüyle hızla ekstrakte ederek kristalizasyon mekanizmasının kontrol edilmesini kolaylaştırır (York, 1999; Palakodaty ve York, 1999; Jung ve Perrut, 2001). Şekil 2.7'de karşıt çözücü prosesleri ve bu proseslere ait partikül oluşum mekanizması görülmektedir.

Doğunluk derecesi bu proseslerde partikül boyutunu etkileyen anahtar parametredir. Karşıt çözücü konsantrasyonu veya basıncı doğunluk derecesinin bir ölçütüdür. Bu nedenle, gaz basıncını ayarlayarak morfolojiyi, partikül boyutu ve dağılımını kontrol etmek mümkündür. Kontrol üstünlüğü, esneklik, işletim kolaylığı ve ürün kalitesi gibi faktörler bu prosesleri kullanılan mevcut yöntemlerden üstün kılan özelliklerdir (Bungert vd., 1998; Hurren ve Berger, 1999; Yeo ve Kiran, 2004b).

2.2.3 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon

Süperkritik akışkan özelliklerinin basınç ve sıcaklıkla ayarlanabilir olması, bu akışkanların ekstraksiyon ve partikül tasarımı gibi uygulamalardan başka reaksiyonlarda da kullanılmasını cazip hale getirmektedir. Süperkritik akışkanlar reaksiyonlarda ya reaktif ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılırlar. Süperkritik akışkan, reaktan ve katalizörleri tek bir fazda çözer. Böylece fazlar arası kütle transferinde meydana gelebilecek dirençler ortadan kaldırılmış olur ve reaksiyon hızı artar. Örneğin, katılım polimerizasyonları difüzyon limitlidir. Bu da reaksiyon hızını ve dönüşümü azaltır. Süperkritik akışkanların difüzyon hızı yüksek olduğundan bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızını artırırlar. Bunun yanı sıra düşük viskoziteye ve yüksek çözme gücüne sahip oldukları için başlatıcının etkinliğini de artırırlar. Katalizör gözeneklerinde gerçekleşen difüzyonu dolayısıyla taşınımı hızlandırır. Katalizörlerin ömrünü uzatır ve yenilenmesini kolaylaştırır. (Subramaniam ve McHugh, 1986; McKetta ve Weismante, 1996).

Süperkritik akışkanlar, reaksiyonların hız, kütle ve ısı transferi, verim ve seçiciliğini artırması ve reaktör boyutunu küçültmesinin yanı sıra reaksiyon ürünlerini izole ederek reaktan, katalizör ve yan ürünlerden kolayca ayrılmasını ve daha yüksek safılıkta ürünler elde edilmesini sağlar. Süperkritik akışkanlar, homojen ve heterojen reaksiyonlar için uygun bir reaksiyon ortamıdır. Faz transfer katalizi, polimerizasyon, seçici oksidasyon, alkilasyon,

aminasyon, esterifikasyon, hidrojenasyon, izomerizasyon, Fischer-Tropsch sentezi ve enzimatik reaksiyonlar gibi reaksiyonların süperkritik ortamda teknik açıdan uygulanabileceği görülmüştür ve bu gibi uygulamaların gelecekte ticari boyuta taşınması beklenmektedir (Baiker, 1999; Teja ve Eckert, 2000; Hauthal, 2001).

Son yıllarda, süperkritik akışkanlar polimer endüstrisinde, polimerizasyon ortamı olarak kullanılmakta ve organik çözücülerin yerini almaktadır. Plastik endüstrisinde $scCO_2$ tercih edilmesinin temel nedeni kullanılan zehirli ve yanıcı çözücülerin yerini alabilecek bir alternatif olması, reaksiyon verimini ve ürün kalitesini artırmasıdır. CO_2 , monomerler gibi küçük molekülleri çözme yeteneğine sahiptir. Ayrıca, reaksiyon sonunda basınç düşürülerek CO_2 'in ortamdan uzaklaştırılmasıyla beraber içinde çözünmüş olan monomer de ortamdan uzaklaşmış olur. Böylece, polimer ürün toz halde, kuru ve temiz bir şekilde elde edilir. Ürünün kuru bir şekilde elde edilmesi klasik polimerizasyon proseslerindeki kurutma aşamasını ortadan kaldırarak enerji tasarrufu da sağlar (Kendall vd., 1999; Ajzenberg vd., 2000).

Süperkritik ortamdaki polimerizasyon reaksiyonlarında reaktanların ve ürünlerin ortamda homojen bir şekilde dağılması istenir. Fakat birçok endüstriyel polimerin $scCO_2$ içindeki çözünürlüğü düşüktür. Sadece yapısında flor (floroalkan, floroeter, floroakrilat) ve silikon (poly(dimetilsiloksan)) içeren bazı homo ve kopolimerlerin $scCO_2$ içinde çözünebildiği saptanmıştır. Bu nedenle $scCO_2$ ortamında homojen koşullarda polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirmek amacıyla dispersiyon polimerizasyonu tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikte ortamdaki dağılımı sağlamak için flor ve silikon içerikli polimerik surfaktanlar kullanılır. Dispersiyon polimerizasyonunda hem monomer hem de başlatıcı $scCO_2$ içinde çözünür fakat oluşan polimer çözünmez. Polimerizasyon başladıktan sonra kritik bir boyuta ve molekül ağırlığına ulaşan oligomerler çökme eğilimi gösterirler. Bu noktada surfaktan devreye girerek ortamda dağılımı sağlar. Flor ve silikon içerikli bu polimerik surfaktanlar yapılarında hem $scCO_2$ de çözünebilen (CO_2 -philic) hem de çözünemeyen (CO_2 -phobic) kısımlar içerirler. Burada (CO_2 -philic) kısım CO_2 ile (CO_2 -phobic) kısım ise oluşan polimerle etkileşerek ortamın stabilizasyonunu sağlar. Böylece polimerizasyon hem $scCO_2$ fazında hem de oluşan polimer partikülleri üzerinde devam eder. Bu stabilizerler yardımıyla reaksiyon süresince oluşan partiküllerin morfolojisi kontrol edilerek kümeleşmeleri önlenmiş olur. Dispersiyon polimerizasyonunda mikron boyutunda küresel polimer partikülleri elde edilir. Kaynaklarda belirtildiğine göre De Simone vd. polimerik bir stabilizer kullanarak metil metakrilatın polimerizasyonunu başarıyla gerçekleştirmişler ve sonuç olarak mikron

seviyesinde, tekdüze boyutlu ve küresel polimer partikülleri elde etmişlerdir. Kaynaklarda, metil metakrilatın yanı sıra hidroksietil metakrilat, stiren, vinil asetat, akrilonitril, N-vinil pirolidinon ve glisidil metakrilat gibi birçok vinil monomerin scCO₂ ortamında polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği çalışmalar yer almaktadır (Hsiao vd., 1995; Panza ve Beckman, 2002; Akgün vd., 2005; Baran vd., 2005).

Süperkritik akışkanların üstün özellikleri polimerlerin sentezi, saflaştırılması ve modifikasyonu için alternatif yöntemler sunmaktadır. SCF ortamındaki polimerizasyon reaksiyonlarında oluşan polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı, yapı ve morfolojisi kontrol edilebilir. Bunun yanı sıra, polimerlere adsorbe olan scCO₂, polimerlerin şişmesine ve camsı geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olur. Bu sayede scCO₂ kullanılarak katkı maddeleri, ilaç ve boya gibi maddeler polimerlere emdirilebilir. scCO₂ kullanımıyla çözünmüş veya eriyik haldeki polimerin viskozitesi düşürülebilir. Bu da polimerik filmler, kaplamalar, fiberler, köpükler, membranlar, kompozitler ve gözenekli yapıların üretiminde yeni yöntemlerin geliştirilmesine öncülük etmektedir (Palakodaty ve York, 1999).

Süperkritik CO₂ ortamında polimerlerin sentezi ve işlenmesi sürekli gelişmekte olan bir araştırma konusu olduğundan bu alanda birçok çalışma yapılmaktadır. Kimyasal reaksiyon termodinamiğinin ve kinetiğinin iyi anlaşılması için öncelikle reaksiyon sistemlerinin faz dengesi verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. CO₂'in monomerdeki çözünürlüğü polimerizasyon prosesleri için önemli bir parametredir ve CO₂/monomer/polimer sisteminin faz davranışının araştırılması bakımından referans noktası niteliğindedir. scCO₂, polimerizasyonlarda reaksiyon ortamı olarak kullanılmasının yanı sıra polimer çözeltilerinin işlenmesinde de kullanılır. Yine bu tip proseslerde de prosese ışık tutması açısından faz dengesi verilerine ihtiyaç duyulur (Tomasko vd., 2003; Akgün vd., 2004; Zwolak vd., 2005).

3. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARDA ÇÖZÜNÜRLÜK ve FAZ DENGESİ

Termodinamik faz dengesi fazlar arasındaki ısı ve kütle taşınımının sınırlarını belirler ki bu kimya mühendisliği prosesleri açısından çok önemlidir. Son yıllarda, kompleks sistemlerin faz dengesi hesaplamalarının geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında yapılabilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Bu nedenle, faz dengesi çalışmaları son otuz yıldır kimya mühendisliği termodinamiğinin başlıca araştırma konusu olmuştur (Brunner, 1994). Faz dengesi verileri sayesinde bir sisteme ait şu bilgiler elde edilebilir:

- ⊙ Dengedeki fazlar ve bileşimleri,
- ⊙ Kullanılan çözücünün seçiciliği,
- ⊙ Faz geçiş bölgeleri,
- ⊙ Yukarıda belirtilen özelliklerin basınç ve sıcaklık gibi hal değişkenlerine olan bağımlılığı.

Süperkritik akışkan proseslerinin tasarımı ve endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesi için karışımlara ait buhar-sıvı denge verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik ortamda reaksiyon ve partikül tasarımı gibi prosesler değişik endüstriyel alanlarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu gibi proseslerin tasarımı çeşitli maddelerin (yüksek kaynama noktalı maddeler, ürünler ve katalizörler) süperkritik ortamdaki çözünürlüklerinin belirlenmesini gerektirir. Kaynaklarda belirtildiğine göre Valderrama vd. gaz fazındaki çözünen madde konsantrasyonunun SCFE prosesinin modellenmesi ve tasarlanmasındaki anahtar parametre olduğunu ileri sürmüşlerdir. Çünkü bu değer, çözücü tarafından ekstrakte edilebilecek maksimum madde miktarı, ekstrakte edilen maddelerin seçiciliği, çözücü/besleme oranı ve buna bağlı olarak kullanılan ekipmanın boyutu gibi prosese ait birçok parametrenin belirlenmesine yardımcı olur. Bu açıdan faz dengesinin ölçümü ve modellenmesi optimum proses koşullarını belirleyerek deneysel ve endüstriyel tasarımlar için bir ön çalışma niteliğini taşımaktadır (Wichterle, 1993; Ghosh, 1999; Galicia-Luna ve Ortega-Rodriguez, 2000).

3.1 Çözünürlük ve Faz Dengesi Verilerinin Ölçümünde Kullanılan Deneysel Teknikler

Yüksek basınçlarda faz dengesi ölçümleri için kullanılan deneysel yöntemler statik ve dinamik yöntem olarak ikiye ayrılmaktadır. Statik yöntemde, bileşenler (çözünen ve çözücü) kapalı bir kaba yerleştirilir ve denge koşulları sağlanana kadar beklenir. Dinamik yöntemde

ise belli koşullar altında süperkritik akışkan çözünen içerisinde geçirilerek dengeye ulaşılır ya da fazların pompayla sirküle edilmesiyle kütle transferi artırılarak dengeye daha hızlı erişilebilir (McHugh ve Krukoniş, 1986; Graham vd., 1998).

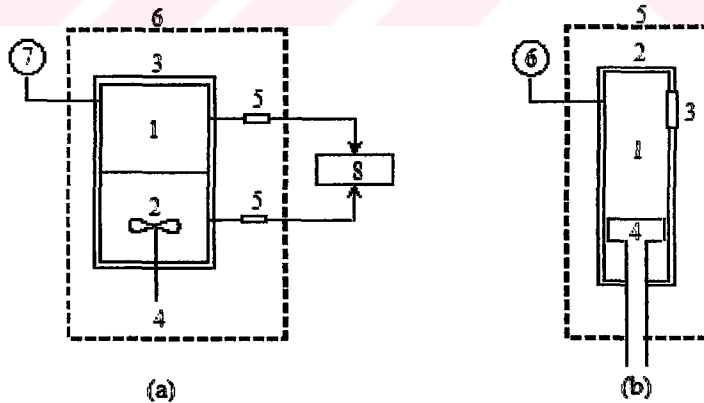
Yüksek basınçlardaki faz dengesinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda genelde, basınç ve sıcaklık gibi hal değişkenlerinden biri sabit tutularak diğeri değiştirilir. Faz kuralına göre, sabit basınç ve sıcaklıkta dengede bulunan ikili bir sistemde fazların bileşimi sabittir. Dolayısıyla, toplam bileşim bilindiği takdirde sıcaklık ve basıncın ölçülmesiyle fazların denge bileşimleri saptanabilir.

3.1.1 Statik Yöntem

Statik yöntem, kendi arasında ikiye ayrılmaktadır:

- ⊙ Analitik (direkt) yöntem
- ⊙ Sentetik (endirekt) yöntem

Analitik yöntem, sistemden örnek alınarak faz bileşimlerinin belirlenmesi esasına dayanır. Sistemden alınan örnekler sistem dışında veya spektroskopik yöntemler kullanılarak sistem içinde analiz edilir. Sentetik yöntemde ise örnek alma işlemine gerek yoktur. Bileşimi bilinen bir karışım, değişken hacimli bir denge hücresinde görsel olarak incelenir ve faz geçişleri belirlenir (Christov ve Dohrn, 2002). Şekil 3.1'de statik yöntemin basit bir gösterimi yer almaktadır.

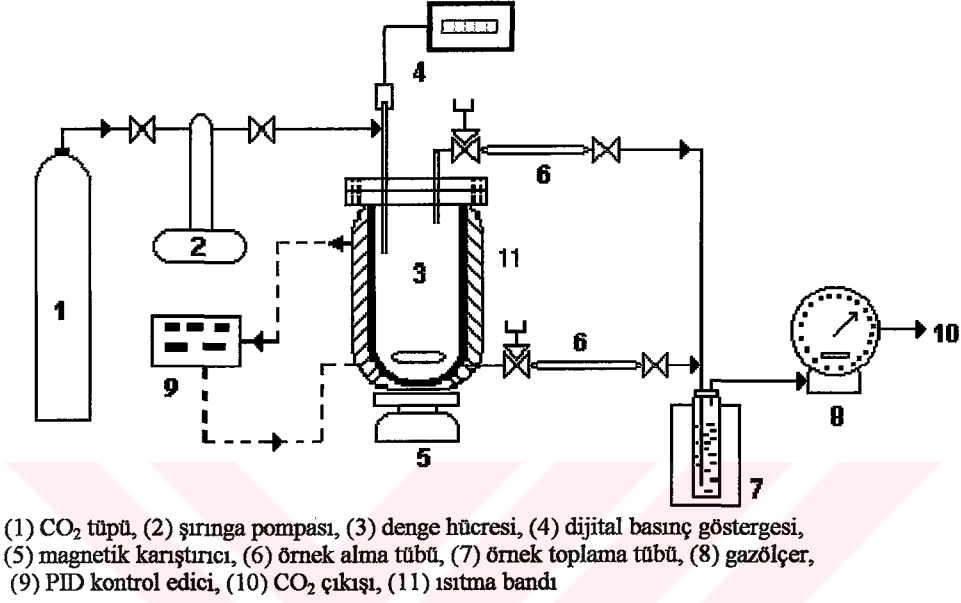


(a) Analitik yöntem; (1) buhar, (2) sıvı, (3) denge hücresi, (4) karıştırıcı, (5) örnek alma tüpleri, (6) ısıtma banyosu, (7) basınç ölçer, (8) analiz, (b) Sentetik yöntem; (1) karışım, (2) denge hücresi, (3) gözetleme penceresi, (4) serbest piston, (5) ısıtma banyosu, (6) basınç ölçer

Şekil 3.1 Statik yöntem (Arai vd., 2002)

3.1.1.1 Analitik yöntem

Bu yöntemle ölçüm yapan bir sistem, basınca dayanıklı sabit hacimli bir denge hücresi, basınç ve sıcaklık ölçümü ve kontrolü, örnek alımı ve analizi yapan ekipmanlardan oluşur. Analitik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şeması Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Analitik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi (Akgün, 1999)

Bu yöntemle yapılan ölçümler dört ana aşamadan oluşur: 1- Hücrenin yüklenmesi, 2- Denge şartlarının sağlanması, 3- Örnek alımı ve 4- Analiz. İlk olarak çözünen madde denge hücresine yerleştirilir ve sabit sıcaklıkta kuvvetli bir şekilde karıştırılır. Süperkritik akışkan ortama pompalanarak basınç ayarlanır. Dengeye erişene kadar belli bir süre (yaklaşık 20-30 dakika) beklenir. Denge kurulduktan sonra her iki fazdan örnek alınır. Örnek alınırken küçük bir miktar ince kılcal borular içinden geçirilerek genişletilir ve küçük numune şişelerinde toplanır. Alınan örnekteki çözücü (süperkritik akışkan) ve çözünen miktarı belirlenir. Çözücü miktarı örnek alımı sırasında çıkan gaz hacmi ölçülerek saptanır. Gaz hacmi, bilinen genişleme koşullarındaki basınçtan yararlanarak veya gazın gaz büretlerine pompalanmasıyla veya debimetrelerle ölçülür. Çözünen miktarı ise ya gravimetrik olarak ya da analitik yöntemlerle (gaz kromatografi) belirlenir.

Örnek alımı sırasında genişmeden dolayı sıcaklık düşüşü gözlenir. Bu nedenle çözünen katıysa partiküller halinde çökme oluşabilir ve numune alma hattı tıkanabilir. Bu durumu engellemek için numune alma hattındaki boru ve vanalar dikkatli bir şekilde ısıtılmalıdır.

Analitik yöntemde örnek alımı kritik bir işlemdir. Bu nedenle, örnek alımı sırasında aşağıdaki kurallara dikkat edilmelidir:

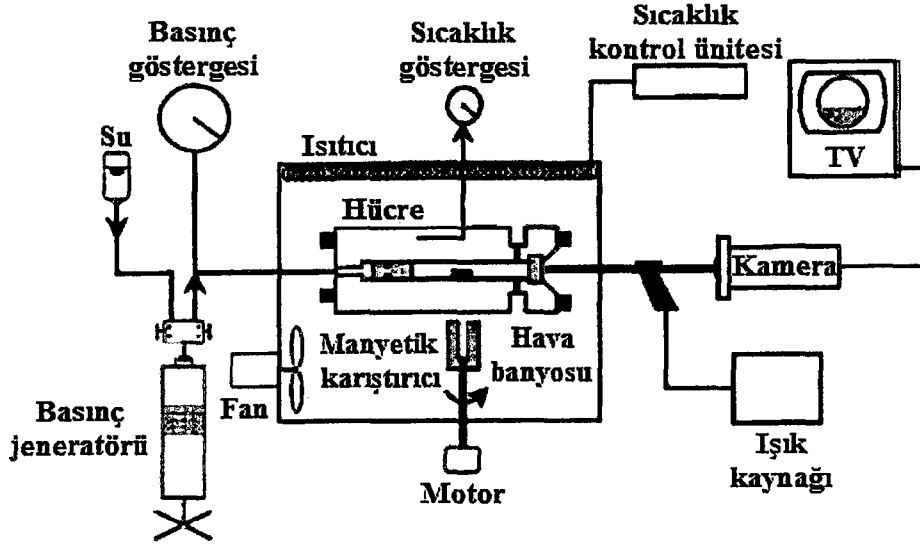
- ① Vanalar yavaşça ve dikkatlice açılarak küçük miktarda örnek alınmalıdır,
- ② Örnek alma hattı, vanalar ve örneklerin toplandığı şişeler temiz tutulmalıdır,
- ③ Elde edilen değerlerden emin olabilmek için aynı noktada örnek alımı birkaç kez tekrarlanmalıdır,
- ④ Örnek alımı sırasında basınç düşüşü kaçınılmazdır. Bu nedenle sıvı ve gaz fazlarından aynı anda örnek alınmıyorsa önce basınç düşüşünün en az olduğu fazdan yani sıvı fazından daha sonra da gaz fazından örnek alınmalıdır.

Analitik yöntem prensip olarak basit bir yöntemdir ve güvenilir sonuçlar verir. Sonuçların doğruluğu deney yapan kişinin tecrübe, beceri ve özenine bağlıdır (Brunner, 1994, Christov ve Dohrn, 2002).

3.1.1.2 Sentetik Yöntem

Sentetik yöntem, faz geçişlerinin ve denge koşullarının görsel olarak belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem için kullanılan sistemin en önemli ekipmanı değişken hacimli bir yüksek basınç hücresidir ve bu hücre iç kısmını gözlemlemeye yarayan iki pencereye sahiptir. Bu pencereler farklı kalınlık ve çaplarda genelde kuarz veya safirden yapılmış ekipmanlardır. Çok yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında safir yerine elmaştan yapılmış gözetleme pencereleri kullanmak gerekebilir (Moore vd., 1997; Subra vd., 1997; Tuma ve Schneider, 1999). Sentetik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şeması Şekil 3.3'te görülmektedir.

Sistemin sıcaklığını sabit tutmak için elektrikli bir direnç veya manto kullanılır ya da sistem sıcaklık kontrollü bir sıvı ya da hava banyosu içine daldırılır. Belirli miktarda çözünen madde hücreye yerleştirildikten sonra yine belirli miktarda karbondioksit yüksek basınç pompasıyla sisteme yüklenir. Hücre içindeki madde magnetik bir karıştırıcıyla karıştırılır. Hücreyi istenen çalışma basıncında tutmak için hücre hacmi sıvı civa veya su kullanılarak hareketli bir piston vasıtasıyla değiştirilir. Örnek alımı yapılmadığından hücre hacmi çok küçük (birkaç cm^3) olabilir.



Şekil 3.3 Sentetik yöntemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi (Byun, 2002)

Hücre içindeki bileşenin süperkritik CO₂ içindeki çözünürlüğünü belirlemek için sıcaklık sabit tutularak basınç değiştirilir veya basınç sabit tutularak sıcaklık değiştirilir. Genelde daha kolay olmasından dolayı basınç değiştirilerek işlem gerçekleştirilir. Bu işleme fazlardan biri görünene ya da kaybolana kadar devam edilir. Faz geçişi, ilk veya son sıvı damlacığı veya gaz kabarcığının gözlemlenmesiyle saptanabilir. Ayrıca, karışımın fiziksel bir özelliğinin fazın görünmesi veya kaybolması sırasındaki değişimi incelenerek de faz geçişi belirlenebilir. Basınç arttıkça öyle bir noktaya gelinir ki bu noktada hücrede berrak tek bir fazın oluştuğu görülür. Basınç düşürülmeye başlandığında ise belli bir noktadan sonra iki faz gözlenir (çözünen katıysa çökme de gözlenir). Çözünürlük ölçümünün yapılması gereken asıl nokta ise tek faz ve iki faz arasındaki basınç aralığıdır. Bu basınç aralığındaki çözünürlük hücre içine yüklenen CO₂ ve madde miktarından yararlanılarak belirlenebilir. Bu noktada CO₂ ve çözünen maddenin fiziksel özellikleri ve miktarları bilindiğinden çözünürlük hesaplanabilir. Bunun yanı sıra, denge noktasını ve çözünen madde miktarını tespit etmek için spektroskopik yöntemlerden de (UV/VIS, IR, NMR) yararlanılabilir (Yonker vd., 1998; Christov ve Dohrn, 2002).

Tek faz ve iki faz arasındaki geçiş bölgesinde kabarcık noktası, çiğ noktası ve karışımın kritik noktasını gözlemlenmek mümkündür. Burada kabarcık noktası, basınç düşürüldüğünde küçük bir hava kabarcığının gözlemlendiği nokta; çiğ noktası, basınç daha da düşürüldüğünde yoğunlaşma veya sis oluşumunun gözlemlendiği nokta, karışımın kritik noktası ise basınç veya sıcaklıktaki

ufak bir değişimle bulanıklık oluşumunun gözleendiği nokta olarak tanımlanabilir (McHugh ve Krukoniş, 1986; Graham vd., 1998).

Bu sistemin avantajları şöyle sıralanabilir:

- ⊗ Fazlar ve faz geçişleri görsel olarak incelenebilir,
- ⊗ Örnek almadan ikili karışımlardaki katıların ve sıvıların çözünürlüğü belirlenebilir,
- ⊗ Katı, sıvı ve polimerlerle çalışılabilir,
- ⊗ Sabit sıcaklık ve bileşim için karışımın basıncı sürekli olarak ayarlanabilir,
- ⊗ Deney sırasında az miktarda madde ve çözücü kullanılır.

Dezavantajları ise şöyledir:

- ⊗ Gaz fazından kolaylıkla veri almak mümkün değildir,
- ⊗ Gözetleme pencereleri yüksek basınçlara dayanmayabilir (Gerekenden daha kalın gözetleme pencereleri kullanılarak bu durumun üstesinden gelinebilir).

3.1.2 Dinamik Yöntem

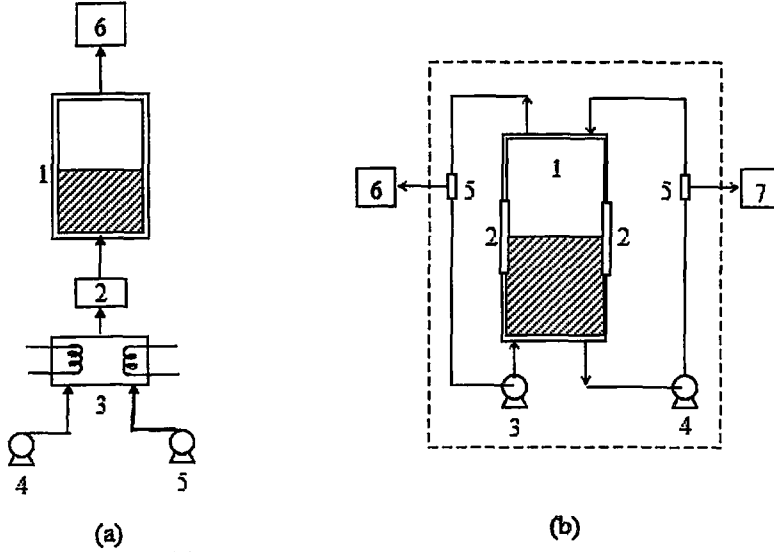
Dinamik yöntem, kendi arasında ikiye ayrılmaktadır:

- ⊗ Akışlı yöntem
- ⊗ Sirkülasyon yöntemi

Dinamik yöntemde fazlardan biri veya her ikisi sürekli olarak sabit sıcaklık banyosu içindeki denge hücresine pompalanır. Hareket halindeki akım kontrol edilerek basınç sabit tutulur. Dinamik yöntemin basit bir gösterimi Şekil 3.4'te yer almaktadır.

3.1.2.1 Akışlı Yöntem

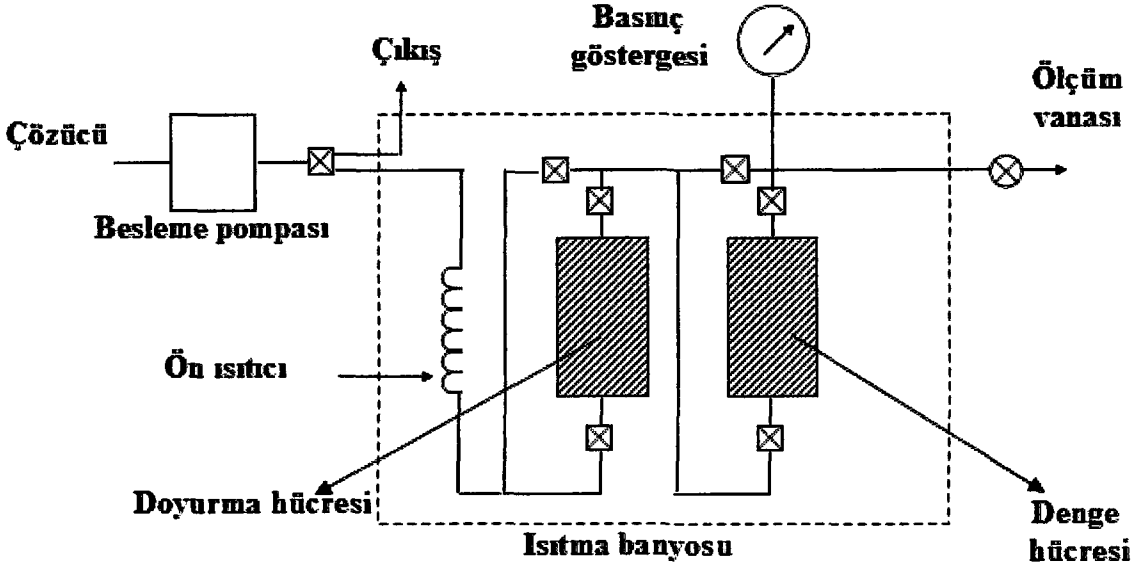
Bu yöntemde çözünen madde denge hücresi içinde kalırken SCF hücre içinden akar. Süperkritik akışkanın hücre içinde kalması esnasında dengeye ulaşılır. Denge koşulları sağlanınca hücreden örnek alınır, genişletilerek soğuk tuzaklarda toplanır ve analiz edilir. Akışlı yöntemle faz dengesi ölçümü yapan, katı ve sıvılar için kullanılan bir sistemin şeması Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.4 Dinamik yöntem (Arai vd., 2002)

Bu sistemde, çevre sıcaklığındaki sıvı karbondioksit yüksek basınç pompasıyla sisteme yüklenir ve istenen çalışma basıncına basılır. Kolon içindeki ağır bileşenle temas etmeden önce sabit sıcaklığa sahip su banyosu içindeki borulardan geçirilerek CO₂'in banyo sıcaklığına ulaşması sağlanır. Isıl dengeye erişildikten sonra CO₂ çözünen maddeyle dolu olan yüksek basınç kolonlarına beslenir. CO₂ ilk kolon boyunca yavaşça akar ve ikinci kolona girmeden önce çözünenle doymuş hale gelir. İkinci kolondan çıkan akım ısıtılmış bir ölçüm vanasından geçirilerek atmosferik basınca genişletilir. Bu sırada çözünen madde çözeltiden ayrılarak bir soğuk tuzakta toplanır. Soğuk tuzakta toplanan çözünen madde miktarı gravimetrik, spektroskopik veya kromatografik analiz yöntemleri kullanılarak belirlenir. CO₂ miktarı ise debiölçerler yardımıyla ölçülür. İkinci kolondan çıkan akım bir örnek alma hattından geçerek doğrudan kromatografi cihazına da verilebilir. Bu durumda, numuneyi tuzakta toplamaya gerek kalmaz ve sistemden daha kısa sürede veri alınabilir.

Akışlı yöntemin kullanıldığı bir başka sistem Şekil 3.6'da görülmektedir. Bu sistemde iki proses akımı gözetleme pencereci hücreye girmeden önce bir karışma ünitesinde dengeye gelirler. Dengeye gelen karışım hücreye aktarılır. Burada fazlar ayrılır ve örnek alınarak analiz edilir.

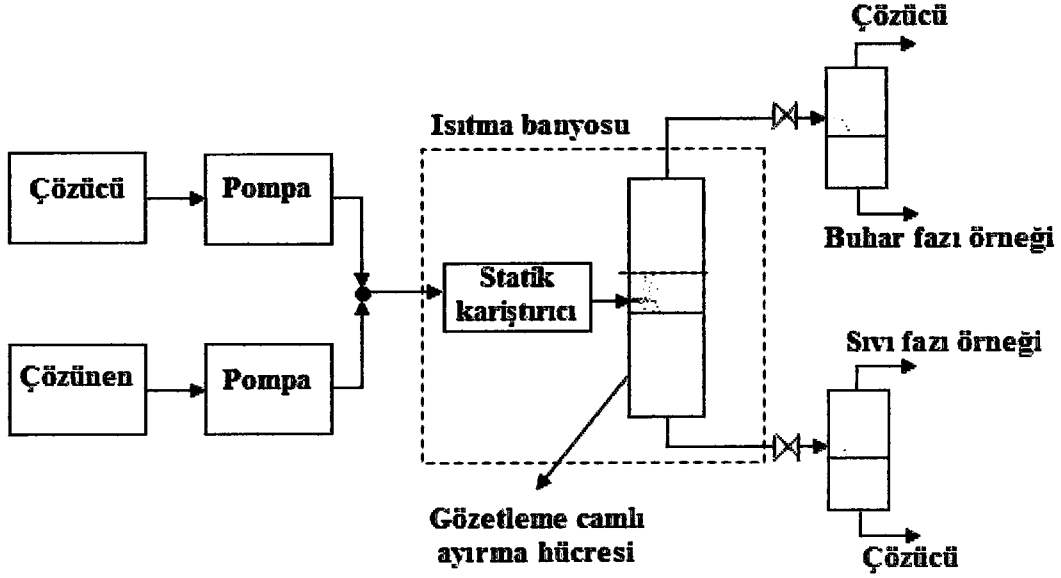


Şekil 3.5 Akışlı sistemle faz dengesi ölçümü yapan bir sistemin şematik gösterimi (McHugh ve Krukoniş, 1986)

Bu yöntem gaz fazındaki çözünürlüğü düşük olan maddelerin konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılabilir. Denge hücresinden geçtikten sonra çözünen madde bir kapta toplanabilir ve böylece düşük konsantrasyonlarda olsa bile bu değer belirlenebilir. Çözünen maddenin ısıya duyarlı olduğu proseslerde de genelde akışlı yöntem tercih edilir. Kömür sıvılaştırma, süperkritik su ortamındaki reaksiyonlar, kömür ve petrol bileşenlerinin fraksiyonlanması gibi proseslerde ısı etkisiyle termal bozunma veya polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşebilir. Akışlı yöntem kullanıldığında bu maddelerin ısıyla etkileştikleri süre kısaltılarak bu gibi problemlerin önüne geçilebilir (Roebbers ve Thies, 1990).

Akışlı yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir:

- ① Sistem kurulumu basittir,
- ① Basit bir örnek alma düzeneğine sahiptir,
- ① Tekrarlanabilir ve hızlı bir şekilde çözünürlük verisi alınabilir,
- ① Isıya duyarlı maddelerin yüksek sıcaklığa maruz kaldıkları süreyi kısaltmak mümkündür. Bu sayede, denge, sıyırma ve fraksiyonlama gibi proseslerden veri elde etmekte de kullanılabilir,
- ① Büyük miktarlarda örnek almak ve analiz etmek mümkündür.



Şekil 3.6 Akışlı yöntemle faz dengesi ölçümü yapan farklı bir sistemin şematik gösterimi (Radosz, 1987)

Bu avantajlarının yanı sıra bu yöntem şu dezavantajlara sahiptir:

- ⊗ Çözünmüş olan katı madde veya sıvı, ölçüm vanasını tıkayabilir ve madde birikmesine neden olabilir. Bu da çözünürlük ölçümlerinde hataya neden olur. Bunu engellemek için vana yüksek sıcaklıkta tutulmalıdır. Bu nedenle sistemin yalıtımı oldukça önemlidir,
- ⊗ Yüksek akış hızlarında gaz fazı sıvı fazından madde sürükleyebilir. Fakat kolon çıkışlarına cam yünü tıkaçlar konarak bu durumun önüne geçilebilir,
- ⊗ Kolonda tespit edilemeyen faz değişimleri meydana gelebilir,
- ⊗ Yüksek basınçlar gaz fazının yoğunluğunun sıvı fazından daha büyük olmasına neden olabilir. Bu durumda sıvı fazdan madde sürükleneyeceğinden çözünürlük verileri hatalı çıkar,
- ⊗ Çok bileşenli karışımlarla çalışılırken deney sırasında maddelerden birinin veya birkaçının tükenmesini önlemek için sistem tasarımına dikkat edilmelidir.

Dezavantajlarına rağmen bu teknik hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistemde değişiklikler yapılarak bu dezavantajların üstesinden gelmek mümkündür (Chen vd., 2000).

3.1.2.2 Sirkülasyon Yöntemi

Bu yöntemde sıvı ve/veya buhar fazı denge hücresi içinden sirküle edilir. Böylece düşük sıcaklıklarda dengeye ulaşmak mümkün olur. İki sirkülasyon pompası kullanılarak her iki fazın da sirküle edildiği bir sistemde sıvı ve buhar fazları denge hücresi içinde birbirlerine ters yönde akarlar (Şekil 3.4b). Buhar fazı, denge hücresinin dip kısmından beslenir ve sıvı içinde kabarcıklar oluşturarak yukarı doğru ilerler. Sıvı fazı ise tepeden beslenir ve buhar içerisinde aşağıya doğru akar. Bu yöntemde oldukça hızlı bir şekilde dengeye ulaşılır.

Sirkülasyon yönteminde, pompa seçimi kritik bir noktadır. Çünkü çok az bir basınç düşüşü bile sıcaklık düşüşüne ve sirkülasyon hattında kısmi bir yoğuşmaya neden olabilir. Tam tersi durumda, küçük bir basınç artışıyla da sirkülasyon hattında buharlaşma gerçekleşebilir. Bu nedenle, faz davranışının küçük basınç ve sıcaklık değişimlerinden çok fazla etkilendiği kritik bölgede sirkülasyon yöntemiyle ölçüm yapmak uygun değildir.

Faz dengesi ölçüm yöntemleri incelendiğinde hangisinin en iyi olduğu sorusuna net bir cevap bulmak mümkün değildir. Çünkü, seçilen yöntem bileşenlerin özelliklerine bağlıdır ve farklı sistemler için farklı yöntemler kullanılabilir. Christov ve Dohrn (2002), faz dengesi konusunda şu ana kadar çalışılmış olan saf maddeleri, ikili, üçlü ve çok bileşenli sistemleri ve bu sistemler için kullanılan faz dengesi ölçüm tekniklerini ayrıntılı biçimde açıklamışlardır. Bu yöntemler birbiriyle karşılaştırıldığında göze çarpan temel farklılıklar aşağıda özetlenmiştir.

Statik yöntemde kullanılan sistemler kendi arasında karşılaştırıldığında, sentetik yöntemde sistem kurulumunun analitik yöntemle göre daha basit olduğu söylenebilir. Sentetik yöntemde denge basıncı fazın görünmesi veya kaybolmasıyla belirlenir. Bu durum gaz kabarcıklarının ortaya çıkması veya oluşan sıvı damlacıklarından dolayı görüş alanının kararmasıyla anlaşılabilir. Dolayısıyla, denge basıncının çok hassas olarak saptanmadığı durumlar ortaya çıkabilir. Analitik yöntem ise daha pahalıdır. Büyük hacimli bir denge hücresinin yanı sıra, basınçlı gazın dağıtılması ve örnek alımı için gerekli aksama da ihtiyaç duyulur. Deneyi gerçekleştirmek için gereken süre sentetik yöntemdekinden daha fazladır. Bu yöntemde faz bileşiminin belirlenmesi esnasında karakteristik hatalar ortaya çıkabilir. Bu hatalar, örnek alma sırasında fazların henüz dengeye ulaşmamış olmasından, hücredeki faz ayrımının yetersiz oluşundan ve örnek alımı sırasında oluşan konsantrasyon değişimlerinden kaynaklanır. Dengeyi sağlamak için hücre içindeki karışım örnek alımından önce yeterince karıştırılmalı ve basınç düşüşünü kısıtlamak için de mümkün olduğunca az miktarda örnek alınmalıdır. Analitik yöntemde kritik bölgede veri almak zorlaşır. Faz geçişlerinin

incelenmesini mümkün kıldığından sentetik yöntem kritik bölgedeki faz geçişlerinin belirlenmesi için daha uygundur. Sentetik yöntem, analitik yöntemin başarısız olduğu durumlarda kullanılabilir. Örneğin, fazların yoğunlukları birbirine çok yakınsa faz ayrımının gerçekleşmesi zor hale gelir. Bu gibi durumlarda sentetik yöntemi kullanmak daha elverişlidir. Fakat çok bileşenli sistemlerde faz geçiş eğrilerini belirlemek için bu yöntem tek başına yeterli değildir ve ek deneylerin yapılması gerekir. Bu nedenle, sentetik yöntem üçlü ve çok bileşenli karışımlar için pek fazla kullanılmamaktadır.

Analitik yöntem düşük uçuculuğa sahip bileşenlerden oluşan çoklu sistemler için kullanılabilir. Uçuculuğu ve gaz fazındaki çözünürlüğü düşük olan maddeler içinse dinamik yöntem daha kullanışlıdır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan faz dengesi ölçümlerinde statik yöntemin kullanılması pek avantajlı değildir. Bu yöntemde örnek alma süresi uzun olduğundan bileşenler termal bozunmaya uğrayabilir. Fakat akışlı yöntemde örneğin yüksek sıcaklığa maruz kaldığı süre kısaltılarak bu durumun üstesinden gelinir. Dinamik yöntemde akıştan dolayı $scCO_2$ ve çözünen arasındaki temas yüzeyi artacağından dengeye daha kısa sürede ulaşılır. Yani bu yöntem daha hızlıdır ve daha fazla sayıda veri alınabilir. Statik yöntemde ise akışlı yöntemde göre ulaşılması mümkün olmayan yüksek basınçlarda çalışılabilir. Bununla beraber, her iki yöntem de birlikte kullanıldıkları takdirde birbirini destekleyici ve tamamlayıcı niteliğe sahiptirler.

3.2 Faz Dengesi Hesaplamaları

İki fazın birbiriyle dengede olma koşulu, fazların sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyellerinin eşit olmasını gerektirir:

$$\mu_i^{buh} = \mu_i^{svl} \quad (i=1,2,3) \quad (3.1)$$

Bir madde için kimyasal potansiyel aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$d\mu_i = RTd(\ln \hat{f}_i) \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2) buhar ve sıvı fazları için standart halden bir başka hale entegre edilir ve elde edilen denklemler birbirine eşitlenirse fugasitelerin eşitliği ölçütü ortaya çıkar:

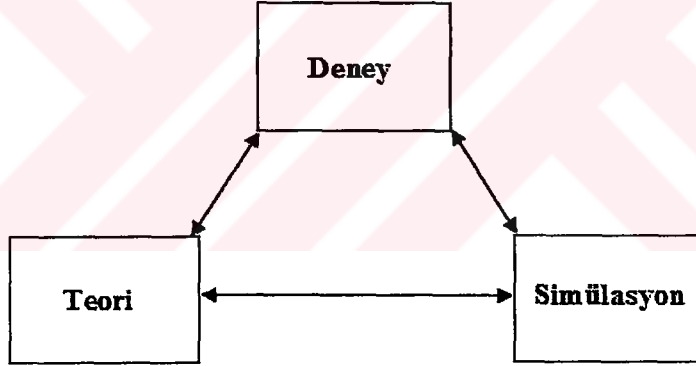
$$\hat{f}_i^{buh}(T, P, y_i) = \hat{f}_i^{svl}(T, P, x_i) \quad (3.3)$$

$$\hat{\phi}_i^{buh} P y_i = \hat{\phi}_i^{svl} P x_i \quad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) eşitlikleri buhar-sıvı faz dengesi hesaplamalarının başlangıç noktasıdır. Bu eşitlikler kullanılarak bileşenlerin buhar ve sıvı fazındaki bileşimleri hesaplanır (Balder ve Prausnitz, 1966; Dinçer, 1982). Eşitlik (3.3) ve (3.4)'de \hat{f}_i^{buh} ve $\hat{f}_i^{sıvı}$ ve; i bileşeninin buhar ve sıvı fazı fugasitesini, $\hat{\phi}_i^{buh}$ ve $\hat{\phi}_i^{sıvı}$, i bileşeninin buhar ve sıvı fazı fugasite katsayılarını, x_i ve y_i ; i bileşeninin sıvı ve buhar fazı mol kesrini ifade etmektedir.

3.2.1 Faz Dengesi Hesaplamalarında Kullanılan Modeller

Akışkanların faz dengesi hesapları için deneysel çalışma, teori ve simülasyon olmak üzere başlıca üç yol vardır. Bu üç yöntemin birbiriyle etkileşimi Şekil 3.7'de görülmektedir. Buna göre; deneysel çalışma, teori ve simülasyondan elde edilen modellerin doğruluğunu test ederek termodinamik modeli destekler. Modelleme aracı olmasının yanı sıra simülasyon deneysel çalışmanın imkansız olduğu durumlarda teoriyi test etmek için veri sağlamak amacıyla da kullanılır.



Şekil 3.7 Faz dengesi ölçümlerinde deney, model ve simülasyon arasındaki ilişki (Gubbins vd., 1983)

Endüstriyel süperkritik akışkan uygulamalarının başarıya ulaşması için bu üçü de aşamalı bir şekilde yürütülmelidir. Bunun için ilk etapta kapsamlı deneysel çalışmalardan önce proses parametrelerini belirlemek amacıyla faz davranışını tanımlayan termodinamik bir model seçilmelidir. Seçilen model az sayıda veri (saf bileşen özellikleri) girişiyle doğru sonuçlar üretebilecek nitelikte olmalıdır. Yüksek sıkıştırılabilirlik ve asimetrik karakterlerinden dolayı süperkritik akışkan sistemleri için bu tarz modellerin geliştirilmesi oldukça zordur. Bu bölümde süperkritik akışkan sistemlerinin faz dengesi hesaplamalarında kullanılan modeller ayrıntılı biçimde anlatılmıştır.

3.2.1.1 Hal Eşitliği Modelleri

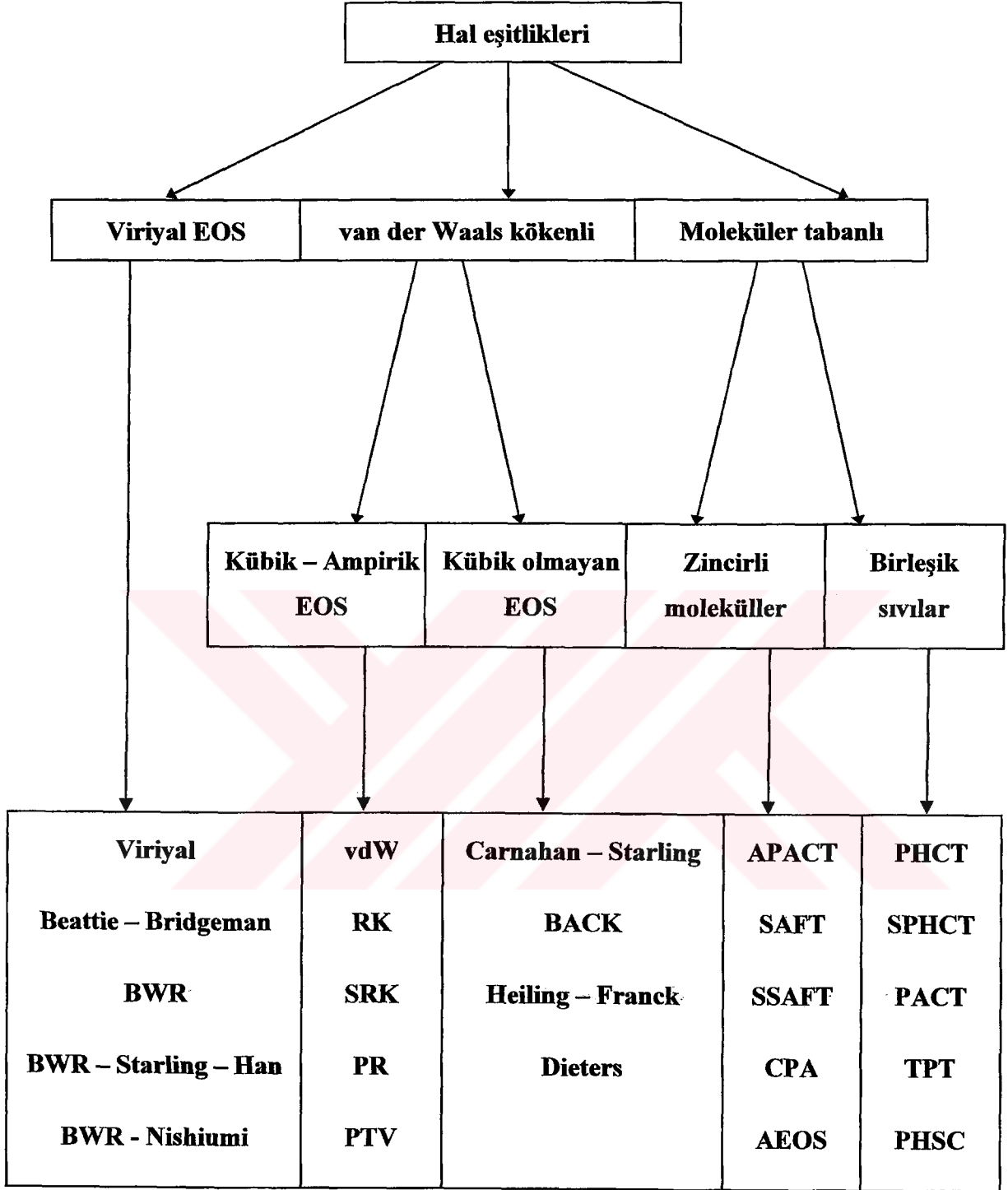
Hal eşitlikleri, kimya mühendisliği tasarımlarında özellikle saf bileşenlerin ve karışımların faz dengesi verilerinin elde edilmesinde önemli bir role sahiptirler. Yüksek basınçlarda faz dengesi verilerini (özellikle farklı moleküllerden oluşan karışımlar için, örn. CO₂/su+hidrokarbon/oksijenli hidrokarbon) elde etmek için yapılan deneyler oldukça zor ve maliyetli olabilir. Yüksek basınçlarda faz davranışının belirlenmesi için hesaplama açısından en kolay, termodinamik açıdan en tutarlı yöntem bir hal eşitliği seçilerek buhar-sıvı faz dengesinin modellenmesidir. Termodinamik bir model tanımlamak hem deney sayısını azaltır hem de süperkritik akışkan-çözünen sistemine ait deneysel verilerin daha geniş bir aralıkta incelenmesine olanak verir. Bu nedenle; hal eşitlikleri yüksek basınç sistemlerinin faz davranışının belirlenmesinde önemli bir rol oynayan modelleme araçlarıdır (Sandler, 1989; Wichterle, 1993; Sandler, 1994). Bir gaz için en basit hal eşitliği Boyle ve Charles Yasası olarak da tanımlanan ideal gaz denklemdir:

$$PV = RT \text{ veya } Z = \frac{PV}{RT} = 1 \quad (3.5)$$

Fakat bu hal eşitliği sadece düşük basınçlardaki gazlar için geçerlidir. Yüksek basınçlardaki gazların faz davranışını belirlemek için uygun değildir. Bu nedenle; yüksek basınçlardaki gazlar için doğru sonuçlar veren hal eşitlikleri geliştirilmiştir. Teorik veya ampirik olan bu hal eşitlikleri kökenlerine göre sınıflandırılır (Şekil 3.8).

Süperkritik akışkan sistemlerinin faz davranışını modellemek için yapılan ilk çalışmalarda viriyal hal eşitlikleri kullanılmış fakat sonuçlar başarılı olmamıştır. Viriyal hal eşitlikleri viriyal katsayıların belirlenmesinin güç olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır. Gerçekten de şu ana kadar bilinen akışkanlar ve bazı hafif hidrokarbonlar için sadece ikinci viriyal katsayı üzerinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, bu eşitlikler kullanılarak doğru hesaplamalar yapabilmek için daha fazla sayıda viriyal katsayı gerekmektedir. Daha az parametre gerektirdiğinden van der Waals kökenli hal eşitliklerinin kullanımı daha kolaydır (Nasrifar ve Bolland, 2004; Valderrama ve Alvarez, 2004).

1960-1980 yıllarında Redlich-Kwong (RK) hal eşitliği ilgi odağı haline gelmiş ve bu eşitlik üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. 1960'ların sonlarına doğru bilgisayar simülasyonlarının popüler hale gelmesiyle tekrarlamalı hesaplamalar için uygun, basit ve doğru sonuçlar üreten hal eşitliklerine ihtiyaç duyulmuştur. O zamanlarda bu ihtiyacı Soave-Redlich-Kwong (SRK) denklemi karşılamıştır. Ayrıca, 1970'lerin ortalarında patlak veren petrol kriziyle endüstriyel



Şekil 3.8 Hal eşitliklerinin kökenlerine göre sınıflandırılması (Valderrama, 2003)

proseslerin optimizasyonu büyük önem kazanmıştır. Bu dönemde yapılan optimizasyon çalışmalarında da yine SRK eşitliğinden büyük ölçüde yararlanılmıştır.

SRK ve bu eşitliğin geliştirilmesiyle elde edile Peng-Robinson (PR) hal eşitliği günümüzde hala en çok ilgi gören termodinamik modelleme araçlarıdır. Bu hal eşitlikleri endüstride, araştırmalarda, simülasyon ve optimizasyon çalışmalarında oldukça geniş bir kullanım alanına

sahiptir. SRK ve PR hal eşitlikleri, ChemCAD, AspenPlus, Hysim, PRO/II gibi modern proses simülasyon programlarında yararlanılan termodinamik modeller arasında yer almaktadırlar (Ashour vd., 2000; Arai vd., 2002).

Bu tezde de PR hal eşitliği kullanıldığı için van der Waals kökenli kübik hal eşitliklerinden ayrıntılı biçimde bahsedilmiştir.

Buhar-sıvı faz dengesi ve kritik davranış gibi kavramların tanımlanmasında kullanılan ilk eşitlik 1873'de öne sürülmüş olan van der Waals (vdW) kübik hal denklemdir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{veya} \quad Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \quad (3.6)$$

Van der Waals hal eşitliğinden önce gerçek gazların davranışını tanımlamak için önerilen eşitliklerin temel dezavantajı moleküllerin kapladığı hacmi hesaba katmamalarıdır. Bu eşitlikteki b sabiti, molekülün sıkıştırılmaz hacmini ifade etmektedir. $(V-b)$ ifadesi de serbest molar hacim (V_f) olarak tanımlanır. Eşitliğin ikinci terimindeki a sabiti de moleküller arası etkileşmeyi ifade eder. Van der Waals hal eşitliğinde bu sabitin sıcaklıktan bağımsız olduğu kabul edilir. Bu sabitleri hesaplamanın iki yolu vardır. Birincisi sabitlerin deneysel verilerden yola çıkarak bulunmasıdır (genelde buhar basıncı ve sıvı veya buhar yoğunluğu). Fakat bu yöntemde hesaplama sadece tek bir sıcaklık değeri için yapılabilir. İkinci yöntem ise belli bir sıcaklık aralığı için geçerli sonuçlar verir. Bu yöntemde sabitler, eşitlik (1.1)'de belirtilen kritik hal koşullarının hal denkleminde uygulanmasıyla hesaplanır. Belirtilen denklemlerden van der Waals hal eşitliği için a ve b şöyle bulunur:

$$a_c = \frac{9}{8} RT_c P_c \quad , \quad b_c = \frac{v_c}{3} \quad (3.7)$$

Burada T_c ve P_c sırasıyla kritik sıcaklık ve basıncı göstermektedir. Çok eski bir denklem olmasından dolayı van der Waals hal denklemini çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Örneğin, kritik sıkıştırılabilirlik faktörünü tüm sıvılar için $Z_c=0.375$ olarak hesaplamaktadır. Fakat bu değer farklı hidrokarbonlar için 0.24-0.29 arasında değişmektedir. Ayrıca bu eşitlikle buhar basıncını doğru olarak hesaplamak da mümkün değildir. Bu nedenlerden dolayı van der Waals hal denklemini üzerinde birtakım değişiklikler yapılarak ve tekrar düzenlenerek yeni denklemler türetilmiştir (Ghosh, 1999; Wei ve Sadus, 2000). Bu düzenlemelerde yukarıda belirtildiği gibi kritik hal koşullarından yararlanılarak kritik nokta için a_c ve b_c hesaplandıktan sonra indirgenmiş sıcaklığa bağlı bir terim olan $\alpha(T_r)$ ile çarpıldığında $a(T) = a_c \alpha(T_r)$ şekline

dönüşür. Van der Waals hal denklemi üzerindeki en önemli değişiklik Redlich ve Kwong tarafından yapılmıştır. Redlich-Kwong hal denklemindeki ikinci terimde hem sıcaklık hem de hacim bağımlılığının hesaba katıldığı görülmektedir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (3.8)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T_r) \quad \alpha = \frac{1}{T_r^{0.5}} \quad (3.9)$$

Soave ise α terimini indirgenmiş sıcaklığın ve merkezizlik faktörünün bir fonksiyonu olarak $\alpha(T_r, \omega)$ şeklinde tanımlamıştır:

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3.10)$$

$$\kappa = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.11)$$

Buna Soave modifikasyonu denir. Bu nedenle, bu denklemlerin kullanıldığı hal eşitliği de Soave-Redlich-Kwong (SRK) denklemi olarak anılır. 1 bar'ın üstündeki basınçlar için hafif hidrokarbonların buhar basıncı hesaplamalarında doğru sonuç verir. Bu denklem orta ve yüksek basınçlar için polar olmayan ve kısa zincirli moleküllerden oluşan karışımların buhar-sıvı denge verilerinin elde edilmesinde önemli bir araçtır. SRK hal eşitliğinin RK hal eşitliğine göre daha doğru sonuçlar verdiği ve kritik bölgede de karışımların faz davranışının belirlenebildiği saptanmıştır (Wei ve Sadus, 2000; Polishuk vd., 2001).

SRK eşitliği birçok hidrokarbonun buhar-sıvı dengesinin ve gaz fazındaki P-V-T ilişkisinin belirlenmesinde kullanılırken sıvı fazındaki P-V-T ilişkisini iyi bir şekilde açıklayamamaktadır. Peng-Robinson (PR), eşitliği sıvı fazın hacim ve yoğunluklarının iyi bir şekilde tanımlanması için geliştirilmiştir. Peng ve Robinson ikinci terimdeki hacim bağımlılığını ve $\alpha(T_r, \omega)$ terimini daha farklı bir şekilde ifade etmişlerdir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (3.12)$$

(3.10) denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$Z^3 - Z^2(1-B) + Z(A-3B^2-2B) - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.13)$$

A ve B değerleri aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.15)$$

Her bileşene ait a ve b sabitleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.16)$$

$$b = b_c \quad (3.17)$$

Eşitlik (3.14)'te boyutsuz bir parametre olan $\alpha(T_r, \omega)$ terimi ise şu şekildedir:

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3.18)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.269926\omega^2 \quad (3.19)$$

Her bileşene ait kritik koşullardaki a_c ve b_c aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.20)$$

$$b_c = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.21)$$

Bütün bu parametreler hesaplanarak (3.14) denkleminde Z bulunur. Bu eşitliğin çözümünden üç kök bulunur. Bunlardan biri sanal, diğer ikisi gerçek pozitif iki köktür. Köklerden küçük olan sıvı fazına, büyük olanı da buhar fazına ait Z değerlerini ifade eder (Dinçer, 1982).

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

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (3.22)$$

Karışımlar söz konusu olduğunda ise, karışımdaki herhangi bir bileşenin fugasite katsayısı şöyle ifade edilir:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_k} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a_k} - \frac{b_i}{b_k} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (3.23)$$

Burada $\hat{\phi}_i$ terimi karışımdaki i bileşenin fugasite katsayısını, k alt sembolü, karışımı ifade etmektedir. a_k ve b_k terimleri karışıma ait a ve b sabitlerini göstermektedir. Bu sabitler ilerleyen sayfalarda bahsedilecek olan karışma kurallarıyla hesaplanır.

PR hal eşitliği SRK kadar hatta ondan daha iyi sonuçlar vermektedir. Han vd. hidrojen ve nitrojen içeren karışımların faz dengesi hesaplamalarında PR hal eşitliğinin daha üstün olduğunu öne sürmüşlerdir. PR ve SRK eşitlikleri endüstride özellikle rafineri simülasyonlarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu eşitliklerin avantajları; hesaplamalar için az sayıda veri gerektirmeleri (sadece kritik özellikler ve merkezsizlik faktörü), hesaplama süresinin kısa olması, hidrokarbonlar için iyi sonuçlar vermeleri, ikili ve çok bileşenli sistemlere uygulanabilmeleri olarak sıralanabilir. Bununla beraber, bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu denklemler, süperkritik koşullarda hafif bileşenlerden oluşan karışımlar için iyi sonuçlar verir. Fakat uzun zincirli moleküller, kuvvetli polar, hidrojen bağı içeren (özellikle su) akışkanlar ve elektrolitler için doğru sonuçlar vermez (Sandler, 1994; Floter vd., 1998; Ghosh, 1999).

Daha doğru sonuçlar elde etmek amacıyla zaman içinde bu denklemler üzerinde birtakım değişiklikler yapılmıştır. Bu çalışmalar en çok şu üç nokta üzerinde yoğunlaşmıştır:

- ⊗ Etkileşim parametresinde (a) yer alan α fonksiyonunun geliştirilmesi
- ⊗ Van der Waals hal eşitliğinin ikinci terimindeki (etkileşim terimi) hacim bağımlılığının farklılaştırılması
- ⊗ Maddeye bağlı üçüncü bir parametrenin eklenmesi

Çizelge 3.1'de $\alpha(T_r)$ fonksiyonu olarak önerilmiş farklı ifadeler yer almaktadır. Van der Waals kökenli kübik hal eşitliklerinin en büyük eksiği Z_c faktörünü maddeden bağımsız, sabit bir değer olarak kabul etmeleridir (vdW için $Z_c = 0.375$, RK ve SRK için $Z_c = 0.333$, PR için $Z_c = 0.3075$). Bu eksikliği gidermek için önerilen yaklaşım ise hal eşitliğine maddeye bağlı ayarlanabilir üçüncü bir parametrenin eklenmesidir.

Çizelge 3.1 Kübik hal eşitliklerindeki α terimi için geliştirilmiş bazı ifadeler
(Ghosh, 1999; Valderrama, 2003)

α terimi için ifade	Önerenler*
$1/\sqrt{T_r}$	Redlich ve Kwong
$T_r(1+\kappa T_r^{-1})$	Wilson
$\kappa/T_r + n/T_r^2$	Barner vd.**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2$	Soave
$1+\kappa(T_r-1)^2(1-\sqrt{T_r})^2$	Usdin ve McAuliffe
$1+(1-T_r)(\kappa+n/T_r)$	Soave**
$\exp[C(1-T_r^\kappa)]$	Heyen**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})+n\sqrt{1-T_r}/0.7]^2$	Raimondi**
$\kappa_1+\kappa_2/T_r+\kappa_3/T_r^2$	Ishikawa vd.**
$\exp[C(1-T_r^d)]$	Boston ve Mathias**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})-p(1-T_r)(0.7-T_r)]^2$	Mathias**
$1+\kappa_1(1-\sqrt{T_r})+\kappa_2(1-\sqrt{T_r})^2+\kappa_3(1-\sqrt{T_r})^3$	Mathias ve Copeman**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2/T_r$	Bazua
$\kappa_1+\kappa_2/T_r+\kappa_3/T_r^2+\kappa_4/T_r^3$	Adachi ve Lu**
$1+\kappa_1(T_r-1)+\kappa_2(\sqrt{T_r}-1)$	Gibbons ve Laughton**
$[1+\kappa(1+T_r^n)]^2$	Kabadi ve Danner**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})+n(1-T_r)(0.7-T_r)]^2$	Stryjek ve Vera**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2+n(T_r-0.6)^2$	Adachi ve Sugie**
$[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})-p(1-T_r)(q-T_r)]^2$	Du ve Guo**
$\{[1+n\exp(-k)]/[1+n\exp(-kT_r^{2\kappa})]\}T_r^{2\kappa-1}\exp[(1-T_r^{2\kappa})^k]$	Twu**
$\exp[\kappa(1-T_r)+n(1-\sqrt{T_r})^2]$	Melhem vd.**
$\exp[p(1-T_r) 1-T_r ^{\Gamma-1}+q(T_r^{-1}-1)]$	Almeida vd.**
$[1+\kappa(1-\sqrt{\theta_r})]^2$	Nasrifar ve Moshfeghian**
$\alpha=1+d_1(1-T_r^{2/3})+d_2(1-T_r^{2/3})^2+d_3(1-T_r^{2/3})^3$	Androulakis vd.**
$\alpha=1+C_1T_r\ln T_r+C_2(T_r-1)+C_3(T_r^2-1)$	Zabaloy ve Vera**

*Önerenler listesindeki isimler Ghosh (1999) ve Valderrama (2003)'dan alındığı için kaynaklarda ayrıca gösterilmemiştir.

**C, C₁, C₂, C₃, d, d₁, d₂, d₃, k, κ_1 , κ_2 , κ_3 , κ_4 , n, p, q, θ belirtilen eşitliğe özgü sabit veya parametrelerdir.

Patel ve Teja tarafından geliştirilen üç parametrelilik hal denklemini buna örnek olarak gösterilebilir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (3.24)$$

Kaynaklarda, hal eşitliğiyle yapılan hesapların doğruluğunu arttırmak amacıyla üçten fazla parametre içeren hal eşitliklerine de rastlanmaktadır. Abbot, beş parametrelilik bir hal eşitliği önermiştir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (3.25)$$

Tüm bu denklemler incelendiğinde van der Waals serbest hacim ($V_f = V-b$) ifadesinin tüm denklemlerde yer alan ortak bir terim olduğu ve sadece ikinci terimin (etkileşim terimi) farklılaştığı göze çarpmaktadır. Buradan da tüm bu denklemlerin van der Waals hal denkleminde yola çıkılarak türetildiği anlaşılmaktadır. Çizelge 3.2’de farklı etkileşim terimlerine sahip bazı hal eşitlikleri yer almaktadır.

Kübik hal eşitlikleri, saf maddelerin ve karışımların faz dengesi hesaplamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat karışımlar için yapılan hesaplamalarda saf maddelerden farklı olarak a ve b sabitleri karışma kurallarıyla hesaplanır. Kullanılan modelin başarısı büyük ölçüde seçilen karışma kuralına bağlıdır. Uygun karışma kuralının seçimiyle kullanılan hal eşitliğinin kompleks karışımları bile başarıyla tanımlayabileceği görülmüştür. Çizelge 3.3’te kübik hal eşitlikleriyle kullanılan karışma kurallarından bazıları görülmektedir. Kaynaklarda, birçok karışma kuralı önerilmiştir ve bunlar üç sınıfta toplanır:

- ⊙ Klasik karışma kuralları,
- ⊙ a_{ij} terimi kompozisyona bağlı olan karışma kuralları,
- ⊙ G^E modelleriyle birleştirilmiş karışma kuralları.

Bunlardan en çok kullanılanı van der Waals karışma kuralıdır. Van der Waals tarafından ilk önerilen karışma kuralı aşağıdaki şekildedir:

$$a_k = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (3.26)$$

$$b_k = \sum_i x_i b_i \quad (3.27)$$

Çizelge 3.2 Van der Waals hal eşitliğindeki etkileşim teriminin farklılaştırılmasıyla elde edilen bazı hal eşitlikleri (Wei ve Sados, 2000)

Hal eşitliği	Etkileşim terimi
Redlich-Kwong (RK)	$\frac{a(T)}{T^{0.5}V(V+b)}$
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Pen-Robinson (PR)	$\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Fuller	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen	$\frac{a(T)}{V^2 + [b(T)+c]V - b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	$\frac{a(T)}{V^2 + ubV - wb^2}$
Harmens-Knapp	$\frac{a(T)}{V^2 + Vcb - (c-1)b^2}$
Kubic	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel-Teja (PT)	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi vd.	$\frac{a(T)}{(V-b_2)+(V+b_3)}$
Stryjek-Vera (SV)	$\frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$
Yu ve Lu	$\frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V+c)}$
Treble ve Bishnoi (TB)	$\frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - (bc+d^2)}$
Schwartzentruber ve Renon	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

(3.26) ve (3.27) eşitliklerinde a_k ve b_k karışıma ait a ve b değerlerini ifade etmektedir. Bu karışma kuralı birbirine benzeyen hidrokarbonlar için kullanılabilir fakat diğer sistemler için oldukça hatalı sonuçlar verir.

Bu nedenle, bu eşitlikler, farklı türler arasındaki ikili etkileşimleri hesaba katmak için ikili etkileşim parametreleri eklenerek geliştirilmiştir:

$$a_k = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.28)$$

$$b_k = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.29)$$

Buradaki a_{ij} ve b_{ij} terimleri birleşme kuralları (combining rules) olarak adlandırılan ayrı eşitlikler kullanılarak bulunur:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.30)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.31)$$

Bu eşitliklerdeki k_{ij} terimi, farklı olan bileşenler arasındaki ikili etkileşimleri, l_{ij} , boyut farklılıklarını ifade eden bir parametredir. Bu parametreler hal denkleminde elde edilen hesaplama sonuçlarının deneysel buhar-sıvı denge verilerine uydurulması yoluyla bulunan ayarlanabilir parametrelerdir. Bu amaçla model ve deneysel veriler kullanılarak regresyon analizi yapılır. Model ve deneysel veriler arasındaki fark ortalama mutlak sapma (AAD) ve amaç fonksiyonuyla (OF) ifade edilir. AAD ve OF minimize edilerek k_{ij} ve l_{ij} parametrelerinin aldığı optimum değerler bulunur.

$$AAD = \frac{1}{N_x} \sum \left| \frac{x^{deneyisel} - x^{model}}{x^{deneyisel}} \right| + \frac{1}{N_y} \sum \left| \frac{y^{deneyisel} - y^{model}}{y^{deneyisel}} \right| \quad (3.32)$$

$$OF = \frac{\sum |x^{model} - x^{deneyisel}|}{N_x} + \frac{\sum |y^{model} - y^{deneyisel}|}{N_y} \quad (3.33)$$

Bu parametreler sıcaklık, basınç ve kompozisyondan bağımsızdırlar ve genelde 1'den küçük değerler alırlar. k_{ij} parametresinin negatif olması karışımda hidrojen bağları gibi özel kimyasal etkileşimlerin olduğunu ve bu etkileşimlerin oldukça güçlü olduğunu göstermektedir. l_{ij} de hem negatif hem pozitif olabilir fakat l_{ij} nin negatif olması durumuna bir yorum getirilememiştir. Yüksek basınç faz dengesi modellemelerinde çok fazla etkisi olmadığından genelde $l_{ij}=0$ kabul edilir, bu durumda (3.29) eşitliği (3.27) eşitliğine dönüşür (McHugh ve Krukoniş, 1986; Sandler, 1994; Floter vd., 1998).

Diğer taraftan bazı yazarlar ikili etkileşim parametrelerini saf bileşen özelliklerinden hesaplamayı denemişlerdir. Bazıları k_{ij} 'nin akışkan yoğunluğunun bir fonksiyonu, bazıları da sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu öne sürmüşler ve bu parametreleri içeren denklemler önermişlerdir. Fakat bu önermelerden hiçbiri, uygulanabilir oldukları ispatlandığı halde, kullanılmamaktadır (Emel, 2003; Valderrama, 2003).

Klasik karışma kuralları molekül büyüklüklerinin birbirine yakın olması durumunda ve basit sistemlerin faz dengesi modellemeleri için yeterlidir. Moleküllerinin boyutu veya kimyasal yapıları birbirinden oldukça farklı olan bileşenler içeren kompleks karışımların (asimetrik karışımlar) ve kuvvetli polar karışımların (alkol, su ve aseton içeren karışımlar) faz dengesi hesaplamalarında bu karışma kuralları yetersiz kalmaktadır. Bu gibi durumlarda daha çok kompozisyona bağımlı terimler içeren karışma kuralları tercih edilir. Panagiotopoulos and Reid daha kompleks sistemlere uygulamak üzere konsantrasyona bağlı ikinci bir parametre ekleyerek karışma kuralını farklı bir şekle dönüştürmüşlerdir. Bu tip yaklaşımlarda genelde a_{ij} parametresi kompozisyona bağımlı hale getirilirken b_{ij} değişmemektedir. Bu denklem hem k_{ij} hem de k_{ji} terimlerini içermektedir. Bu tip bir ifade tarzı i bileşeninin j üzerindeki etkisinin j bileşeninin i üzerindeki etkisinden farklı olduğunu göstermektedir. Bu durum özellikle molekül boyutu ve etkileşim kuvvetleri arasında büyük farklılıklar olan bileşenler (katı-SCF) için geçerlidir (Johnston vd., 1982; Ashour vd., 2000, Valderrama ve Alvarez, 2004).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i] \quad (3.34)$$

Buna benzer bir ifade Adachi-Sugie ve Sandoval vd. tarafından da önerilmiş ve süperkritik bileşen içeren karışımlara başarıyla uygulanmıştır. Adachi ve Sugie önerdikleri karışma kuralının kuvvetli polar bileşenler içeren ikili ve üçlü sistemlere de uygulanabileceğini göstermişlerdir (Wei ve Sadus, 2000). Kompozisyona bağlı karışma kurallarından bazıları Çizelge 3.3'te görülmektedir.

Karışımların faz davranışını belirlemek için hal eşitlikleriyle yapılan hesaplamalar oldukça karmaşıktır ve iterasyon gerektirir. Bu nedenle bu hesaplamalarda bir bilgisayar programı kullanmak daha elverişlidir. Şekil 3.9'da QBASIC programlama dili kullanılarak hazırlanmış hesaplama programının algoritması görülmektedir. Bu algoritmada 1 mol karışım besleme olarak temel alınmıştır. 1 mol besleme için denge koşullarındaki kütle denkliği şöyledir:

$$L + V = 1 \quad (3.35)$$

Beslemedeki i bileşenin mol fraksiyonu x_i^0 ise;

$$x_i L + y_i V = x_i^0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.36)$$

$$\sum x_i = 1 \quad \text{ve} \quad \sum y_i = 1 \quad (3.37)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu hesaplamada bilinenler denge koşulları (T, P), bilinmeyenler ise denge bileşimleri (x_i, y_i) ve L/V oranıdır. Bu eşitliği çözmek için denge sabiti $K_i = y_i / x_i$ ve L için tahmini değerler belirlenerek hesaplamaya başlanır.

(3.35) eşitliğinden x_i ve y_i çekilirse:

$$x_i = \frac{x_i^0}{L + K_i(1-L)} \quad \text{ve} \quad y_i = \frac{K_i x_i^0}{L + K_i(1-L)} \quad (3.38)$$

ifadeleri elde edilir. Bu ifadeler (3.36)'da yerine konursa:

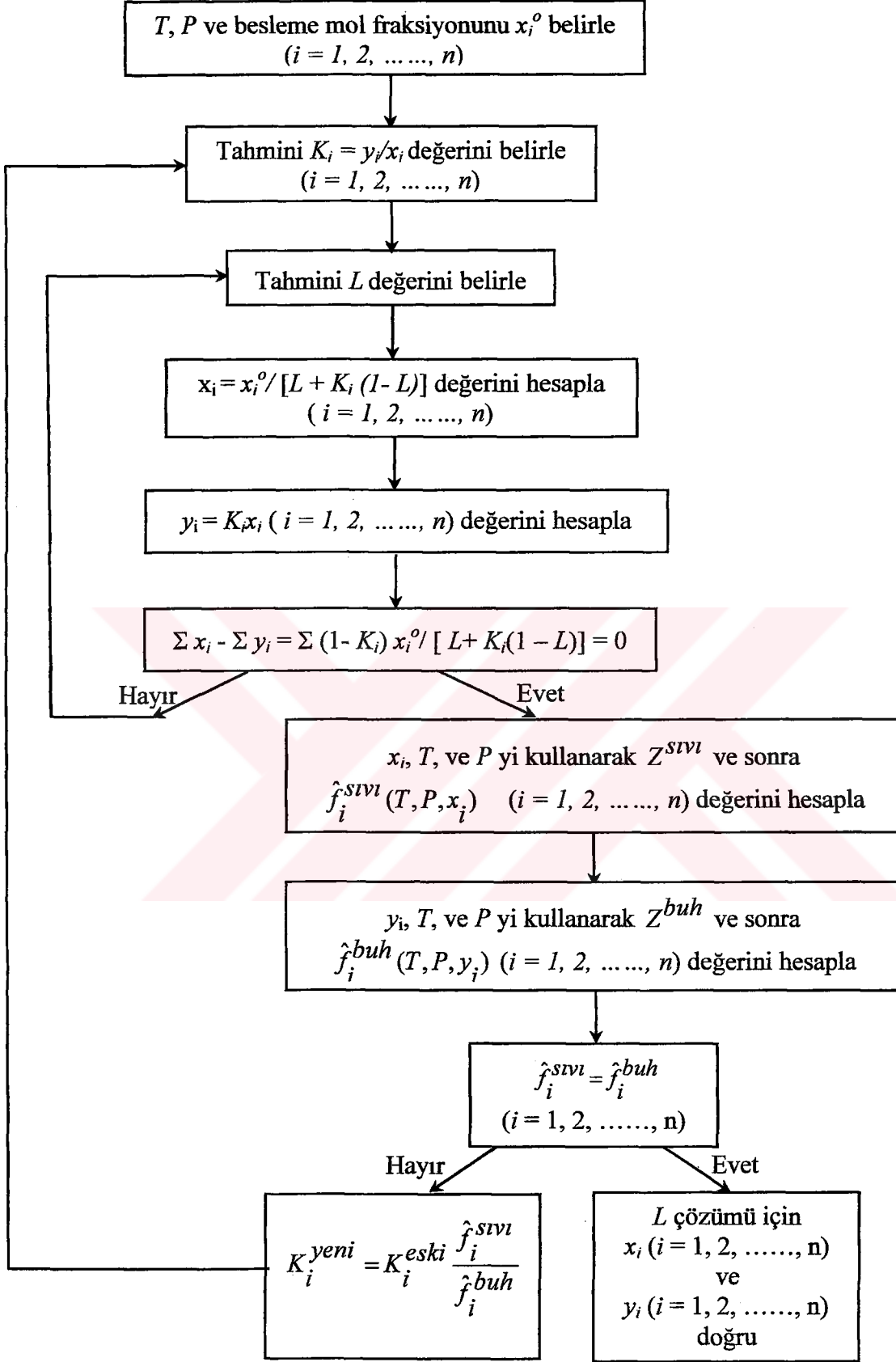
$$\sum x_i = \sum \frac{x_i^0}{L + K_i(1-L)} = 1 \quad (3.39)$$

$$\sum y_i = \sum \frac{K_i x_i^0}{L + K_i(1-L)} = 1 \quad (3.40)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitliklere eşdeğer bir ifade olarak aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$\sum x_i - \sum y_i = \sum \frac{(1 - K_i)x_i^0}{L + K_i(1-L)} = 1 \quad (3.41)$$

yukarıdaki eşitliği sağlayan L değeri bulunduktan sonra x_i ve y_i 'ler de hesaplanır. Bu değerler yardımıyla bir hal eşitliği kullanılarak sıvı ve buhar fazları için Z değerleri ve sonra da fugasiteler hesaplanır. Sıvı ve buhar fazları için hesaplanan fugasiteler birbirine eşitse bulunan x_i ve y_i değerleri sıvı ve buhar fazlarının denge bileşimlerini ifade etmektedir. Eğer eşit değilse tahmini K_i değeri değiştirilerek aynı hesaplama tekrar yapılır.



Şekil 3.9 Buhar-sıvı denge hesaplamalarında kullanılan Q-Basic diliyle yazılmış programın algoritması (Sandler, 1989)

3.2.1.2 Grup Katkı Yöntemleri

Van der Waals karışma kuralını molekül büyüklüklerinin birbirine yakın olması durumunda kullanmak daha uygundur. Fakat endüstride kullanılan çözeltiler büyük ölçüde ideallikten uzaktır ve bu karışımlar Gibbs serbest enerji fark fonksiyonuyla birleştirilmiş hal eşitliği $[EOS+ G^E]$ modelleriyle tanımlanırlar. Bu tip modeller yüksek derecede polar, boyut olarak birbirinden oldukça farklı ve hidrojen bağı içeren bileşenlerden meydana gelen kompleks karışımlara uygulanabilir. Elektrolit çözeltiler, hidrojen bağı içeren bileşenler (özellikle su/hidrokarbon sistemleri) ve polimer çözeltileri gibi bilinen sistemlerden farklı kompleks karışımların bu modellerle tanımlanabileceği görülmüştür. Bu modeller hem düşük hem de yüksek basınçlarda buhar-sıvı, sıvı-sıvı ve gaz-katı denge verilerinin hesaplanmasında kullanılırlar. G^E modellerinin hal eşitlikleriyle birleştirilmesi için grup katkı yöntemlerinden yararlanılır. Grup katkı yöntemleri hal eşitlikleri için iki şekilde kullanılır:

- ⊙ Eşitliklerdeki parametrelerin hesaplanması
- ⊙ Grup katkı temelli bir hal eşitliğinin geliştirilmesi

Eşitliklerdeki parametrelerin hesaplanması moleküllerden oluşan çiftli gruplar tespit edilerek gerçekleştirilir. İlk olarak Vidal ve Huron serbest enerji fark fonksiyonunu içine alan bir karışma kuralı önermişlerdir (Arai vd., 2002; Ahlers vd., 2004). Bu amaçla eşitlik (3.42)'den yola çıkmışlar ve G^E terimini basınçtan bağımsız kabul etmişlerdir.

$$\frac{G^E}{RT} = \ln \phi_k - \sum_i x_i \ln \phi_i \quad (3.42)$$

Burada ϕ_k karışımın fugasite katsayısını, ϕ_i karışımdaki i bileşenini saf haldeki fugasite katsayısını göstermektedir. Sonuç olarak aşağıdaki karışma kuralını elde etmişlerdir:

$$a_k = b_k \left[\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) - \sigma G^E \right] \quad (3.43)$$

$$b_k = \sum_i x_i b_i \quad (3.44)$$

(3.41) eşitliğindeki σ kullanılan hal denklemine bağlı sayısal bir sabittir. Huron-Vidal (HV) karışma kuralı ideal olmayan çözeltileri tanımlamak için G^E modeliyle hal eşitliklerini bir arada kullanan ilk karışma kuralıdır. Hal eşitlikleri ve aktivite katsayısı modelleri arasında bir köprü kurarak $[EOS+ G^E]$ modellerini faz dengesi hesaplamalarında oldukça kullanışlı hale

getirmiştir. Bu karışma kuralı çeşitli polar ve asimetric karışımlara uygulanabilir. Huron ve Vidal, önerdikleri karışma kuralının ideal olmayan sistemler için iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir. Soave ise bu karışma kuralının klasik karışma kurallarından daha gelişmiş olduğunu ve ideallikten oldukça uzak sistemler için faz dengesi verilerinin yüksek doğrulukla hesaplanabileceğini öne sürmüştür. Bununla beraber, HV karışma kuralı teorik açıdan birtakım güçlükler içermektedir. Örneğin, polar olmayan hidrokarbon karışımlarının tanımlanmasında yeterli olmayabilir. Polar ve polar olmayan maddelerden oluşan çok bileşenli bir sistem ele alındığında tüm bileşenler için aynı karışma kuralının kullanılması gerektiği düşünülürse problemler ortaya çıkar (Sandler, 1994; Tochigi vd., 1998).

Kaynaklarda belirtildiğine göre Wong ve Sandler hem düşük hem de yüksek yoğunluklarda geçerli olan yoğunluktan bağımsız bir karışma kuralı geliştirmişlerdir. Bu karışma kuralı geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında kullanılabilir. Bu karışma kuralı UNIFAC gibi düşük basınçlar için geçerli olan hal denklemlerinin yüksek sıcaklık ve basınçlar için de kullanılmasını sağlar. Bu kurala göre;

$$\frac{a_k}{RT} = Q \frac{D}{1-D} \quad (3.45)$$

$$b_k = \frac{Q}{1-D} \quad (3.46)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (3.47)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G^E(x_i)}{\sigma RT} \quad (3.48)$$

Burada σ , ise kullanılan hal denklemine bağlı bir sabittir. PR EOS için $\sigma = \ln[\sqrt{2} - 1] / \sqrt{2}$ olarak bulunur. Yukarıdaki eşitliklerdeki ikili etkileşimleri ifade eden terimler ise şu şekilde hesaplanır:

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (3.49)$$

WS karışma kuralı değişik sistemlere uygulanmış ve ikili ve üçlü karışımların hem basit hem de kompleks faz davranışlarının tanımlanmasında doğru sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, bu karışma kuralının ideallikten oldukça uzak olan sistemlere de uygulanabileceği görülmüştür.

Çizelge 3.3 Kübik hal eşitlikleriyle kullanılan bazı karışma kurallarının sınıflandırılması
(Ghosh , 1999; Wei ve Sadus, 2000; Valderrama, 2003)

Karışma kuralları	Formüller
Klasik karışma kuralları	
Van der Waals karışma kuralı	$a_k = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b_k = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$
a_{ij} terimi kompozisyona bağlı olan ve çok parametrelili karışma kuralları	
Panagiotopoulos-Reid (PR)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$ $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$
Kwak-Mansoori (KM)*	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = 0.5 (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - \beta_{ij})$ $d_{ij} = 0.5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
Kwak-Mansoori modifikasyonu 1 (KM-1)*	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = 0.5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$ $d_{ij} = 0.5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
Kwak-Mansoori modifikasyonu 2 (KM-2)*	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad d_{ij} = 0.5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3$ $k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j \quad b_{ij} = 0.5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$
Adachi ve Sugie*	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)]$
Stryjek ve Vera	<p>Margules-type</p> $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji})$ <p>Van Laar-type</p> $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right]$
Schwartzentruber vd.*	$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \left[1 - k_{ij} - l_{ij} \frac{\kappa_{ij} x_i - \kappa_{ji}}{\kappa_{ij} x_i + \kappa_{ji} x_j} (x_i + x_j) \right]$ $k_{ji} = k_{ij}; \quad l_{ji} = -l_{ij}; \quad \kappa_{ji} = 1 - \kappa_{ij}; \quad k_{11} = l_{11} = 0$
Sandoval vd.	$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [1 - (k_{ij} x_i + k_{ji} x_j) - 0.5 (k_{ij} + k_{ji}) (1 - x_i - x_j)]$
Sandoval-Wilezek-Vera	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \bar{k}_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2) \right]$ $\bar{k}_{ij} = \left(\frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \right); \quad \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}; \quad \Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ji}$
Mathias-Klotz-Prausnitz	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[\sum_j x_j (a_i a_j)^{1/6} (k_{ij} - k_{ji})^{1/3} \right]^3$

Çizelge 3.3 Devam

 G^E modelleriyle birleştirilmiş karışma kuralları

Huron-Vidal (HV)

$$a_k = b_k \left[\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) - \sigma G^E \right] \quad b_k = \sum_i x_i b_i$$

Wong-Sandler (WS)

$$\frac{a_k}{RT} = Q \frac{D}{1-D} \quad b_k = \frac{Q}{1-D}$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G^E(x_i)}{\sigma RT}$$

* $d, \beta, \delta, m, \kappa$ belirtilen formüllere özgü bazı sabit ve parametrelerdir.

WS karışma kuralının polar, hidrojen bağı içeren bileşenlerden oluşan çeşitli kompleks sistemlere (H_2 /hidrokarbon sistemleri) uygulanabileceği birçok çalışmada ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra, WS karışma kuralı kullanılarak düşük basınçtaki buhar-sıvı dengesi verilerinden yüksek basınç verilerinin tahmin edilebileceği öne sürülmüştür.

Kaynaklarda belirtildiğine göre Yang vd., WS karışma kuralını genişleterek üç parametrelî eşitliklere uygulamışlardır. Patel-Teja hal eşitliğini kullanarak ikili ve üçlü sistemlerden elde edilen denge verilerini vdW karışma kuralıyla elde edilen verilerle karşılaştırdıklarında WS karışma kuralının asimetrik karışımlar ve kritik bölge civarı için çok daha başarılı olduğunu göstermişlerdir. WS karışma kuralı yeni karışma kuralları arasında gelişme potansiyeline en açık olanlardan biridir (Shyu vd., 1997).

3.2.1.3 İstatistiksel Mekanik ve Moleküler Simülasyon Yöntemleri

Literatürde faz dengesi hesaplamaları için farklı karışma kurallarının farklı hal eşitlikleriyle kullanıldığı birçok model mevcuttur. Bunlara, van der Waals, Panagiotopoulos-Reid, Kwak-Mansoori, Huron-Vidal, Kurihara vd. ve Wong-Sandler gibi karışma kurallarının PR ve SRK hal eşitlikleriyle oluşturduğu kombinasyonlar örnek gösterilebilir. Farklı tipte birçok eşitlik ve bunlara ait yeni uygulamalar olmasına rağmen kübik hal eşitlikleri hala faz dengesi hesaplamalarında, proses tasarımında ve simülasyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, yapılan çalışmalar süperkritik akışkan sistemlerinin faz davranışının modellenmesinde karşılaşılan problemleri tam olarak tanımlayamamıştır. Bu bakımdan, süperkritik akışkan sistemlerinin faz dengesi modellemeleri farklı yönleriyle araştırmaya oldukça açık bir konudur.

Faz dengelerinin modellenmesi amacıyla hal eşitliklerinin geliştirilmesi yönünde önemli aşamalar kaydedilmiştir. Basit karışımların faz davranışlarını tanımlayan birçok ampirik hal eşitliği önerilmiştir. Bununla beraber, büyük, karmaşık ve birbirinden farklı moleküllerden oluşan kompleks sistemler için farklı yaklaşımlar gerekmektedir. Bu tip sistemlerde karşılaşılan güçlüklerin üstesinden gelmek için hal eşitliklerinin teorik temelleri güçlendirilerek bu eşitlikler modifiye edilmekte ve böylece bu eşitliklerin daha doğru sonuçlar üretmesi amaçlanmaktadır. Hal eşitliklerinin bu yönde gelişmesi süperkritik ortamdaki moleküler etkileşimlerin anlaşılmasına ve buna bağlı olarak istatistiksel mekanik ve moleküler simülasyon yöntemlerine karşı farklı bakış açıları getirmektedir. Moleküler simülasyon yöntemleri, özellikle hal eşitliği modellerinin ve karışma kurallarının geliştirilmesi ve doğruluklarının kanıtlanması açısından gittikçe artan bir öneme sahiptir (Gubbins vd., 1983; Smits vd., 1994; Ashour vd., 2000).



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan metil metakrilat (%99 saflıkta) ACROS'tan temin edilmiş, ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı biçimde kullanılmıştır. CO₂ ise HABAŞ A.Ş.'den temin edilmiştir. Çözünen metil metakrilatı tutmak amacıyla J.T.Baker marka HPLC kalitede metanol kullanılmıştır. Metil metakrilat ve CO₂'e ait termofiziksel özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metil metakrilat ve CO₂'in termofiziksel özellikleri (Sandler, 1989)

Bileşenler	T_b (K)	T_c (K)	P_c (MPa)	ω
Metil metakrilat	373.0	564.0	3.68	0.317
Karbondioksit	194.7	304.2	7.38	0.225

4.1.2 Kullanılan Cihazlar

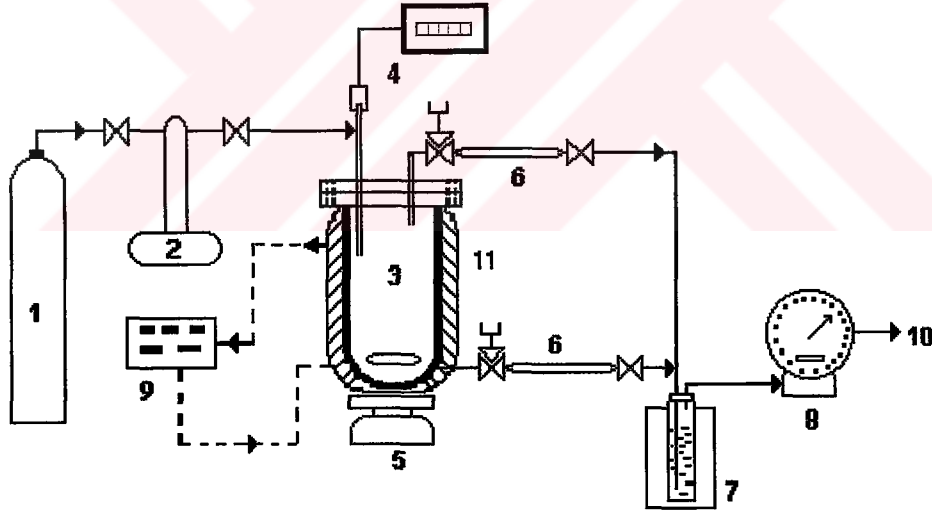
Karbondioksitin denge hücresine beslenmesi ve sistemin istenilen basınçlara sıkıştırılması için ± 0.01 MPa hassasiyetle çalışan ISCO-260 D model bir şırınga pompası kullanılmıştır. Bu cihaz, sisteme basınç yüklenmesi işleminin oldukça hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Metil metakrilat konsantrasyonunun analizi, Unicam Model 610 GC cihazı kullanılmıştır. GC cihazında ayırma ZB-WAX Polietilen glikol, 60 m uzunluğunda, 0.32 mm iç çapa ve 0.5 μ m film kalınlığına sahip bir kapiler kolon kullanılarak FID detektörü ile yapılmıştır. Bu cihazda taşıyıcı gaz olarak Argon kullanılmıştır. Cihazda kullanılan sıcaklık programı şöyledir:

Detektör sıcaklığı; 230°C, enjektör sıcaklığı; 220°C'de sabit tutulmuştur. Kolon, dakikada 1 °C'lik artışla 60°C'den 200°C'ye kadar ısıtılmıştır.

4.2 Deneylerin Yapılışı

CO₂-Metil metakrilat sistemi için buhar-sıvı denge verileri statik yöntem (Akgün, 1999) kullanılarak elde edilmiştir. Kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Deneyler, 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 115 ml sabit hacimli denge hücresine, her deney için 30 ml metil metakrilat beslenmiş, daha sonra hücre PID kontrol edici ($\pm 1^\circ\text{C}$)

kullanılarak ısıtma bandı ile ısıtılmıştır. CO₂, şırınga pompasıyla hücreye beslenerek sistem istenilen basınçlara sıkıştırılmıştır. Hücre içindeki basıncın hassas olarak incelenmesi için dijital bir manometre kullanılmıştır. Hücre magnetik bir karıştırıcıyla karıştırılarak belli bir basınç ve sıcaklıkta, sistemin dengeye ulaşması için belli bir süre (yaklaşık 30 dk) beklenmiştir. Daha sonra sıvı ve buhar fazlarından ayrı ayrı örnekler alınmış, herbiri buz banyosuna daldırılmış ve içinde metanol bulunan yıkama şişesinden geçirilmiştir. Çözünmüş madde (MMA), metanol tarafından tutulurken bu arada çıkan CO₂ miktarı da bir gaz ölçer (wet-test meter) aracılığıyla tespit edilmiştir. Her örnek alınımından sonra, örnek alma tübü ve genişleme vanası 2-3 kez metanol ile yıkanmış ve bu miktar toplama kabına eklenmiştir. Buhar ve sıvı fazları için ayrı ayrı metanolde yakalanan metil metakrilat, gaz kromatografisinde (GC) analiz edilmiştir. Metil metakrilat konsantrasyonu, daha önceden MMA-metanol karışımı için çizilmiş olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak pik alanından hesaplanmıştır. Sıvı ve buhar fazına ait denge verileri aynı noktada birkaç kez tekrarlanan deneylerden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak en fazla % 1.2 hassasiyetle hesaplanmıştır.



- (1) CO₂ tüpü, (2) şırınga pompası, (3) denge hücresi, (4) dijital basınç göstergesi, (5) magnetik karıştırıcı, (6) örnek alma tübü, (7) örnek toplama tübü, (8) gazölçer, (9) PID kontrol edici, (10) CO₂ çıkışı, (11) ısıtma bandı

Şekil 4.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi (Akgün, 1999)

4.3 Deneysel Bulgular

Sıvı ve buhar fazlarında her bir koşul için kromatografik analizden elde edilen metil metakrilat miktarı ve gaz ölçerlerde ölçülen CO₂ miktarı, gerekli hesaplamalardan sonra mol kesri şeklinde ifade edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler hem tek parametrelili hem de iki

parametrelili Peng-Robinson hal eşitliği kullanılarak modellenmiştir. CO₂-MMA sistemi için deneylerden ve model denklemden elde edilen bulgular Çizelge 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.2 CO₂-MMA ikili sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesine ait deneysel veriler ve tek parametrelili PR-EOS model denklemden elde edilen model veriler

323.15 K ($k_{ij} = 0.018$)					333.15 K ($k_{ij} = 0.039$)				
P (MPa)	$x^{deneyisel}$	x^{model}	$y^{deneyisel}$	y^{model}	P (MPa)	$x^{deneyisel}$	x^{model}	$y^{deneyisel}$	y^{model}
6.33	0.696	0.707	0.999	0.992	6.54	0.620	0.615	0.996	0.988
6.71	0.748	0.741	0.997	0.992	7.29	0.680	0.676	0.995	0.987
7.10	0.778	0.775	0.996	0.991	7.59	0.699	0.701	0.994	0.986
7.50	0.819	0.809	0.995	0.991	7.86	0.717	0.722	0.993	0.986
8.04	0.852	0.855	0.995	0.990	8.56	0.774	0.779	0.991	0.984
8.58	0.894	0.899	0.993	0.988	9.10	0.827	0.823	0.982	0.981
9.04	0.938	0.937	0.979	0.984	9.50	0.851	0.856	0.979	0.979
9.30	0.957	0.959	0.966	0.977	10.04	0.888	0.903	0.961	0.972
					10.54	0.926	-	0.934	-
343.15 K ($k_{ij} = 0.039$)					353.15 K ($k_{ij} = 0.045$)				
P (MPa)	$x^{deneyisel}$	x^{model}	$y^{deneyisel}$	y^{model}	P (MPa)	$x^{deneyisel}$	x^{model}	$y^{deneyisel}$	y^{model}
6.36	0.540	0.538	0.995	0.984	6.23	0.476	0.471	0.993	0.978
6.58	0.559	0.554	0.994	0.983	6.76	0.496	0.506	0.992	0.978
7.02	0.583	0.586	0.994	0.983	7.68	0.567	0.566	0.992	0.976
7.50	0.612	0.620	0.994	0.982	8.02	0.588	0.588	0.992	0.976
7.81	0.638	0.642	0.993	0.982	8.68	0.624	0.630	0.989	0.974
8.40	0.686	0.684	0.993	0.980	9.44	0.683	0.678	0.987	0.971
8.90	0.716	0.719	0.993	0.978	10.03	0.714	0.715	0.983	0.968
9.25	0.756	0.744	0.991	0.977	10.69	0.757	0.758	0.973	0.964
9.90	0.802	0.790	0.988	0.973	11.21	0.795	0.793	0.967	0.958
10.44	0.821	0.829	0.983	0.969	11.70	0.820	0.828	0.952	0.951
10.77	0.839	0.855	0.966	0.964	12.23	0.878	0.873	0.943	0.932
11.02	0.870	0.875	0.963	0.959					
11.23	0.906	0.895	0.957	0.952					

Çizelge 4.3 CO₂-MMA ikili sisteminde CO₂ için buhar-sıvı dengesine ait deneysel veriler ve iki parametrelili PR-EOS model denkleminde elde edilen model veriler

323.15 K ($k_{ij}=0.015, l_{ij}=0.002$)					333.15 K ($k_{ij}=0.032, l_{ij}=0.013$)				
P (MPa)	$x^{deneysel}$	x^{model}	$y^{deneysel}$	y^{model}	P (MPa)	$x^{deneysel}$	x^{model}	$y^{deneysel}$	y^{model}
6.33	0.696	0.710	0.999	0.992	6.54	0.620	0.619	0.993	0.988
6.71	0.748	0.743	0.997	0.992	7.29	0.680	0.679	0.992	0.987
7.10	0.778	0.777	0.996	0.991	7.59	0.699	0.702	0.992	0.986
7.50	0.819	0.811	0.995	0.991	7.86	0.717	0.723	0.992	0.986
8.04	0.852	0.855	0.995	0.990	8.56	0.774	0.777	0.989	0.984
8.58	0.894	0.899	0.993	0.988	9.10	0.827	0.819	0.987	0.982
9.04	0.938	0.936	0.979	0.985	9.50	0.851	0.849	0.983	0.979
9.30	0.957	0.958	0.966	0.975	10.04	0.888	0.892	0.973	0.971
					10.54	0.926	-	0.967	-
343.15 K ($k_{ij}=0.036, l_{ij}=0.006$)					353.15 K ($k_{ij}=0.044, l_{ij}=0.003$)				
P (MPa)	$x^{deneysel}$	x^{model}	$y^{deneysel}$	y^{model}	P (MPa)	$x^{deneysel}$	x^{model}	$y^{deneysel}$	y^{model}
6.36	0.540	0.540	0.995	0.984	6.23	0.476	0.471	0.993	0.978
6.58	0.559	0.556	0.994	0.983	6.76	0.496	0.506	0.992	0.978
7.02	0.583	0.587	0.994	0.983	7.68	0.567	0.566	0.992	0.976
7.50	0.612	0.621	0.994	0.982	8.02	0.588	0.588	0.992	0.976
7.81	0.638	0.643	0.993	0.982	8.68	0.624	0.629	0.989	0.974
8.40	0.686	0.684	0.993	0.980	9.44	0.683	0.677	0.987	0.971
8.90	0.716	0.719	0.993	0.979	10.03	0.714	0.714	0.983	0.968
9.25	0.756	0.743	0.991	0.977	10.69	0.757	0.756	0.973	0.964
9.90	0.802	0.787	0.988	0.974	11.21	0.795	0.790	0.967	0.958
10.44	0.821	0.825	0.983	0.969	11.70	0.820	0.824	0.952	0.950
10.77	0.839	0.849	0.966	0.964	12.23	0.878	-	0.943	-
11.02	0.870	0.868	0.963	0.958					
11.23	0.906	-	0.957	-					

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Deneysel Bulguların Peng-Robinson Hal Eşitliği Hesaplamaları ile Karşılaştırılması

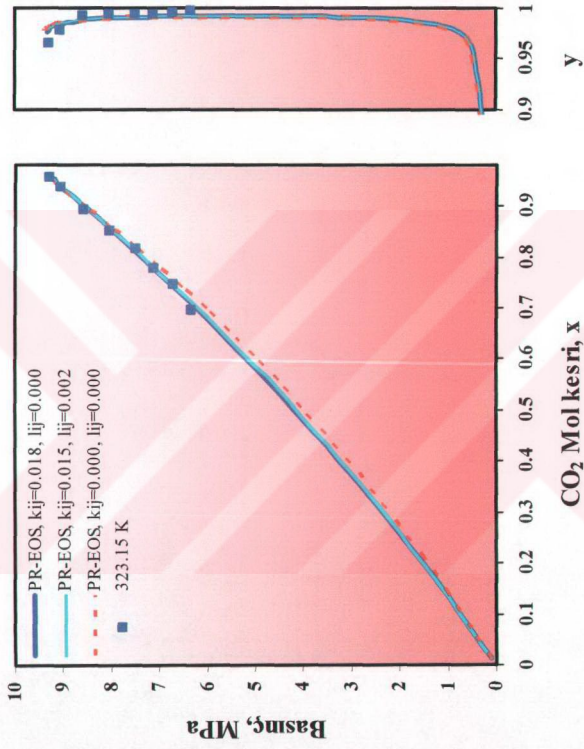
Buhar-sıvı denge hesaplamalarında her bir fazın bileşimi eşitlik (3.4), fugasite katsayıları ise eşitlik (3.23)'ten yararlanılarak bulunur. Hesaplamalar için gerekli olan, CO₂ ve metil metakrilatın termofiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. İlk olarak tek parametrelili daha sonra da iki parametrelili Peng-Robinson hal eşitliğinden hesaplanan model verileri deneysel veriler arasında bir bağlantı kurulmuştur. İkinci parametrenin sonuçları ne şekilde değiştirdiği görülmüş ve karşılaştırma yapılmıştır.

Peng-Robinson hal eşitliğinde yer alan, "i" ve "j" bileşenleri arasındaki ikili etkileşimleri simgeleyen k_{ij} ve boyut farklılıklarını simgeleyen l_{ij} parametreleri (3.32) denklemi ile verilen ortalama mutlak sapmanın ve (AAD) veya (3.33) denklemiyle verilen amaç fonksiyonunun minimize edilmesiyle bulunmuştur. Peng-Robinson hal eşitliği ile çözümde kullanılan bu parametrelerin değerleri AAD ve OF değerleri ile birlikte Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla $k_{ij}=0$ ve $l_{ij}=0$ için hesaplanan AAD ve OF değerleri de ilgili çizelgede gösterilmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi $k_{ij}=0$ ve $l_{ij}=0$ olması durumunda sapma artmaktadır. l_{ij} parametresinin kullanılmasıyla AAD ve OF değerlerinin düştüğü, fakat bu azalmanın çok az bir miktarda olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ikinci parametrenin sonuçları çok fazla etkilemediği sonucuna varılabilir.

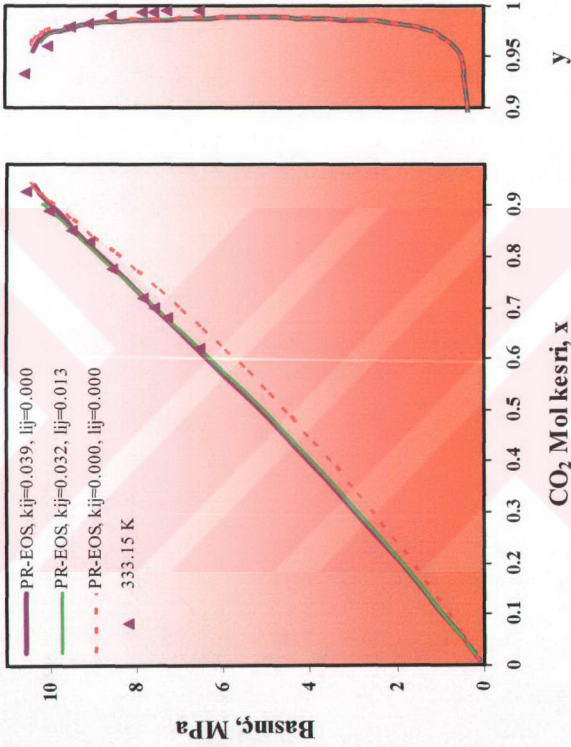
Çizelge 5.1 k_{ij} , l_{ij} değerleri ve istatistiksel sonuçlar

	323.15 K			333.15 K			343.15 K			353.15 K		
k_{ij}	0.018	0.015	0.000	0.039	0.032	0.000	0.039	0.036	0.000	0.045	0.044	0.000
l_{ij}	0.000	0.002	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.003	0.000
AAD	0.041	0.041	0.067	0.044	0.035	0.175	0.078	0.076	0.268	0.071	0.070	0.319
OF	0.036	0.035	0.052	0.040	0.032	0.129	0.069	0.066	0.182	0.058	0.058	0.204

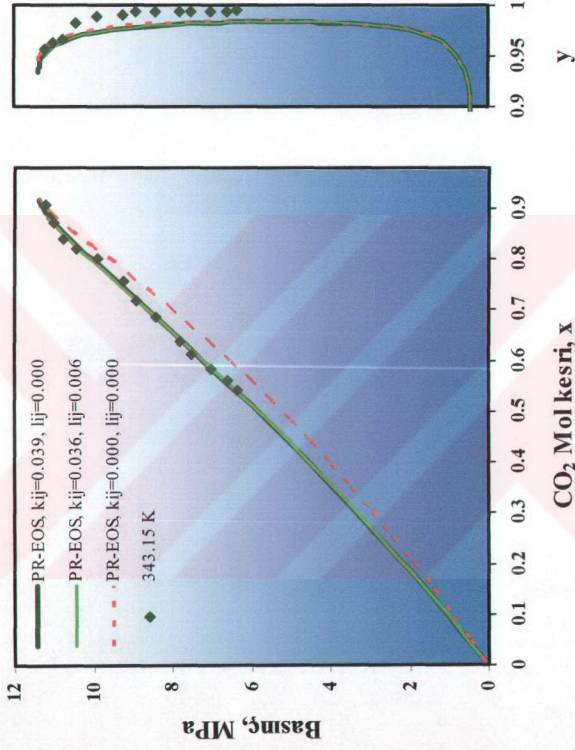
Yukarıda anlatılan Peng-Robinson hal eşitliği hesaplamalarında her bir koşuldaki faz bileşimlerinin bulunması için çok sayıda iterasyon yapmak gerekir. Bu sebeple bilgisayar yardımı olmaksızın sonuca ulaşmak oldukça zordur. Bu çalışmada, buhar-sıvı denge hesaplamalarında Q-Basic programlama diliyle hazırlanmış ve kaynaklardan alınmış bir



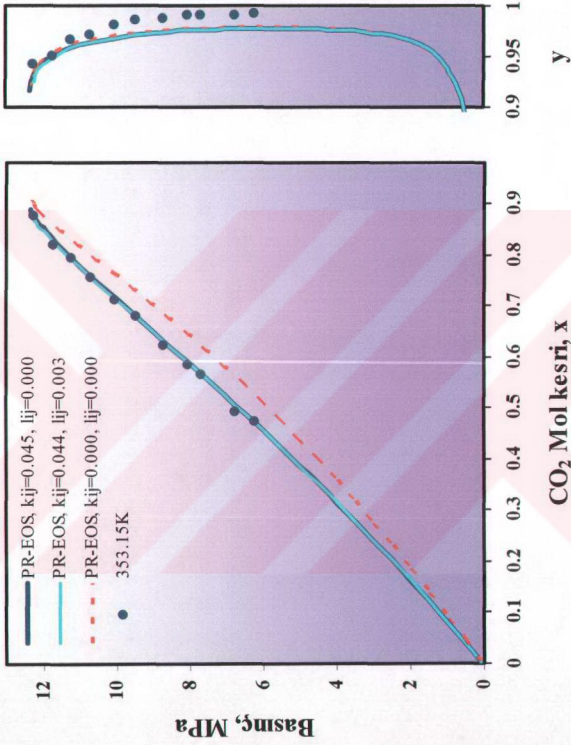
Şekil 5.1 323.15 K için CO₂-MMA sisteminin faz denge eğrisi



Şekil 5.2 333.15 K için CO₂-MMA sisteminin faz denge eğrisi



Şekil 5.3. 343.15 K için CO₂-MMA sisteminin faz denge eğrisi



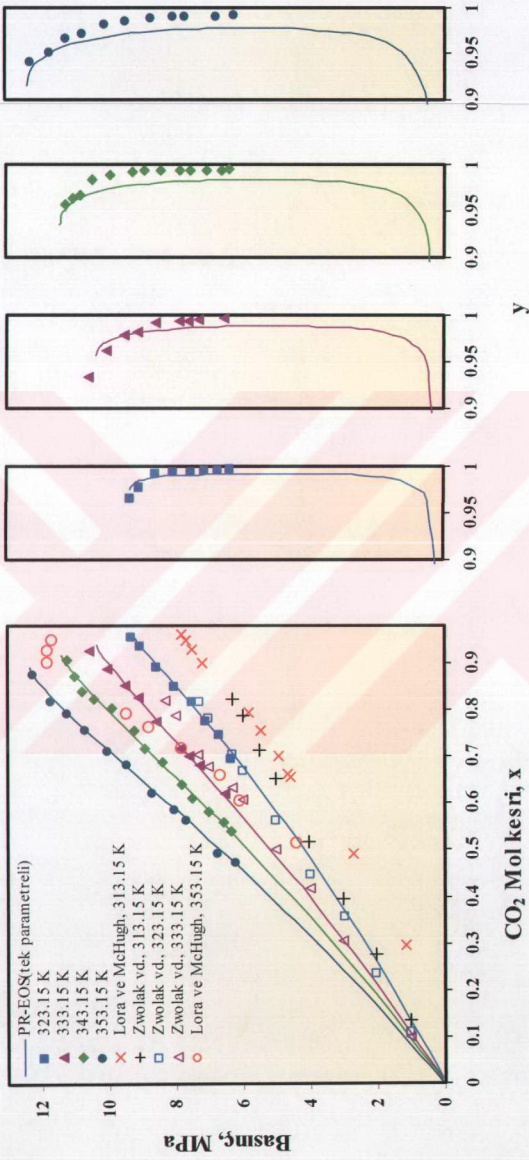
Şekil 5.4 353.15 K için CO₂-MMA sisteminin faz denge eğrisi

bilgisayar yazılımından faydalanılmıştır (Sandler, 1987). Karşılaştırma amacıyla deneysel değerler, hem tek parametrelili hem de iki parametrelili Peng-Robinson hal eşitliği kullanılarak bulunan faz dengesi eğrileri ile birlikte sırasıyla 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K için Şekil 5.1-5.4'te gösterilmiştir. $k_{ij}=0$ ve $l_{ij}=0$ alınarak hesaplanan model sonuçları ise kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Değişik sıcaklıklardaki faz denge eğrileri karşılaştırma amacıyla Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Aynı grafik üzerinde, CO₂-MMA ikili sistemine ait faz dengesi çalışmaları çerçevesinde Lora ve McHugh (1999) ve Zwolak vd.(2005) tarafından elde edilen 313 K ve 353 K ile 313, 323 ve 333 K sıcaklıklarındaki sıvı fazına ait deneysel veriler de gösterilmiştir. Lora ve McHugh (1999) tarafından elde edilen verilerle bu çalışmaya ait veriler arasında önemli ölçüde farklılıklar bulunmaktadır. Bu durum Şekil 5.5'te ve Çizelge 5.2'de açık bir şekilde görülmektedir. Örneğin, 9.4 ve 11.7 MPa basınçlardaki CO₂'e ait çözünürlük verileri bu çalışmada elde edilen verilerden yaklaşık %16 daha fazladır.

Lora ve McHugh (1999)'a ait çalışmada, 313 K'deki deneysel veriler PR-EOS hal eşitliği modeliyle oldukça uyum göstermekteyken 353 ve 379 K'deki deneysel veriler modelden (-) yönde sapmaktadır. Ayrıca, bu araştırmacılar çalışmalarında $k_{ij}=-0.073$ olarak belirlemişlerdir. Bu durumu açıklamak için Kazarian vd. (1996) tarafından yapılan çalışmayı referans göstermişlerdir. Kazarian vd. (1996) CO₂'teki karbon atomunun PMMA yapısındaki karbonil grubunun oksijeniyle etkileştiğini ve CO₂-PMMA arasında kompleks oluştuğunu saptamışlardır. Buna bağlı olarak, Lora ve McHugh (1999) k_{ij} parametresinin (-) değer almasını CO₂ ve MMA arasında zayıf bir kompleks oluşabileceğini ileri sürerek açıklamışlardır.

Zwolak vd. (2005) de aynı ikili sistemle yaptıkları çalışmada Lora ve McHugh (1999)'dan farklı veriler bulmuşlardır. Zwolak vd. (2005)'e ait çalışmada gaz fazında MMA'ı yakalamak oldukça güç olduğundan gaz fazına ait verilerin hassasiyetle elde edilemediği ileri sürülmüştür. Bu nedenle yapılan çalışmada, faz dengesi hesaplamalarında gaz fazı verileri dikkate alınmamıştır. Bunun yanı sıra, kritik noktaya yaklaşıldıkça çözünürlük basınç değişimlerine karşı daha fazla hassasiyet göstereceğinden karışımın kritik noktası civarındaki bölgede çözünürlük ölçümü yapılmamıştır. Tüm bunlara rağmen, Zwolak vd. (2005) tarafından elde edilen verilerle bu çalışmaya ait verilerin daha uyumlu olduğu Şekil 5.5 ve Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Şekil 5.5 CO₂-MMA buhar-sıvı denge verileri

Zwolak vd. (2005) elde ettikleri deneysel verileri modellemek için bu çalışmadaki gibi hem tek parametrelili, hem de iki parametrelili PR-EOS kullanmışlardır. Belirledikleri k_{ij} , l_{ij} ve AAD değerleri ile bu çalışmada belirlenen değerler Çizelge 5.3'te görülmektedir.

Çizelge 5.2 Bu çalışmadaki ve kaynaklardaki CO₂-MMA ikili sistemine ait faz dengesi verilerinin karşılaştırılması

313.15 K				323.15 K			
Lora ve McHugh (1999)		Zwolak vd. (2005)		Bu çalışma		Zwolak vd. (2005)	
<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ^{deneysel}	<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ^{deneysel}
		1.01	0.1334				
1.14	0.296					2.98	0.3614
2.72	0.491					4.00	0.4514
		3.02	0.3956				
		4.03	0.5173				
4.58	0.657						
4.65	0.661						
4.93	0.699						
		5.00	0.6528			5.00	0.565
5.45	0.756						
		5.50	0.7130				
5.83	0.794					6.00	0.6719
		6.01	0.7883			6.30	0.7084
		6.30	0.8231				
				6.33	0.696		
				6.71	0.748		
				7.10	0.778	7.03	0.7851
7.17	0.900					7.29	0.8198
7.48	0.929						
				7.50	0.819		
7.69	0.949						
7.72	0.990						
7.82	0.961						
				8.04	0.852		
				8.58	0.894		

Çizelge5.2 Devam

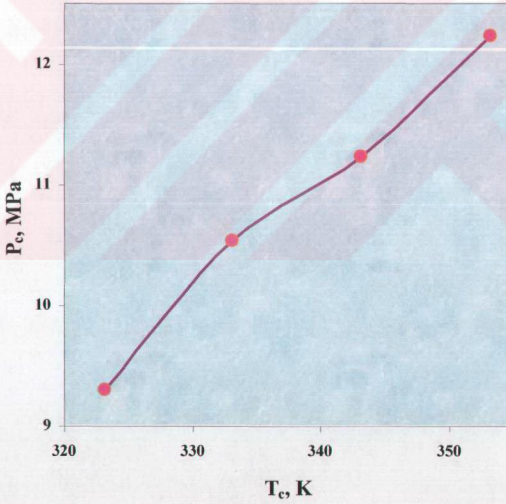
333.15 K				353.15 K			
Bu çalışma		Zwolak vd. (2005)		Bu çalışma		Lora ve McHugh (1999)	
P (MPa)	$x^{deneysel}$	P (MPa)	$x^{deneysel}$	P (MPa)	$x^{deneysel}$	P (MPa)	$x^{deneysel}$
		4.01	0.4174			4.41	0.517
		6.00	0.6074			6.07	0.608
6.54	0.620	6.29	0.6345	6.23	0.476		
				6.76	0.496	6.65	0.661
7.29	0.680	7.00	0.6771				
7.59	0.699	7.33	0.7025				
				7.68	0.567	7.79	0.719
7.86	0.717	7.99	0.7877				
		8.30	0.8189	8.02	0.588		
8.56	0.774			8.68	0.624	8.79	0.764
9.10	0.827			9.44	0.683		
9.50	0.851					9.44	0.795
10.04	0.888			10.03	0.714		
10.54	0.926			10.69	0.757		
				11.21	0.795		
				11.70	0.820	11.69	0.950
						11.79	0.928
						11.82	0.902
				12.23	0.878		

Çizelge 5.3 Bu çalışmada belirlenen k_{ij} , l_{ij} ve AAD değerlerinin kaynaklardakilerle karşılaştırılması

	323.15 K				333.15 K			
	Bu çalışma		Zwolak vd. (2005)		Bu çalışma		Zwolak vd. (2005)	
k_{ij}	0.018	0.015	0.0331	0.0084	0.039	0.032	0.0293	0.0002
l_{ij}	0.000	0.002	0.0000	-0.0277	0.000	0.013	0.0000	-0.0392
AAD	0.041	0.041	0.0410	0.0190	0.044	0.035	0.0470	0.0180

5.2 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

CO₂-MMA sistemi için, 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K sıcaklıklarında elde edilen buhar-sıvı denge verileri Çizelge 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Belirli sıcaklıklarda basınç artışıyla çözünen maddenin buhar fazı bileşimi artarken sıvı fazı bileşimi azalmakta çünkü basınç artışıyla süperkritik akışkanın sıvı faz içindeki çözünürlüğü artmaktadır.



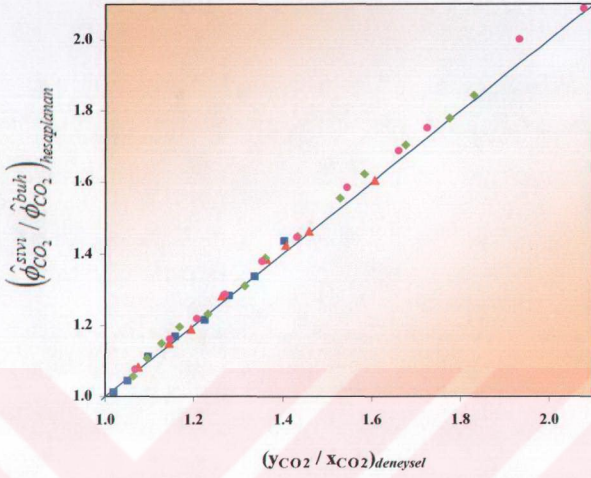
Şekil 5.6 CO₂-MMA ikili sistemi için 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K'deki kritik basınç (P_c) değerleri

Sıcaklık sabit tutularak basınç artırıldığında belli bir basınçtan sonra çözünen madde konsantrasyonu o noktaya kadar ölçülen verilerle uyumsuzluk göstermeye başlar. Belirli bir sıcaklıkta ulaşılan bu noktaya “karışımın kritik noktası” denir. Bu basıncın üstündeki basınçlarda, çözünen madde çözücü içinde tamamen çözünür ve tam anlamıyla tek bir faz oluşur. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe karışımın kritik noktası da daha yüksek basınç değerlerine kayar. Bu çalışmada yapılan deneylerden, CO₂-MMA ikili sistemi için kritik basınç değerleri 323.15, 333.15, 343.15 ve 353.15 K için sırasıyla 9.3, 10.54, 11.23 ve 12.23 MPa olarak bulunmuştur.

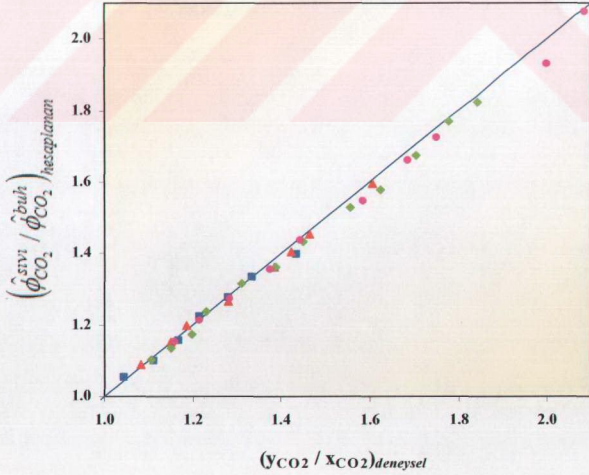
Karışımın kritik noktasının altında çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi mevcutken kritik nokta üzerinde çözücü yoğunluğundaki ve çözme gücündeki ani değişme nedeniyle tek bir faz oluşur. Bu noktadan sonra artık sıvı ve buhar gibi iki fazdan bahsetmek imkansız hale gelir. Dolayısıyla kullanılan hal eşitlikleri kritik nokta altında iyi sonuç verirken üzerinde vermeyebilir. Sistemin aldığı bu tek fazlı hal, fiziksel özellikler bakımından hem sıvılara hem de gazlara benzer. Faz yoğunluğu sıcaklık ve basıncın aldığı değere göre değişkenlik gösterir.

Bu çalışmada faz dengesi hesaplamalarının yanı sıra her bir sıcaklık için, CO₂-MMA ikili sistemine ait denklemlerde yer alan a_k ve b_k sabitlerinin değerleri, buhar ve sıvı fazlarına ait sıkıştırılabilirlik faktörleri (Z^{buh} , Z^{sivi}), her bir bileşenin buhar ve sıvı fazı fugasite katsayıları ($\hat{\phi}_{CO_2}^{buh}$, $\hat{\phi}_{MMA}^{buh}$, $\hat{\phi}_{CO_2}^{sivi}$, $\hat{\phi}_{MMA}^{sivi}$) ile karışımın buhar ve sıvı fazı fugasite katsayıları (ϕ_k^{buh} , ϕ_k^{sivi}) hem tek hem de iki parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ait değerler, çizelge ve grafiksel gösterimler şeklinde Ekler kısmında verilmiştir (Ek 1-16).

Hem tek, hem de iki parametrelili PR hal eşitliği kullanılarak hesaplanan değerler yardımıyla deneysel verilerin (3.4) eşitliğini ne derece sağladığını görmek için $(y_{CO_2} / x_{CO_2})_{deneysel}$ oranına karşılık $(\hat{\phi}_{CO_2}^{sivi} / \hat{\phi}_{CO_2}^{buh})_{hesaplanan}$ oranı grafiğe geçirilmiştir. (3.4) eşitliği kullanılarak tek ve iki parametrelili PR hal eşitliği yardımıyla hesaplanan $(\hat{\phi}_{CO_2}^{sivi} / \hat{\phi}_{CO_2}^{buh})_{hesaplanan}$ oranı, deneysel $(y_{CO_2} / x_{CO_2})_{deneysel}$ oranına karşı çizilerek deneysel verilerle hesaplanan değerlerin uyumluluğu incelenmiştir. Şekil 5.7 ve 5.8’den de anlaşıldığı gibi hesaplanan değerlerle, deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7 Tek parametrelî PR-EOS için deneysel ve model verilerin tutarlılığının incelenmesi



Şekil 5.8 İki parametrelî PR-EOS için deneysel ve model verilerin tutarlılığının incelenmesi

KAYNAKLAR

- Ahlers, J., Yamaguchi, T. ve Gmehling, J., (2004), "Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng-Robinson", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:6569-6576.
- Ajzenberg, N., Trabelsi, F. ve Recasens, F., (2000), "What's New in Industrial Polymerization with Supercritical Solvents? A Short Review", *Chem. Eng. Technol.*, 23(10):829-839.
- Akgün, M., (1999), *Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşıma Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akgün, M., Akgün, N. A. ve Dinçer, S., (1999), "Phase Behaviour of Essential Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 15:117-125.
- Akgün, M., Akgün, N. A. ve Dinçer, S., (2000), "Extraction and Modeling of Lavender Flower Essential Oil Using Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:473-477.
- Akgün, M., Deniz, S., Baran, N., Uzun, N. I., Akgün, N. A. ve Dinçer, S., (2005), "Synthesis of Polydimethylsiloxane Blockpolystyrene-Block-Polydimethylsiloxane via Polysiloxane-Based Macroinitiator in Supercritical CO₂", *Polymer International*, 54:374-380.
- Akgün, M., Emel, D., Baran, N., Akgün, N. A., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2004), "Styrene-Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", *J. of Supercritical Fluids*, 31:27-32.
- Arai, Y., Sako, T. ve Takebayashi, Y., (2002), *Supercritical Fluids, Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*, Springer-Verlag, New York.
- Araujo, M. E., Machado, N. T. ve Meireles, M. A. A., (2001), "Modeling the Phase Equilibrium of Soybean Oil Deodorizer Distillates + Supercritical Carbon Dioxide Using the Peng-Robinson EOS", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:1239-1243.
- Ashour, I., Almehaideb, R., Fateenb, S.-E. ve Aly, G., (2000), "Representation of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria Using Cubic Equations of State", *Fluid Phase Equilibria*, 167:41-61.
- Baiker, A., (1999), "Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, 99:453-473.
- Balder, J. R. ve Prausnitz, J. M., (1966), "Thermodynamics of Ternary, Liquid-Supercritical Gas Systems with Applications for High Pressure Vapor Extraction", *I & E C Fundamentals*, 5(4):449-455.
- Baran, N., Deniz, S., Akgün, M., Uzun, I. N. ve Dinçer, S., (2005), "Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide Using Monofunctional Perfluoropolyether and Silicone-Containing Fluoroacrylate Stabilizers", *European Polymer Journal*, 41:1159-1167.
- Beckman, E. J., (2004), "Supercritical and Near-Critical CO₂ in Green Chemical Synthesis and Processing", *J. of Supercritical Fluids*, 28:121-191.
- Brunner, G., (1994), *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, Springer-Verlag, New York.

- Bungert, B., Sadowski, G. ve Arlt, W., (1998), "Separations and Material Processing in Solutions with Dense Gases", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3208-3220.
- Byun, H.-S., (2002), "Phase Behavior of Carbon Dioxide + Methyl Acrylate and Carbon Dioxide + Ethyl Acrylate Systems at High Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, 47:359-362.
- Cansell, F., Aymonier, C. ve Loppinet-Serani, A., (2003), "Review on Materials Science and Supercritical Fluids", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:331-340.
- Castro, M. D. L. ve Jimenez-Carmona, M. M., (2000), "Where Is Supercritical Fluid Extraction Going?", *Trends in Analytical Chemistry*, 19(4):223-228.
- Chen, H.-I., Chang, H.-Y., Huang, E. T. S. ve Huang, T.-C., (2000), "A New Phase Behavior Apparatus for Supercritical Fluid Extraction Study", *Ind. Eng. Chem Res.*, 39:4849-4852.
- Christov, M. ve Dohrn, R., (2002), "High-Pressure Fluid Phase Equilibria Experimental Methods and Systems Investigated (1994-1999)", *Fluid Phase Equilibria*, 202:153-218.
- Dehghani, F. ve Foster, N. R., (2003), "Dense Gas Anti-Solvent Processes for Pharmaceutical Formulation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:363-369.
- Dinçer, S., (1982), *Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği*, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Dinçer, S., Akgün, M., Akgün, N. A., Deniz, S., Baran, N., Emel, S. D. ve Uzun, İ. N., (2003), "Süperkritik Akışkan Uygulamaları", XVII. Ulusal Kimya Kongresi, 8-11 Eylül 2003, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Eckert, C. A., Alsten, J. G. V. ve Stoicos, T., (1986), "Supercritical Fluid Processing", *Environ. Sci. Technol.*, 20(4):319-325.
- Emel, D., (2003), *Yüksek Basınlarda CO₂-Stiren İkili Sisteminin Faz Davranışı*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eustaquio-Rincón, R. ve Trejo, A., (2001), "Solubility of n-Octadecane in Supercritical Carbon Dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the Range 10-20 MPa", *Fluid Phase Equilibria*, 185:231-239.
- Floter, E., Loos, T. W. ve Arons, J. S., (1998), "Improved Modeling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng-Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter a", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:1651-1662.
- Galicia-Luna, A. G. ve Ortega-Rodriguez, A., (2000), "New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, 45:265-271.
- Ghosh, P., (1999), "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State", *Chem. Eng. Technol.*, 22(5):379-399.
- Graham, B. F., Lagalante, A. F., Bruno, T. J., Harrowfield, J. M. ve Trengove, R. D., (1998), "Solubility of p-t-Butylcalixarenes in Supercritical Carbon Dioxide: A Comparison of Static and Dynamic Measurement Techniques", *Fluid Phase Equilibria*, 150-151:829-838.
- Gubbins, K. E., Shing, K. S. ve Streett, W. B., (1983), "Fluid Phase Equilibria: Experiment, Computer Simulation, and Theory", *J. Phys. Chem.*, 87:4573-4585.
- Gümüşderelioğlu, M. ve İmren, D., (2001), "Kontrollü İlaç Salımı", *Bilim ve Teknik*, 50-53.

- Hauthal, W. H., (2001), "Advances with Supercritical Fluids [Review]", *Chemosphere*, 43: 123-135.
- Hsiao, Y.-L., Maury, E. E., DeSimone, J. M., Mawson, S. ve Johnston, K. P., (1995), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate Stabilized with Poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 28:8159-8166.
- Hurren, D. ve Berger, T., (1999), "Supercritical Fluid Extraction with CO₂", *Filtration & Separation*, 25-27.
- Johnston, K. P., Ziger, D. H. ve Eckert, C. A., (1982), "Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21:191-197.
- Jung, J. ve Perrut, M., (2001), "Particle Design Using Supercritical Fluids: Literature and Patent Survey", *Journal of Supercritical Fluids*, 20:179-219.
- Kajimoto, O., (1999), "Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions", *Chem. Rev.*, 99:355-389.
- Kayrak, D., Akman, U. ve Hortaçsu, Ö., (2003), "Micronization of Ibuprofen by RESS", *J. of Supercritical Fluids*, 26:17-31.
- Kazarian, S. G., Vincent, M. F., Bright, F. V., Liotta, C. L. ve Eckert, C. A., (1996), "Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 118:1729-1736.
- Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L. ve DeSimone, J. M., (1999), "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Rev.*, 99:543-563.
- Kikic, I. ve Sist, P., (2000), "Applications of Supercritical Fluids to Pharmaceuticals: Controlled Drug Release Systems", 366:291-306, *Supercritical Fluids Fundamentals and Applications*, Kiran E., Debenedetti P.G. ve Peters C.J. (Derl.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, 2000, Dordrecht/Holland.
- Knez, Z. ve Weidner, E., (2003), "Particles Formation and Particle Design Using Supercritical Fluids", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:353-361.
- Lepilleur, C., Beckman, E. J., Schonemann, H. ve Krukoni, V. J., (1997), "Effect of Molecular Architecture on the Phase Behavior of Fluoroether-Functional Graft Copolymers in Supercritical CO₂", *Fluid Phase Equilibria*, 134:285-305.
- Lora, M. ve McHugh, M. A., (1999), "Phase Behavior and Modeling of the Poly(methyl methacrylate)-CO₂-Methyl Methacrylate System", *Fluid Phase Equilibria*, 157:285-297.
- Marr, R. ve Gamse, T., (2000), "Use of Supercritical Fluids for Different Processes Including New Developments-A Review", *Chemical Engineering and Processing*, 39:19-28.
- McHugh, M. A. ve Krukoni, V. J., (1986), *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston/USA.
- McKetta, J. J. ve Weismante, G. E., (1996), *Supercritical Fluid Technology: Theory and Application to Technology Forecasting*, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Volume 56, 1-45, Marcel Dekker, Inc., New York.

- Moore, R. C., Mesmer, R. E. ve Simonson, J. M., (1997), "Solubility of Potassium Carbonate in Water between 384 and 529 K Measured Using the Synthetic Method", *J. Chem. Eng. Data*, 42:1078-1081.
- Mukhopadhyay, M. ve Rao, G. V. R., (1993), "Thermodynamic Modeling for Supercritical Fluid Process Design", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32:922-930.
- Nasrifar, Kh. ve Bolland, O., (2004), "Square-Well Potential and a New α Function for the Soave-Redlich-Kwong Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:6901-6909.
- Noyori, R., (1999), "Supercritical Fluids: Introduction", *Chemical Reviews*, 99:353-354.
- Öner, F., (2002), "Biyomalzemeler, Biyoetkin Moleküller ve Kontrollü Salım", *Bilim ve Teknik*, 14-16.
- Palakodaty, S. ve York, P., (1999), "Phase Behavioral Effects on Particle Formation Processes Using Supercritical Fluids", *Pharmaceutical Research*, 16(7):976-985.
- Panza, J. L. ve Beckman, E. J., (2002), "Surfactants in Supercritical Fluids", 255-284, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Sun, Y.-P. (Derl.), Marcel Dekker, 2002, New York/USA.
- Polishuk, I., Wisniaka, J. ve Segurab, H., (2001), "Simultaneous Prediction of the Critical and Sub-Critical Phase Behavior in Mixtures Using Equation of State I. Carbon Dioxide-Alkanols", *Chemical Engineering Science*, 56:6485-6510.
- Radosz, M., (1987), "Multiphase Behavior of Supercritical Fluid Systems: Oil Solutions in Light Hydrocarbon Solvents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26:2134-2139.
- Roebers, J. R. ve Thies, M. C., (1990), "An Equilibrium View Cell for Measuring Phase Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:1568-1570.
- Sandler, S. I., (1989), *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Sandler, S. I., (1994), "Equations of State for Phase Equilibrium Computations", 147-175, *Supercritical Fluids*, Kiran, E. ve Sengers, L. (Derl.), Kluwer Academic Publishers, 1994, Netherlands.
- Schnider, G. M., (1998), "High-Pressure Investigations of Fluid Mixtures- Review", *Journal of Supercritical Fluids*, 13:5-14.
- Shariati, A. ve Peters, C. J., (2003), "Recent Developments in Particle Design Using Supercritical Fluids", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:371-383.
- Shyu, G. S., Hanif, N. S. M., Hall, K. R. ve Eubank, P. T., (1997), "Carbon Dioxide-Water Phase Equilibria Results from the Wong-Sandler Combining Rules", *Fluid Phase Equilibria*, 130:73-85.
- Smits, P. J., Economou, I. G., Peters, C. J. ve Arons, J. S., (1994), "Equation of State Description of Thermodynamic Properties of Near-Critical and Supercritical Water", *J. Phys. Chem.*, 98:12080-12085.
- Subra, P., Castellani, S., Ksibi, H. ve Garrabos, Y., (1997), "Contribution to the Determination of the Solubility of β -Carotene in Supercritical Carbon Dioxide and Nitrous Oxide: Experimental Data and Modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 131:269-286.

- Subramaniam, B. ve McHugh, M. A., (1986), "Reactions in Supercritical Fluids-A Review", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25:1-12.
- Teja, A. S. ve Eckert, C. A., (2000), "Commentary on Supercritical Fluids: Research and Applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:4442-4444.
- Tochigi, K., Iizumi, T., Sekikawa, H., Kurihara, K. ve Kojima, K., (1998), "High-Pressure Vapor-Liquid and Solid-Gas Equilibria Using a Peng-Robinson Group Contribution Method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3731-3740.
- Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J., Lee, L. J. ve Koelling, K. W., (2003), "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:6431-6456.
- Tuma, D. ve Schneider, G. M., (1999), "Determination of the Solubilities of Dyestuffs in Near- and Supercritical Fluids by a Static Method up to 180 MPa", *Fluid Phase Equilibria*, 158-160: 743-757.
- Uzun, I. N., Akgün, M., Baran, N., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2005), "Methyl Methacrylate + Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", *J. Chemical and Engineering Data*, Baskıda.
- Valderrama, J. O., (2003), "The State of the Cubic Equations of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:1603-1618.
- Valderrama, J. O. ve Alvarez, V. H., (2004), "Phase Equilibrium in Supercritical CO₂ Mixtures Using a Modified Kwak-Mansoori Mixing Rule", *AIChE J.*, 50(2):480-488.
- Wei, Y. S. ve Sadus, R. S., (2000), "Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria", *AIChE Journal*, 46:169-196.
- Wichterle, I., (1993), "Phase Equilibria with Supercritical Components", *Pure & Appl. Chem.*, 65(5):1003-1008.
- Yeo, S.-D. ve Kiran, E., (2004a), "Copolymerization of Acrylonitrile with Methyl Methacrylate and 2-Chlorostyrene in Supercritical CO₂", *Macromolecules*, 37:8239-8248.
- Yeo, S.-D. ve Kiran, E., (2004b), "Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review", *J. of Supercritical Fluids*, Article in Pres.
- Yonker, C. R., Linehan, J. C. ve Fulton, J. L., (1998), "The Use of High Pressure NMR for the Determination of Phase Behavior for Select Binary Solvent Systems", *Journal of Supercritical Fluids*, 14:9-16.
- York, P., (1999), "Strategies for Particle Design Using Supercritical Fluid Technologies", *PSTT*, 2(11):430-440.
- Zwolak, G., Lioe, L. ve Lucien, F. P., (2005), "Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide + Methyl Methacrylate at 308, 313, 323, and 333 K", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:1021-1026.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://csm.msuiit.edu.ph/chem/Equipment/phasediagram.jpg>
- [2] <http://www.chemicallogic.com/download/co2-phase-diagram.pdf>
- [3] <http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe06.htm>
- [4] http://www.supercriticalconsulting.com/SC3_fichiers/scheme_process.jpg
- [5] <http://tigger.uic.edu/~mansoori/SCF.and.SFE.by.TRL.at.UIC.pdf>



EKLER

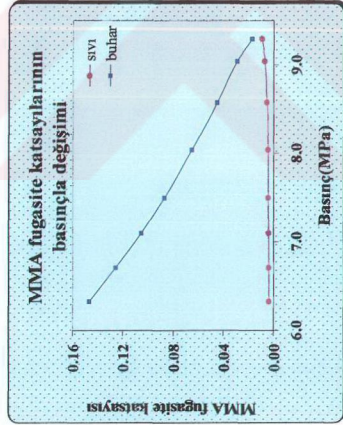
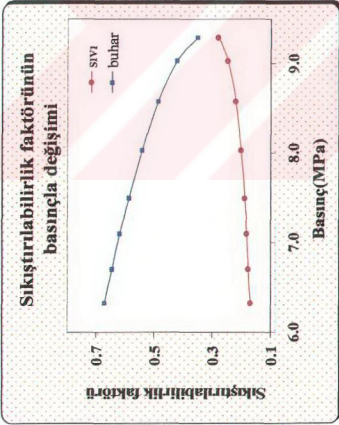
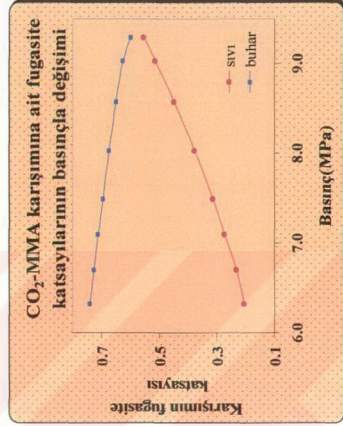
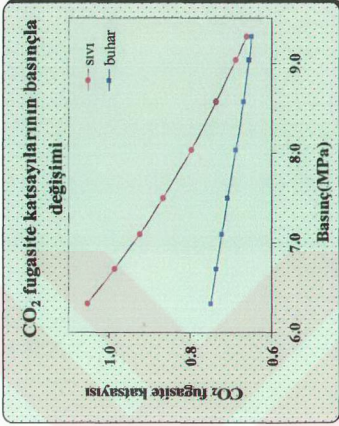
- Ek 1 323.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 2 323.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 3 323.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 4 323.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 5 333.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 6 333.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 7 333.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 8 333.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 9 343.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 10 343.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 11 343.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 12 343.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 13 353.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 14 353.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi
- Ek 15 353.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler
- Ek 16 353.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi

Ek 1 323.15 K için tek parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler

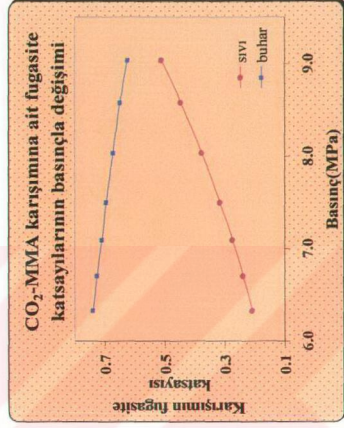
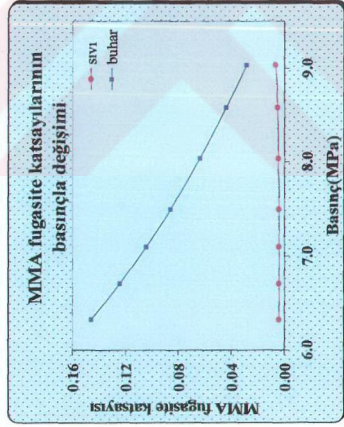
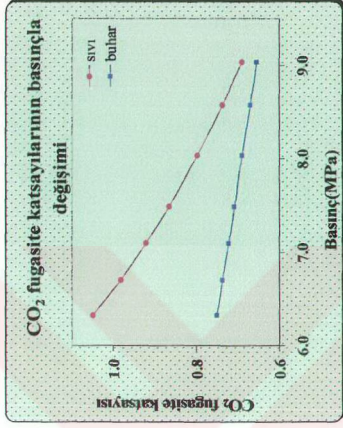
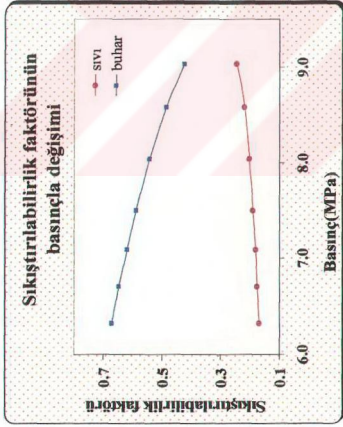
323.15 K ($k_{ij}=0.018$)												
P (MPa)	x^{model}	y^{model}	a_k	b_k	Z^{svi}	Z^{buh}	$\hat{\phi}_{CO_2}^{svi}$	$\hat{\phi}_{CO_2}^{buh}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{svi}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{buh}$	$\hat{\phi}_k^{svi}$ *	$\hat{\phi}_k^{buh}$ *
6.33	0.7070	0.9919	1.0275×10^{-5}	4.7894×10^{-5}	0.1698	0.6719	1.053	0.7504	0.004074	0.1469	0.2068	0.7406
6.71	0.7409	0.9916	9.3554×10^{-6}	4.5437×10^{-5}	0.1761	0.6463	0.9856	0.7365	0.004067	0.1254	0.2328	0.7256
7.10	0.7751	0.9912	8.4728×10^{-6}	4.2959×10^{-5}	0.1828	0.6184	0.9237	0.7224	0.004116	0.1054	0.2734	0.7103
7.50	0.8094	0.9907	7.6329×10^{-6}	4.0473×10^{-5}	0.1903	0.5876	0.8664	0.7079	0.004241	0.08684	0.3143	0.6942
8.04	0.8548	0.9897	6.5910×10^{-6}	3.7183×10^{-5}	0.2025	0.5411	0.7972	0.6887	0.004597	0.06454	0.3771	0.6721
8.58	0.8991	0.9879	5.6510×10^{-6}	3.3973×10^{-5}	0.2203	0.4852	0.7359	0.6698	0.005378	0.04471	0.4480	0.6482
9.04	0.9366	0.9844	4.9145×10^{-6}	3.1255×10^{-5}	0.2483	0.4213	0.6882	0.6548	0.007028	0.02862	0.5146	0.6236
9.30	0.9587	0.9768	4.5059×10^{-6}	2.9654×10^{-5}	0.2820	0.3516	0.6621	0.6499	0.009544	0.01698	0.5558	0.5972

* Karışımın sıvı veya buhar fazı fugasite katsayıları şu ifadeden bulunmuştur: $\ln \phi_k = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i$ (Dinçer, 1982)

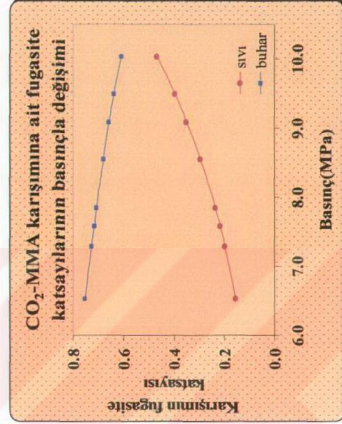
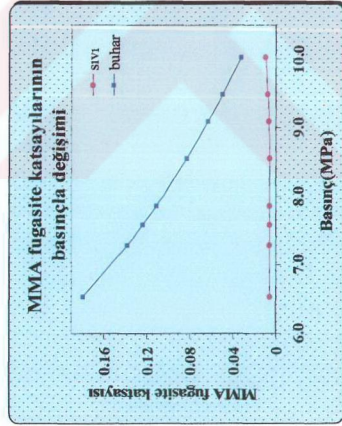
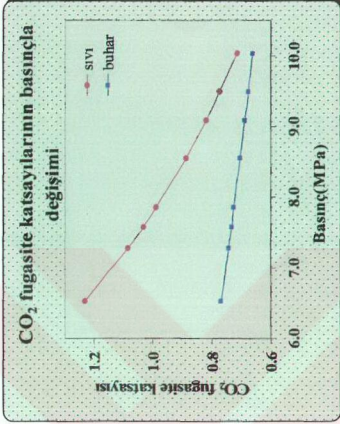
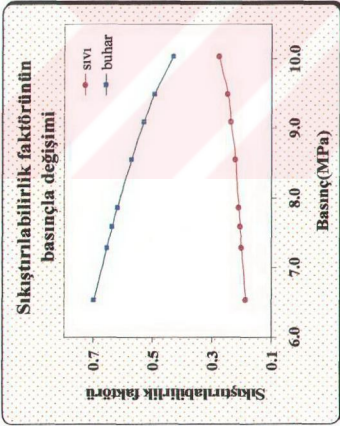
Ek 2 323.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



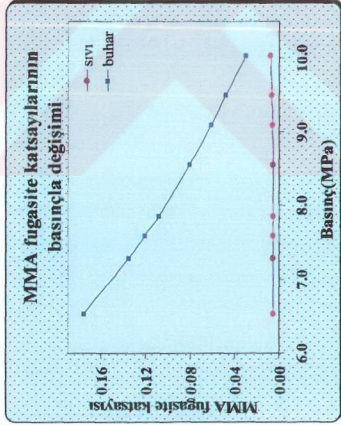
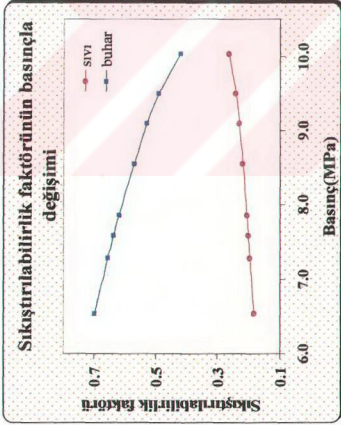
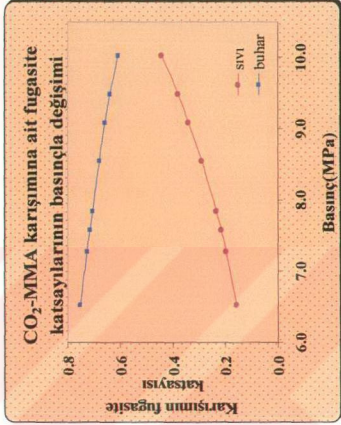
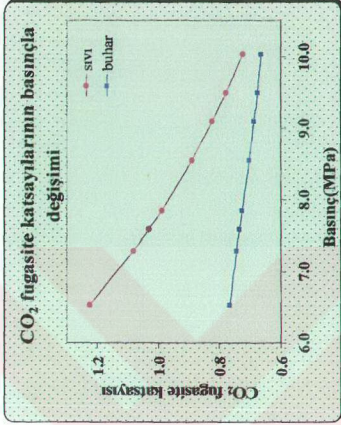
Ek 4 323.15 K için iki parametrelı PR-EOS kulllanılarak hesaplanan değerlerin grafiğsel gösterimi



Ek C 333.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılan değerlerin grafiksel gösterimi



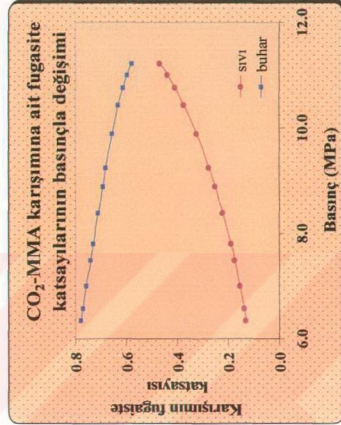
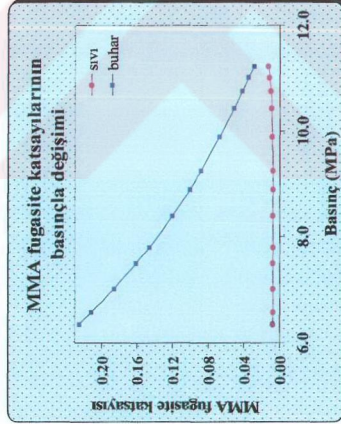
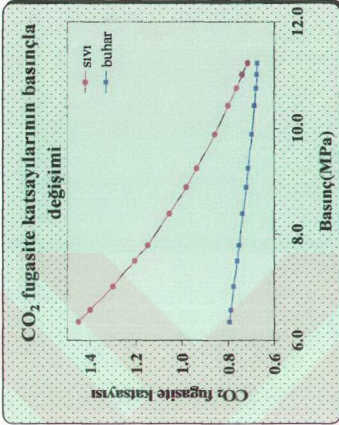
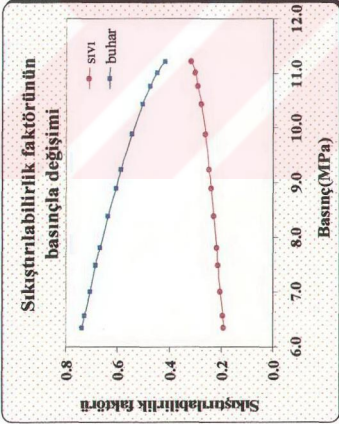
Ek 8 333.15 K için iki parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



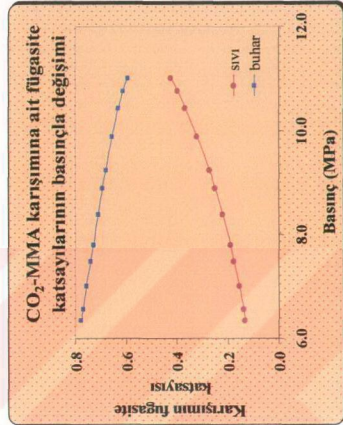
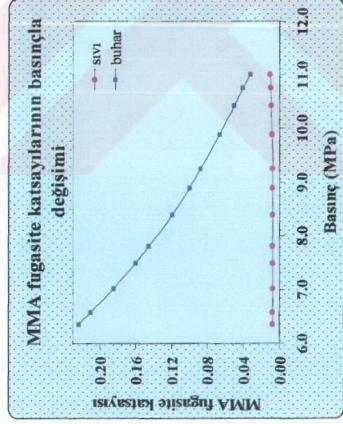
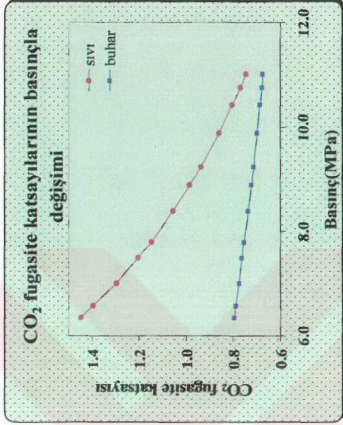
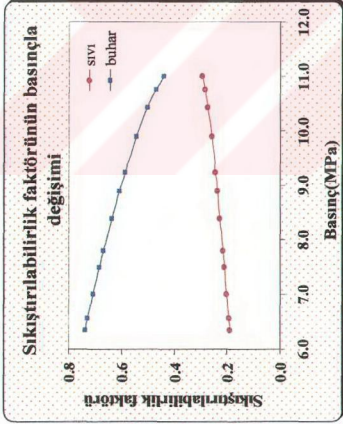
Ek 9 343.15 K için tek parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler

343.15 K ($k_{ij}=0.039$)												
P (MPa)	x^{model}	y^{model}	a_k	b_k	Z^{svu}	Z^{buh}	$\hat{\phi}_{CO_2}^{svu}$	$\hat{\phi}_{CO_2}^{buh}$	$\hat{\phi}_{MMeL}^{svu}$	$\hat{\phi}_{MMeL}^{buh}$	ϕ_k^{svu}	ϕ_k^{buh}
6.36	0.5378	0.9835	1.4863×10^{-5}	6.0170×10^{-5}	0.1905	0.7379	1.453	0.7945	0.008083	0.2245	0.1317	0.7780
6.58	0.5539	0.9833	1.4326×10^{-5}	5.8989×10^{-5}	0.1950	0.7276	1.399	0.7880	0.007921	0.2112	0.1391	0.7709
7.02	0.5858	0.9828	1.3306×10^{-5}	5.6677×10^{-5}	0.2038	0.7066	1.300	0.7752	0.007735	0.1861	0.1556	0.7564
7.50	0.6202	0.9821	1.2250×10^{-5}	5.4184×10^{-5}	0.2131	0.6829	1.205	0.7614	0.007607	0.1612	0.1760	0.7405
7.81	0.6423	0.9815	1.1595×10^{-5}	5.2582×10^{-5}	0.2190	0.6671	1.150	0.7526	0.007566	0.1463	0.1907	0.7301
8.40	0.6840	0.9801	1.0412×10^{-5}	4.9561×10^{-5}	0.2302	0.6357	1.055	0.7362	0.007585	0.1204	0.2218	0.7101
8.90	0.7190	0.9784	9.4676×10^{-6}	4.7017×10^{-5}	0.2399	0.6073	0.9832	0.7226	0.007715	0.1008	0.2519	0.6926
9.25	0.7437	0.9771	8.8341×10^{-6}	4.5234×10^{-5}	0.2469	0.5864	0.9372	0.7134	0.007887	0.08824	0.2754	0.6801
9.90	0.7898	0.9734	7.7074×10^{-6}	4.1886×10^{-5}	0.2617	0.5437	0.8589	0.6969	0.008461	0.06704	0.3254	0.6550
10.44	0.8292	0.9687	6.8051×10^{-6}	3.9009×10^{-5}	0.2772	0.5029	0.7993	0.6845	0.009377	0.05108	0.3747	0.6311
10.77	0.8547	0.9641	6.2659×10^{-6}	3.7190×10^{-5}	0.2898	0.4736	0.7648	0.6780	0.01031	0.04182	0.4091	0.6136
11.02	0.8754	0.9589	5.8375×10^{-6}	3.5683×10^{-5}	0.3028	0.4471	0.7386	0.6743	0.01144	0.03481	0.4396	0.5973
11.23	0.8947	0.9515	5.4569×10^{-6}	3.4292×10^{-5}	0.3184	0.4183	0.7161	0.6732	0.01297	0.02832	0.4694	0.5779

Ek 10 343.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



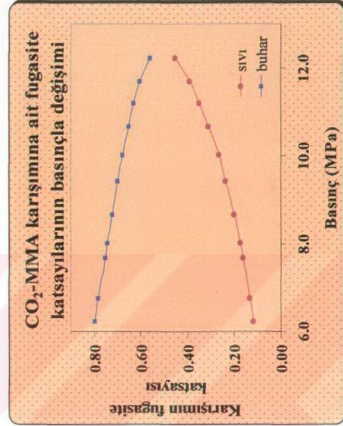
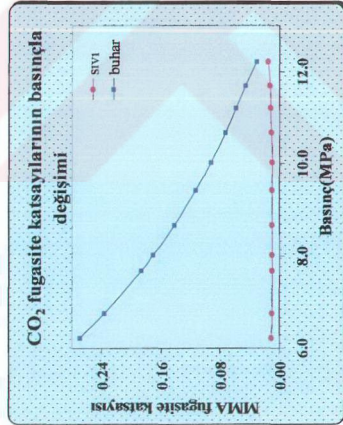
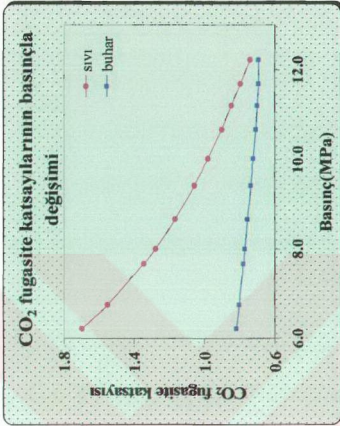
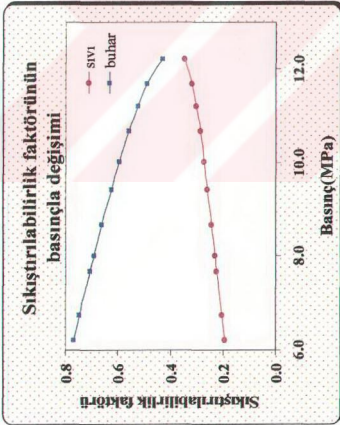
Ek 12 343.15 K için iki parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



Ek 13 353.15 K için tek parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler

353.15 K ($k_{ij}=0.045$)												
P (MPa)	x^{model}	y^{model}	a_k	b_k	Z^{svi}	Z^{buh}	$\hat{\phi}_{CO_2}^{svi}$	$\hat{\phi}_{CO_2}^{buh}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{svi}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{buh}$	$\hat{\phi}_k^{svi}$	$\hat{\phi}_k^{buh}$
6.23	0.4711	0.9780	1.683×10^{-5}	6.4996×10^{-5}	0.1938	0.7670	1.696	0.8170	0.01118	0.2685	0.1190	0.7972
6.76	0.5062	0.9775	1.5612×10^{-5}	6.2445×10^{-5}	0.2057	0.7456	1.551	0.8029	0.01072	0.2360	0.1330	0.7811
7.68	0.5661	0.9763	1.3650×10^{-5}	5.8104×10^{-5}	0.2252	0.7067	1.344	0.7791	0.01020	0.1868	0.1617	0.7532
8.02	0.5879	0.9757	1.2970×10^{-5}	5.6525×10^{-5}	0.2322	0.6918	1.279	0.7705	0.01008	0.1707	0.1738	0.7428
8.68	0.6299	0.9740	1.1711×10^{-5}	5.3481×10^{-5}	0.2455	0.6619	1.166	0.7541	0.009977	0.1419	0.2002	0.7221
9.44	0.6779	0.9713	1.0355×10^{-5}	5.0003×10^{-5}	0.2608	0.6253	1.055	0.7360	0.01007	0.1129	0.2358	0.6974
10.03	0.7153	0.9683	9.3593×10^{-6}	4.7292×10^{-5}	0.2731	0.5949	0.9783	0.7227	0.01033	0.09286	0.2678	0.6772
10.69	0.7578	0.9637	8.2909×10^{-6}	4.4205×10^{-5}	0.2882	0.5577	0.9012	0.7088	0.01092	0.07289	0.3096	0.6526
11.21	0.7927	0.9583	7.4652×10^{-6}	4.1669×10^{-5}	0.3023	0.5248	0.8450	0.6991	0.01176	0.05856	0.3486	0.6306
11.70	0.8278	0.9506	6.6864×10^{-6}	3.9132×10^{-5}	0.3193	0.4883	0.7944	0.6919	0.01311	0.04568	0.3920	0.6050
12.23	0.8726	0.9317	5.7661×10^{-6}	3.5915×10^{-5}	0.3493	0.4315	0.7387	0.6915	0.01629	0.03058	0.4539	0.5594

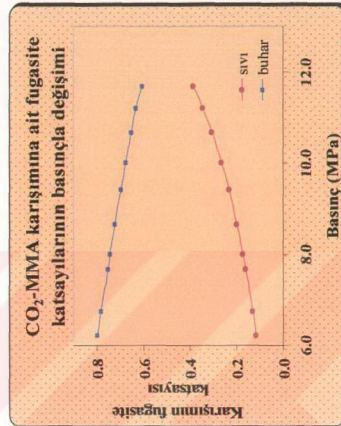
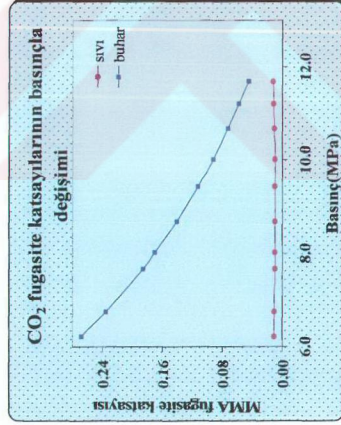
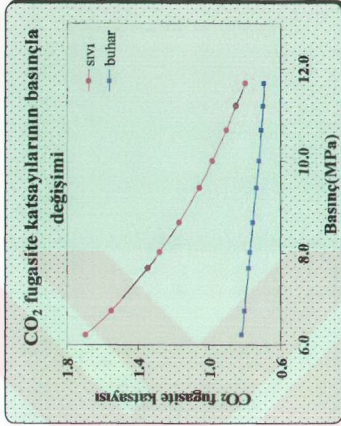
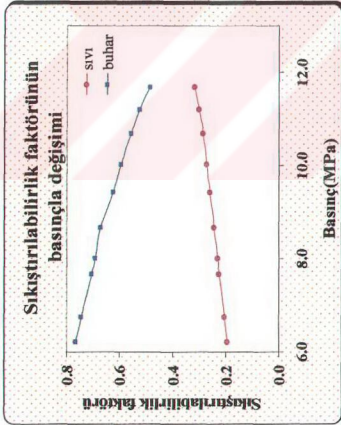
Ek 14 353.15 K için tek parametrelî PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



Ek 15 353.15 K için iki parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanmış hal eşitliğinde yer alan bazı değerler

353.15 K ($k_{ij}=0.044$ $l_{ij}=0.003$)												
P (MPa)	x^{model}	y^{model}	a_k	b_k	Z^{svi}	Z^{buh}	$\hat{\phi}_{CO_2}^{svi}$	$\hat{\phi}_{CO_2}^{buh}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{svi}$	$\hat{\phi}_{MMA}^{buh}$	$\hat{\phi}_k^{svi}$	$\hat{\phi}_k^{buh}$
6.23	0.4714	0.9780	1.6821×10^{-5}	6.4873×10^{-5}	0.1933	0.7669	1.695	0.8170	0.01115	0.2679	0.1191	0.7972
6.76	0.5063	0.9776	1.5615×10^{-5}	6.2344×10^{-5}	0.2051	0.7454	1.550	0.8029	0.01069	0.2356	0.1328	0.7811
7.68	0.5660	0.9763	1.3658×10^{-5}	5.8019×10^{-5}	0.2246	0.7066	1.344	0.7791	0.01016	0.1863	0.1613	0.7531
8.02	0.5876	0.9757	1.2984×10^{-5}	5.6455×10^{-5}	0.2315	0.6917	1.279	0.7705	0.01004	0.1701	0.1733	0.7427
8.68	0.6293	0.9739	1.1733×10^{-5}	5.3436×10^{-5}	0.2448	0.6717	1.167	0.7541	0.00921	0.1413	0.1993	0.7218
9.44	0.6769	0.9713	1.0387×10^{-6}	4.9993×10^{-5}	0.2600	0.6250	1.056	0.7360	0.009991	0.1124	0.2343	0.6974
10.03	0.7139	0.9683	9.4003×10^{-6}	4.7317×10^{-5}	0.2722	0.5944	0.9802	0.7227	0.01023	0.09241	0.2657	0.6771
10.69	0.7559	0.9636	8.3438×10^{-6}	4.4280×10^{-5}	0.2871	0.5569	0.9036	0.7089	0.01078	0.07238	0.3065	0.6524
11.21	0.7899	0.9582	7.5379×10^{-6}	4.1824×10^{-5}	0.3008	0.5235	0.8481	0.6992	0.01153	0.05799	0.3438	0.6301
11.70	0.8239	0.9502	6.7764×10^{-6}	3.9367×10^{-5}	0.3170	0.4860	0.7983	0.6922	0.01274	0.04504	0.3852	0.6041
12.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Ek 16 353.15 K için iki parametrelili PR-EOS kullanılarak hesaplanan değerlerin grafiksel gösterimi



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.01.1981	
Doğum yeri	Bursa	
Hazırlık	1994-1995	Bursa Kız Lisesi (Süper Lise)
Lise	1995-1998	Bursa Kız Lisesi (Süper Lise)
Lisans	1998-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
Çalıştığı kurum		
	2002-devam ediyor	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi