

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Süperkritik akış. özell. ve
bir süp. akış. eks. uyg.

Ali Ayışlı

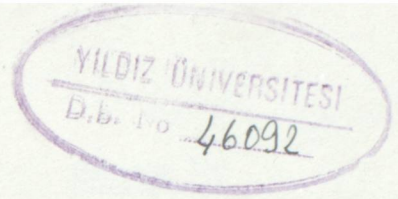
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
110
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.
Tarih : 25/3/1992
Fatura :
Fiyatı : 25.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48252
UDC :
Ek :

+

Y.T.Ü.

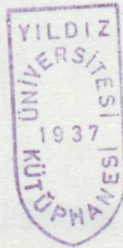
KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR, ÖZELLİKLERİ
VE BİR SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU
UYGULAMASI

110



(YÜKSEK LİSANS TEZİ)
Kim.Müh. ALİ AYLAŞLI

İSTANBUL 1990

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR, ÖZELLİKLERİ
VE BİR SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU
UYGULAMASI

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Salih DİNÇER
Tez Teslim Tarihi :

Juri Üyeleri :
Prof.Dr.Salih DİNÇER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	1
ÖZET	2
ABSTRACT	2
TABLO LİSTESİ	2
ŞEKİL LİSTESİ	2
SEMBOL LİSTESİ	2
1. GİRİŞ	1
2. AYIRMA PROSESLERİ	3
2.1. Ayırma Proseslerinin Sınıflandırıl- ması	3
2.1.1. Difüzyonal Kimyasal Ayırma Prosesleri	4
2.2. Destilasyon	11
2.2.1. Destilasyonun Prensipleri ..	11
2.2.1.1. Buharlaştırma ve Buhar Basıncı	13
2.2.1.2. Çözeltilerin Buhar Basıncıları	13
2.2.1.3. Karışmayan Sıvıların Buhar Basıncıları	14
2.2.1.4. Aşırı Isınmış Buhar- la Su Buharı Destilasyonu ...	15
2.2.1.5. Denge Buhar Basıncı Bileşimi	16
2.2.1.6. İdeal Halden Sapma- lar	16
2.2.1.7. Fraksiyonlu desti- lasyon	18
2.2.1.8. İdeal Olmayan Sis- temler	19
2.2.1.9. Moloküler Destilas- yon	20
2.2.2. Destilasyon Metodları.....	21
2.2.2.1. Rektifikasyon....	21
2.2.2.2. Denge Destilasyo- nu	22
2.2.2.3. Diferansiyel des- tilasyon	23

2.3. Ekstraksiyon	25
2.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	25
2.3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu	26
2.3.3. Yağlı Tohumların Ekstraksiyonu ..	27
2.4. Süperkritik Ekstraksiyonla Ayırma	30
2.4.1. Saf Maddelerin Termodinamik Özellikleri	30
2.4.1.a. Hal Diyogramları	33
2.4.1.b. P-V-T- Diyagramları	33
2.4.2. Süperkritik Akışkanların Tarihi Gelişimi	36
2.4.3. Süperkritik Akışkanlar	42
2.4.4. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyonda Çözücü seçimi	45
2.4.4.1. Çözücü olarak Karbon Dioksit	48
2.4.4.2. Sıvı Karbondioksit	51
2.4.4.3. Sıvı, Süper Kritik ve gaz karbondioksitin P-T Diyagramında Çözücü gücünün incelenmesi	51
2.4.5. Fonksiyonel uygulamalar	57
2.4.5.1. Toplam Ekstraksiyon	57
2.4.5.2. Koku Giderme (Deodorization)	58
2.4.5.3. Fraksinasyon (kısımlara ayırma)	58
2.4.6. Süper kritik Akışkanlarla Ekstraksiyonun özellikleri	59
2.4.7. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	61
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	63
3.1. Deneylerin temel Hedefi	63
3.2. Deneyde Kullanılan Maddeler	63

3.2.1. S-301 Numunesi	63
3.2.2. Kullanılan Çözücü	64
3.3. Süperkritik akışkanlarla Ekstraksiyonun yapıldığı Düzeneç	65
3.4. Sülfölein Ünitesi	65
3.4.1. Sülföleinin Özellikleri	69
3.5. Deneyin Yapılışı	69
3.6. Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	71
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
4.1. 80kg/cm ² 'de Yapılan Deneme Sonucu	73
4.2. 100kg/cm ² 'de Yapılan Deneme Sonucu	73
4.3. Öneriler	76
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.a. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonun gıdalara Uygulamaları	38
Tablo 1.b. Gıdalara ilgili Süperkritik akışkan Ekstraksiyonu Patentleri	39
Tablo 2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu Uygulamaları	40
Tablo 3. Farklı akışkan hali ile beraber tipik fiziksel özellikler	44
Tablo 4. Bazı Süperkritik çözümler için Süperkritik özellik verileri	44
Tablo 5. Sıvı Karbondioksit'de Organik bileşiklerin Seçilmiş çözünürlükleri .	47
Tablo 6. Karbondioksit'in Çözücü Özellikleri	49
Tablo 7. Kritik akışkanlık özelliklerinin Karşılaştırılması	50
Tablo 8 . S.301-Numunesinin bileşimi.....	64
Tablo 9. 80kg/cm ² basınçta elde edilen ürünün bileşimi	71
Tablo 10.a. 100kg/cm ² basınçta elde edilen ürünün bileşimi (1.toplama kabındaki) .	72
Tablo 10.b. 100kg/cm ² basınçta elde edilen ürünün bileşimi (2.toplama kabındaki).	72

Şekil 14. İndirgenmiş basınç yoğunluk diyagramı

Şekil 15. Karbondioksit'in P-T- diyagramı

Şekil 16. Sabit basınçta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nifedalinin çözünürlüğü Sabit sıcaklıkta basınçın bir fonksiyonu olarak nifedalinin çözünürlüğü

Şekil 17. Sabit sıcaklıklarda yoğunluk-fonksiyonu olarak ve sabit yoğunlukta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nifedalinin çözünürlüğü

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1. Sabit basınçta tipik birkaynama noktası diyogramı	12
Şekil 2. n-bütün n-heptan sistemine ait kaynama noktası diyogramına basıncı etkisi .	12
Şekil 3. Brombenzen- Su karışımının buhar basınçları ve kaynama sıcaklıkları ..	15
Şekil 4. Heksan-oktan sisteminin 23,9 c buhar basıncı diyogramı	60
Şekil 5.6. Raoult kanunundan sapmalar	18
Şekil 7. Benzen kloroform sisteminin 760mm Hg basıncında kaynama noktası diyogramı.	19
Şekil 8. Aseton-kloroform sisteminin buhar Sıvı denge diyogramı	20
Şekil 9. Buharlaştırıcı Rektifikasyon kolonu ve kondensör	22
Şekil 10. Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonuna ait bir ekstraksiyon ünitesinin akım seması	29
Şekil 11. Su için P-V-T- diyogramı	34
Şekil 12. Su için P-T- diyogramı	34
Şekil 13. Saf bir akışkan için P-T- faz diyogramı	42
Şekil 14. İndirgenmiş basınç yoğunluk diyagramı	49
Şekil 15. Karbondioksit'in P-T- diyagramı	52
Şekil 16. Sabit basınçta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak naftalinin çözünürlüğü Sabit sıcakta basıncın bir fonksiyonu olarak naftalinin çözünürlüğü	53
Şekil 17. Sabit Sıcaklıklarda yoğunluğun fonksiyonu olarak ve sabit yoğunlukta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak naftalinin çözünürlüğü	54

Şekil 18. Üçüncü bir boyut olarak yoğunluk ile Karbondioksit'in diyogramı.....	55
Şekil 19. Karbondioksit kullanarak yapılan ekstraksiyonda çözme gücü ile bazı uygulamaların optimal sonuçlar alındığı seçilmiş bölgeler	56
Şekil 20. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminin akış şeması	60
Şekil 21. Süperkritik ekstraksiyon düzeneği ..	68
Şekil 22. Sülfölele ünitesi	68
Şekil 23. Geri kazanma, su sıyırma ve rafinat yıkama,.....	68
Şekil 24. Basınca karşılık elde edilen numune hacmi miktarının gösterilmesi	71
Şekil 25. Basınca karşılık Aromatiklerin bileşimindeki değişme	74
Şekil 26. Basınca karşılık Benzenin bileşimindeki değişme	74
Şekil 27. Basınca karşılık Toluen bileşimindeki değişimin gösterilmesi.....	75

SEMBOLE LİSTESİ

- P_A : A- bileşeninin çözelti üzerindeki buhar fazında kısmi basıncı.
 P_A : A- bileşeninin çözelti sıcaklığındaki buhar basıncı
 X_A : A- bileşeninin çözelti içindeki mol fraksiyonu
 P : Sistemin toplam buhar basıncı
 P_B : B- bileşeninin buhar basıncı
 W_A : A- bileşeninin buhar fazındaki kütlesi
 Y_A : A- bileşeninin buhar fazındaki mol fraksiyonu
 M_A : A- bileşeninin molekül ağırlığı
 M_B : B- bileşeninin molekül ağırlığı
 W_0 : Destilasyona tabii tutulacak ikili karışımın başlangıçta tankta bulunan mol sayısı.
 X_0 : A- bileşeninin ikili karışımdaki mol fraksiyonu
 V : Dengeye ulaşmış sistemden teşekkül eden buharın mol sayısı.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması olarak bu konuyu bana veren, çalışmalarımı yönlendiren ve her aşamasında yardımcı olan tez yöneticim, Bölüm Başkanımız, Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamın birinci döneminde konunun önemini belirtip çalışmalarında yardımcı olan Sayın Hocam Prof. Dr. Edip BÜYÜKKOCA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deneysel kısımlarını gerçekleştirmem için, Petkim Petrokimya Holding Alpet Aliğa tesisleri Merkez Kontrol Laboratuvarlarında çalışma iznini sağlayan Sayın Genel Müdür Muavini Mustafa MUTLU'ya, Laboratuvar Müdürü Sayın Melih DİKEN'e ve büyük bir samimiyetle tez çalışmamın deneylerinin gerçekleştirilmesi, sonuçlarının düzenlenmesi esnasında yardımcı ve yönlendirici olan Laboratuvar Başmühendisi Sayın İ. Hakkı METECAN'a teşekkür ederim.

Yetişmemin her safhasında emeği geçmiş hocalarıma ve aile büyüklerime teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

ÖZET

Gazlar yüksek basınç altında sıvı veya süperkritik faz bölgesinde çözücü özellik kazanırlar. Bu özellik, basınç ve sıcaklık değişimleriyle istenildiği gibi yönlendirilebilmektedir. Böylece sıkıştırılmış gazlar çeşitli yöntemlerle birçok maddenin taşıyıcı materyallerden fraksiyonlarına ayrılmasında veya madde karışımlarının rafinasyonunda kullanılmaktadır.

Süperkritik şartlarda CO_2 'in üstün çözme gücünden faydalanarak Esans çıkarılması, bitkisel yağların eldesi, petrolün asfalttan ayrılması, kömürün sıvılaştırılması, izomerlerin düz zincirlerden ayrılması ve parafinlerin Aromatiklerden ayrılması mümkün olmaktadır.

Aromatik ve parafinik hidrokarbonların kaynama noktalarının birbirine çok yakın olması sebebiyle normal destilasyon yoluyla ayrılması mümkün olmamaktadır. Bu amaçla değişik teknikler uygulanmaktadır. Bunların en önemlisi de solvent ekstraksiyonudur. Ancak solvent ekstraksiyonunda çözücünün kaybı geri kazanılmasının zor olması ve maliyetinin çok fazla olması bir dezavantajdır.

Bu çalışmada Aromatik-Parafinik hidrokarbonların ayrılmalarında süperkritik Karbondioksit kullanılmış, değişik parametrelerin ayırma üzerindeki etkisi gözlenmeye çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar Gaz kromatografisinde analiz edilmiştir.

Bu deneysel çalışmalar ve sonuçlarının analizi Alpet-Aliağa Petrokimya Anonim Şirketi Merkez Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

Gases can gain solvent properties under high pressures in the liquid or supercritical phase region. This property can be controlled by changing the pressure and temperature. So compressed gases can be used in certain processes to extract most of the solutes from their matrix materials or to refine the mixed materials.

Under the supercritical conditions, process which become possible because of the high solving power of CO_2 are; essence extraction, vegetable oil production, removal of asphalt from petroleum, liquidation of coal, separation of isomers from straight chains and separation of paraffines from aromatics.

Separation of aromatical and paraphinical hydrocarbons are not possible by means of normal destilation process due to the closeness of their boiling points. Different techniques are therefore applied for this purpose. The most important technique is the solvent extraction. However, the loss of solvent and the difficulty of recovering and the high cost give disadvantage to the solvent extraction technique.

In this study, CO_2 under supercritical conditions is used for separation of aromatical and paraphinical hydrocarbons, and the effect of various parameters on separation is studied. The experimental products are analyzed by the gas - chromatography.

The experimental analysis is carried out at the Alpet - Aliağa petrokimya laboratories.

Son yıllarda araştırma ve geliştirme aşamasında bulunan, özellikle petrol ve gaz sanayisinde kullanılmaya başlanan yüksek basınç altında süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi önem kazanmaya başlamıştır. Bu yöntem henüz ülkemizde uygulama aşamasına gelmemiştir. Araştırma ve geliştirme aşamasına dahi yeni başlanmıştır.

Bu tez çerçevesinde bu yeni yöntemin çalışma ilkesi, prensipleri diğer yöntemlere göre uygulanabilirliği avantaj ve dezavantajları tanıtılacak ve sanayide kullanma alanları gösterilecektir.

1. GİRİŞ

Sanayide kullanılan temel işlemler arasında madde karışımlarını ayırma yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Değişik madde karışımlarını ayırma yöntemleri arasında destilasyon, evaporasyon ve ekstraksiyon endüstriyel açıdan geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Destilasyon sıvı karışımlarından bir veya birkaç düşük sıcaklıkta uçucu komponenti buharlaştırma ve daha sonra yoğunlaştırma yoluyla ayrılmasını sağlayan ısısal bir ayırma metodudur. Kimya sanayiinde ve gıda sanayiinde birçok ürünün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Isıya karşı hassas olan karışımların ayrılmasında ise destilasyonun kullanımı sınırlanmaktadır. Dolayısıyla sınırlı bir ölçüde kullanılmaktadır. Çünkü düşük buhar basıncına sahip karışım komponentlerin selektif ayrılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmamaları gerekmektedir. Bu yüzden destilasyonun uygulama alanını sınırlamaktadır. (BLENFORD 1983)

Ekstraksiyon işlemi ise, sıvı veya katı karışımlardan veya maddelerden belli bir komponenti organik çözücüler vasıtasıyla ayırma işlemidir. Madde komplekslerinden belli içerik maddelerinin her zaman saf olarak ekstrakte edilememesi, istenmeyen bazı içerik maddeleriyle birlikte ekstraksiyonu bu yöntemin selektif bir metod olmasını engellemektedir. Özellikle gıda sanayiinde organik çözücülerin ekstrakte edilen ürünlerde az da olsa kalmaları giderek sınırları gıda standartlarında problemlere sebep olmaktadır.

Son yıllarda araştırma ve geliştirme aşamasını tamamlayarak sanayiide kullanılmaya başlanan yüksek basınç altında süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi önem kazanmaya başlamıştır. Bu yöntem henüz ülkemizde uygulama uygulama aşamasına gelmemiştir. Araştırma ve geliştirme aşamasına dahi yeni başlanılmıştır.

Bu tez çerçevesinde bu yeni yöntemin çalışma ilkesi, prensipleri diğer yöntemlere göre uygulanabilirliği avantaj ve dezavantajları tanıtılacak ve sanayii de kullanım alanları gösterilecektir.

2. AYIRMA PROSESLERİ

Ayırma prosesinde ayırmayı gerçekleştirmek için mutlaka bir ayırma aracı kullanılır. Bu ayırma aracı prosesin yapısına göre değişiklik arzeder.

Meselâ ekstraksiyonu gözönüne alırsak; katı-sıvı ekstraksiyonunda ayırma aracı çözücü iken, buharlaştırmada ise ayırma aracı ısı'dır. Tüm ayırma proseslerinde ayırma aracı olarak ya bir madde ya da enerji kullanılır.

2.1. Ayırma Proseslerinin sınıflandırılması :

Ayırma proseslerini sınıflandırmada etkili olan faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Heterojen
2. Homojen
3. Hız
4. Prosesin kendiliğinden dengeye ulaşması
5. Prosesin zorlamalı bir gradyent oluşturarak bir denge halinde olması.
6. Yoğunluk
7. Tane büyüklüğü
8. Yüzey
9. Akışkanlık
10. Elektriksel yük
11. Manyetiklik

Bu faktörlerin herbiri ayırma proseslerinin sınıflandırılmasında gözönüne alınmıştır. Örneğin sistem Heterojen sistem ise; ayırma MEKANİKSEL İŞLEMLE (Eleme, süzme gibi) ayrılır. Eğer sistem Homojen sistemse; DİFÜZYONAL (KİMYASAL) PROSESLER'le ayrılır. Konumuz gereği özellikle difüzyonal (KİMYASAL) proseslerin sınıflandırılması yapılacaktır.

2.1.1. DÜFÜZYONAL (KİMYASAL) AYIRMA PROSESLERİ

A.1. Basit Denge Prosesleri: Kendiliğinden dengeye geçen sistemlerdir. İkiye ayrılırlar.

A.1.1. Ayırma aracı olarak enerji kullananlar

A.1.2. Ayırma aracı olarak madde kullananlar

A.2. Zorlamalı-Gradientli Denge Prosesleri

A.3. Birden Fazla Ayırma Kullanan Denge Prosesleri

A.4. Hız Etkili Prosesler

A.5. Mekanik Ayırma Prosesleri

A.5.1. Yoğunluğu Esas Alan Mekanik Prosesler

A.5.2. Tane Büyüklüğüne Esas Alan Mekanik Prosesler

A.5.3. Yüzeyi Esas Alan Mekanik Prosesler

A.5.4. Akışkanlığı Temel Alan Mekanik Prosesler

A.5.5. Elektrik Yükünü Temel Alan Mekanik Prosesler

A.5.6. Manyetikliği Temel Alan Mekanik Prosesler

Bu proseslerin kendi aralarında da birçok çeşidi mevcuttur. Bunlar besleme akımı, ayırma aracı, elde edilen ürünler, ayırmanın prensibi kullanıldıkları alanlar ve yer alan kaynaklar olmak üzere ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.

Ancak bu proseslerin hepsinin tek tek incelenmesi çok uzun olacağından ve zaten buna da gerek olmadığından süperkritik ekstraksiyon metodunun öncesinde Destilasyon ve Ekstraksiyon metodlarından söz edilecektir.

A.1.1.1. AYIRMA ARACI OLARAK ENERJİ KULLANAN AYIRMA PROSESLERİ

ADI	BESLEME	AYIRMA ARACI	ÜRÜNLER	AYIRMA PRENSİBİ	KULLANILDIĞI YER	REFERANS
1. Buharlaştırma	Sıvı	Isı	Sıvı+buhar	Uçuculuk farkı	Meyva sularının Konsantre edilmesi	Perry and Chilton (1973)
2. Flaş Genişleme	Sıvı	Basınç azaltma (Enerji azaltması)	Sıvı+buhar	Uçuculuk farkı	Deniz suyunun tuzunun giderilmesi	Spiegler (1962)
3. Destilasyon (Damıtma)	Sıvı Sıvı+buhar	Isı	Sıvı+buhar	Uçuculuk farkı	Paraksilenin Üretimi (rafinerilerde)	Hergsbebeck (1961)
4. Kristalizasyon	Sıvı	Soğutma ve buharlaştırma	Katı+sıvı	D.N.farkı	Şeker sanayiinde	Findlay and Weedmann (1962)
5. Kurutma	Nemli katı	Isı	Katı+buhar	Suyun Buharlaşması	Besinlerin neminin giderilmesi (gıda sanayii)	Krischer (1956)
6. Dondurma ile kurutma	Donmuş su içeren katı	Isı	Kuru katı +Buhar	Suyun süblimasyonu	Besinlerin suyunun alınması	King (1971)
7. Desüblimasyon (Buhar-Katı)	Katı	Soğutma	Katı+buhar	Desüblimasyon farkı	Etalik anhidritin saflaştırılması	Perry and Chilton (1973)
8. Bölgesel Eritme	Katı	Isı	Uniform olmayan katı-sıvı (Katı+sıvı)	D.N.farkı	Saf metal eldesi	Plann (1966)

A.1.2. AYIRMA ARACI OLARAK MADDE KULLANIMLARI

ADI	BESLEME	AYIRMA ARACI	ÜRÜNLER	AYIRMA PRENSİBİ	KULLANILDIĞI YER	REFERANS
1. Süzük- leme (sıyırma) stripping	Sıvı	Sıvılaşmayan gaz	Sıvı+buhar	Uçuculuk farkı	Hafif hidrokarbon- ların petrolde eldesi	Perry and Chilton(1973)
2. Absorb- siyon	Gaz	Uçucu olma- yan sıvı (kömür gibi) tutucu	Sıvı+buhar (gaz)	Çözünürlük farkı	CO ₂ ve H ₂ S'in do- ğal gazdan ayrıl- ması (etanol amin- ler uçucu olmayan sıvı ol.kullanıl.)	Perry and Chilton(1973)
3. Ekstraksiyon (sıvı-sıvı extrak)	Sıvı	Ekstraksiyon sıvısıyla ka- rışma.sıvı	Karışmaz iki sıvı	Çözünürlük farkı	Paraksilenin üretimi	Alders (1959)
4. Yıkama (leaching) Katı, sıvı	Katı	Çözücü	Katı+sıvı	Çözünürlük farkı	Kalsine edilmiş cevherden CuSO ₄ 'ın leac.le alınması	Perry and Chilton(1973)
5. Adsorb- siyon	(Sıvı veya gaz) Akışkan	Katı (adsorbent)	Akışkan + katı	Adsorpsiyon po- tansiyeli ara- sındaki fark.	Gazların katı bir adsorbentle kurutulması	Perry and Chilton(1973)
6. İyon de- ğişirme	Sıvı	Katı reçine	Sıvı+katı reçine	Anyon ve kation- ların kütlelerinin tesiri kanununa göre ayrılmaları	Suyun Yumuşatılması	Helfferich (1952)
7. İyon eks- kuluzionu	Sıvı	Katı iyon değiştirici reçine	Katı reçi- ne + sıvı	Katı reçineyle aynı yüklü iyon- ların adsorpsi- yonunun önlenme.	Nükleik asitlerin ayrılması	Helffrich (1962)
8. Kağıt kromotog- rafisi	Sıvı	Kapilerik +kağıt ya- da jel faz	Nemli kağıt bölgeleri	Seçimli çözünürlük ve iki faz- daki adsorpsiyon potansiyeli	Proteinlerin ayrılması	Zweig (1967)

A.2. ZORLAMALI - GRADIENTLİ DENGİ PROSESLERİ

ADI	BESLEME	AYIR. ARACI	ÜRÜNLER	AYIRMA PRENSİ.	KULLANILDIĞI YER	REFERANS
1. İzo Elektrik Odaklama	Sıvı	Elektriksel alan + pH gradienti (derecesi)	Sıvılar	İzo elektrik pH bölgesine hareket	Proteinlerin ayrışt edilmesi	Ring-Righetti (1975)
A.3. BİRDEN FAZLA AYIRMA ARACI KULLANAN DENGİ PROSESLERİ						

1. Ekstraktif ve Azeotropik Kristalizasyon	Sıvı yada buhar	Isı ve Eklenen sıvı	Buhar + Sıvı	Uçuculuk farkı	Butadienin geri kazanılması	Perry and Chilton (1973)
2. Delilli (şahitli) Kristalizasyon	Sıvı	Soğutma ve ilave madde	Katı + Sıvı	Kristal ya-pıya seçimli katılma	K silen imozer-lerin ayrıl-ması	Findlay and Weedman (1958)

A.4. HIZ ETKİLİ PROSESLER

1. Gazların Difüzyonu (yayılması)	Gaz	Kompresör ısı veya basınç farkı	Gazlar	Yüzey difüzyon hızlarındaki farklar	$^{235}\text{UF}_6$ ve $^{238}\text{UF}_6$ dan Uranyumun ayrılması	Benedict and Pigford (1945)
2. Kütle Spektrometresi	Gaz	Manyetik alan	Gazlar	Herbir gaz kütlelerinin farklı Elektriksel yükleri	İzotopların ayrılması	Symthe (1945)
3. Termal Difüzyon	Gaz yada sıvı	Sıcaklık farkı	Gaz yada sıvı	Farklı hızda termal yayılım	İzotopların ayrılması	Benedict and Pigford (1957)

4. Dializ	Sıvı	Seçimli ayırıcı (yani membran) ve çözücü	Sıvılar	Sıvıların membran- larda farklı yayınım hızları	Suni ipek yapı- mında NaOH'in geri kazanılması	Rickles (1966)
5. Elektro Dializ	Sıvı	Anyonik veya kasyonik mem- bran ve elek- triksel alan	Sıvılar	Membran anyonik ise sadece an- yonlar nembran kasyonik ise sa- dece kasyonla- rın geçmesi	Tuzca seyreltik sulardan tuzun giderilmesi	Spiegler (1963) Perry and Chilton (1973)
6. Elektro Forez	Kolloidal Partikül içeren sıvı	Elektriksel alan	Sıvılar	Kolloidlerin elektriksel alanlarda farklı akışkanlıkları	Proteinlerin ayrılması	Bier (1959)
7. Elektroliz +Reaksiyon	Sıvı	Elektrik Enerjisi	Sıvılar	Elektrolyte iyon- ların farklı deşarj hızları	Su içinde HDO' nun konsantr- edilmesi.	Benedict and Pigford(1957)
8. Ultra-Sant- rifüz Sedi- mantasyonu	Sıvı	Santrifüj kuvveti	İki sıvı	Basınç difüzyonu (yayınımı)	Moleküler ağırlı- ğına göre büyük polimer molekülün ayrılması	Schachman (1959)
9. Ultrafilt- rasyon	Büyük mole- kül ya da kolloid içe- ren sıvı çözeltili.	Basınç farkı + membran	İki Sıvı faz	Moleküler büyük- lük farkından dolaylı membran- dan farklı geçişler	Artık suların iyileştirilmesi proteinlerin konsantr- edil- mesi	Micheals (1968)
10. Moleküler Destilasyon	Sıvı Karışımları	Isı + Vakum	Sıvı + Buhar	Max. buharlaşma hızlarındaki farklılık	A-Vitamininin ayrılması	Burraus(1960) Perry and Chilton(1973)

1. Jel filt-rasyonu	Sıvılar	Katı jel + Ağ yapılı dekstran polimeri	Jel faz + Sıvı	Nükleer büyük-lük farkı se-bebiyle şişmiş jel yapıdaki nufuz etme farkı	Proteinlerin ay-rılması. İlaçla-rın saflaştırıl-ması	Algelt (1964)
2. Sıvı Membran	Sıvı	Çözücü Sıvı Tabakası	Sıvılar	Sıvı tabaka-dan farklı geçiş hızları	Artık suların temizlenmesi	Cahnand Li (1974)
A.5. MEKANİK AYIRMA PROSESLERİ						
A.5.1. YOĞUNLUĞU ESAS ALAN MEKANİK PROSESLER						
1. Çöktürme	Sıvı+katı veya başka karışmaz faz	Yerçekimi	Katı+sıvı	Yoğunluk farkı	Bulanık gözelti-leri açma	Perry and Chilton (1973)
2. Santrifüj (Sedimantas-yon tipi)	Sıvı+katı	Santrifüj kuvveti	Sıvı+katı	Yoğunluk farkı	Çözünmez reaksi-yon ürünlerinin geri kazanılması ve ortamdaki uzaklaştırılması	Perry and Chilton (1973)
3. Batma yüz-dürme	Katılar	Yerçekimi	İki katı	Yoğunluk farkı	Samandan buğda-yın ayrılması	Perry and Chilton (1973)
4. Çöktürme (Katılar için)	Katı	Yerçekimi ve yoğunluk farkı	İki katı	Yoğunluk farkı	Arpanın saman-dan ayrılması	Perry and Chilton (1973)

A.5.2. TANE BÜYÜKLÜĞÜNÜ ESAS ALAN MEKANİK PROSESLER

1. Filtrasyon	Sıvı+katı	Basınç azalması (filtre ortamı)	Sıvı+katı	Tane büyüklüğü	Kirli kolloidlerin geri kazanılması	Perry and Chilton(1973)
2. Santrifüj (filtrasyon tipi)	Sıvı+katı	Santrifüj kuvveti	Sıvı+katı	Tane büyüklüğü	Şeker elde edilmesi	Perry and Chilton(1973)
3. Partikül kromotografisi	Sıvı içinde katı	Soğutma (dondurma)	Donmuş sıvı içinde katı	Kritik değerden daha büyük partiküllerin donmuş kristal içinde yer alması	Partiküllerin büyüklük sırasına göre sınıflandırılması	Kuo and Wilcox(1974)

A.5.3. YÜZEYİ ESAS ALAN MEKANİK PROSESLER

1. Flotasyon	Toz edilmiş hava karışımı	Yüzey aktif madde ve hava kabarcıkları	İki katı	Yüzey aktif madde nin seçimli olarak katılardan birini adsorblaması	Cevher yüzdürme işleri	Puerstner (1962)
--------------	---------------------------	--	----------	---	------------------------	------------------

A.5.4. AKIŞKANLIĞI TEMEL ALAN MEKANİK PROSESLER

1. Presleme	Sıvı+katı	Mekanik kuvvet	Sıvı+katı	Basınçla sıvı nın alınması	Şeker eldesi	Gerstner (1969)
-------------	-----------	----------------	-----------	----------------------------	--------------	-----------------

A.5.5. ELEKTRİK YÜKÜNÜ TEMEL ALAN MEKANİK PROSESLER

1. Elektro Statik Çökelte	Gaz + toz katı	Elektriksel alan	Gaz + toz katı	Toz partiküllerini üzerindeki elektriksel yük	Baca gazlarından tozların ayırt edilmesi	Perry and Chilton(1973)
---------------------------	----------------	------------------	----------------	---	--	-------------------------

A.5.6. MANYETİKLİĞİ TEMEL ALAN MEKANİK PROSESLER

1. Manyetik Ayırma	Toz halinde katı karışımı	Manyetik alan	İki katı	Manyetik alandan materyalin çekilişi	Fe-cevherlerinin konsantre edilmesi (Fe_3O_4)	Perry and Chilton(1973) Michael(1975)
--------------------	---------------------------	---------------	----------	--------------------------------------	---	---------------------------------------

2.2. DESTİLASYON (16)

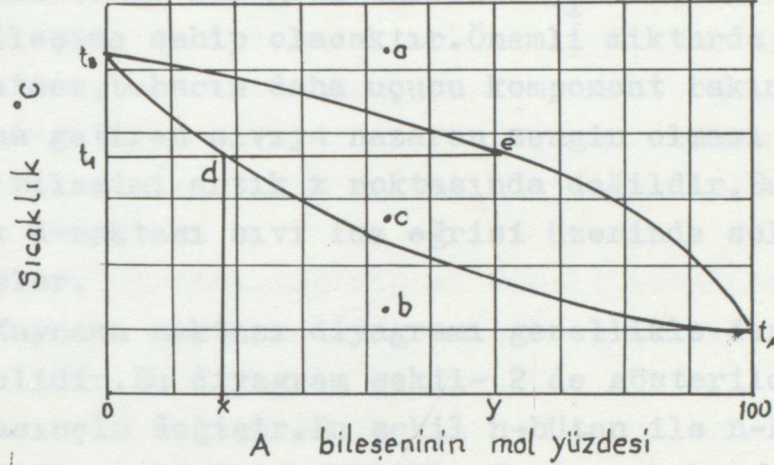
Destilasyon temini bazan çözeltilerden tek bir komponentin buharlaştırıldığı operasyonlar (örneğin su destilasyonu) için de kullanılmaktadır. Bununla beraber bu terim genel ve yerinde olarak homojen bir sıvı karışımın buharlaştırılması sonucu teşekkül eden ve buhar fazında birden fazla komponente sahip olan karışımın bir veya daha fazla komponentinin saf halde elde edilmesi istenilen operasyonlar için kullanılır. Buna göre alkol su karışımının komponentlerine ayrılması destilasyon; tuzlu suyun tuz ve suya ayrılması tuz istenilmeyen ve yoğunlaştırılan su buharı ise istenilen bir komponent olsa dahi bir evaporasyondur. Sabun elde edilmesi esnasında bir yan ürün olarak ele geçen seyreltik gliserin çözeltilerinden gliserinin elde edilmesi operasyonunda ilk adım bir evaporasyondur. Çünkü bu adım da sadece su buharlaşmaktadır. Gliserin buharlaşması ya çok az veya hiç yoktur. Üretimin bu kısmına gliserin evaporasyonu adı verilir ve alınmış olan evaporatörlerde yapılır. Çözeltideki gliserin konsantrasyonu yaklaşık olarak %80 değerine eriştiği zaman artık önemli miktarda gliserin buhar fazında görülmeye başlar ve basit bir evaporasyon istenilen ayırmayı yapamaz. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra operasyona gliserin distilasyonu adı verilir.

Bir sıvı çözeltinin (Komponentleri sıvı ve uçucu) komponentlerinin distilasyonla birbirinden ayırmak için temel şart denge durumuna erişmiş buhar sıvı sisteminde buharın, sıvı fazdan farklı bir bileşimi sahip olmasıdır. Buhar fazı bileşim bakımından sıvı fazla aynı olursa distilasyon operasyonundan istenilen bir ayırma beklenemez. Teorik olarak distilasyon operasyonu ile tamamen saf komponentler üretilmez; bununla beraber, ekonomik yönden yeterli saflıkta maddeler üretilmesi mümkündür.

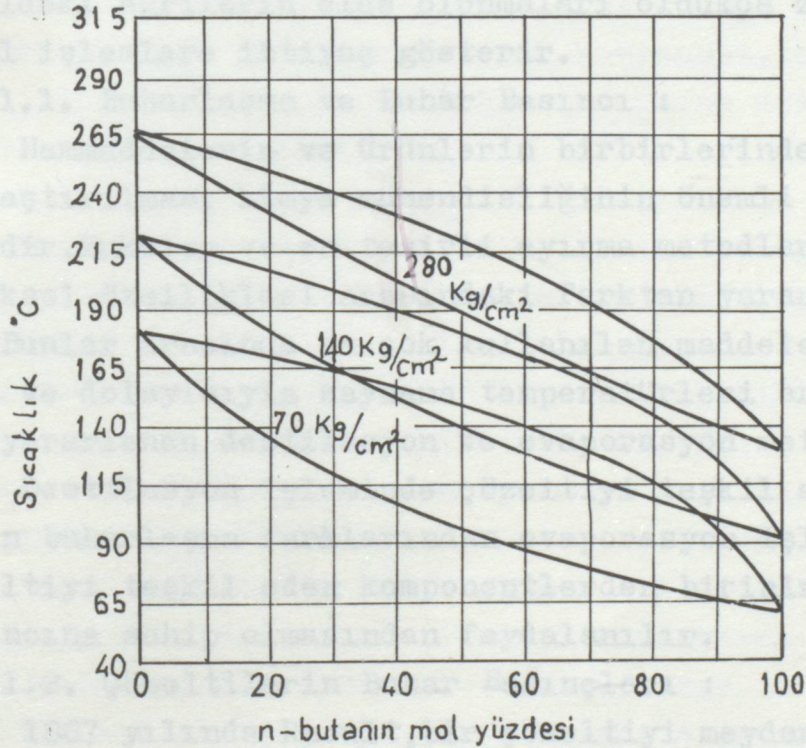
2.2.1. Destilasyonun prensipleri :

Bir destilasyon probleminde lüzumlu temel bilgi, distilasyona tabi tutularak karışıma ait buhar ve sıvı fazlar arasındaki dengedir. Açıklamalarımızda sadece iki komponentten

meydana gelen ve her ikisi de uçucu olan sistemler gözönüne alınacaktır. Bu konuda kaynama noktası diyagramı diye adlandırılan bir diyagrama ihtiyaç vardır.



(Şekil- 1) Sabit basınçta tipik bir kaynama noktası diyagramı.



(Şekil- 2) n-bütan, n-heptan sistemine ait kaynama noktası diyagramına basıncın etkisi.

Şekil- 1'de gösterilen bileşimi x ile belirli kılınan bir sıvı karışımı yavaş yavaş ısıtılması halini gözönüne alalım. Bu çözelti t_1 temperaturünde kaynayacaktır. Teşekkül eden ilk buhar diyagram üzerinde y_1 noktası ile gösterilen bir bileşime sahip olacaktır. Önemli miktarda buhar teşekkül eden etmez, buharın daha uçucu komponent bakımından kendini meydana getiren sıvıya nazaran zengin olması sebebiyle sıvı fazın bileşimi artık x noktasında değildir. Bunun bir sonucu olarak d-noktası sıvı faz eğrisi üzerinde sola doğru kaymaya başlar.

Kaynama noktası diyagramı genellikle deneylerden elde edilmelidir. Bu diyagram şekil- 2 de gösterildiği gibi toplam basınçla değişir. Bu şekil n-bütan ile n-heptan arasında mevcut dengeyi göstermektedir. Sıvı ve buhar eğrileri arasındaki fark, genel olarak basıncın artması ile azalmaktadır. Bu şekildeki eğrilerin elde olunmaları oldukça zor fiziko kimyasal işlemlere ihtiyaç gösterir.

2.2.1.1. Buharlaşma ve Buhar Basıncı :

Hammaddelerin ve ürünlerin birbirlerinden ayrılması ve saflaştırılması kimya mühendisliğinin önemli işlemlerinden biridir. Enkolay ve en tesirli ayırma metodları, maddelerin fiziksel özellikleri arasındaki farktan yararlanan metodlardır. Bunlar arasında en çok kullanılan maddelerin buhar basınçları ve dolayısıyla kaynama sıcaklıkları arasındaki farktan yararlanan destilasyon ve evaporasyon metodlarıdır.

Destilasyon işleminde çözeltiyi teşkil eden komponentlerin buharlaşma farklarından evaporasyon işleminde ise çözeltiyi teşkil eden komponentlerden birinin çok düşük buhar basıncına sahip olmasından faydalanılır.

2.2.1.2. Çözeltilerin Buhar Basınçları :

1887 yılında Raoult, bir çözeltiyi meydana getirmek üzere iki sıvı karıştırıldığı zaman, bu sıvılardan her ikisinin de buhar basınçlarının azaldığını buldu ve bu buluşunu Raoult Kanunu adı altında aşağıdaki eşitlikle belirli kıldı.

$$P_A = P_A^0 x_A \quad \text{Bu eşitlikte : (2 - 1)}$$

P_A : A komponentinin çözelti üzerindeki buhar fazında kısmi basıncı.

P_A^0 : A komponentinin çözeltili tempera türündeki buhar basıncı
 x_A : A komponentinin çözeltili içindeki mol fraksiyonu dur.

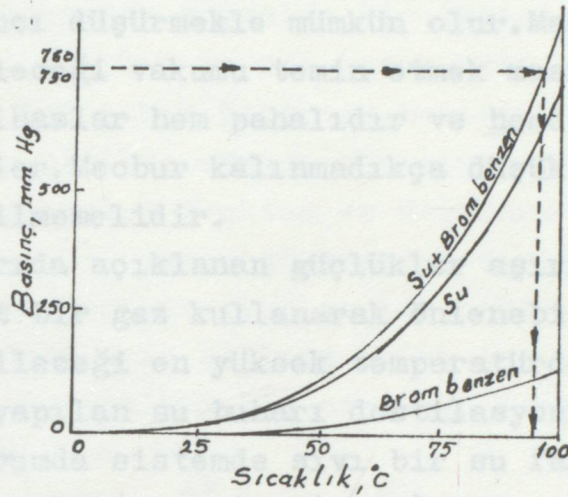
Bu kanunu kinetik olarak şu şekilde açıklamak mümkündür. Çözeltili yüzeyi monomoleküler bir tabaka halinde çözeltiliyi meydana getiren komponent molekülleri tarafından örtülmüştür. Bu alanın x_A kadarı A komponentinin molekülleri tarafından kaplandığı gibi çözeltili üzerindeki buhar basıncının P_A^0, x_A kadarı A-komponentinin molekülleri tarafından meydana getirilmektedir.

Kimya mühendisliğinin en önemli konularından olan destilasyon ve evaporasyon ile ilgili problemlerin çözümünde sık sık Raoult kanununa başvurulur.

2.2.1.3. Karışmayan Sıvıların Buhar Basınçları :

Birbirleriyle karışmayan sıvılardan meydana gelen bir sistemde sıvı yüzeyini örten moleküller için "Çözeltilerin buhar basınçları" kısmında yapmış olduğumuz açıklamayı uygulayamayız. Böyle bir sistemde her komponent, konsantrasyonuna bağlı olmayan ve onun saf buhar basıncına eşit olan bir buhar basıncı meydana getirir.

Isıya karşı hassas organik bileşiklerin ve yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerin (su ile karışmayan) su buharı destilasyonuna tâbi tutulması, karışmayan sıvıların kaynamalarına ait önemli bir uygulama alanıdır. Su veya su buharı kendileri ile karışmayan bir organik bileşik ile bir araya getirilecek olursa, karışımın toplu basıncı atmosfer basıncına eşit olduğu anda karışım kaynamaya başlayacaktır. Organik bileşiğin buhar basıncı çok az dahi olsa, suyun o temperaturdeki buhar basıncının fazla olması sebebiyle toplam basınç 100°C 'nin altında 760 mm. (1 atm.)'e ulaşacak ve karışım 100°C 'nin altında kaynamaya başlayacaktır. Bu suretle molekül ağırlığı yüksek ve ısıya karşı hassas organik bileşik 100°C 'nin altında kaynama imkânına sahip olur. Bu durumu Şekil - 3 de görmek mümkündür.



Şekil 3 - Brombenzen-su karışımının buhar basınçları ve kaynama sıcaklıkları.

Birbirleriyle karışmayan bileşenleri A ve B ile gösterecek olursak, sistemin toplu basıncı ve buhar fazındaki bileşenlerin ağırlık oranları şu eşitliklerle bulunur.

$$P = P_A^0 + P_B^0 \quad (2 - 2)$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{y_A}{y_B} \cdot \frac{M_A}{M_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \cdot \frac{M_A}{M_B} \quad (2 - 3)$$

P : Sistemin toplu buhar basıncı

P_A^0 : A Bileşeninin buhar basıncı

P_B^0 : B bileşeninin buhar basıncı

W_A : A-bileşeninin buhar fazındaki kütlesi

W_B : B-bileşeninin buhar fazındaki kütlesi

y_A : A bileşeninin buhar fazındaki mol fraksiyonu

y_B : B bileşeninin buhar fazındaki mol fraksiyonu

M_A : A bileşeninin molekül ağırlığı

M_B : B bileşeninin molekül ağırlığı

2.2.1.4. Aşırı Isınmış Buharla Su Buharı Destilasyonu :

Molekül ağırlıkları yüksek olan bileşiklerin atmosfer basıncında su buharı destilasyonuna tâbi tutulmaları iyi sonuç vermez. Bu durumda hem su buharı sarfiyatı çok yüksek olur ve hem de destilasyon oldukça yüksek sıcaklıkta meydana geldiği için organik bileşik bozulabilir.

Organik bileşiğin(bir ürün veya ekstrak olabilir.)Bozulmadan kalabileceği bir temperaturde destilasyonun yapılması basıncı düşürmekle mümkün olur.Maddenin bozulmadan buharlaşabileceği vakumu temin etmek masraflı bir iştir.Çünkü bu gibi cihazlar hem pahalıdır ve hemde çok dikkatli bir bakım isterler.Mecbur kalınmadıkça düşük basınç tekniğine müracaat edilmemelidir.

Yukarıda açıklanan güçlükler aşırı ısınmış su buharı veya inert bir gaz kullanarak önlenabilir.Maddenin bozunmadan kalabileceği en yüksek temperaturde aşırı ısınmış su buharı ile yapılan su buharı destilasyonu arzulanan sonucu verir.Bu durumda sistemde sıvı bir su fazı bulunmaz ve aşırı ısıtılmış buhar(veya inert gaz) sadece taşıyıcı rolü oynar.Su buharı organik bileşik veya madde ile karışır ve onun buharlarını destilasyon ortamından uzaklaştırır.Destilasyon Temperaturü yükselterek veya toplu basıncı düşürerek su buharı sarfiyatı azaltılabilir.Yüksek temperaturde bozunan ve çok büyük molekül ağırlığına sahip olan maddelerin su buharı destilasyonunda "düşük basınç altında aşırı ısınmış buharla destilasyon metodu uygulanır.

2.2.1.5. Denge Buhar Basıncı ve Bileşimi :

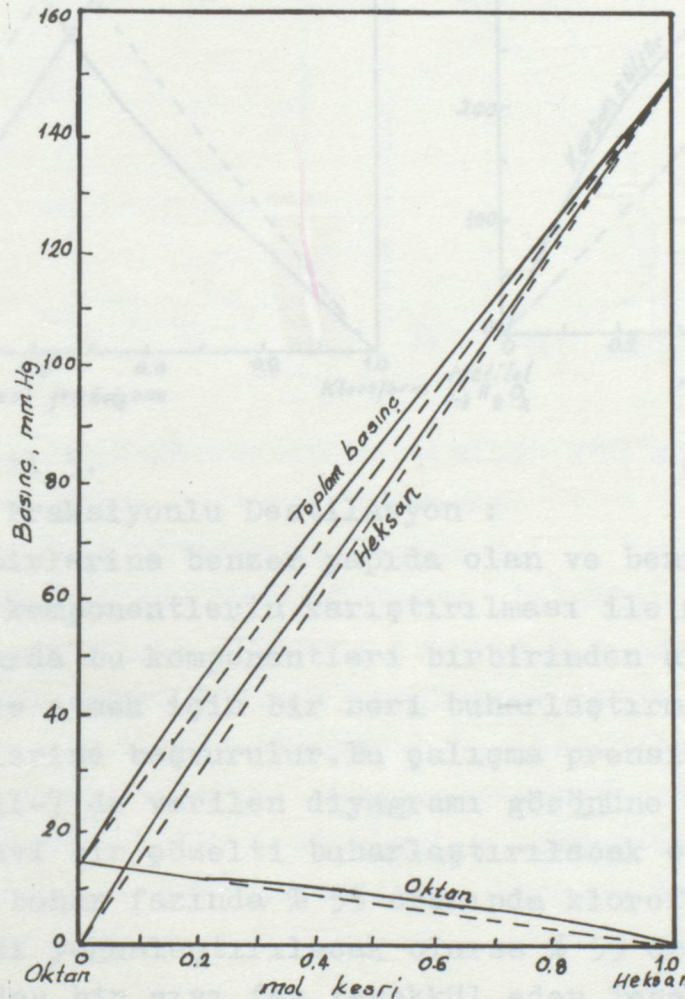
Raoult kanununun uygulanabildiği durumda bir çözelti ile dengede bulunan buharın basıncını ve bileşimini hesaplamak için saf komponentlerin buhar basınçlarının bilinmesine lüzum vardır.Çözeltinin toplam buhar basıncı komponentlerin (2 -2) numaralı eşitliğe göre hesaplanan kısmî basınçlarının toplamına eşittir.

2.2.1.6. İdeal Halden Sapmalar :

Saf komponentlerin verilen değerlerinden gaz karışımlarının basınç ve bileşimlerinin hesaplanması prensibi her gaz karışımına uygulanamayacağı gibi,sıvılar içinde uygulama alanı bulamaz.Bu prensibin çözeltilere uygulanamamasına başlıca sebep,sıvı fazın gaz faza nazaran çok daha yoğun olması ve sıvı fazı meydana getiren elemanter parçacıklar arasında karşılıklı çekim tesirlerinin (dipol tesiri ve moleküler assosiasyon)kendilerini kuvvetle hissettirmesidir.

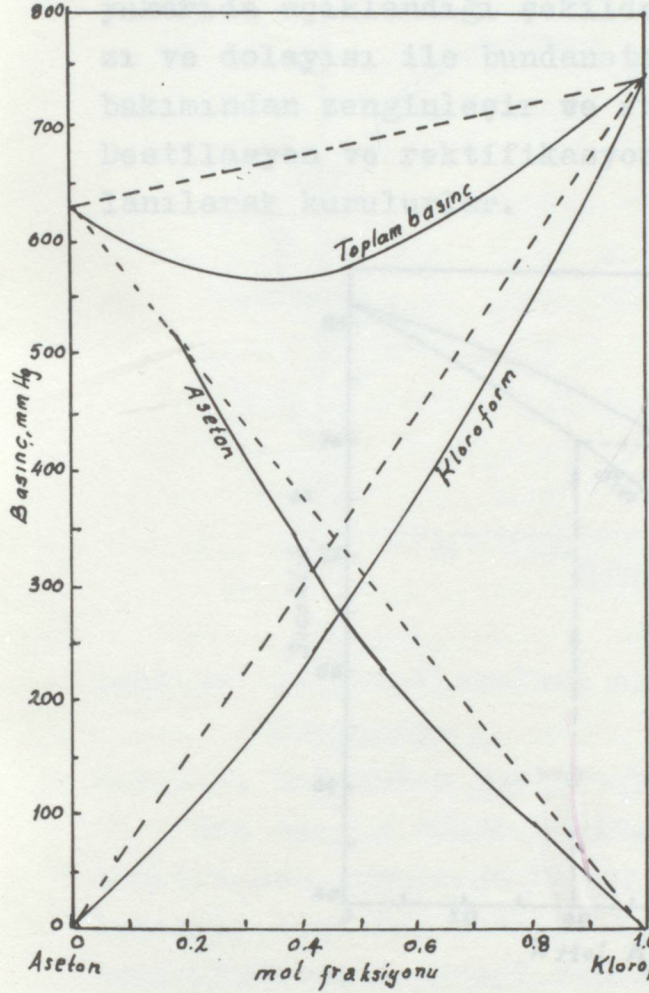
Sadece kinetik teoriye dayanan bir bağıntı, maddenin her üç haline de aynı kolaylıkla uygulanamaz. Bu sebepten Raoult kanunundan sapmalar bir istisna olmayıp bir kaidedir. Şekil-5 ve Şekil-6 Raoult kanunundan sapmalar için gösterilebilecek iki tipik örnektir. Bunların aksine Raoult kanununa en iyi bir şekilde uyması sebebiyle "Raoult kanunu sistemi" diye adlandırılan n-oktan ve n-heksan karışımı Şekil-4 hemen hemen ideal bir durum göstermektedir. Şekil-4'deki kesikli doğrular tamamen ideal olan bir hali gösterir. Bu durumda saf komponentlerin bilinen buhar basınçlarından komponentlerin kısmî basınçları ile sistemin toplu basıncını hesaplamamız mümkün olur.

$$\begin{aligned}\bar{P}_A &= x_A \cdot P_A^s & - - - - - (2-4) \\ \bar{P}_B &= x_B \cdot P & - - - - - (2-5) \\ P &= \bar{P}_A + \bar{P}_B & - - - - - (2-6)\end{aligned}$$

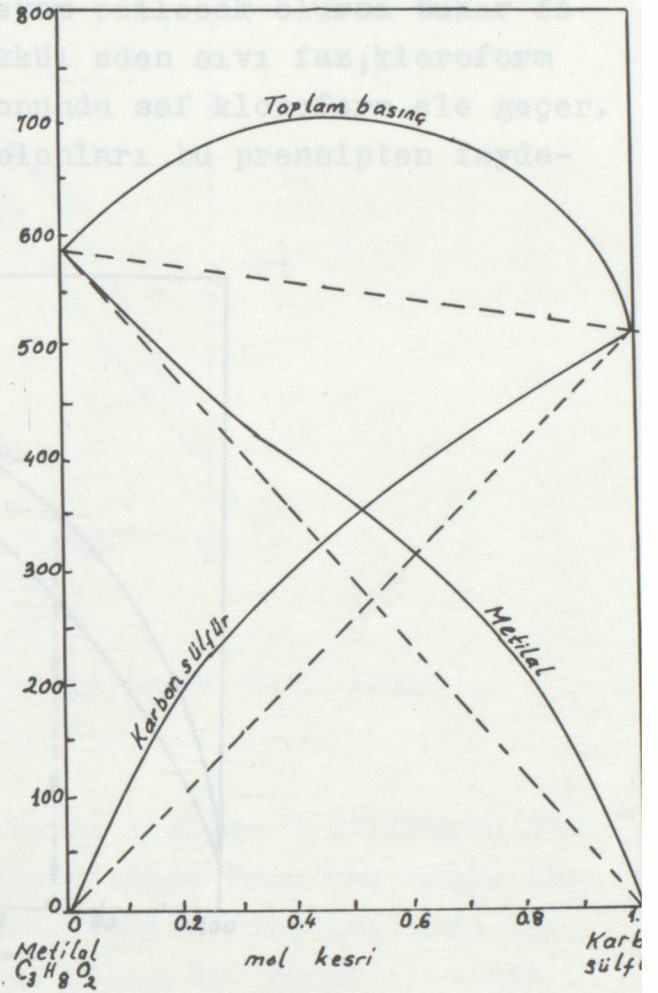


(Şekil-4) Heksan-oktan sisteminin 23,9°C Buhar basıncı diyagramı.

Aynı husus karbonsülfür molekülleri içinde mevcuttur. Bu sistemde toplu basınç, ideal hale göre hesaplanandan yüksektir.



Şekil 5.

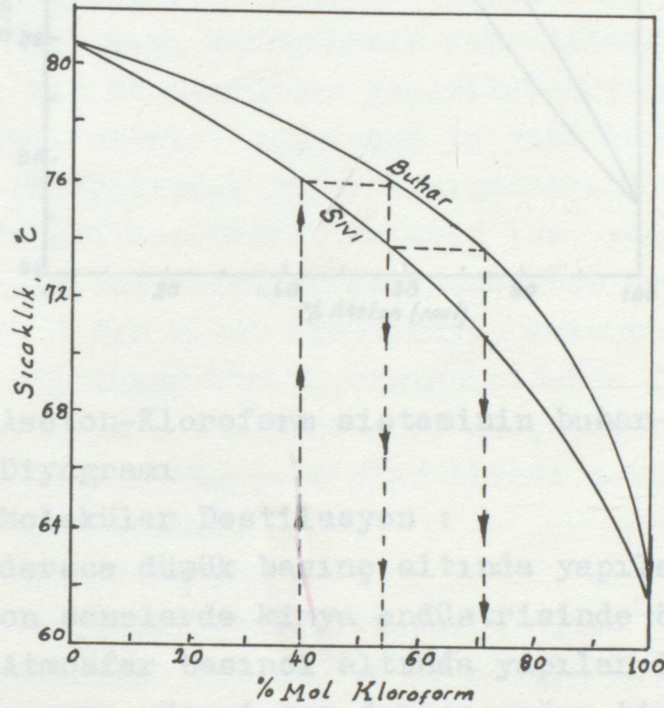


Şekil 6.

2.2.1.7. Fraksiyonlu Destilasyon :

Birbirlerine benzer yapıda olan ve benzer özellikler gösteren komponentlerin karıştırılması ile meydana gelmiş karışımlarda bu komponentleri birbirinden ayırmak ve saf halde elde etmek için bir seri buharlaştırma ve yoğunlaştırma işlemlerine başvurulur. Bu çalışma prensibini açıklamak için Şekil-7 de verilen diyagramı gözönüne alalım % 40 kloroform havi bir çözelti buharlaştırılacak olursa ilk teşekkül eden buhar fazında % 55 oranında kloroform bulunur. Bu buhar fazı yoğunlaştırılacak olursa % 55 oranında kloroform ihtiva eden bir sıvı faz teşekkül eder. Teşekkül eden bu sıvı

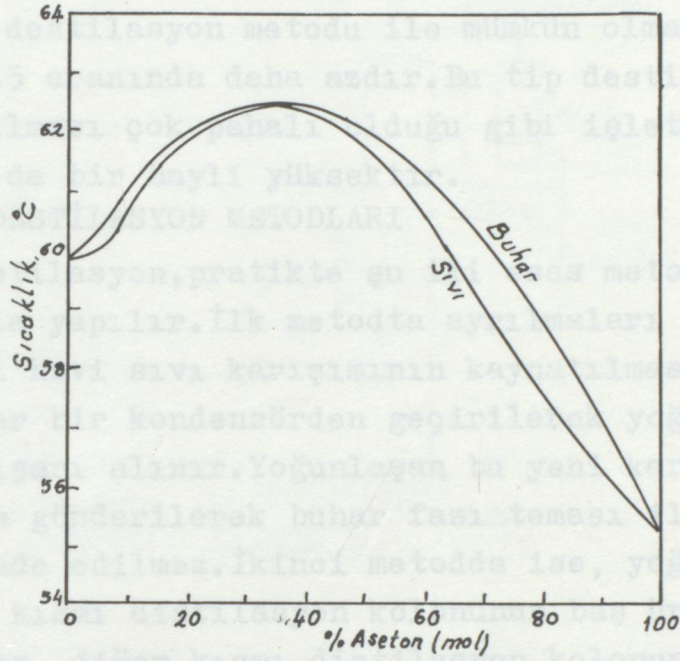
fazı ikinci bir buharlaştırmaya tabi tutarsak bundan teşekkül eden buhar fazının bu sefer % 72 oranında kloroform ihtiva ettiği görülür. Buharlaştırma ve yoğunlaştırma işlemine yukarıda açıklandığı şekilde devam edilecek olursa buhar fazı ve dolayısı ile bundan teşekkül eden sıvı faz, kloroform bakımından zenginleşir ve en sonunda saf kloroform ele geçer. Destilasyon ve rektifikasyon kolonları bu prensipten faydalanılarak kurulurlar.



Şekil -7 Benzen-kloroform sisteminin 760 mmHg. basıncında kaynama noktası diyagramı.

2.2.1.8. İdeal Olmayan Sistemler :

İdeal halden sapma gösteren sistemler için Raoult kanununun uygulanamaz, elimizde deneyle bulunmuş değerlerin (temperatür-buhar basıncı) bulunması zorunludur. Sapma sebebiyle, komponentlerin bilinen buhar basınçları yardımı ile xy ve tx diyagramlarını oluşturamayız. (Şekil-8) de aseton-kloroform sisteminin 1 atm. basınç altındaki buhar-sıvı (txy) denge diyagramı görülmektedir. Bu tamamen deneyle bulunan değerlerle kurulmuştur.



Şekil-8 Aseton-Kloroform sisteminin buhar-sıvı denge Diyagramı

2.2.1.9. Moleküler Destilasyon :

Son derece düşük basınç altında yapılan destilasyon işlemleri son senelerde kimya endüstrisinde önem kazanmaya başlamıştır. Atmosfer basıncı altında yapılan buharlaştırma işlemlerinde, sıvı yüzeyi son derece yoğun bir buhar fazı ile kaplı olduğundan, moleküller soğutucuya ulaşmaya kadar pek çok sayıda birbirlerine çarpırlar. 1 ila 10 mmHg basıncında yapılan vakum destilasyonunda ; sıvı yüzeyini terk eden 10.000 buhar molekülünden 9.999'u tekrar sıvı yüzeyine dönmektedir.

Basınç 0,007 mmHg'ya düşürüldüğü zaman sıvı yüzeyi hemen hemen boştur ve buharlaşan moleküllerin yarısı soğutucuya ulaşma imkanı bulur. Hızlı uçan moleküller yavaş uçanlara oranla, soğutucu yüzeyine erişme hususunda daha fazla şansa sahiptirler. Gaz moleküllerinin ortalama hızları sıcaklığı ile doğru molekül ağırlıklarının kare kökü ile ters orantılıdır.

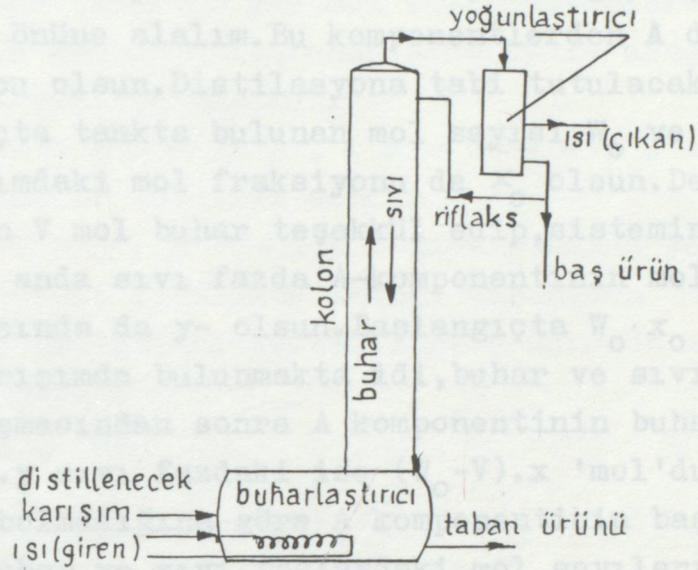
Ağır su D_2O normal sudan H_2O pek az farklı bir buhar basıncına sahiptir. Bunların birbirlerinden ayrılımları moleküler destilasyon metodu ile mümkün olmaktadır. 1/20 1/18 den % 5,5 oranında daha azdır. Bu tip destilasyon cihazlarının yapılması çok pahalı olduğu gibi işletme ve bakım masrafları da bir hayli yüksektir.

2.2.2. DESTİLASYON METODLARI

Destilasyon, pratikte şu iki esas metoddan birinin uygulanmasıyla yapılır. İlk methodta ayrılımları istenilen komponentleri havi sıvı karışımının kaynatılması ile buhar üretilir, buhar bir kondensörden geçirilerek yoğunlaştırılır. ve hemen dışarı alınır. Yoğunlaşan bu yeni karışımın destilasyon cihazına gönderilerek buhar fazı teması ile temasa gelmesine müsaade edilmez. İkinci methodda ise, yoğunlaştırılan buharın bir kısmı distilasyon kolonunun baş ürünü olarak dışarı alınırken, diğer kısmı distilasyon kolonuna gönderilerek buhar fazı ile temas etmesi sağlanır. Buhar fazı ile sıvı fazın teması tersakım prensibine göre gerçekleşir. Kimya endüstrisinde çok önemli bir yeri olan ikinci metod "rektifikasyon" özel adı ile bilinir.

2.2.2.1. Rektifikasyon :

Çok fazla geliştirilmiş olup; uçucu komponentleri birbirinden ayırmada kullanılan en yaygın metottur. (Şekil-9) da bir rektifikasyon cihazı şematik olarak gösterilmektedir. Cihaz şu kısımlardan meydana gelmiştir. (a) buharlaştırıcı, bu kısımda karışım buharlaştırılır; (b) rektifikasyon kolonu bu kolon içerisinde buhar fazı aşağıdan yukarıya yükselirken, sıvı faz yukarıdan aşağıya doğru iner ve bu iki faz tekrar tekrar birbirleri ile temasa gelir; (c) kondensör veya yoğunlaştırıcı, rektifikasyon kolonundan gelen bütün buharı yoğunlaştırır. Teşekkül eden sıvı fazın bir kısmı, riflaks olarak rektifikasyon kolonuna geri gönderilirken diğer kısmı baş ürün olarak alınır. Sıvı faz kolon içerisinde aşağı doğru inerken yüksek kaynayan komponentce; buhar fazı, kolon içerisinde yukarı doğru yükselirken düşük kaynayan bileşence zenginleşir.



Şekil-9 Buharlaştırıcı, rektifikasyon kolonu ve kondensör.

Rektifikasyon kolonu, buhar fazı ile sıvı birbirleri ile temasa getirir. Bu esnada sıvı fazdaki düşük kaynayan komponent buharlaşarak buhar fazına geçerken, buhar fazındaki yüksek kaynayan komponent yoğunlaşarak sıvı faza katılır. Kolonun baş kısmı, taban kısmına oranla soğuktur. Bu sebepten sıvı faz aşağıya indikçe ısınır. Buhar fazı yükseldikçe soğur. Buhar ve sıvı fazlarının birbirleri ile temasa gelmesi sonucu, fazlar arasında komponent transferi ile birlikte ısı transferi de meydana gelir. Bu sebeple fazların birbirleri ile çok iyi temas etmeleri istenir.

Rektifikasyon ihtiva etmeyen iki önemli distilasyon tipi vardır. Bunlardan birincisi denge veya flaş destilasyonu ve ikincisi de basit veya diferansiyel distilasyon adını alırlar.

2.2.2.2. Denge Destilasyonu :

Denge destilasyonunda sıvı karışımının belirli bir kısmı bir tank içersinde buharlaştırılır. Buhar fazı sıvı fazla temasta bırakılarak fazların denge durumuna erişmeleri sağlanır; buhar fazı alınır ve bir kondensörde yoğunlaştırılır. Bu sebepten operasyonun sonunda sıvı ve buhar fazlarının bileşimleri arasındaki bağıntı, denge diyagramı ile gösterile-

bilir.

A ve B komponentlerinden meydana gelmiş ikili bir sistemi göz önüne alalım. Bu komponentlerden A diğerine oranla daha uçucu olsun. Distilasyona tabi tutulacak ikili karışımın başlangıçta tankta bulunan mol sayısı W_0 ve A komponentinin bu karışımındaki mol fraksiyonu da x_0 olsun. Dengeye ulaşmış sistemden V mol buhar teşekkül edip, sistemin dışına alınmış olsun. Bu anda sıvı fazda A-komponentinin mol fraksiyonu ve buhar fazında da y olsun. Başlangıçta $W_0 \cdot x_0$ mol A komponenti ikili karışımında bulunmakta idi, buhar ve sıvı fazlarının dengeye ulaşmasından sonra A komponentinin buhar fazındaki mol sayısı $V \cdot y$ sıvı fazdaki ise $(W_0 - V) \cdot x$ 'mol'dur. Hiçbir komponent kaybolmadığına göre A komponentinin başlangıçtaki mol sayısı buhar ve sıvı fazlardaki mol sayılarının toplamına eşittir.

$$W_0 \cdot x_0 = V \cdot y + (W_0 - V) \cdot x \quad (2-7)$$

Bu eşitlik, daha uçucu komponentin kütle dengesidir.

(2-7)'nolu eşitlikte iki bilinmeyen vardır. Bunlar x ve y 'dir. Bu eşitliğin çözülebilmesi için bu iki bilinmeyen ile ilgili ikinci bir bağıntının mevcut olması gerekir. Bu bağıntı denge eğrisinden çıkarılabilir; x ve y hem yukarıdaki eşitliğe (2-7) ve hem de denge eğrisine uyacak şekilde seçilmelidir. (2-7) numaralı eşitlik bir doğru denklemdir, doğruyu denge diyagramı üzerine çizecek olursak, doğru ile denge eğrisinin kesiştiği nokta bize istenen bağıntıyı verir.

2.2.2.3. Diferensiyel Distilasyon :

Diferensiyel veya basit distilasyon metodunda sıvı karışım kaynatılarak buhar üretilir, üretilen buhar sıvı fazla temasta bırakılmaz ve teşekkül eder etmez yoğunlaştırılır. W_0 mol karışım distilasyon kolonunun buharlaştırma tankında mevcut olsun. Distilasyon esnasında (herhangi bir anda) buharlaştırma tankında bulunan sıvı karışım miktarı W -mol-gr. olsun. Bu anda sıvı faz bileşimi x -buhar faz bileşimi de y bulunsun. A komponentinin sıvı fazdaki tüm miktarı $W \cdot x$ olacaktır. dW kadar az bir sıvı karışım buharlaşmış olsun. Buharlaşma esnasında sıvı faz bileşimi x -den $(x-dx)$ değerine sıvı fazın mol sayısı da W 'dan $(W-dW)$ mole düşer.

2-3. Buharlaştırıcıda $(x - dx) (W - dW)$ mol A komponenti kalır. Diğer taraftan $y dW$ mol buharlaştırıcıdan uzaklaştırılmış olur. A komponentini esas alan kütle dengesi eşitliği aşağıdaki şekilde kurulur.

$$x \cdot W = (x - dx) \cdot (W - dW) + y \cdot dW \quad (2-8)$$

(2-8) numaralı eşitliği açalım ;

$$x \cdot W = x \cdot W - x \cdot dW + dx dW - W dx + y dW \quad (2-9)$$

(2-9) numaralı eşitlikte ikinci dereceden bir diferensiyel vardır ve bu ihtamâl edilebilir. Bu durumda eşitlik aşağıdaki şekli alır ;

$$\frac{dW}{W} = \frac{dy}{y-x} \quad (2-10)$$

(2-10) nolu eşitliğin sol tarafı W_0 (başlangıçta mol sayısı) limit değerleri arasında, sağ tarafı ise x_0 (başlangıçtaki mol fraksiyonu) ile x (sonuçta mol fraksiyonu) limit değerleri arasında entegre edilecek olursa 2-11 eşitliği oluşur.

$$\int_{W_1}^{W_0} \frac{dW}{W} = \ln \frac{W_0}{W_1} \quad \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y-x} \quad (2-11)$$

(2-11) numaralı eşitlik Rayleigh eşitliği olarak bilinir.

Denge eğrisi ile $y-x$ arasındaki bağıntıları verdiği için $dx/(y-x)$ fonksiyonu denge eğrisinden grafik metod ile entegre edilebilir.

Endüstride yaygın hale gelmiş distilasyon cihazları ile önemli derecede yoğunlaşmaya imkân verilmeden ve buhar teşekkül eder etmez buharlaştırıcıdan uzaklaştırılarak basit veya diferansiyel distilasyon yapılabilir. Bu şekildeki bir distilasyonla kesin bir ayırma yapılamamaktadır. Bununla beraber birçok hallerde ve özellikle komponentlerinin kaynama noktaları arasında büyük fark olan karışımlar ile kesin ayrılmalara ihtiyaç göstermeyen hallerde bu metod uygulanmaktadır. "Topping kolonu" diye adlandırılan ve ilk önceleri ham petrol distilasyonunda geniş bir şekilde kullanılan cihazlar bu hususta örnek teşkil ederler. Labaratuarlarda kullanılan distilasyon kolanları (riflaks uygulamayan) da genellikle bu yapıdadır.

2.3. EXTRAKSİYON

Ekstraksiyon, katı veya sıvı halde bulunan bir komponentin bir çözümü kullanılarak karışmış olduğu diğer katı veya sıvı komponentlerden kurtarılması işlemi olarak açıklanabilir. Bu işleme endüstrinin birçok kolunda rastlanır. Altın minerallerinden altının, bitkilerden ilaç endüstrisinin hammaddelerinin ve çiçeklerden esansların ekstraksiyonu endüstride karşılaştığımız bu tip operasyonlara bazı örneklerdir. Yukarıda sözü edilen çözücü deyiminden sadece su anlaşılmalıdır. Organik veya inorganik çözücülerde su kadar olmamakla beraber endüstride kullanılırlar. Ancak bu konuları açıklayan teoriler yetersiz kalmaktadır. Kütle dengeleri ile ilgili bağıntıları kurmak mümkün olduğu halde fazlar arasında kütle transferi hakkında pek az şey bilinir. Bu sebeplerden endüstride kullanılan cihazları bir sınıflamaya tabi tutmak için lüzumlu teorik bilgiler eksiktir. Bunun bir sonucu olarak bugün elimizde bulunan cihazlar bu konunun teorik analizi neticesinde değil, daha ziyade ihtiyaç ve tecrübeler sonucu meydana getirilmişlerdir.

2.3.1. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu :

Bir çözelti içersinde bulunan bir veya daha fazla komponenti bu çözeltiyi uygun bir çözücü ile temasa getirerek çözeltiden uzaklaştırmak işlemine sıvı-sıvı ekstraksiyonu adı verilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu katı-sıvı ekstraksiyonuna benzer. Yalnız, katı-sıvı ekstraksiyonundaki inert katı komponentin yerini sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı bir komponent almıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu bazı hallerde distilasyon operasyonunun yerini alabilen bir operasyon olarak da düşünülebilir. Karışım halindeki homojen sıvı komponentlerin (uçucu) kaynama noktalarının birbirlerine çok yakın bulunması komponentlerin kaynama noktalarının elde mevcut ısıtma ortamına göre çok yüksek olması veya bir kısım komponentin diğerlerinin kaynama sıcaklığına bozunması gibi sakıncaları sebebi ile distilasyon operasyonunun uygulanması imkansız olabilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımı ile komponentlerin birbirlerinden ayrılabilirmeleri için iki sıvı fazın bulunması

gereklidir. Buhar ve sıvı fazların bulunmasını gerekli kılan distilasyon operasyonu bu bakımdan da ekstraksiyona benzer. Distilasyonda buhar fazının meydana gelebilmesi için ısı kullanılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda diğər bir sıvı faz meydana getirmek için çözücü kullanılır. Bu sebeple distilasyondaki ısı ile ekstraksiyondaki çözücü benzerlik gösterir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda bir kademe iki kısımdan meydana gelmiştir. Birincisi iki sıvı fazın birbirleri ile teması getirilmesi ikincisi ise sıvı fazların birbirlerinden ayrılmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon kadar geniş kullanılma alanına sahip değilse de bu operasyonun önemli uygulamaları son senelerde gittikçe artmaktadır. Özellikle petrol endüstrisinde büyük önem kazanmış, kaydırıcı yağların rafinasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Buna ilaveten aromatik hidrokarbonların, parafinik ve naftanik hidrokarbonlardan kurtarılmasında ; benzinden kalevi ekstraksiyonla kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (çözücü olarak, furfural kullanılarak) bitkisel yağların ekstraksiyonunda da kullanılmaktadır. İlaçların ve bu arada bilhassa antibiyotiklerin elde olunmasında geniş bir kullanılma alanı bulmuştur.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kullanılan cihazlar bugün bile az veya çok gelişme devresinde bulunmaktadırlar. Bunun sonucu olarak çok değişik tipte cihazlar kullanılmaktadır.

2.3.2. Katı - Sıvı Ekstraksiyonu :

Çözünebilen bir komponenti bir çözücü kullanarak ekstraksiyonla katıdan ayırma operasyonu iki safhada meydana gelir. (1) katının sıvı faz ile teması getirilmesi ve (2) sıvı fazın katı fazdan ayrılması. Bu iki safha birbirinden ayrı cihazlarda yapılabildiği gibi aynı cihaz içersinde birbirini ardına da yapılabilir. Bu iki safhanın aynı veya ayrı cihazlarda yapılması, hesaplama yönünden bir fark yapmaz yeter ki operasyon karakteristikleri ile ilgili yeteri kadar bilgi mevcut olsun.

Endüstriyel çalışmalarda sıvı fazın katı fazdan tamamen

ayrılması hemen hemen imkânsızdır. Bu sebeple ikinci safhada ele geçen akımlardan biri normal olarak katı ihtiva etmeyen sıvı faz; diğeri ise, katı faz ve ona yapışmış veya onunla birlikte sürüklenen sıvı fazdan müteşekkil çamur fazıdır. Bu iki akımı belirtmek için üst akım ve alt akım terimleri kullanılır.

Katı-sıvı ekstraksiyonları ile ilgili hesaplamaların çoğunda sistemin esas olarak üç komponentten meydana geldiği düşünülebilir. (1) Çözünen, komponent A; (2) inert katı madde komponent B ve (3) çözücü komponent S, çözünen komponent, inert katı madde ile karışmış bir katı inert katı maddenin iç kısmında veya yüzeyinde tutulan bir sıvı olabilir. Çoğu zaman çözünen komponent, tek bir madde olmayıp bir karışım-dır. Bu durumda yapılan hesaplama, yaklaşık bir değerdir ve çözünen komponentin tek bir madde gibi hareket ettiği düşüncesine dayanır. İnert komponent birkaç maddeden meydana gelmiştir ve mevcut şartlar altında bunların hepsi çözünmezler. Aynı şekilde çözücü tek bir madde olmayıp karışım olabilir, fakat saf bir çözücü kullanılması daha genel ve en çok karşılaşılan haldir.

2.3.3. Yağlı Tohumların Ekstraksiyonu :

Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu oldukça yeni gelişmiş bir operasyon olup, bu konuda kullanılan cihazlar henüz standartlaştırılmamışlardır. Endüstride değişik tipte çok sayıda cihaz vardır. Hangi tipin en uygun olduğu sadece tecrübe sayesinde anlaşılabilir.

Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu birkaç ön işlemi gerekli kılar. Yağlı tohumlar belirli bir büyüklüğe kadar (b (bazı tohumlar ezilmeksizin tane halinde de ekstrakte edilebilirler) parçalanmalıdır. Bundan sonra parçalanmış tohumlar taşıdıkları yağın bir kısmından kurtarılmak için, basınç altında bırakılır veya doğrudan doğruya ekstraktöre gönderilirler. Ekstraksiyondan önce yağlı tohumların basınç altında yağlarının bir kısmından kurtarılması, hem ekstraktörün yükünü azaltır ve hem de bu yağ ekstraksiyon yolu ile elde olunan yağdan farklı karakter gösterir ve farklı fiatla satılır.

Parçalama ve ezmeden sonra (basınçla yağ sızdırılsın veya sızdırılmasın) ekstraksiyon operasyonunu kolaylaştırıp hızlandırmak amacıyla yağlı tohumlar bir ön ısıtmaya uğratılırlar. Yağlı tohumlar yüzeyleri düz iki silindir arasından geçirilerek parçacıklar haline getirilirler. Elde edilen yaprakçıkların tipi ekstraktörün çalışmasına büyük ölçüde etki eder. Bu nedenle bir taraftan bu yaprakçıklar çözücünün içlerinden geçmesini mümkün kılacak kadar gözenekli olmalı; diğer taraftan da bu gözeneklilik, çözücünün yaprakçıklara yeteri kadar temas etmeden geçip yol alacak kadar büyük olmamalıdır. Ekstraksiyonun mekanizması hakkındaki bilgiler oldukça azdır. Konu sadece yağın, yağ taşıyan hücreden çözücüye difüzyonundan ibaret olmayıp, tohumların ezilmesi ile birlikte meydana gelen kapillerleri de kapsar. Bir ekstraksiyon cihazına ait projenin başarılı olduğu yapılan deneme sonucunda anlaşılabilir bile bu, her durumda başarılı çalışacağını göstermez. Tohumların yapısında görülen değişiklikler fiziksel özelliklerinin birbirinden farklı olduğu, yağ miktarının ve saflık derecesinin değişik bulunması, cihazlardan sağlanacak başarının birbirlerinden oldukça farklı olmasına yol açar. Bu sebeple bir endüstri kolu için başarılı ekstraktör, diğer bir endüstri kolu için başarılı olmayabilir. Cihaz seçiminde çok dikkatli olmalı ve etraflı bir araştırma yapılmalıdır. Bu tip ekstraksiyon cihazı yarım daire kesitli birkaç oluğun yan yana ve yatay olarak konulması ile oluşturulmuştur. Her olukta kanatlı bir çark bulunur ve yaprakçıklar halindeki maddeyi, bir bölmeden diğer bölmeye taşır ve bu esnada çözücü madde akımına zıt yönde akar. Bu tip A.B Devletlerinde pek az kullanılma alanına sahiptir. Özellikle keten ve kakao tanelerinin ekstraksiyonunda kullanılır.

Almanya'da geniş kullanılma alanı bulan diğer bir cihaz dik U şekilli olup, bir seri vidalı taşıyıcıdan ibarettir. Tohumlar dik U şekilli oluğun bir ucundan yüklenir, birinci vidalı taşıyıcı bunları yukarıdan aşağıya, ikinci vidalı taşıyıcı soldan sağa ve üçüncü taşıyıcı da aşağıdan yukarıya doğru taşır. Çözücü tohumların hareket yönüne dik yönde akar.

kısmı, eşanjör boruları uzun ve düşey bir evaparatörde evaporasyonla; geri kalan kısmı ise çıplak su buharı kullanılarak distilasyonla uzaklaştırılır. Bir ekstraksiyon ünitesinde çözücüyü geri kazanmak, sıcak çözeltilerin ısısından faydalanmak ve ekstrakte olan maddeyi son çözücü eserlerinden kurtarmak için çok sayıda yardımcı cihaz kullanılır. Bu yüzden, bir ekstraksiyon ünitesinin akım şeması oldukça karışıktır ve bunun bir sonucu olarak ekstraksiyon cihazının kurma ve işletme masrafı tüm ünite maliyetinin küçük bir kısmını teşkil eder.

2.4. SÜPERKRİTİK EXTRAKSİYONLA AYIRMA :

Distilasyon ısııl bir ayırma metodu olup, sıvı karışımlarından bir veya birkaç düşük sıcaklıkta uçucu komponenti buharlaştırma ve daha sonra yoğunlaştırma yoluyla ayrılmayı sağlamaktadır. Ancak ısıya duyarlı olan karışımların ayrılmasında sınırlı bir kullanım alanı vardır.

Çünkü düşük kaynama noktasına (buhar basıncı) sahip komponentlerin ayrılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasını gerektirir. Dolayısıyla bu da uygulama alanını daraltmaktadır.

Ekstraksiyon sıvı veya katı karışımlardan veya maddelerden belli bir komponenti organik çözücüler yardımıyla ayırma işlemidir. Kompleks maddelerden belli içerik maddelerinin her zaman saf olarak ekstrakte edilememesi, istenmeyen bazı içerik maddeleriyle birlikte ekstrakte edilmesi bu yöntemin selektif bir yöntem olmasını engellemektedir. Özellikle insan sağlığını doğrudan ilgilendiren gıda sanayiinde de organik çözücülerin ekstrakte edilen ürünlerde azda olsa kalmaları çeşitli problemlere sebep olmaktadır. Bunun yanında organik çözücülerin maliyetinin yüksek oluşu kolay sağlanabilir olmaması, yanma ve patlama tehlikelerinin bulunması bu yöntemlerden daha uygun yeni birtakım ayırma proseslerinin geliştirilmesinde itici güç oluşturmıştır.

2.4.1. Saf Maddelerin Termodinamik Özellikleri :

Saf madde yapısının her yerinde kimyasal bileşimi aynı kalan maddelere denir. Saf bir madde tek bir fazda veya gaz, sıvı ve katı fazlarının karışımları halinde bulunabilir.

Örneğin, buz+su+buhardan meydana gelen karışım üç fazda olmasına rağmen saf bir maddedir. Çünkü her üç fazı da meydana getiren madde H_2O kimyasal bileşimindedir.

Kuru hava da saf bir maddedir. Hava içinde başlıca oksijen ve azot gibi farklı elementler bulunmakla beraber, gaz halinde iken hava içinde kimyasal bileşim sabittir. Fakat hava sıvı hale getirildiği zaman kimyasal bileşim değişebilir. Bu nedenle hava ancak gaz fazında iken saf madde kabul edilebilir.

Saf bir madde enerji alıp vermek suretiyle kolaylıkla faz değiştirebilir. Katı halde bulunan bir madde ısıtılırsa sıvı haline gelir, bu olaya erime denir. Tersine olarak sıvı bir maddenin soğutulurken katı hale gelmesi olayına donma veya katılaşma denir. Sıvı fazdan gaz fazına geçme olayına buharlaşma, buharlaşmanın tersi yani gaz fazından sıvı fazına geçme olayı yoğunlaşmadır.

Bütün katı maddeler ısıtılmakla yukarıda verilen katı-sıvı ve gaz faz değişim sırasını izlemezler. Bazı halde bir katı madde ısıtıldığı zaman sıvı hale gelmeden buharlaşabilir. Bu olaya süblimleşme denir. Süblimleşmenin tersi kırılaşmadır. Örneğin su buharı atmosfer basıncında $0^{\circ}C$ sıcaklığın altında soğutulacak olursa sıvı hale gelmeden katılaşarak kırılaşır.

Şu halde saf bir madde basınç ve sıcaklık gibi özellikleri değiştirilmek suretiyle bir fazdan başka bir faza dönüştürülebilir.

Gibbs Faz Kanunu :

Saf bir maddenin bütün özelliklerini keffi olarak değiştirmek mümkün değildir. Tek fazda bulunan saf bir maddenin ancak iki özelliği istenildiği gibi değiştirilebilir. Maddenin diğer özellikleri artık kendiliğinden sabit bir değer alır.

Bir sistemin faz sayısı ve bileşen sayısı ile serbestlik derecesi arasındaki bağıntıyı veren Gibbs Faz Kanunu şöyle ifade edilir. Denge halinde bulunan bir sistemin serbestlik derecesi (F) ile, faz sayısı (P)'nin toplamı, sistemin

bileşen sayısı (C)'den 2 fazladır.

$$F + P = C + 2 \quad (3.1)$$

Burada geçen terimleri ayrı ayrı tanımlayalım.
Faz : Bir sistemin veya heterojen bir maddenin birbirinden fiziksel olarak bir sınıf yüzeyi ile ayrılmış olan homojen kısımlarıdır. Farklı bileşimli katılar ve birbirine karışmayan sıvılar ayrı fazlar teşkil ettikleri halde gaz karışımları yalnız bir faz teşkil ederler. Tek bir bileşenin örneğin suyun, üç fiziksel halinden oluşan buz, su ve buhar sistemi üç fazlıdır. Homojen bir sıvı tabakası saf olsun veya çözelti olsun tek fazdır. Sıvının üzerinde buhar bulunuyorsa faz sayısı iki olur.

Bileşen Sayısı : Bir sistemin bileşen sayısı, sistemi teşkil için gerekli minimum kimyasal madde sayısıdır. Yukarıda sözü geçen buz, su ve buhar fazlarından meydana gelmiş sistemde bileşen sayısı ve H_2O 'dur.

Tek bir kimyasal maddeye ait sıvılar bir bileşenli olduğu halde çözeltiler iki veya daha fazla bileşen ihtiva ederler. Sistem içinde kimyasal reaksiyon söz konusu ise, bileşen sayısı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$C = Z - r \quad (3.2)$$

Burada, Z : Sistemdeki madde sayısı

r : Bu maddeler arasındaki kimyasal reaksiyon sayısıdır.

Serbestlik Derecesi : Dengedeki bir sistemin serbestlik derecesi sistemin faz sayısını ve bileşen sayısını değiştirmeden kontrol edebilen sıcaklık, basınç, konsantrasyon v.b. gibi bağımsız değişken sayısına denir. Herhangi bir sistem için serbestlik derecesi en az sıfır olabilir. Bu takdirde,

$$0 = C + 2 - P \quad (3-3)$$

$$P = C + 2 \quad (3-4)$$

bağıntıları elde edilir. (3-4) denklemi ile elde edilen faz sayısı (C) sayıda bileşen için maximum faz sayısıdır. Eğer tek bir bileşen söz konusu ise, saf madde-faz sayısı en fazla üç olabilir. Nitekim, denge halinde bulunan saf bir maddenin ($C=1$), faz sayısı ile serbestlik derecesi aşağıdaki şekil-

de değişir.

$$F = 3 - P - - - - - (3 - 5)$$

Bu bağıntıya göre, saf bir maddenin serbestlik derecesi yalnız faz sayısına bağlıdır ve faz sayısı arttıkça serbestlik derecesi azalır. Saf maddenin serbestlik derecesi (3-5) denkleminin aşığıdaki gibi hesaplanır.

a) Bir fazdaki saf maddenin serbestlik derecesi = 2

b) İki fazda denge halinde bulunan saf bir maddenin serbestlik derecesi = 1

c) Üç fazda denge halinde bulunan saf bir maddenin serbestlik derecesi = 0 olur.

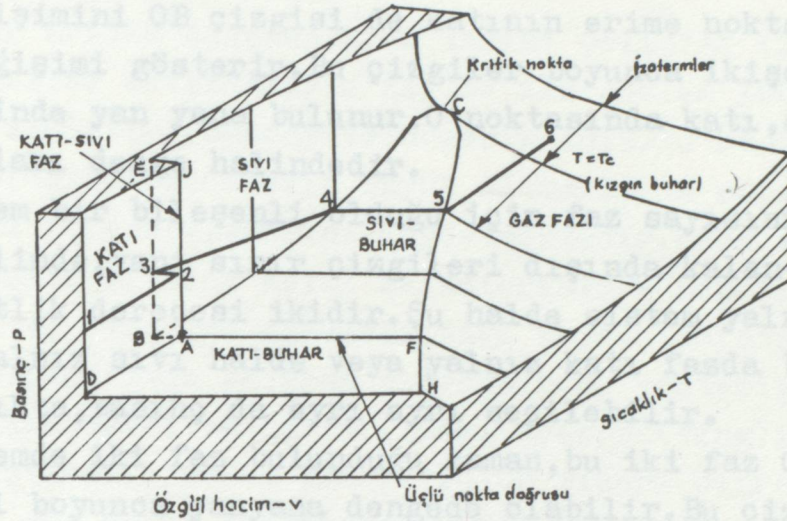
2.4.1.a. Hal diyagramları :

Bir maddenin termodinamik hali basınç, hacim ve sıcaklık özelliklerine bağlı olarak $f(P, V, T) = 0$ fonksiyonu ile ifade edilebilir. Yukarıda belirtildiği üzere bir saf maddenin serbestlik derecesi en çok iki olabilir. Şu halde saf bir maddenin (P, V, T) bağımsız değişkenlerinden ikisine keyfi değerler verilecek olursa, üçüncüsü için sabit bir değer elde edilir. Saf maddelerin bu hal fonksiyonunu P-V-T-koordinat sisteminde grafik olarak göstermek mümkündür.

2.4.1.b. (P-V-T) Diyagramları :

Su için çizilmiş P-V-T diyagramı (şekil-11) de görölmektedir. Grafikte katı, sıvı ve gaz fazı olmak üzere suyun tek fazda bulunduğu üç bölge mevcuttur. Bu bölgeler arasında iki fazın bir arada dengede bulunduğu katı-sıvı fazı, katı-buhar fazı bölgeleri mevcuttur.

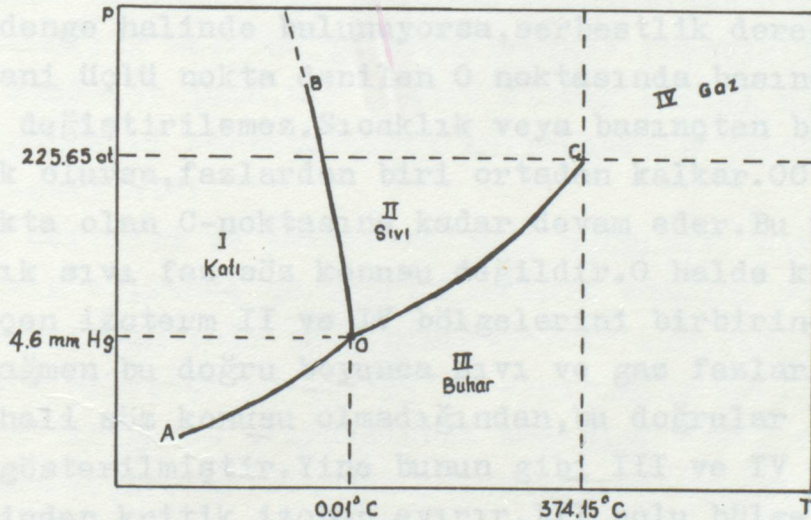
Şekil 11(1) noktasında olan bir buz parçası sabit basınçta ısıtılacak olursa (1-2) yolu boyunca sıcaklığı yükselir. (2) noktasında buz erimeye başlar ve ereyince hacminde azalma olur. Bu sırada sıcaklık sabit kalır. (3) noktasında buz tamamen su haline gelmiştir. (2-3) yolunda buz+su karışımı bir arada heterojen bir karışım halindedir. Sıvı haline gelen buz, aynı basınç altında ısıtılmaya devam edilirse, sıvının sıcaklığı artar ve (4) noktasında sıvı kaynamaya başlar. (4-5) yolunda sıvı ve buhar fazları yan yana bulunur ve (5) noktasında suyun tamamı buhar haline gelir.



Şekil - 11- Su için P-V-T- Diyagramı

Buharlaştırma işlemi izotermik olduğundan (4-5) yolunda sıcaklık sabit kalır. (5) noktasından sonra artık yalnızca buhar fazı vardır.

Faz bölgelerini ve fazlar arasındaki dengeleri ifade etmek için P-T-diyagramı daha uygundur. Şekil-12'de su için hazırlanmış P-T- diyagramı görülmektedir.



Şekil-12- Su için P-T- diyagramı

P-T-diyagramına faz diyagramı da denir. Şekilde kesiksiz çizgilerle birbirinden ayrılmış üç faz bölgesi mevcuttur. Bu bölgeler suyun katı, sıvı ve buhar olarak tek fazda bulunduğu bölgelerdir. Faz bölgelerini birbirinden ayıran sınır çizgileri boyunca iki faz bir arada denge halinde bulunur.

OC ve OA çizgileri sıvı ve katının buhar basıncının sıcaklıkla değişimini OB çizgisi de katının erime noktasının basınçla değişimi gösterir. Bu çizgiler boyunca ikişer faz denge halinde yan yana bulunur. O noktasında katı, sıvı ve buhar fazları denge halindedir.

Sistem bir bileşenli olduğu için faz sayısının da bir olması halinde, yani sınır çizgileri dışında kalan bölgelerde serbestlik derecesi ikidir. Şu halde sistem yalnız buhar halinde yalnız sıvı halde veya yalnız katı fazda bulunduğu da sıcaklıkta, basınç da ayrı ayrı seçilebilir.

Sistemde iki faz bulunduğu zaman, bu iki faz OA, OB veya OC çizgisi boyunca yanyana dengede olabilir. Bu çizgiler üzerinde denge şartı bulunduğundan, artık basınç ya da sıcaklıktan birinin seçilmesi yetiştir. Bu noktaya karşılık olan öteki değişken kendiliğinden tayin edilmiş olur. Bu nedenle serbestlik derecesi denge çizgileri üzerinde bire düşer.

Üç fazın denge halinde yan yana bulunduğu O noktasında ise, belli bir madde için basınç da sıcaklık da belli ve sabittir. Su için bu üçlü noktanın sıcaklığı $0,01^{\circ}\text{C}$ ve basıncı $4,6 \text{ mmHg}$ 'dir. Şu halde, bir bileşenli sistemin üç fazı bir arada denge halinde bulunuyorsa, serbestlik derecesi sıfır olur. Yani üçlü nokta denilen O noktasında, basınç da, sıcaklık da değiştirilemez. Sıcaklık veya basınçtan biri değiştirilecek olursa, fazlardan biri ortadan kalkar. OC eğrisi kritik nokta olan C-noktasına kadar devam eder. Bu noktadan sonra artık sıvı faz söz konusu değildir. O halde kritik noktadan geçen izoterm II ve IV bölgelerini birbirinden ayırır. Buna rağmen bu doğru boyunca sıvı ve gaz fazları arasında denge hali söz konusu olmadığından, bu doğrular kesik çizgilerle gösterilmiştir. Yine bunun gibi III ve IV bölgelerini birbirinden kritik izobar ayırır. III nolu bölge de IV nolu bölge gibi gazdır. Fakat bu gaz söz konusu maddenin aşırı ısınmış buharıdır. Yani bu buhar sabit basınç altında soğutulacak olursa, belli bir sıcaklıkta doygun buhar haline gelecek daha sonra ise, faz değişimi yaparak sıvı veya katı haline gelecektir. Halbuki IV nolu bölgede bulunan gaz, sabit basınç altında soğutularak iki fazın dengede olduğu bir

sınır çizgisine erişilemez.

2.4.2. Süper Kritik Akışkanların Tarihi Gelişimi (1)

Süperkritik akışkanlarla ilgili ilk gözlem 100 yıl önce rapor edilmiştir.(Hannoy ve Hogarth 1879) Bu rapor daha çok uçucu olmayan maddelerin büyük miktarlarda süperkritik akışkanlarda çözünebileceğini kaydetmektedir. Daha sonra Andrews(1887) tarafından metal halidlerinin süperkritik tetraklormetan ve etanolde çözülebildiği kaydedilmiştir. Messmore(1947) Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle petrol yağlarının asfaltan kurtarılması(deasphalting) için bir patent geliştirdi. 1950 de ham petrolün ticari olarak distilasyonundan ele geçen kalıntıdan hafif ürünlerin geri kazanılması için "Residizim Oil Süperkritikal Extraction" prosesi geliştirildi. (Basta 1984) Rus araştırmacılar (Zhuze 1959; 1960; Zhuze and Yushkevich 1957 a; b; Zhuze and sufrovna, 1958) sırasıyla petrolden asfalt kısmın ayrılması(deasphalting), reçinelerin ayrılması, gresden lanolinin ayrılması ve maden cevherlerinin ozocerite wax'tan uzaklaştırılması (Zhuze et al, 1958; 1959) için süperkritik hafif hidrokarbonların benzer şekilde kullanıldığı metodlar açıklamışlardır.

Çözünürlük üzerine incelemelerinde, Francis(1954; 1955) organik maddeler için, bir çözücü olarak kritik noktanın hemen altında sıvı karbondioksit kullanımının teknik olabirliğini tesbit etti.

Yağ asitleri ve yüksek molekül ağırlıklı alkollerin süperkritik etilende çözünürlüklerinin esasını ve faz dengesini inceleyen Todd ve Elgin(1955) bir karışımdan seçici olarak bir bileşiği çözebilen ve karışımdan ayrılmasına izin veren bir gazın bileşiklerin karışımı üzerine bastırılmasını önermişlerdir. Sonraki yayınlarında ise Elgin ve Weinstock(1959) Organik karışımların bir miktarının zengin su ve zengin organik fraksiyonlarına ayrılması için bir metod göstermişlerdir.

İlk olarak 1970 lerde yoğun bir şekilde gıda bileşenlerinin ekstraksiyonu için süperkritik akışkanlarla çalışmaya başlandı. Gıdalarla ilgili süperkritik ekstraksiyon

prosesleri (Tablo 1.a) da gösterilmiştir.(2) Gıdalara

Gıda işlenmesine yoğun şekilde devam edilmesi sonucu süperkritik akışkanlarla ilgili birçok patent oluşturulmuştur. Bu patentlerin listesi de (Tablo 1.b)'de yıllara göre verilmiştir.(2)

Genellikle ilk uygulamalar olarak şerbetçiotu, çay, tütün ve baharatların süperkritik akışkan ekstraksiyonu görülmektedir. Bunları diğer bitkiler takip etmektedir.

Batı Almanya'da HAG.A.G. tarafından inşa edilen ve halen "General Food Corporation" tarafından işletilen, ilk büyük kapasiteli, süperkritik ekstraksiyon sistemi kullanan fabrikada yeşil kahve çekirdeklerinden kafeinin çıkarılması işlemi gerçekleştirilmektedir.

Bu fabrika 1979'dan beri süperkritik karbondioksit kullanarak işletilmektedir. Bugün birçok diğer organizasyonlar, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonun yeni alanlara uygulanmasıyla geliştirilmektedir. Süperkritik akışkanların uygulama alanları genel olarak (Tablo-2)'de verilmiştir.

Kolza tohumu	Eggers and Tschiersch (1978)
Mısır tohumu	Christianson et.al. (1982)
Büyük Hindistan Cevizi	Stahl et.al (1978)
Kakao	Evoni ve Funk (1977)
Limon	Asen (1984)
Zeytin	Seel (1982)
Yağ Rafinasyonu	Yağ asidi çıkarma Haddock ve Gibson (1977)
Hidrojenasyon	Karabay (1977)
Ayran	Güngör and Thodos (1977)
Praksiyasyon	Marina Karacığar Yağı Seel (1978)
Yağ asidi esterleri	Peter and Brunner (1976)
Glyseride karışımı	Harrop et.al. (1978)

Tablo-1a. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Gıdalara Uygulama Alanları.

Proses	Hammadde	Referans
Decaffeination (Kafein giderme)	Kahve	Zosel (1981 a)
Deodorization (Koku giderme)	Çay	Brunner et.al.(1981)
	Bitkisel yağlar	Zosel (1979)
	Hayvansal yağlar	Zosel (1979)
	Bira mayası	Eisenbach(1980)
Aroma Çıkarılması	Baharatlar	Vitzthum ve Hubert(1980)
	Şerbetçiotu	Vollbrecht (1982)
	Tütün	Hubert ve Vitzthum (1978)
	Kahve	Roselius et.al(1982)
	Elma	Schultz et.al(1967)
Yağ Geri Alma	Soya fasulyesi	Friedrich and list(1982)
	Yer fıstığı	Stahl et.al.(1978)
	Ayçiçeği	Eggers and Tschiersch (1978)
	Kolza tohumu	Eggers and Tschiersch (1978)
	Mısır tohumu	Christianson et.al. (1982)
	Büyük Hindistan Cevizi	Stahl et.al(1978)
	Kakao	Irani ve Funk(1977)
	Limon	Anon (1984)
	Zeytin	Zosel (1982)
Yağ Rafinasyonu	Yağ asidi çıkarma	Maddocks ve Gibson (1977)
	Hidrojenasyon	Kershaw (1977)
	Ayırma	Gongoli and Thodos (1977)
Fraksinasyon	Morina Karaciğer Yağı	Zosel (1978)
	Yağ asidi esterleri	Peter and Brunner (1978)
	Glyceride karışımları	Panzer et.al. (1978)

Tablo 1b-Gıdalarla ilgili Süperkritik Akışkan
Ekstraksiyonu Patentleri

Proses	Memleket	Numara	Tarih
Tatlandırıcı Ekstraksiyonu	Almanya	2,127,611,9	1971
	Fransa	2,140,096	1973
	Kanada	989,662	1976
Yağlı Çekirdeklerden	Almanya	2,127,596	1976
Yağ Ekstraksiyonu	Almanya	2,363,418	1972
	Avusturya	331,374	1972
	Hollanda	7,207,441	1972
Hayvansal ve Bitkisel	U.S.	3,939,281	1976
Yağların Ekstraksiyonu	İngiltere	2,032,789	1980
	U.S.	4,280,961	1981
	U.S.	4,331,695	1982
	Hollanda	8,104,820	1983
Kahvenin Dekafeinizasyonu	Almanya	2,005,293,1	1970
	Almanya	2,357,590	1975
	İngiltere	2,014,425	1979
	U.S.	4,168,324	1979
	U.S.	4,308,291	1981
	U.S.	4,331,694	1982
	U.S.	4,348,422	1982
Kahve Aromasının Toplanması	U.S.	4,328,255	1982
	U.S.	4,344,974	1982
Şerbetçiotu Extratının Üretimi	İngiltere	1,388,581	1972
	Kanada	987,250	1972
	Fransa	2,140,097	1973
	Almanya	2,127,618,6	1973
	İngiltere	2,026,539	1980
	U.S.	4,218,491	1980
	U.S.	4,278,012	1981
	U.S.	4,507,329	1984
Deodorizasyon(Yağların)	Avusturya	347,551	1972
Kokusunun Giderilmesi	Almanya	2,332,038	1974
	Almanya	2,441,152	1975
	U.S.	3,969,382	1977
	U.S.	4,156,688	1979

Tablo 2- Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Uygulamaları :
Natural (Tabii) Ürünler ve Gıda :

Kahve ve çayın dekafeinizasyonu,
 Yağların kokusunun giderilmesi (Deodorizasyon),
 Ayırma (Ekstraksiyon) :

Tütünden nikotin, Bitkiler ve çekirdeklerden (Tohum) yağların, Bitkisel malzemelerden gıda boyalarının, Lezzet vericiler, güzel kokular, aromalar (koku) ve parfümler, Şerbetçiotu ve Baharatlar, Meyva özsu-yu, Bitkisel malzemedен ilaçların (eczalar), Patates dilimleri ve diğer kahvaltılıkaların yağlarının alınması.

Ağır Hidrokarbonların İşlenmesi

Petrol fraksiyonlarının asvattan ayrılması (Deasphalting) Kullanılmış yağlar ve makina yağlarının saflaştırılması ve yeniden kazanılması. Kömürün sıvılaştırılması, Tortulu sist, katran ve linyit ekstraksiyonu, Düşük buhar basınçlı yağların işlenmesi, Madeninden ozokerite (yer mumu) ekstraksiyonu, Ağır petrol fraksiyonlarının işlenmesi

Kimyasal ayırmalar ve saflaştırmalar

Sudan organiklerin oksidasyonu (oxygenated), Aromatik ve parafinik hidrokarbonların ayrılması, Polar bileşiklerden polar olmayanların ayrılması, Aromatik izomerlerin ayrılması, İzotop ayrılması, Organometalik bileşiklerin saflaştırılması.

Jeofiziksel

Mineral ve petrol tabakalarının oluşumu ve göçü (yerdeğişimi) SCFE teriminde yorumlanır.

Viskoz ortamlardan katıların uzaklaştırılması

Üçüncü zamana ait petrolün geri kazanılması

Polimer İşlenmesi

Polimerlerden solvent, monomer, oligomer ekstraksiyonu,
 Polimer fraksinasyonu

Deniz suyundan içilebilir su elde edilmesi

Rejenerasyon Kritik Akışkanlar (1)

Aktiflenmiş karbon

Adsorbentler

Filtreler

Katalistler

Süperkritik akışkan kromatografisi

Yenilebilir tabii kaynaklardan ilaçlar



Şekil 13- Faz geçiş işlemlerinin beraber olarak gösterildiği basit temel işlemler için saf bir akışkan için P - T faz diyagramı.

Süperkritik bir akışkanın özelliği süperkritik bölgede fiziko kimyasal olarak gaz ve sıvı arası özellikler gösterir.

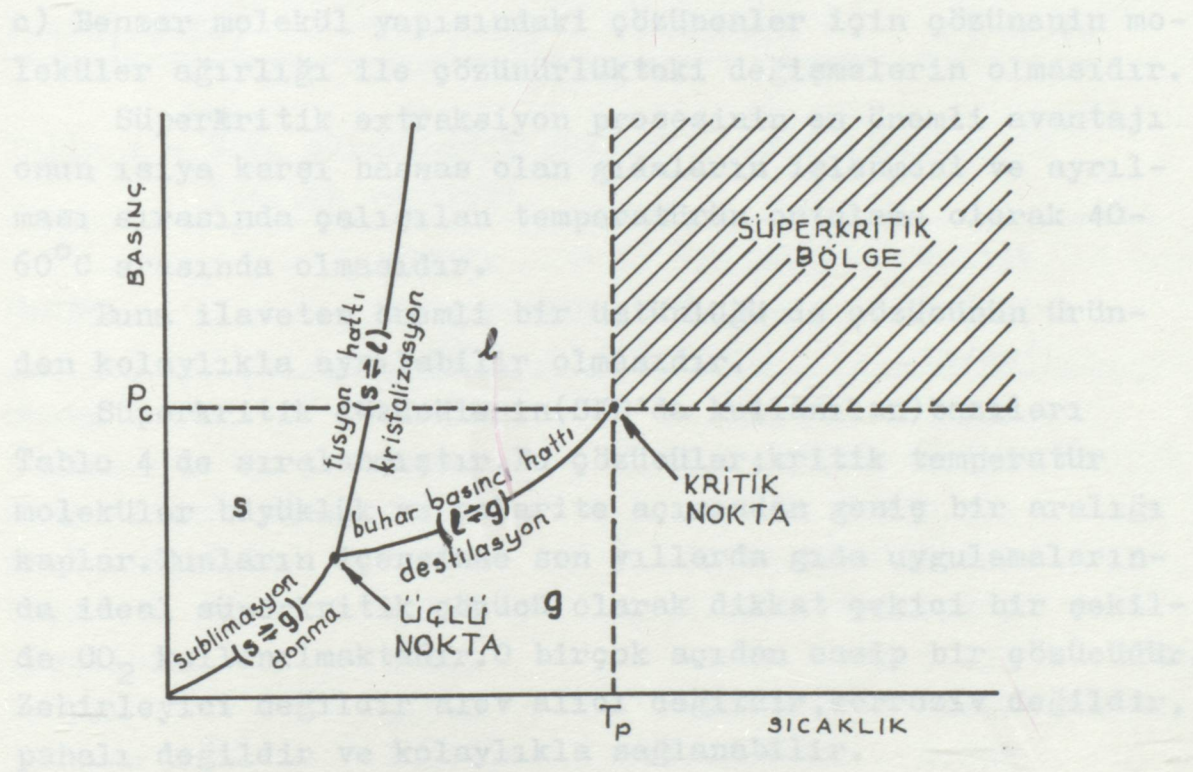
Tablo 3'de akışkanın bir özellik olarak artan özellikleri gaz, sıvı ve süperkritik hal için görülmektedir.

Süperkritik akışkanın nispeten olarak yüksek yoğunluğu, düşük viskozitesi ve yüksek difüzyon değerleri gözlenen

2.4.3. Süperkritik Akışkanlar (1)

Her akışkan kendi kritik temperaturünün üstündeki bir temperaturde süperkritik bir akışkandır. Şekil 13'de saf bir akışkan için genelleştirilmiş basınç-sıcaklık faz diyagramı gösterilmektedir. Bu diyagramda s, l ve g simgeleriyle sırasıyla katı, sıvı ve gaz bölgeleri gösterilmiştir.

Ayrıca iki fazın bir arada bulunduğu bölgeleri çizgiler göstermektedir. Sıvı-gaz eğrisi üçlü noktadan kritikt noktaya kadar uzanır ki, orada sıvı ve buharın özellikleri tamıyla aynıdır. Şekilde süperkritik akışkan bölgesi olarak gösterilen bölge taralı bölge olarak gösterilmiştir.



Şekil 13- Faz geçişi işlemlerinin beraber olarak gösterildiği bazı temel işlemler için saf bir akışkan için P - T faz diyagramı

Süperkritik bir akışkanın özelliği düşünüldüğünde fiziko kimyasal olarak gaz ve sıvı arası özellikler gösterir.

Tablo 3'de akışkanın bir çözücü olarak artan özellikleri gaz, sıvı ve süperkritik hal için görülmektedir.

Süperkritik akışkanın relatif olarak yüksek yoğunluğu relatif düşük viskozitesi ve difüzyon değerleri çözünen

maddenin bulunduğu yapıya (matrix) tahmin edildiği gibi bir nüfuz ve çözme gücü sağlar. Bu özellikleri süperkritik bir akışkanın içine doğru çözünen maddenin kütle transferinin normal bir akışkan içine alandan daha yüksek hızlarda olmasını sağlar.

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonun etkili ve faydalı olması şu hususlardan dolayıdır; a) Çözülebilirliğin yoğunluğa ve bu yüzden çözücünün sıcaklık ve basıncına bağlı olan büyük değişimlere sebep olması;

b) Çözücünün kritik P-na ulaşıldığında seçicilikteki artışların olması ve;

c) Benzer molekül yapısındaki çözünenler için çözünenin moleküler ağırlığı ile çözünürlükteki değişimlerin olmasıdır.

Süperkritik ekstraksiyon prosesinin en önemli avantajının ısıya karşı hassas olan gıdaların işlenmesi ve ayrılması sırasında çalışılan sıcaklığın ortalama olarak 40-60°C arasında olmasıdır.

Buna ilaveten önemli bir üstünlüğü de çözücünün ürünle kolaylıkla ayrılabilir olmasıdır.

Süperkritik çözücülerin (SFE'da kullanılan) bazıları Tablo 4'de sıralanmıştır. Bu çözücüler; kritik sıcaklık moleküler büyüklük ve polarite açısından geniş bir aralığı kaplar. Bunların içersinde son yıllarda gıda uygulamalarında ideal süperkritik çözücü olarak dikkat çekici bir şekilde CO₂ kullanılmaktadır. O birçok açıdan cazip bir çözücüdür. Zehirleyici değildir alev alıcı değildir, korroziv değildir, pahalı değildir ve kolaylıkla sağlanabilir.

Gıdalar ve biyomateriyallerin işlenmesi için kullanılan diğer süperkritik çözücüler; düşük kritik sıcaklık, yüksek çözme gücü ve son olarak da kimyasal olarak inert bir yapıda oldukları için etan etilen ve florlandırılmış hidrokarbonlardır.

Bazen bir entrainerin (orta uçuculukta bir bileşik) küçük miktarlarda ilavesi ile hem çözünürlüğün hemde seçiciliğin etkili bir şekilde değiştirilebileceğinden sözedilmektedir. (Brunner 1983; Peter and Brunner 1978; Brunner and Peter 1982)

Tablo 3 - Farklı akışkan hali ile beraber tipik fiziksel özellikler

Akışkan hali	Yoğunluk (g/cm ³)	Difüzyivite (cm ² /sn)	Viskozite (g/cm.sn)
Gaz			
P=1 atm, T=15-30°C	(0.6-2)x10 ⁻³	0.1-0,4	(1-3)x10 ⁻⁴
Sıvı			
P=1 atm, T=15-30°C	0.6-1,6	(0.2-2)x10 ⁻⁵	(0,2-3)x10 ⁻²
Süperkritik			
P=Pc, T=Tc	0.2-0.5	0.7x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻⁴
P=4Pc, T=Tc	0.4-0.9	0.2x10 ⁻³	(3-9)x10 ⁻⁴

Tablo 4 - Bazı süperkritik çözücüler için süperkritik Özellik verileri

Madde	Kritik Temperatür (°K)	Kritik Basınç (MPa)	Kritik Yoğunluk (g/cm ³)
Metan	190.6	4.60	0.162
Etilen	282.4	5.03	0.218
Klortrifloro metan	302.0	3.92	0.579
Karbon dioksit	304.2	7.38	0.468
Etan	305.4	4.88	0.203
Propilen	365.0	4.62	0.233
Propan	369.8	4.24	0.217
Amonyak	405.6	11.30	0.235
Dietil eter	467.7	3.64	0.265
n-Pentan	469.6	3.37	0.237
Aseton	508.1	4.70	0.278
Metanol	512.6	8.09	0.272
Benzen	562.1	4.89	0.302
Toluen	591.7	4.11	0.292
Piridin	620.0	5.63	0.312
Su	647.3	22.00	0.322
Ksenon	289.7	5.84	1.113

Genellikle kullanılan (entrainer)ler eseton ve metanoldür. Diğer örnekler litaratürde yer almaktadır.(Irani and Funk 1977;Joshi and Prausnitz,1984)

Ayrıca çözücü karışımlarının ilginç neticeler ve süper-kritik çözücülere esneklik kazandırdığı görülmüştür.Süper-kritik akışkanlarla ekstraksiyon olayı ekstraksiyon ve distilasyonun karakteristiklerinin bir bileşimidir.Bu yüzden her iki prosesin bir bileşimi olarak düşünülmüş ve çeşitli terimlerle isimlendirilmiştir.

Akışkanın bir değişkeni ve çözme gücü ayırma prosesi-nin tanımlanması için kullanıldığından dolayı,"Destruction" (Zosel,1978),"yoğun gaz ekstraksiyonu"(Paul and Wise,1971) ve buhar fazı ekstraksiyonu(Ellis,1971)terimleri kullanılmaktadır.

2.4.4. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Birçok gıda malzemesinin yapısı kimyasal olarak kompleksdir.Bu malzemeler etki sonucu zedelenebilir ve yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.Bu yüzden süperkritik çözücü seçiminde bu hususların gözönüne alınması gerekmektedir.

Bir solventin seçimindeki ilk faktör;onun karışım içersinden ürünü çözebilmek bir yapıda olup olmamasıdır.

Ama maalesef bu gibi bilgi bilimsel literatürde büyük bir eksikliktir.

Solvent,sıvı organik çözücülerin kullanıldığı konvensionel ayırma proseslerinden gerçek bir avantaja sahip olmalıdır.

Süperkritik bir solvent hammaddeye karşı ve insan vücuduna zarar vermemelidir.

Buna ilave olarak ideal bir çözücü orta kritik basınçlarda minimum bastırma (sıkıştırma) maliyetine sahip olmalıdır.

Sonuç olarak süperkritik bir solvent ucuz,tutuşmayan ve yüksek **saflıkta** kolaylıkla sağlanabilir olmalıdır.

Yukarıda bahsedilen kriterler gözönüne alındığında gıda endüstrisinde kullanılacak olan süperkritik akışkanlar için en uygunu CO₂'dir

Bununla beraber çoğu süperkritik akışkanlar bilinen

geleneksel organik sıvılarla karşılaştırıldığında özellikle kuvvetli çözücüler değildir.

Buna rağmen, CO_2 relatif olarak seçici bir solventtir. Bu seçiciliği temperatur ve basınç ile kontrol edilebilmektedir.

Bu özelliğinden faydalanarak düşük ve orta derecede uçuculuğa sahip olan malzemeleri selektif olarak ekstrakte etmek; operasyon şartlarını düzenleyerek mümkün olmaktadır.

Süperkritik CO_2 'de organik bileşiklerin çözünürlüğü hakkında bilgi çok az olarak sağlanabilir. Hatta süperkritik çözücülerdeki organik bileşiklerin çözünürlüğü hakkında bile bilgi çok nadirdir.

Bu yüzden değişik organik yapıdaki maddelerin sıvı CO_2 'deki çözünürlükleri süperkritik çözünürlük için bir rehber olarak alınabilmektedir. Böyle bir tablo Tablo 5-de süperkritik çözünürlüğe bir temel olması açısından verilmiştir.

Bunun incelenmesi sonucu sıvı CO_2 'deki organik maddelerin çözünürlüğü ve buradan da süperkritik CO_2 'deki çözünürlük hakkında bazı genel kararları literatürden (Hyatt, 1984; Dandge et al, 1985) çıkarılabilir. Bu kararlar (sonuçlar) aşağıdaki maddeleri içerir.

- . Düşükten orta molekül ağırlıklıya kadar halokarbonlar, aldehitler, ketonlar, esterler, alkoller ve eterler çok çözünürler.
- . Düşük molekül ağırlıklı, polar olmayan, alifatik hidrokarbonların 20-karbonlusuna kadarı ve küçük aromatik hidrokarbonlar çözünürler.
- . Molekül ağırlığı çok düşük ise karboksilik asitler gibi polar organikler çözünürler. Amidler, üreas, ürethanlar ve azo boyaları kötü çözünürlük sergilerler. (gösterirler)
- . Yağ asitleri ve onların trigliseridleri düşük çözünürlük gösterirler. Bununla beraber tek (bir derece) esterlenmiş yağ asitinin çözünürlüğü dikkat çekicidir.

Tablo 5- Sıvı CO₂'de Organik Bileşiklerin Seçilmiş Çözünürlükleri

Bileşik	Çözünürlük(% ağırlık)
n-Heptan	Çözünür(karışabilir)
n-dedecane	Çözünür
n-hexadecane	8
n-tetracosone	1-2
B-karoten	0.01-0.05
p-xylene	4-25(-46 to - 16°C)
pentametil benzen	17
bifenil	2
antresen	0.02
benzotrichloride	2
methanol	Çözünür
tert-butylalcohol	Çözünür
7-de kanol	11
p-benzo kinon	7
benzo fenon	4
cholestanone	1,5
methyl benzoate	Çözünür
dietil fitalat	10
n-butyl hexadecanoate	3
N,N-dimetilanilin	Çözünür
anilin	3
difenilamin	1
fenol	3
p-iso propylphenol	6
hidrokinon	6.01
4-hidroksibifenil	0,05
x-tocopherol	1
asetik asit	Çözünür
fenil asetik asit	0,1
Lauric acid	1
2,4 dinitrotoluene	24
2,4 dinitrochloro benzen	11
dicyclohexyl-18-crown-6	1
glucose	0

- Hidroksil, karboksil ve azot gibi polar grupların ilâvesi orijinal bileşiğin çözünürlüğünü genellikle düşürür.
- Bir homolog seri için de molekül ağırlığının artışı ile çözünürlük düşer.
- Alkoloidler, fenoller ve birçok anilin bileşikleri kötü çözünürlük gösterir.
- Klorofil, karotenoidler, amino asitler, meyva asitleri ve morganik tuzların birçoğu çözünmez.

2.4.4.1- Çözücü olarak Karbon Dioksit (CO_2) (5)

Karbon dioksit bir çözücü olarak kullanıma onu uygun yapan belli karakteristiklere sahiptir. Bunlar Tablo 6-da verilmiştir.

Karbon dioksit düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları ve oksitlenmiş organik maddeleri tamamen eritebilir. Bu nedenle birçok organik madde için iyi bir çözücüdür. Su ile karşılıklı çözünürlükleri düşüktür. Bu yüzden sulu çözeltilerden organik maddeleri çıkarmak için çözücü olarak kullanılabilir ve elde edilen extre organiklerce zenginleşir.

CO_2 -in yüksek bir uçuculuğu vardır. bu yüzden extre çözeltilerden ayrılması kolay olur.

Ayrıca karbon dioksitin taşıma kolaylıkları bulunmaktadır. Viskozitesi düşüktür, difüzyon katsayıları yüksektir, ısı geçirgenliği iyidir ve kritik sıcaklık ve basınca kolaylıkla ulaşılabilir.

Buharlaşma ısısı düşüktür, özellikle kritik noktaya yakın. Bu sebeple düşük enerjileri gerektirir. Pratik olarak toksit ve yanıcı değildir.

Herhangi bir akışkanın çözücü özellikleri P-V-T diyagramı ile açıklanmaktadır. İndirgenmiş basınç, sıcaklık ve yoğunluk diyagramı şekil 14-'de görülmektedir.

Şekil -14 - İndirgenmiş Basınç-Yoğunluk Diyagramı.

SGR : Süperkritik sıvı bölgesi

NCH : Kritik nokta yakın bölgesi

Tablo 6- Karbon Dioksitin Çözücü Özellikleri

-Faz dengesi :

Birçok organikler için iyi bir çözücüdür.

Su ile karşılıklı çözünürlükleri çok düşüktür.

Organik ekstraktlar ile karşılaştırıldığında relatif olarak yüksek uçuculuğa sahiptir.

-Taşınım Özellikleri :

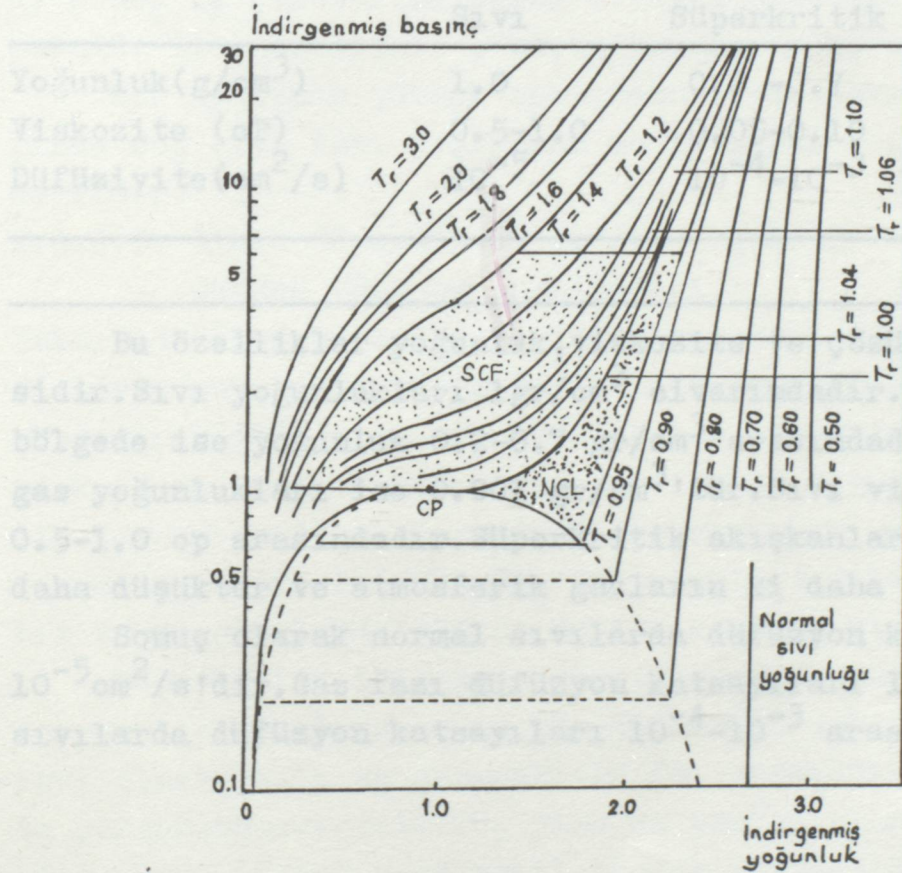
Düşük viskozite, Büyük difüzyon sabitleri

-Termodinamik Özellikler

Kritik noktaya kolay ulaşır, Buharlaşma entalpisi küçüktür.

-Güvenlik : Toksik değildir, Yanıcı değildir.

-Ekonomi : Düşük maliyetli, Kolay temin edilebilme.



Şekil -14 - İndirgenmiş Basınç Yoğunluk Diyagramı.

SCF : Süperkritik akışkan bölgesi

NCL : Kritik sıvı yakını bölgesi

Süperkritik bölge indirgenmiş basınç 1 ve indirgenmiş sıcaklık izotermi 1'in üzerindeki kısımdır. Yoğunlaşmış faz bölgesi indirgenmiş sıcaklık 1'in altındadır ama 0,95 değeri kritik sıvı değerine yakın ifade edilmektedir. Bu bölgeler arasında özelliklerin devamlılığı söz konusudur ve ampirik sıcaklık-basınç seçimi yapılır. İndirgenmiş sıcaklığın yüksek değerlerinde akışkan yoğunluğu çözücü özelliklerinin etkili olmadığı noktaya kadar indirgenir. 5 veya 6'nın üzerindeki indirgenmiş basınçlarda ekonomik yönden işlem de-
 xavantajlıdır. Sıvı CO₂'de çözücü özellikleri azalan sıcaklıkla ters yönde etkilenir. Tablo 7-'de kritik akışkanlık özellikleri gösterilmektedir.

Tablo-7- Kritik Akışkanlık Özelliklerinin(CO₂ için)
 Karşılaştırılması.

	Sıvı	Süperkritik	Gaz
Yoğunluk(g/cm ³)	1.0	0.2 -0.7	0.001
Viskozite (cP)	0.5-1.0	0.05-0.10	0.01
Düfüzivite(cm ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻¹

Bu özellikler yoğunluk,viskozite ve çözücü düfüzivite-sidir. Sıvı yoğunlukları 1gr/cm³ civarındadır. Süperkritik bölgede ise yoğunluk 0.2-0.7 gr/cm³ arasındadır. Atmosferik gaz yoğunlukları ise 0.001 gr/cm³'tür. Sıvı viskoziteleri 0.5-1.0 cp arasındadır. Süperkritik akışkanların viskozitesi daha düşüktür ve atmosferik gazların ki daha düşüktür.

Sonuç olarak normal sıvılarda düfüzyon katsayıları 10⁻⁵cm²/s'dir. Gaz fazı düfüzyon katsayıları 10⁻¹süperkritik sıvılarda düfüzyon katsayıları 10⁻⁴-10⁻³ arasındadır.

2.4.4.2. Sıvı Karbon Dioksit(Polar olmayan bir çözücü)(7)

Çözücü olarak ilk ekstraksiyonlarda sıvı CO_2 kullanılmıştır.Kritik altı CO_2 -55°C dan $+31^\circ\text{C}$ 'ye ve 5 bardan 74 bar'a kadar mevcuttur.Üretilen sıvı CO_2 sabit basınç altında saklanır.Ve alışılacelmış bir sıvı gibi korunur.Bunun manası yükselen temperatur ile kaynama noktasına ulaşılır ve buharlaşır.Yüksek temperaturlerde mevcut olan buhar soğutmayla tekrar sıvılaştırılabilir.

Çözücü sıvının buhar fazında CO_2 buharının çözücü gücünün minumum olacağı beklenmiştir.Bu demektir ki çözücü ve çözünen buharlaşmayla ayrılabilir.

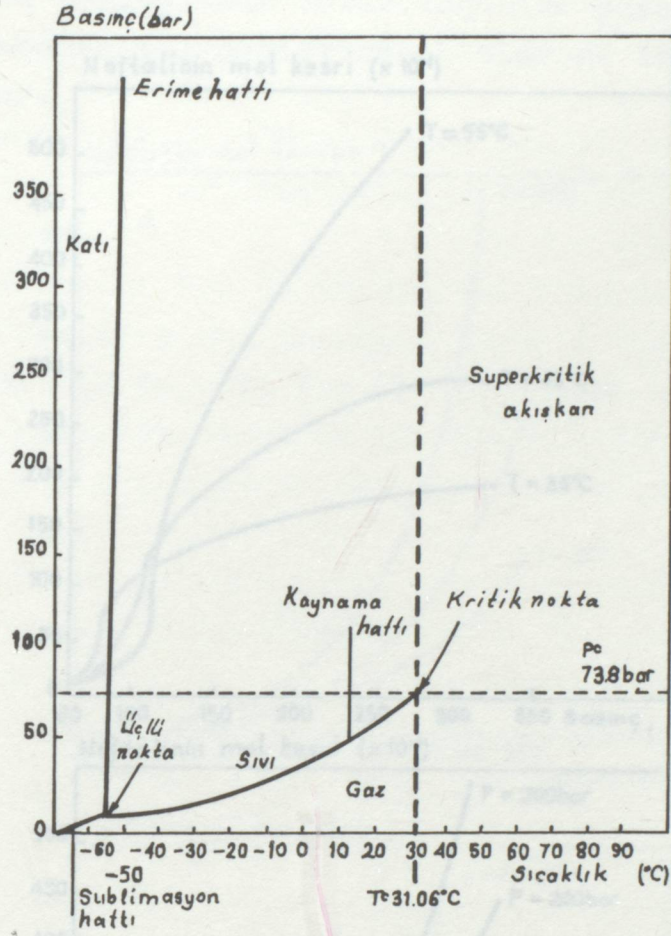
Sıvı CO_2 metanolden,pentana ve saf hidrokarbonlar,monoterpenler,aldehit ve ketonik monotерpenler ve bütün sıvı karbonik asitlerle karışabilir.Su %0.1 çözülebilirlik ile sıvı CO_2 'de çözülür.Bu polar olmayan çözücülerde artan temperatur ile genellikle çözücü gücünde artış olur.

Her ne kadar yüksek temperaturlerde basınç arttırıldığında CO_2 sıvı faza geçiyorsa da bu kural CO_2 için geçerli değildir.

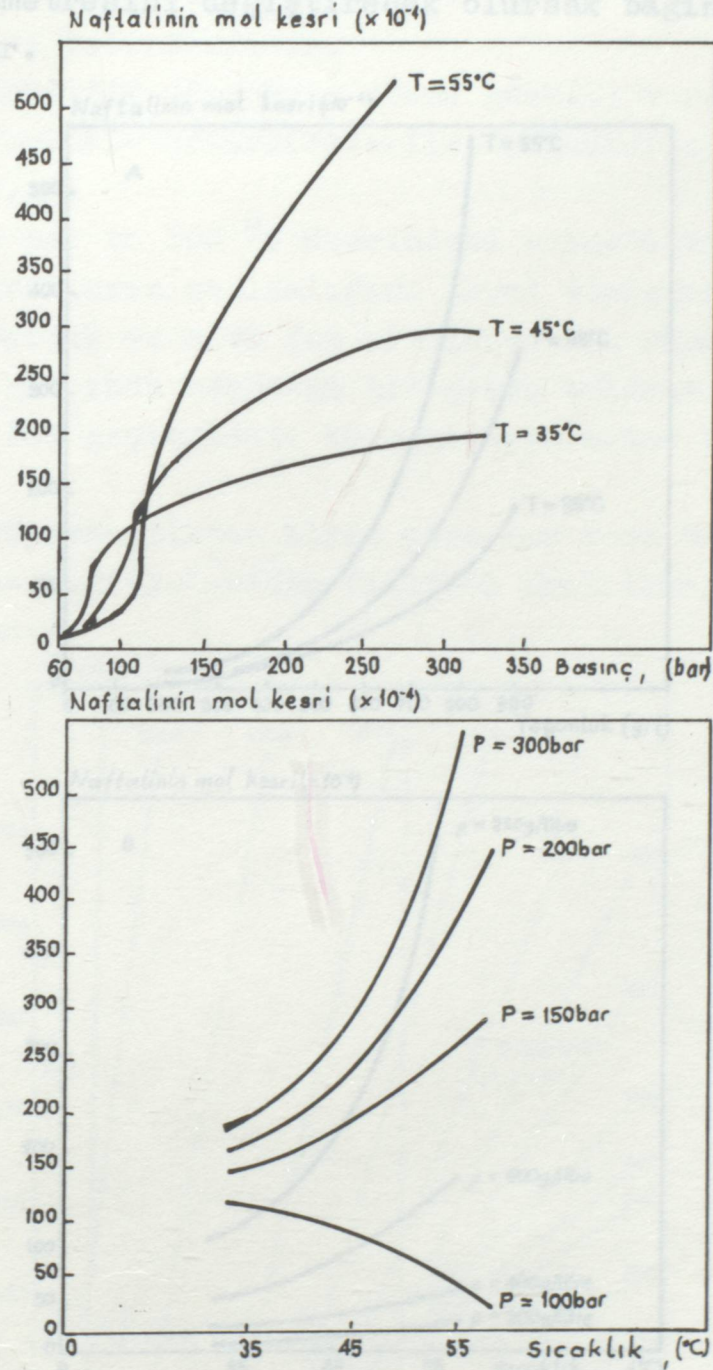
2.4.4.3. Likid-Süperkritik ve Gaz CO_2 'in P - T Diyagramında Çözücü Gücünün İncelenmesi :

Şekil 15- Kaynama,erime ve likid-gas-katı CO_2 alanlarını birbirinden ayıran süblimasyon hattı ile PT - diyagramını gösterir.Kritik altı CO_2 ,kritik basınç hattı,erime hattı ve kaynama hattı tarafından çevrelenmiş üçgende bulunmaktadır.Kaynama hattına,üçgende herhangi bir yerden sabit basınçta ısıtmayla veya CO_2 'in buharlaştırılabileceği sabit temperaturlerde basınç azaltılmasıyla ulaşılabilir.

Süperkritik bölgede çözünen ve çözücünün basit evaporasyon ile ayrılması uzun sürede mümkün değildir.Bundan ayrı olarak,sıvı ve süperkritik faz arasındaki fark esasta yoktur.Süperkritik CO_2 yine de çözücü olarak kullanılabilir.Onun çözücü gücü şekil 16-'da gösterildiği gibi yüksek derecede basınca ve temperature bağlıdır.

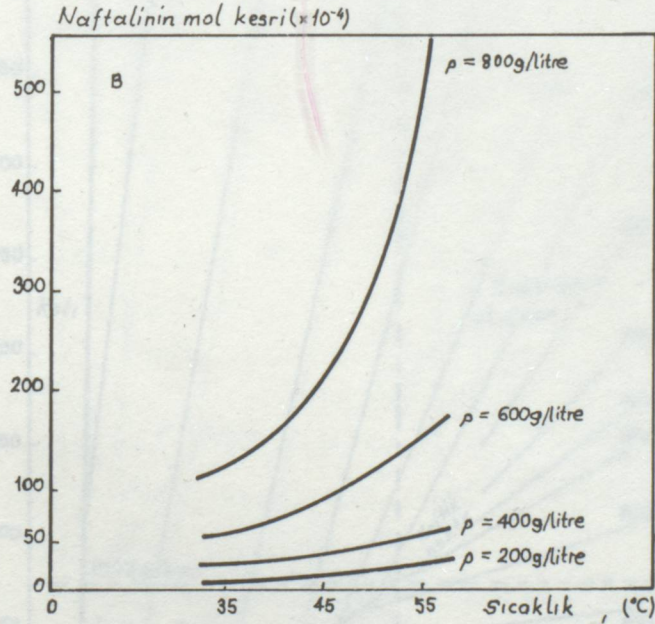
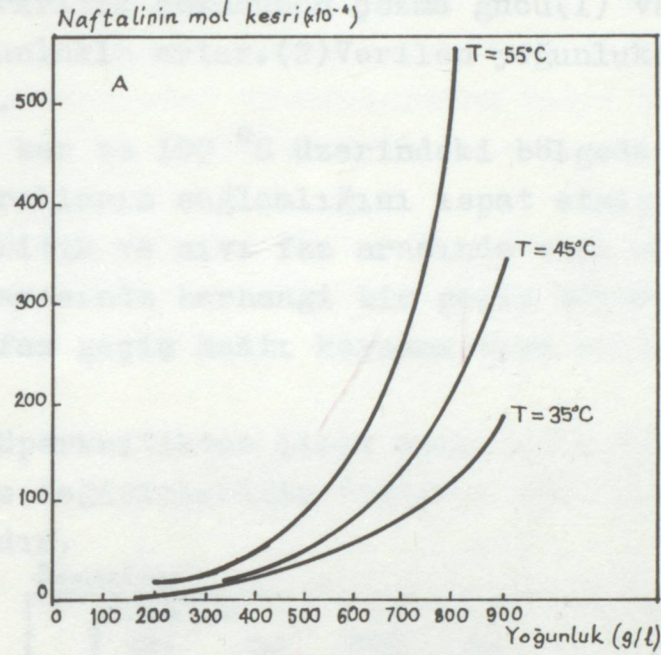


Şekil 15 - CO_2 'in P - T diyagramı



Şekil 16- Sabit basınçta temperaturün bir fonksiyonu ve olarak naftalinin çözünürlüğü (CO₂'de)
Sabit sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak naftalinin çözünürlüğü.

Çözücünün gücü artan temperatur ile düşük basınçlarda azalır, yüksek basınçlarda artar. Yoğunluk parametresi ile basınç parametresini değiştirecek olursak bağıntılar daha basit olur.

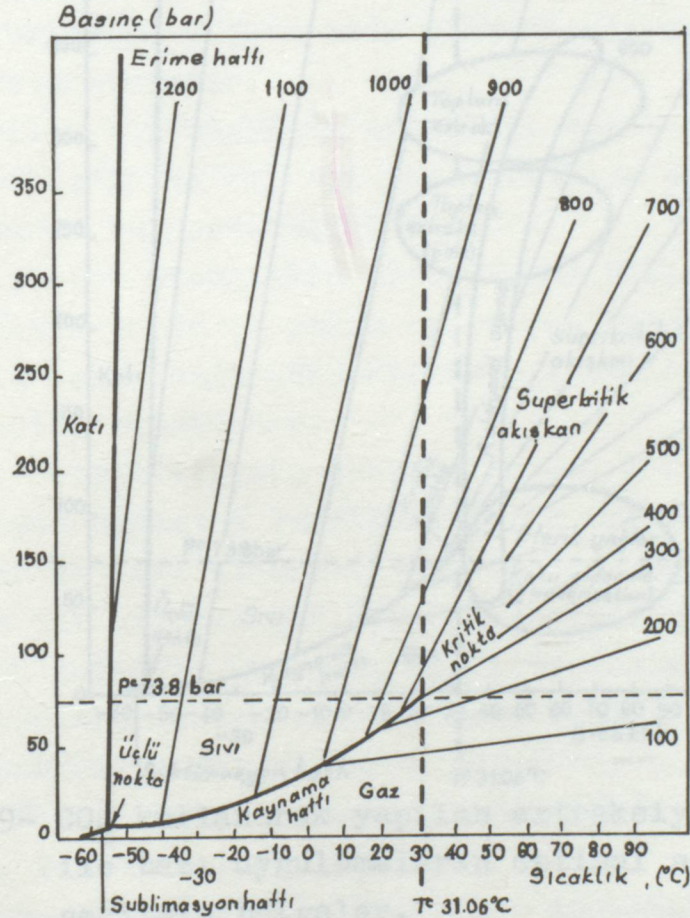


Şekil 17 - Sabit T-lerde yoğunluğun fonksiyonu olarak ve sabit yoğunlukta temperaturün bir fonksiyonu olarak naftalinin çözünürlüğü.

Şekil 16 ve 17'de görüldüğü gibi yoğunluk çözücü gücünde esas etkili olandır, basınç etkili değildir. Şekil 17- Süperkritik çözücüler için genel kurallar olarak aşağıdaki özellikleri belirlemiştir.

Süperkritik çözücünün çözme gücü(1) verilen sıcaklıkta yoğunlukla artar.(2) Verilen yoğunlukta sıcaklık ile artar. 1000 bar ve 100 °C üzerindeki bölgede birçok ölçümler bu kuralların sağlamlığını ispat etmiştir. P-T-diagramı süperkritik ve sıvı faz arasında veya süperkritik ve gaz fazı arasında herhangi bir geçiş bölgesi bulunmadığını gösterir. Faz geçiş hattı kaynama veya erime hattı gibi değildir.

Bu süperkritikten likit veya gaz faza hareketle ani olarak faz değişimlerinin fiziksel özellikleri bulunmaması anlamındadır.

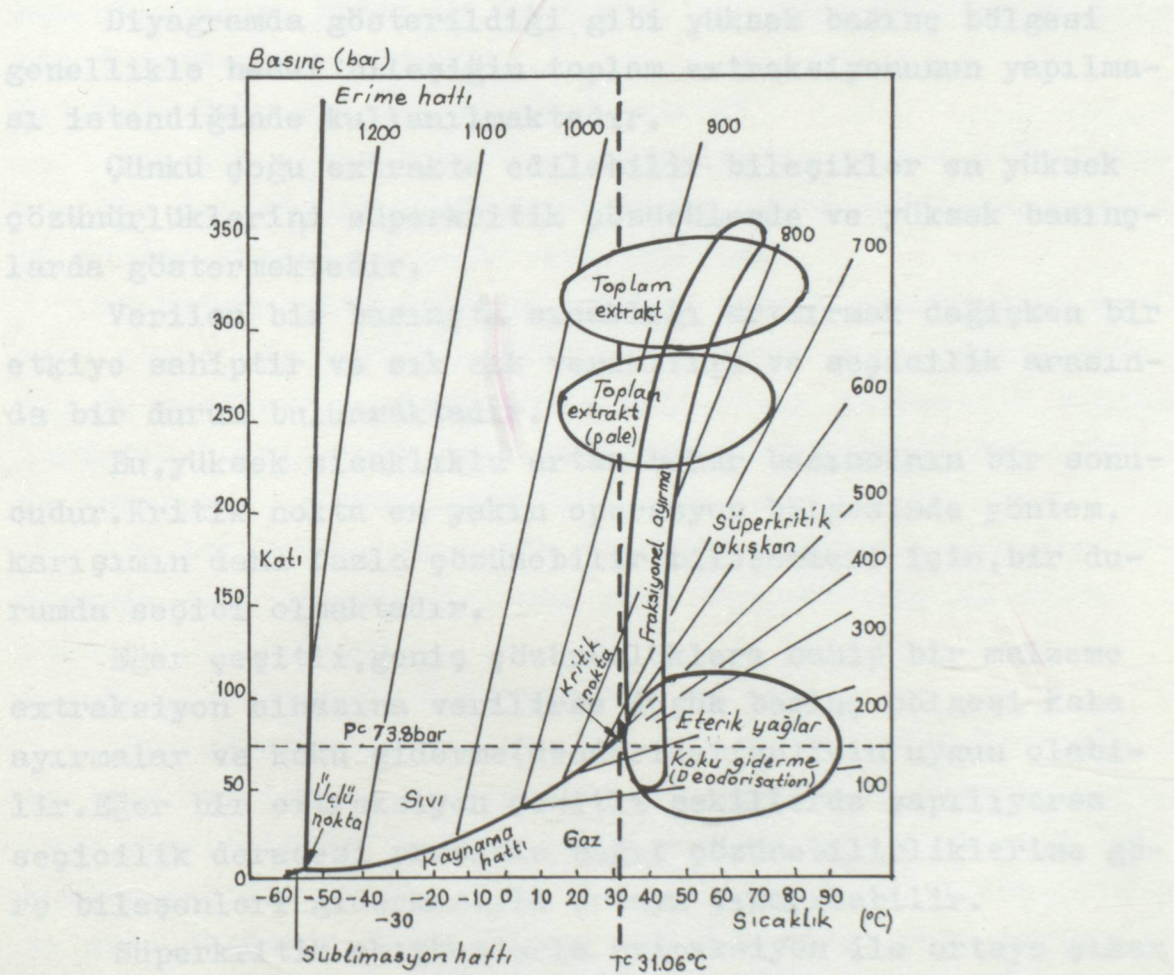


Şekil 18- Üçüncü bir boyut olarak yoğunluk ile CO₂'in diyagramı.

Yoğunluklar 100 den 1200gr/litre'ye kadardır.

Şekil 18-'de görüldüğü gibi yoğunluk önemli bir parametredir. PT-diyagramı içersinde üçüncü bir boyut olarak yardımcı olabilir. Eşit yoğunluk hatları düz, hatta yakın bulunur. Grafik kademenin 180° döndürülmesi ile çok iyi karşılaştırılır. Yoğunluk hattı gaz halinde 100gr/lt'den daha az yoğunlukta başlar ve kaynama hattına paralel olarak kritik nokta civarında geri döner. Kaynama hattı ve kritik noktadan uzaklaştıkça bu hareket tamamlanır ve eğim daha az dikliktedir.

Kaynama hattı, kritik noktaya doğru ilerledikçe yoğunlukta gerçek bir adım gösterir. Yoğunluk etkisi kritik noktada 468 gr/lt'dir.



Şekil 19- CO₂ kullanarak yapılan ekstraksiyonda çözme gücü ile bazı uygulamaların optimal sonuçlar alındığı seçilmiş bölgeler.

Eğer 18-inci şekilde yoğunluk sabit bir hat olarak tasarlanmışsa yatay hat olarak PT seviyesi verilmiştir. Ama daha yüksek sıcaklıklar yukarı doğru meyilli eğri olarak verilmiştir. Üç boyutlu diyagram basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak CO_2 'nin çözümü gücünü gösterir.

Şekil 18 Süperkritik ve gaz fazlarında sıvının relatif çözücü gücünü açıklamada kullanılmıştır.

2.4.5. Fonksiyonel Uygulamalar : (2)

Şekil 19-Çeşitli sıcaklık ve Basınlarda CO_2 'nin çeşitli fiziksel durumlarını göstermektedir. Bununla beraber süperkritik akışkan yönteminin gıda(besin)işlemeye uygulanabilir fonksiyonlarının bölgelerini belirlemektedir.

Diyagramda gösterildiği gibi yüksek basınç bölgesi genellikle hedef bileşiğin toplam ekstraksiyonunun yapılması istendiğinde kullanılmaktadır.

Çünkü çoğu ekstrakte edilebilir bileşikler en yüksek çözünürlüklerini süperkritik çözücülerde ve yüksek basınlarda göstermektedir.

Verilen bir basınçta sıcaklığı arttırmak değişken bir etkiye sahiptir ve sık sık verimlilik ve seçicilik arasında bir durum bulunmaktadır.

Bu, yüksek sıcaklıkla artan buhar basıncının bir sonucudur. Kritik nokta en yakın operasyon bölgesinde yöntem, karışımın daha fazla çözünabilir bileşenleri için, bir durumda seçici olmaktadır.

Eğer çeşitli, geniş çözünürlüklere sahip bir malzeme ekstraksiyon cihazına verilirse düşük basınç bölgesi kaba ayırmalar ve koku giderme(deodorization)için uygun olabilir. Eğer bir ekstraksiyon çeşitli şekillerde yapılıyorsa seçicilik derecesi prosesin bağlı çözünabilirliklerine göre bileşenleri gidermesiyle ortaya çıkarılabilir.

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon ile ortaya çıkan çeşitli fonksiyonlar aşağıdaki bölümlerde izah edilmektedir.

2.4.5.1. Toplam Ekstraksiyon :

Herhangibir basit ekstraksiyon işleminin temeli bileşenlerin giderilmesi veya çözünmeyen kısımdan(matrix)bir grup ilgili bileşiklerin çıkarılmasıdır.

Önceden açıklandığı üzere, verilen bir çözünenin çözünürlüğü işlem basıncı ve sıcaklığı ile artmaya yöneliktir. Herbir parametrenin pratik sınırları farklı faktörlerce kontrol edilmektedir. Sıcaklık, malzemenin termal bozunmaya uğradığı seviyenin altında tutulmalıdır. Ancak basınç ekonomik faktörlere bağlıdır.

İşletme maliyetleri yüksek sistem basınçlarıyla artmaktadır. Bazı durumlarda extre kalitesi veya saflığını geliştirmenin en yüksek çözünürlük sağlayan şartların altında olduğu görülmektedir. (Brogle, 1982)

Süperkritik bölgedeki faz dengesi ile ilgili bilgi yeterli olmadığı için süperkritik akışkan ekstraksiyonunun her uygulaması kaliteyi arttırıcı şartları araştırmak için bir fırsat sağlamaktadır.

2.4.5.2. Koku giderme (Deodorization)

Bir karışımın kokusunun giderilmesi toplam ekstraksiyonun bir çeşidi olarak düşünülebilir. Çünkü operasyon şartları yöntem süresince sabit tutulmaktadır.

Maksimum çözünürlükte çalışma yerine, sıcaklık ve basınç çözücünün kritik noktasına çok daha yakın tutulmaktadır. Bu şartlar altında çözücü bileşikler malzemenin karakteristik kokularıyla daha birleşik ve tercihsel bir şekilde karışımdan çıkarılmaktadır.

Bu tip proses aromatik bileşiği istenilen üründen gidermede veya tersine istenen koku konsantrelerini extre etmede kullanılabilir.

2.4.5.3. Fraksinasyon (kısımlara ayırma)

Bir süperkritik proses çok bileşenli sistemde belli şartlar aralığında uygulanırsa bir seçicilik derecesi ortaya çıkabilir ve bu karakteristik bileşenleri ayırmada kullanılabilir. Burada bileşenler arasında bağli uçuculukta yeterli derecede farklılıklar bulunmaktadır. Daha basit olarak daha çözünür bileşenlerin konsantrasyonu söz konusudur.

Fraksinasyonu sağlayan bir yöntem, toplam ekstraksiyonu uygulamak ve yüklü çözücüü bir seri ayırma kaplarından geçirmektir. Burada sıcaklık ve basınç şartları her seferinde

değiştirilmektedir. Bu düzenleme bazen çok safhalı fraksınasyon olarak ele alınmaktadır.

2.4.6. Süperkritik Akışkanlarla Extraksiyonun Özellikleri(9)

Süperkritik işlem, çalışma şartlarına süperkritik çözücüye ve başlangıç maddesinin yapısına bağlı olarak farklı işlemlerden oluşmaktadır. (Rızvı ve ark, 1986) Bu faktörlerin herbiri başarılı bir süperkritik ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesi için işlem öncesi dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir.

Bu metod esas olarak sıkıştırma, süperkritik akışkanda ekstraksiyon, genleşme ve ekstraktın ayrılması aşamalarından oluşmaktadır. Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon işlemi, dört temel eleman içermektedir; bir çözücü kompresörü ve pompası, bir ekstraktör, bir sıcaklık/basınç kontrol sistemi ve bir ayırıcı veya adsorber. Bunlara ilave olarak diğer ekipmanlar; işlemin uygun şartlarda sürmesi için pompalar, valfler, basınç düzenleyicileri, akış ölçerler ve akışkanın sıcaklığının kontrolü için ısıtıcı/soğutucular (STIRL, 1977, BRANNOLTE, 1982; de FILIPPI 1982; FRIEDRICH ve PRYDE 1984; RIZVI 1986)

Şekil 20'de bir süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminin genel akış şeması verilmiştir. Süperkritik özellik kazanabilen gaz, (11)'nolu çelik tüpten (4)nolu ventil açılarak (5)nolu ısı değiştiricisinden geçerek (3)nolu kompresör tarafından emilir ve ekstraksiyon tankına (1) gönderilir.

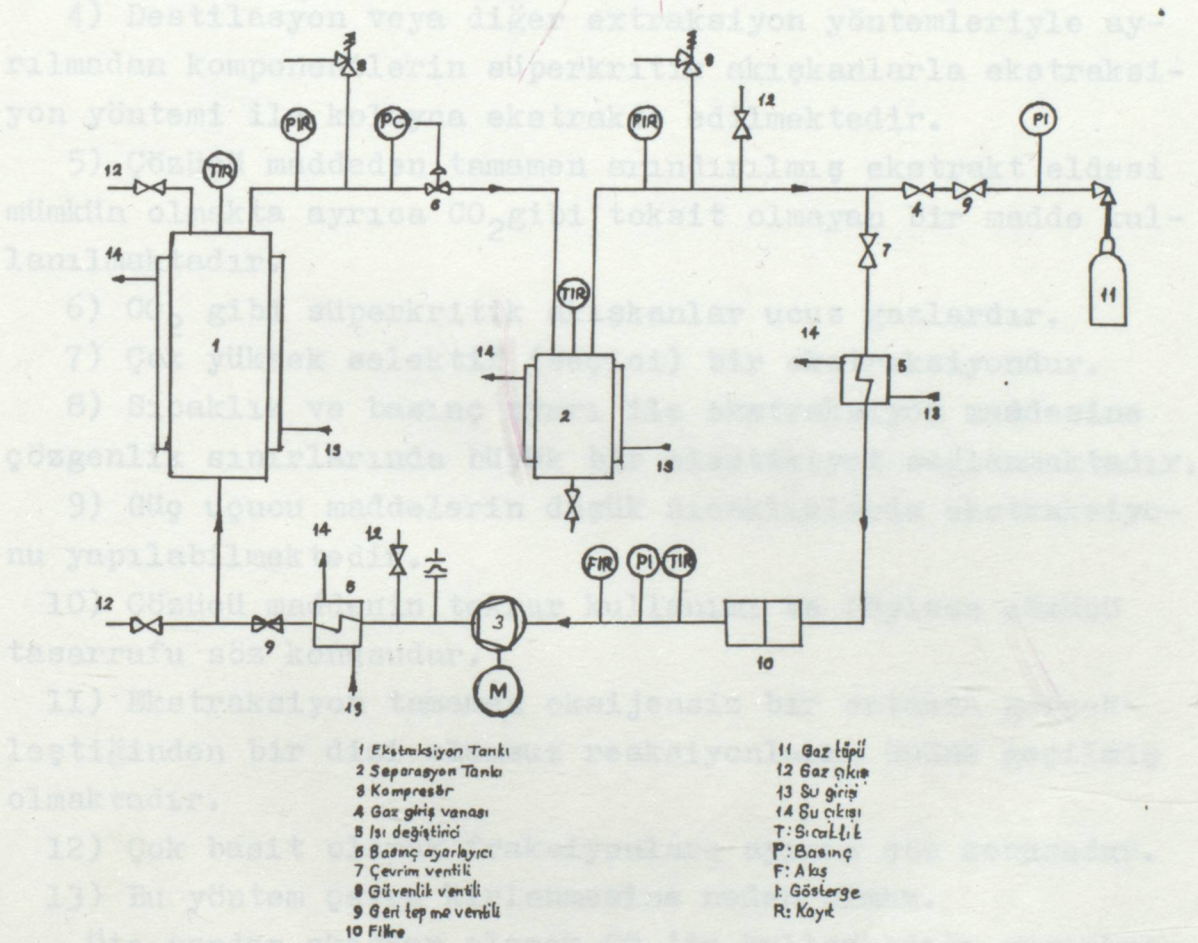
Sıkıştırılarak yüksek basınca getirilen süperkritik akışkan seçici olarak ayrılacak olan komponenti çözer ve birlikte bir faz oluştururlar. Extraksiyon tankında (1) basınç ekstraksiyon basıncına erişmesinden sonra bir basınç kontrol düzeni yardımıyla (5)nolu selenoid ventil açılır ve ekstrakt yüklü olan gaz seperasyon tankında (2) genleşir. Basınç ve sıcaklığın düşmesiyle akışkan fazda çözünmüş olan Ekstrakt komponenti çöker ve tankın (2) alt kısmında toplanır ve dışarı alınır.

Belli bir çalışma süresinden sonra seperasyon tankındaki basınç bir dengeye gelir. (4) nolu ventil kapanır ve (7)

nolu ventil açılır. Böylece ekstraktan ayrılmış olan gaz, kompresör tarafından yeniden ekstraksiyonda kullanılmak üzere emilir. Böylece sistem emme, sıkıştırma, ekstraksiyon ve ayırma aşamalarıyla kapalı ve sürekli bir devreye girmiş olur.

Yüksek basınçta ekstraksiyon olarak da isimlendirilen süperkritik akışkanla ekstraksiyon yöntemi, bilinen diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre basit ekonomik ve seçici bir ayırma (özütleme) imkanı sağlamaktadır.

Bu ekstraksiyon yönteminin en önemli özelliği spesifik ayırma etkisine sahip olmasıdır.



Şekil 20- Süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminin akış şeması (ANON, 1987)

2.4.7. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.(9,11,12)

Süperkritik ekstraksiyon yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir.(BOTT,1980;ANON,1982;BRANNOLTE,1982; CALAME ve STEINER,1982) :

- 1) Yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip komponentleri düşük sıcaklıklarda uçucu hale getirmek mümkün olmaktadır.
 - 2) Madde karışım komponentleri herhangi bir zazarlanma olmadan ekstrakte edilebilmektedir.
 - 3) Isıya duyarlı içerik maddeleri herhangi bir zazarlanma olmadan ekstrakte edilebilmektedir.
 - 4) Destilasyon veya diğer ekstraksiyon yöntemleriyle ayrılmadan komponentlerin süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi ile kolayca ekstrakte edilmektedir.
 - 5) Çözücü maddeden tamamen arındırılmış ekstrakt eldesi mümkün olmakta ayrıca CO_2 gibi toksit olmayan bir madde kullanılmaktadır.
 - 6) CO_2 gibi süperkritik akışkanlar ucuz gazlardır.
 - 7) Çok yüksek selektif (seçici) bir ekstraksiyondur.
 - 8) Sıcaklık ve basınç ayarı ile ekstraksiyon maddesine çözgenlik sınırlarında büyük bir elastikiyet sağlanmaktadır.
 - 9) Güç uçucu maddelerin düşük sıcaklıklarda ekstraksiyonu yapılabilir.
 - 10) Çözücü maddenin tekrar kullanımı ve böylece çözücü tasarrufu söz konusudur.
 - 11) Ekstraksiyon tamamen oksijensiz bir ortamda gerçekleştiğinden bir dizi olumsuz reaksiyonların önüne geçilmiş olmaktadır.
 - 12) Çok basit olarak fraksiyonlara ayırma söz konusudur.
 - 13) Bu yöntem çevre kirlenmesine neden olmaz.
- Öte yandan akışkan olarak CO_2 'in kullanıldığı süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon destilasyon yöntemine göre enerji tasarrufu sağlanmaktadır.

Nitekim seyreltik çözeltilerden etanol eldesi sırasında bu yöntemin enerji tüketimi destilasyon yöntemine göre %50 daha az olduğu tesbit edilmiştir.(DILLINGEN,1987)

Buna karşılık, ekstraksiyonda yüksek basınç kullanılmakta ve ilk yatırım maliyeti ile bakım masraflarının yüksek olması yöntemin olumsuz yönleridir.

Normal desitilasyon ile karışımların ayrıştırılması bir yöntemdir. (Petkim Petrokimya Kurumu tarafından geliştirilmiş ve kullanılmayan yöntem.)

Normal desitilasyon ile karışımların ayrıştırılması bir yöntem olarak kabul edilebilir. Bu yöntemde karışımların ayrıştırılması mümkündür.

İnsan bu yöntemi kullanırken bazı problemler oluşmaktadır. Bu problemler arasında en önemlisi solvent kaybıdır. Solvent kaybı, prosesin verimliliğini düşürür.

Bununla beraber, bu yöntemde solvent kaybı, prosesin verimliliğini düşürür. Bir kısım solvent, buharlaşarak kaybolur. Bu yüzden solvent kaybı, prosesin verimliliğini düşürür.

Kuşkusuz solventin kaybolması, prosesin verimliliğini düşürür. Ayrıca, solvent kaybı, prosesin verimliliğini düşürür. Bu yüzden solvent kaybı, prosesin verimliliğini düşürür.

İşte bu yöntemi kullanarak, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir.

Buna göre, bu yöntemi kullanarak, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir.

3.2. Deneyde Kullanılan Maddeler

3.2.1. 2-301 Kimyasal :

Petkim Petrokimya Kurumu tarafından geliştirilmiş ve kullanılmayan yöntemdir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir. Bu yöntem, prosesin verimliliğini artırarak maliyeti düşürecektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

3.1. Deneyin Temel Hedefi :

Sanayiide Aromatik-Parafinik hidrokarbonların birbirlerinden ayrılmalarında kullanılan yöntem, solvent ekstraksiyonu yöntemidir. (Petkim Petrokimya Holding, Aliğa Alpet tesislerinde kullanılan yöntem.)

Normal destilasyon ile gerçekleştirilemediğinden dolayı ayırma yöntemi olarak solvent ekstraksiyonu yöntemi kullanılmaktadır.

Ancak bu yöntemin getirdiği birtakım teknik ve mali problemler söz konusudur. Öncelikle solvent olarak kullanılan sulfolefin yurt dışından büyük maliyetlerle karşılanmaktadır.

Bununla beraber geri kazanılmasında da zorluklar bulunmaktadır. Bir kısmı ayrılan ürün yapısında kalmaktadır. Bu yüzden solvent kaybı olması da ayrıca bir problemdir.

Kuşkusuz solventin kaybı ekonomik açıdan külfet getirmektedir, ayrıca elde edilen ürünün yapısının istenilen düzeyde olmamasına da sebep olmaktadır.

İşte bu yöntemin dezavantajlarını ortadan kaldıracak maliyeti düşürecek, yeni bir alternatif olarak süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yönteminin önerilip önerilemeyeceğinin belirlenmesine çalışmak hedefimizi oluşturmaktadır.

Bunun için süperkritik şartlarda ekstraksiyon işlemini gerçekleştireceğimiz düzenek oluşturulmuş ekstraksiyon sonrası analizler gaz kromatografisinden elde edilmiştir.

3.2. Deneyde Kullanılan Maddeler

3.2.1. S-301 Numunesi :

Petkim Aromatikler ünitesindeki S-301 numunesi hidrokarbonların karışımını (Aromatik-Parafinik) içermektedir. Bileşimi (Tablo 8) da verilmiştir. Bu bileşime sahip olan hidrokarbon karışımı yeterli miktarda prosesten numune olarak alınmıştır. Ekstraksiyon için 100'er ml.'lik miktarlarda otoklav'a alınmıştır.

Tablo - 8 - S-301- Numunesinin bileşimi

Cinsi		%	
		2,588	24,07
Non		12,2	
Aromatik		9,125	
		0,127	
		0,018	

Aromatikler	Benzen	48,56	75,93
	Tolven	23,99	
	Etil Benzen	0,728	
	p-Ksilen	0,172	
	m-Ksilen	0,227	
	o-Ksilen	0,494	
		0,036	
		0,09	
		0,719	
		0,271	
		0,135	
		0,55	
		0,031	

Toplam		:	100.

3.2.2. Kullanılan çözücü (Karbondiyoksit)

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda kullandığımız çözücü CO₂ basınç altındaki tüplerden, tüpler açılarak, uygun malzeme kullanarak CO₂ karı olarak alınmış, bu bir termos içersinde muhafaza edilmiştir. Buradan gerekli miktarda alınarak kullanılmıştır. Çok çabuk buharlaştığı için otaklava yerleştirmede büyük güçlüklerle karşılaşmıştır.

Önce direkt sıvı numune üzerine direkt ilave edilerek süperkritik şartlara çıkılmak istenilmiş fakat aşırı buharlaşmadan ötürü otaklav içersinde yeterli CO₂ kalmadığından süperkritik şartlara (73,8 atm. 31°C) ulaşamamıştır.

Ancak daha sonra bu güçlük uygun bir cam hazne içersine CO₂ karı yerleştirilerek cihaza koyma ve aşırı buharlaşmayı azaltma yoluyla giderilmiştir.

3.3. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyonun Yapıldığı Düzenek

Ekstraksiyon işleminin yapılışında paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiş 1 lt.hacminde 0-300 atmosfer basınca dayanıklı bir otaklav kullanılmıştır.

Ayrıca otaklava yardımcı olmak üzere ısıtma ve soğutma malzemeleri, toplama kapları, ısıtma amacıyla ve sıcaklık kontrolü için ısıtıcılı sirkülâtör, ve termokupl kullanılmıştır.

Sıcaklık kontrolü dijital göstergeli termokupl ile sağlanmıştır.

Basınç kontrolü monometreden okuma yoluyla sağlanmıştır. Gerekli basınç elde edilemediğinde otaklava uygun şekilde N_2 gazı basılmış ve süperkritik şartlardaki basınç sağlanmıştır.

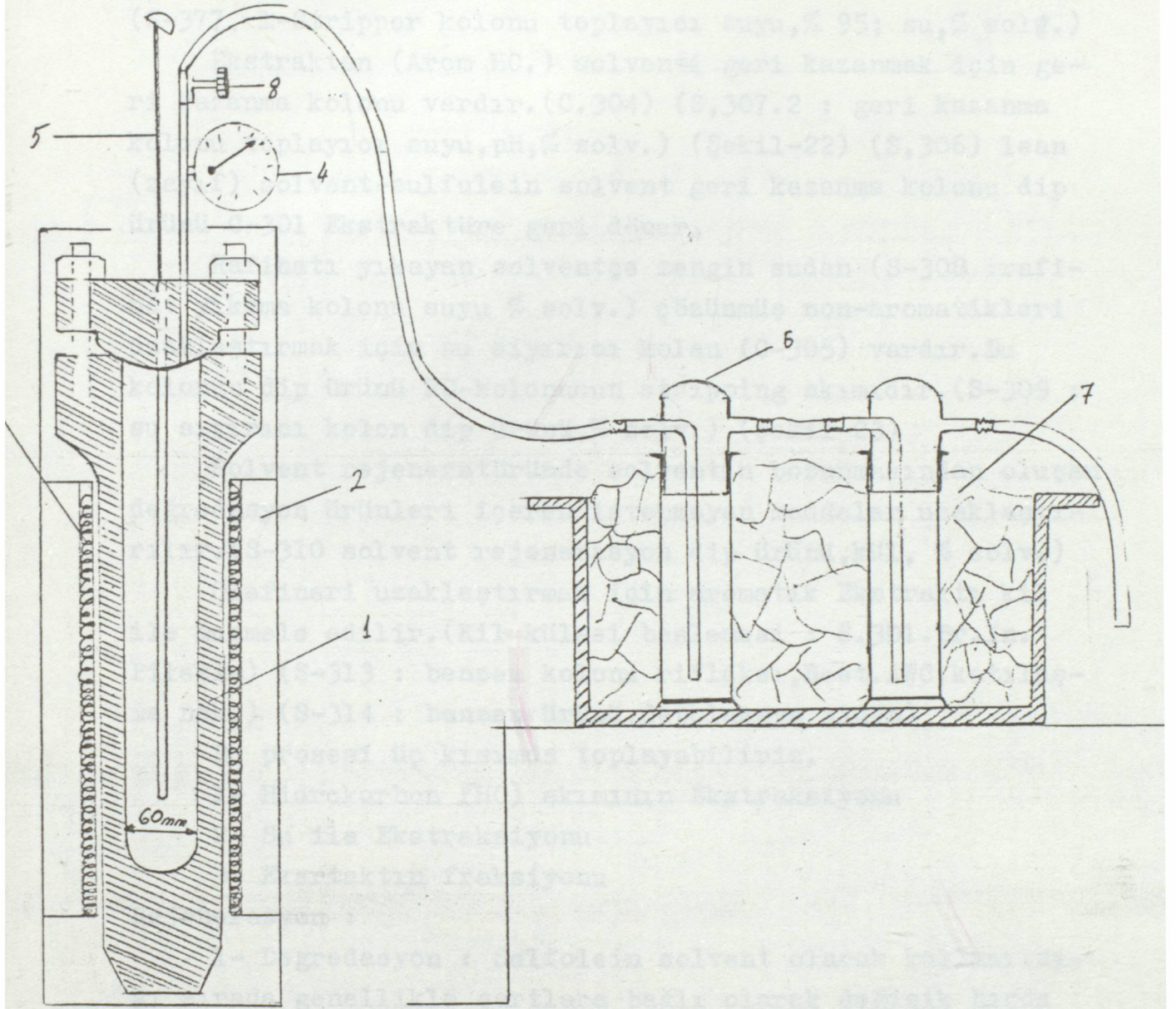
Komple Ekstraksiyon düzeneği (Şekil-21) de gösterilmiştir.

3.4. Sülfolein Ünitesi

Sulfalon prosesinde aromatikçe zengin depentanize stremlerden (S-301 : Ekstraktör beslemesi : dest -RVP-Arom-Doktor-Br.In-Bileşim) benzen, tuluen, ksilen ve C_8 aromatikler elde edilir. Tipik besleme akımları hidrolanmış piroliz benzin, reformat ve diğer aromatikçe zengin akımlardır. Ekstraktörde (C-301) beslemeden ekstrokte edilen aromatikler (S:304: Ekstraktörünü-Dest % solv-Br-In-Bileşim) fraksiyon bölümünde ayrılır. Sıvı ekstraksiyonu ve ekstraktif destilasyonla elde edilen ürünün safiyeti ve geri kazanma sülfolein solventinin değişik tip Hidrokarbonlara olan seçicilik ve çözücülüğüne bağlıdır.

Solvent aromatiklerden ekstrakte edilerek geri kazanılır. Aromatikçe fakir olan rafinattan (S-302) Ekstraktör çıkışı Sp.gr) solventin geri kazanılması için ise rafinat suyla yıkanır. (S-303 su ile yıkama kolonundan çıkan rafinat: Dest-RVP-% solv.Arom.Bileşim)

Zengin (rich) solventte kalan non-aromatikler stripper



Şekil.21. Süperkritik Ekstraksiyon Düzeneği

1.ısı yalıtkanı,2.otoklav,3ısıtıcı,4manometre,5.termokupl,6.toplama kabı,7.tuz-buz karışımı,8.iğne vana.

kolonunda ayrılırlar ve ekstraktüre resaykıl edilirler.

(S-305 : Ekstraktür resaykıl : Dest,Arom-Bileşim)

(S-377, L-Stripper kolonu toplayıcı suyu,% 95; su,% solv.)

Ekstraktan (Arom HC.) solventi geri kazanmak için geri kazanma kolonu vardır.(C.304) (S,307.2 : geri kazanma kolonu toplayıcı suyu,pH,% solv.) (Şekil-22) (S,306) lean (zayıf) solvent-sulfulein solvent geri kazanma kolonu dip ürünü C-301 Ekstraktüre geri döner.

Rafinatı yıkayan solventçe zengin sudan (S-308 : rafinat yıkama kolonu suyu % solv.) çözünmüş non-aromatikleri uzaklaştırmak için su sıyrıcı kolon (C-305) vardır.Bu kolonun dip ürünü RC-kolonunun stripping akımıdır.(S-309 : su sıyrıcı kolon dip ürünü,% solv.) (Şekil-23)

Solvent rejeneratöründe solventin bozunmasından oluşan degradasyon ürünleri içeren istenmeyen maddeler uzaklaştırılır.(S-310 solvent rejenerasyon dip ürünü,kül, % solv.)

Olefineri uzaklaştırmak için aromatik Ekstraktı kil ile muamele edilir.(Kil külesi beslemesi : S.301.Br.In. Bileşim) (S-313 : benzen kolonu riflaksı, Dest.AWC,katılaşma nok.) (S-314 : benzen ürünü,depolamaya giden)

Bu prosesi üç kısımda toplayabiliriz.

- 1- Hidrokorbon (HC) akımının Ekstraksiyonu
- 2- Su ile Ekstraksiyonu
- 3- Ekstraktın fraksiyonu

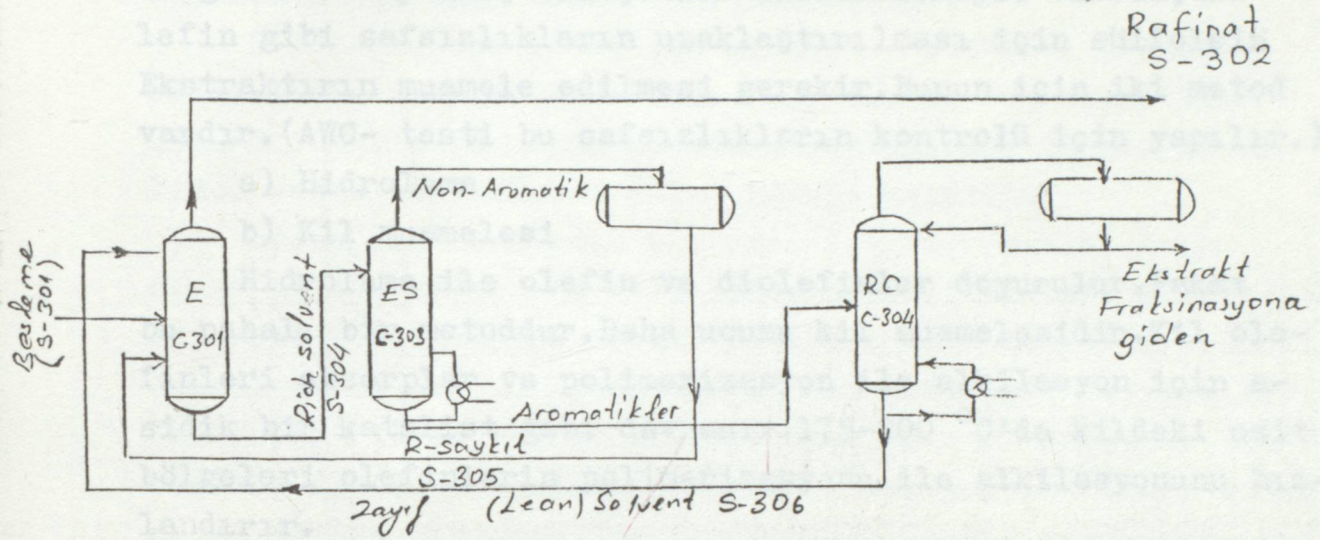
Rejenerasyon :

1- Degradasyon : Sulfulein solvent olarak kullanıldığı sırada genellikle şartlara bağlı olarak değişik hızda aside dönüşür.pH değeri 1:1 oranında su ile seyreltikten sonra ölçülür.Bu durumda sulfuleinin pH değeri 5-6 dır.

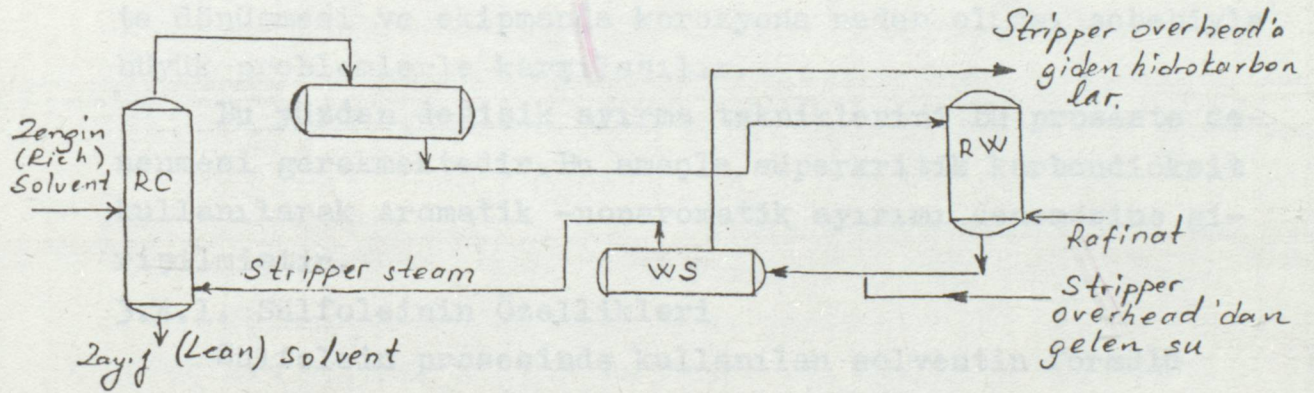
Aksi durumdaki ölçümde pH değeri düşer ve yaklaşık 4 olur.

İnert ortamda 200°C da kadar sulfuleinde asit oluşumu yoktur.Oksijen gazı ile temasta asite dönüşür.

2- Nötralizasyon : Ekipmanın korozyonunu önlemek için böyle asitleri nötraliye etmelidir.Nötralizasyon maddesi MEA dır.



Şekil .22. Sülfolein Ünitesi



Şekil.23. Geri kazanma, Su sıyırma, Rafinat yıkama bölümleri.

RC: Geri kazanma kolonu

WS: Su sıyrıcı

RW: Rafinat yıkayıcısı

3- Kil Muamelesi : Hidrojene Ekstraksiyon beslemesinde genelde doymamış bileşikler bulunmaz. Böyle olefin, diolefin gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için sülfolein Ekstraktörün muamele edilmesi gerekir. Bunun için iki metod vardır. (AWC- testi bu safsızlıkların kontrolü için yapılır.)

a) Hidrolama

b) Kil muamelesi

Hidrolama ile olefin ve diolefinler doyurulur. Fakat bu pahalı bir metoddur. Daha ucuzu kil muamelesidir. Kil olefinleri absorplar ve polimerizasyon ile alkilasyon için asidik bir katalist gibi davranır. 175-200 °C'da kildeki asit bölgeleri olefinlerin polimerizasyonu ile alkilasyonunu hızlandırır.

Ekstraksiyonda solvent olarak sülfoleinin kullanımı yurt dışından sağlanması gerektiğinden ekonomiye büyük yük getirmektedir. Bununla beraber geri kazanılması da ayrıca büyük maliyetlere sebep olmaktadır.

Solventin Ekstraksiyonu esnasında kaybının olması, genellikle şartlara bağlı olarak değişik hızda bozunarak asitte dönüşmesi ve ekipmanda korozyona neden olması sebebiyle büyük problemlerle karşılaşılır.

Bu yüzden değişik ayırma tekniklerini bu proseste denemesi gerekmektedir. Bu amaçla süperkritik karbondioksit kullanılarak Aromatik -nonaromatik ayırımı denemesine girilmiştir.

3.4.1. Sülfoleinin Özellikleri

Sülfolein prosesinde kullanılan solventin formülü Tetrametilen sulfo Tetratiyofen 1,1 dioksit'tir. Kapalı formülü $(C_4H_8 SO_2)$ olan solventin açık formülü $CH_2CH_2CH_2CH_2(SO_2)$ 'dir.

Bu kimyasal yapıdaki solvent yanabilir, bir maddedir. Mutlaka Güneş, su, darbe ve titreşimlerden korunması gerekir.

Yapısındaki toplam kükürt % 26-27 arasındadır. Kül % si maksimum % 1'dir.

3.5. Deneyin (Süperkritik CO₂- Ekstraksiyonu) Yapılışı

Önce tüplerde bastırılmış halde bulunan CO₂'den CO₂

karı(kuru buz) elde edilmiştir.Bu otaklava girebilecek, dayanıklı bir cam hazneye doldurulmuştur.

S-301- Numunesinden 100 ml.alınıp otaklava yerleştirildi.Bunun üzerine cam hazne içersindeki CO_2 dikkatlice konuldu.Otaklavin kapak kısmının yerleşeceği kısımlara silikon conta sürüldükten sonra kapağı kapatıldı.

Yarım saat contanın kuruması için beklenildi.Daha sonra kritik sıcaklığa ve basınca çıkabilmek için elektrikli ısıtıcı kullanıldı.Ancak belli bir süre sonra ısıtıcının arızalanması nedeniyle ısıtma işlemi kontrollu şekilde sıcak suyun otoklav etrafında dolaştırılmasını sağlayan sirkülatör ile yapıldı.Tabii bu uzun zaman kaybına sebep oldu.Ancak kritik sıcaklık üzerine çıkıldı.Kritik sıcaklığa çıkılmasına rağmen basınç CO_2 kritik basıncına ulaşmadı.Bunu sağlamak için otaklava N_2 - gazı basıldı.Bu problemde giderilmiş oldu.

İlk deneyimizde çıkılan basınç 80 kg/cm^2 oldu.Çıkılan sıcaklık ise $60 \pm 5^\circ \text{C}$ arasındaydı.

Bir saat süre ile 80 kg/cm^2 basınçta ekstraksiyon işlemi sürdü.Bunun sonucunda tuz-buz karışımı ile soğutulan toplama kapları içersinden geçmek üzere gazın geçişine izin verildi.Belli bir süre sonra toplama kabında 1 ml.-numunenin toplandığı görüldü.

Bu numune alınıp Gaz kromatografisinde analize gönderildi.Sonuç Tablo 9-da 1 nolu numune olarak verilmiştir.

İkinci deneyimizde de aynı numuneden 100 ml.alınıp otaklava yerleştirildikten sonra içi CO_2 karı dolu olan h hazne otoklava konuldu.Otoklav kapatıldıktan sonra kritik sıcaklığın ve basıncın üzerine çıkıldı.Bu kez basınç 100 kg/cm^2 sıcaklık ise $60 \pm 5^\circ \text{C}$ 'ye çıktı.Yine basıncı arttırmak için N_2 - gazı otaklava basıldı.

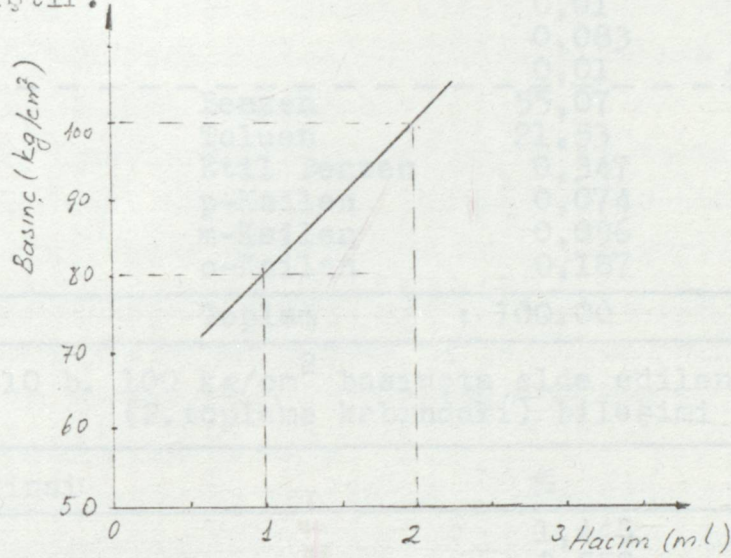
Bu deneyin sonucunda ise toplama kaplarının birinde 1,5 ml. ikincisinde ise 0,5 ml.numune toplam 2 ml'ye yakın numune elde edildi.Bu numunelerin Analizleri de yine Gaz kromatografisinde yapıldı.

Sonuçları Tablo 9-da ve Tablo(10a-10b)de 2 nolu numu-

ne analizi (1.toplama kabındaki ve 2.toplama kabındaki olmak üzere)olarak verilmiştir.

3.6. Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

İki değişik basınç altında yapılan deney sonucundan ilkinde 1 ml. ikincisinde 2 ml. numune elde edilmiştir. Basınca karşı elde edilen numune hacmi şekil-24-de gösterilmiştir.



Şekil-24- Basınca karşılık elde edilen numune hacmi miktarının gösterilmesi.

Tablo 9- 80 kg/cm² basınçta elde edilen ürünün bileşimi

Cinsi		%	
Non Aromatikler		4,115	22,68
		3,517	
		1,437	
		4,861	
		1,335	
		0,28	
		0,029	
		0,083	
		0,01	
Aromatikler	Benzen	61,4	77,32
	Tolven	15,69	
	Etil Benzen	0,118	
	p-Ksilen	0,026	
	m-Ksilen	0,035	
	o-Ksilen	0,063	
		0,08	
Toplam		100,00	

Tablo 10 a- 100 kg/cm² basınçta elde edilen ürünün
(1.toplama kabındaki) bileşimi

Cinsi	%	
Non	4,608	22,33
Aromatikler	6,772	
	3,28	
	5,821	
	1,754	
	0,01	
	0,083	77,66
	0,01	
Benzen	55,07	
Toluen	21,53	
Etil Benzen	0,347	
p-Ksilen	0,074	
m-Ksilen	0,096	
o-Ksilen	0,187	
Toplam	: 100.00	

Tablo -10 b. 100 kg/cm² basınçta elde edilen ürünün
(2.toplama kabındaki) bileşimi

Cinsi	%	
Non	1,445	22,28
Aromatikler	2,552	
	4,337	
	8,094	
	3,271	
	2,051	
	0,11	77,61
	0,367	
	0,045	
Aromatikler	35,18	
Benzen	0,049	
Toluen	0,008	
Etil Benzen	33,06	
p-Ksilen	1,65	
m-Ksilen	0,385	
o-Ksilen	0,527	
	0,089	
	1,267	
	0,262	
	2,23	
	0,888	
	0,414	
	1,667	
	0,103	
Toplam	: 100.00	

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. 80kg/cm²'de yapılan Deneme Sonucu

Başlangıç numunesi olarak alınan S. 301.in yapısında toplam Non Aromatiklerin miktarı %24,07 dir. Aromatiklerin miktarı ise %75,93 tür.

Aromatiklerden Benzen %48,56 toluen %23,99 Etil-Benzen %0,728 Para-ksilen %0,172 Meta-ksilen %0,227 ve Orta-ksilen %0,036 oranındadır.

Yapılan denemede kritik sıcaklık ve basınç üzerinde 80kg/cm²'deki Süperkritik Ekstaksiyonda elde edilen numunenin analizinde elde edilen Sonuçlar şöyledir. Non-Aromatiklerin miktarı %22,68 Aromatikler %77,32'dir.

Aromatiklerden Benzen %61,4 Toluen %15,69 Etil-Benzen %0,118 Para-ksilen %0,026 Meta-ksilen %0,035 ve Orta-ksilen %0,63 oranındadır.

Karşılaştırma yapılacak olursa Non-Aromatiklerin %1,39 oranında azaldığı, Aromatiklerin %1,39oranında arttığı gözlenmektedir.

Benzeni gözönüne alırsak %12,84 oranında bir artış, tolueni düşünürsek %8,3 oranında bir azalma olduğu görülmektedir.

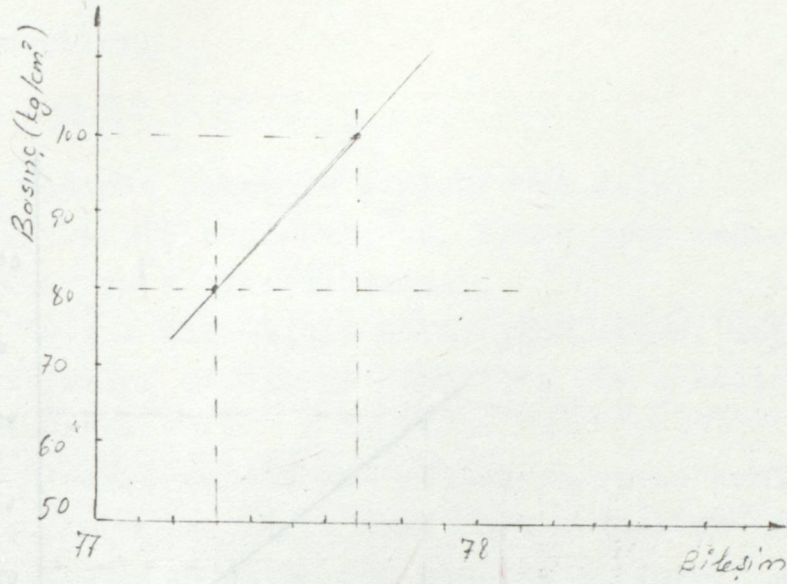
Bu değişmelerin basınca göre grafikleri şekil 25, şekil 26, ve şekil 27'de gösterilmiştir.

4.2. 100 kg/cm² de Yapılan Deneme Sonucu

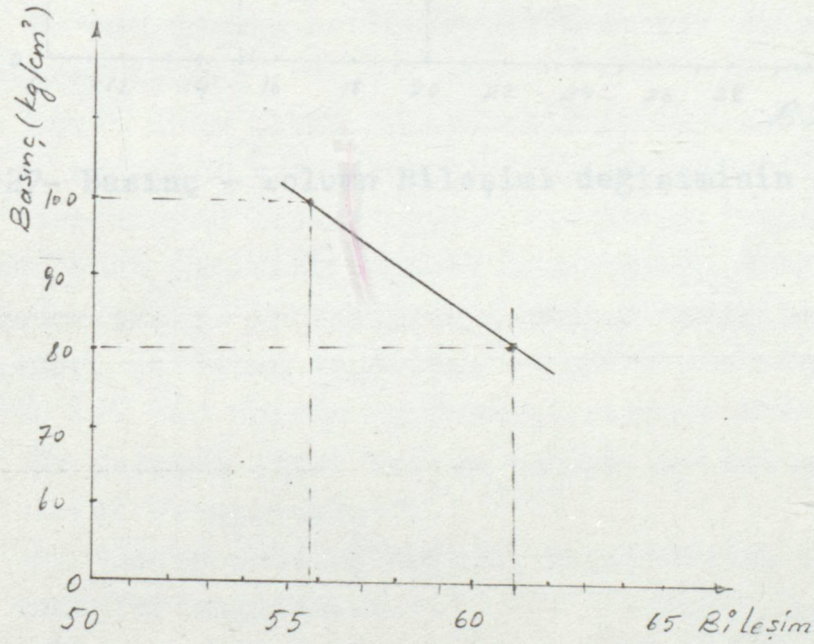
S-301 ile mukayese edersek aromatiklerin miktarı %1,74 oranında azalmakta, aromatiklerin oranı %1,73 artmaktadır.

Benzen birleşimi %6,51 artmakta Toluen bileşimi %2,46 azalmaktadır.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere Süperkritik Ekstraksiyonla Aromatik-Non aromatik ayrımı çok düşük oranlarda gerçekleştirilmektedir. Bunun Sebebi olarak yüksek olarak yüksek basınçlara kritik basınç üzerine çıkmanın çok zor olduğu seylenebilir.

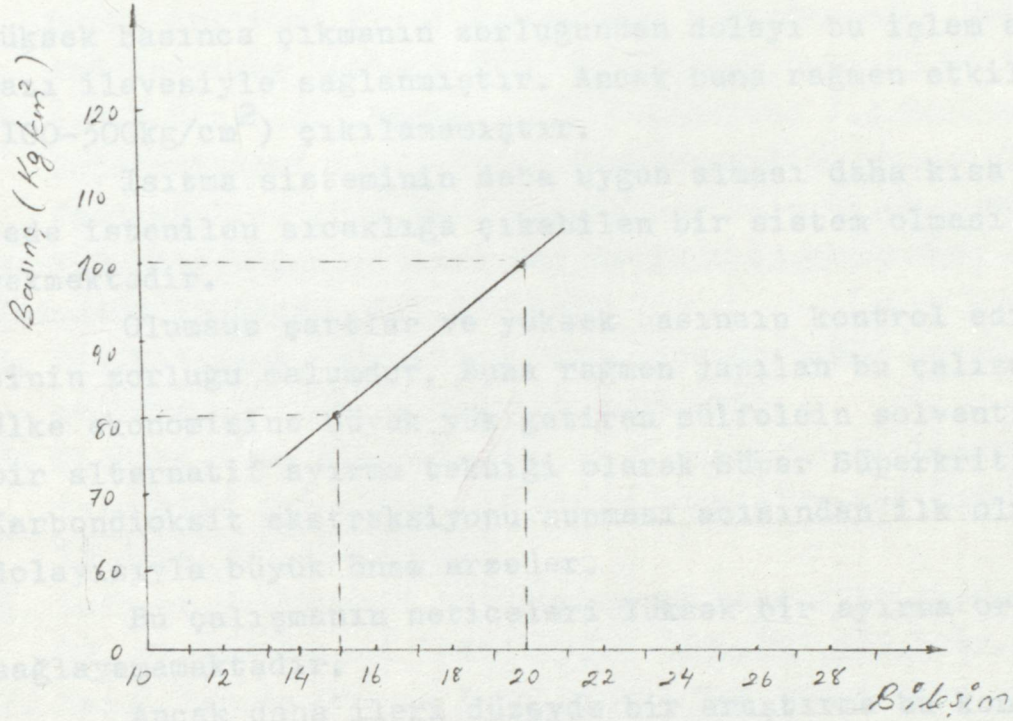


Şekil 25-Basınca Karşılık Aromatiklerin Bileşimindeki Değişme



Şekil 26- Basınca Karşılık Benzenin Bileşimindeki Değişme

4.3. Geçiriler.



Şekil 27- Basınç - Toluen Bileşimi değişiminin gösterilmesi

4.3. Öneriler.

Yüksek basınca çıkmanın zorluğundan dolayı bu işlem azot gazı ilavesiyle sağlanmıştır. Ancak buna rağmen etkili ($100-300\text{kg/cm}^2$) çıkılamamıştır.

Isıtma sisteminin daha uygun alması daha kısa sürede istenilen sıcaklığa çıkabilen bir sistem olması gerekmektedir.

Olumsuz şartlar ve yüksek basıncın kontrol edilmesinin zorluğu malumdur. Buna rağmen yapılan bu çalışma; Ülke ekonomisine büyük yük getiren sülföleın solventine bir alternatif ayırma tekniğı olarak Süper Süperkritik Karbondioksit ekstraksiyonu sunması açısından ilk olması dolayısıyla büyük önem arzeder.

Bu çalışmanın neticeleri Yüksek bir ayırma oranını sağlayamamaktadır.

Ancak daha ileri düzeyde bir araştırma bu konunun daha iyi sonuçlar verebileceğini göstermektedir.

Seperasyon kısmına uygun bir cihaz tesis edilerek Extraksiyonun yeniden, değişik basınçlarda tekrar edilmesi gerekmektedir. Bu takdirde genleşme valfi ile ani hacim genişlemesi sağlanır ve solventin çözme gücü kaybolur. Bu takdirde iyi bir ayırma gerçekleştirilmesi beklenir.

Bu çalışma Alpet Merkez Kontrol Laboratuvarında bir fikir olarak karşılanmıştır.

Bu yüzden çalışmalarımıza büyük destek sağlanmış, bütün imkânlar sağlanmıştır.

Hâlen bu konudaki yapılacak çalışmalara yardımcı olacaklarını belirtmektedirler.

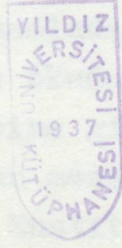
KAYNAKLAR

1. S.S.H.Rizvi,A.L.Benado,J.A.Zollweg,and J.A.Daniels,
Super critical Fluid Extraction : Fundamental Principles
and Modeling Methods,Food Technology,Only 55,65,1986
2. S.S.H.Rizvi,J.A.Daniels,A.L.Benado,and J.A.Zollweg,
Supercritical Fluid Extraction;operating principles and
food applications,Food Technology,July,57,64,1986
3. T.R.Bott,Supercritical Gas Extraction,Chemistry and
Industry,15 March, 228,232,1980.
4. D.F.Williams,Extraction With Supercritical Gases,Chemi-
cal Eng.,Sci.,V.36,11,1769,1788,1981.
5. Richard P de Filippi. CO₂ as a solvent; application to
fats,oils and other materials.Chemistry and Industry
19 June,390,394,1982.
6. Rudiger,Vollbrecht,Extraction of hops with supercritical
CO₂,Chemistry and Industry,19 June,397,399,1982.
7. Heidi Brogle,CO₂ as a solvent : its properties and app-
lications,Chemistry and Industry,19 June 385-390,1982
8. Gale G.Hoyer,Extraction with supercritical fluids :Why,
how,and so what.Chemtech July, 440-448, 1985.
9. Doç.Dr.Pala Mehmet.Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon
ve gıda sanayinde kullanım alanları.
Gıda Sanayii, 5,9-14, 1988.
10. Van Ness,Smith.Introduction to Chemical Eng.heering
Thermodynamics. (3.d.Ed.),1983.
11. Vege table oil Extraction with Supercritical CO₂ United
States Deparment of Agriculture Extension Service.
Energy Notes.March 15,1982
12. T.Reg.Bott.Fundamentals of carbon dioxide in solvent
extraction.Chemistry and Industry, 19 June 1982
13. Josef Chrastil.Solubility of Solids and Liquids in
Supercritical Gases,J.Phys.Chem.1982,86,3016,3021
14. J.P.Friedrich,G.R.List and A.J.Heakin. Free Extraction
of Oil from Soybeans Supercritical CO₂ ,
JAOCS,Vol 59,no.7, 288,291, 1982.

15. Rubert K.Roop and Aydın Akgerman.
Entrainer Effect for Supercritical Extraction of
Phenol from Water, Ind. Eng. Chem. Res.
Vol. 28, No. 10, 1543, 1546, 1989.
16. Prof. Dr. Banchemo, J.T. Badger W.L.
Introduction to Chemical Engineering, 1955.
17. Prof. Dr. Çatalbaş İ. Sınai Stokimetre.
18. Doğan Sevim, Tosun Yasemin, Petkim Petrokimya A.Ş.
Aliağa Müessese Müdürlüğü. Merkez Kontrol Laboratuvar
Müdürlüğü, Aromatikler Fabrikası ve Üretimi Teknik
Rapor 1, 1985.

Özet

1961 Yılında Kırklareli'de doğan, İstanbul'da
renimini İstanbul'da 1981 yılında 1. T. S.
İşen Marmarisi Lisesinde 1981 yılında 1. T. S.
Kimya-Betalurji Fakültesi 1987 yılında 1. T. S.
1985 Yılında burada 1985 yılında 1. T. S.
verdiği Fen Bilimleri 1985 yılında 1. T. S.
müne girdi.



ÖZGEÇMİŞ

1961 Yılında Kırklareli-Üsküp'de doğdu, İlk, Orta Öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Liseyi İstanbul Zeytinburnu İhsan Mermerci Lisesinde okuduktan sonra 1981 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesine girdi.

1985 Yılında buradan mezun olduktan sonra Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümüne girdi.

