

ASETİK ASİT - SU - SOLVENT SİSTEMLERİNİN İKİLİ VE ÜÇLÜ BUHAR LİKİT DENGE DURUMLARININ İNCELENMESİ



İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesince
«Fen Doktoru»
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Yüh. Müh. Nurbay GÜLTEKİN

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 5.12.1977
Sözlü Sınav Tarihi : 13.1.1978

Doktorayı Yöneten : Prof. Dr. Emin ULUSOY
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Muallâ TUĞTEPE
Doç. Dr. Yıldız ÖZCAN

Çalışmalarım süresince geniş ilim ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Prof.Dr.Emin Ulusoy'a ve çalışmalarımı fakültesinde yapmama müsaade eden İ.Ü.Kimya Fakültesi Dekanlığına, ayrıca İstanbulda kalabilmem için gerekli izni veren K.T.Ü.Temel Bilimler Fakültesi Dekanlığına teşekkürü bir borç bilirim.

SEMBOLLER

V= Varians sayısı

C= Dengede olan komponent sayısı

p= Denge faktörü sayısı

ψ = Dengede olan faz sayısı

R= gaz sabiti

T= Kelvin cinsinden sıcaklık

P_t = Karışımın toplam basıncı

\bar{P}_1 = Birinci komponentin kısmi basıncı

P_1 = Birinci komponentin saf haldeki buhar basıncı

x_1 = Birinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu

\bar{P}_2 = İkinci komponentin kısmi basıncı

P_2 = İkinci komponentin saf haldeki buhar basıncı

x_2 = İkinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu

y_1 = Birinci komponentin buhar faz mol fraksiyonu

y_2 = İkinci komponentin buhar faz mol fraksiyonu

A,B,C = Antonie sabitleri

Z = Sıkıştırma faktörü

n = Gazın mol sayısı

f = Fugasite

ν = Fugasite katsayısı

γ_1 = Birinci komponentin aktivite katsayısı

γ_2 = İkinci komponentin aktivite katsayısı

α_{12} = Relatif uçuculuk

H = Molar entalpi

A,B, = Van Laar sabitleri

b,c, = Margules sabitleri

S_{12} = Seçimlilik

α'_{12} = Değiştirilmiş relatif uçuculuk

ÖZET

Bu çalışmada, sulu asetik asit çözeltilerinden, asetik asidi yüksek kaynayan solventler kullanarak ekstrakte eden B.Ulusoy ve U.Dramur'un elde ettikleri ekstrakt fazından, asetik asidin destilasyonla ayrılmasının araştırılması amacıyla aşağıdaki sistemlerin buhar-likit denge durumları incelendi.

1- Kullanılan cihazın ve metodun doğruluğunu kontrol etmek amacıyla, daha önce incelenmiş olan, su-asetik asit, etanol-su, aseton-kloroform sistemlerinin buhar-likit denge eğrileri çizildi.

2-Su-asetik asit sistemine daha önce uygulanmamış olan Van Laar ve Margules denklemleri tatbik edilerek aktivite katsayıları hesaplandı ve kompozisyonla değişimlerinin grafiği çizildi. Aktivite katsayılarından yararlanılarak buhar faz kompozisyonları hesaplandı ve denel sonuçlarla karşılaştırıldı.

3-Asetik asit-dietil malonat ikili sisteminin buhar-likit denge durumları incelendi. Van Laar ve Margules denklemlerini kullanarak aktivite katsayıları hesaplandı ve kompozisyonla değişiminin grafiği çizildi. Aktivite katsayılarından yararlanarak buhar faz kompozisyonları hesaplanarak denel sonuçlarla karşılaştırıldı.

4-Asetik asit-benzil asetat ikili sisteminin buhar-likit denge durumu incelendi. Van Laar ve Margules denklemleri uygulanarak aktivite katsayıları hesaplandı ve kompozisyonla değişiminin grafiği çizildi. Aktivite katsayılarından yararlanarak buhar faz kompozisyonları hesaplanarak denel sonuçlarla karşılaştırıldı.

5-Asetik asit-benzil alkol ikili sisteminin buhar-likit denge eğrisi çizildi, Zamanla esterleşme durumu incelendi.

6-Su-asetik asit-benzil alkol üçlü sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculukları hesab edilerek solvent (benzil alkol) konsantrasyonu ile değişiminin grafiği çizildi. Bonham denklemlerinden yararlanılarak aktivite katsayıları hesab edildi.

7-Su-asetik asit-dietil malonat üçlü sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculukları hesab edilerek solvent konsantrasyonu ile değişiminin grafiği çizildi. Bonham denklemleri yardımıyla aktivite katsayıları hesab edildi.

8-Su-asetik asit-benzil asetat üçlü sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculukları hesab edilerek solvent konsantrasyonu ile değişiminin grafiği çizildi. Bonham denklemleri yardımıyla aktivite katsayıları hesab edildi.

9- Bütün bu denemelerin sonuçlarının bir arada değerlendirilmesiyle, sulu asetik asit çözeltilerinden asetik asidin, yüksek kaynayan solventlerden %41 benzil alkol %59 benzil asetat karışımının kullanılması ile ayrılması, halen uygulanmakta olan etil asetat yöntemine oranla daha ekonomik olacağı sonucuna varılmıştır.

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa

1 -Genel Kısım	1
1.1.-Fazlar Kuralı	1
1.2.-Buhar-Likit Dengelerinin Tayininde Kullanılan Metotlar	2
1.3.-İdeal Gaz Karışımları	3
1.4.-İdeal Likit Karışımları	4
1.5. İdeal Buhar-Likit Denge Durumları	4
1.6. İdeal Olmayan Gaz Karışımları	6
1.7. İdeal Olmayan Likit Karışımları	7
1.8. İdeal İkili Sistemlerin Buhar-Likit Dengeleri.	9
1.9. İdeal Olmayan Sistemlerin Buhar-Likit Dengeleri.	10
1.10.Aktivite Katsayılarını Etkileyen Değişkenler.	10
1.11.Aktivite Katsayılarının Hesaplanması	12
1.11.1 Van Laar Denklemleri	12
1.12. Margules Denklemleri	15
1.13. Hesapların Deneylerle Uygunluğunun Kontrolü ..	16
1.13,1 Tucker ve Mason Testi	16
1.13.2 Redlich ve Kister Testi	17
1.13.3 Broughton ve Brearley testi	17
1.13.4 Black testi	17
1.14 Üçlü Sistemlerin Aktivite Katsayılarının hesabı	17
1.15 Bonham Denklemlerindeki Sabitlerin Tayini	18
1.16 İkili Sistemlerin txy ve xy diagramlarının Çizimi	18
1.17 Üçlü Sistemlerin Buhar-Likit Denge Durumlarının Grafik olarak İncelenmesi	19
1.18 Azeotropik ve Ekstraktif Destilasyon	19
1.19 İlave Edilen Solventin Özellikleri	20

1.20 Ekonomik Faktör Olarak Relatif Uçuculuk	20
1.21 Solventin Seçimliliği	22
1.22 Solvent Seçimliliğine Etki Eden Faktörler	22
1.22.1 Temperaturün Seçimliliğe Etkisi	23
1.22.2 Basıncın Seçimliliğe Etkisi	23
1.22.3 Solvent Oranının Seçimliliğe Etkisi	23
1.22.4 Molekülün Relatif Büyüklüğünün Seçimliliğe Etkisi	23
1.22.5 Hidrojen Köprüsünün Seçimliliğe Etkisi	24
1.23 Seçimliliği Tahmin Etme Metotları	24
1.24 Matematik Olarak Seçimliliğin İfadesi	25
1.25 Robinson ve Gilliland Metodu	26
2. Denel Kısım	27
2.1 Denemelerin Yapıldığı Cihaz	27
2.2 Cihazın Denel sonuçlarının Kontrolü	28
2.2.1.Su-Asetik ASit Sistemi	29
2.2.2 Etanol-Su Sistemi	29
2.2.3 Aseton-Kloroform Sistemi	30
2.3 Su-Asetik Asit İkili Sistemi	31
2.3.1 Analiz	31
2.3.2 Margules Sabitlerinin Tayini	32
2.3.3 Margules Denklemleriyle Aktivite Katsayıları Hesabı	34
2.3.4 % Sapma Değerlerinin Hesabı	34
2.3.5 Van Laar Denklemlerinin Sabitlerinin Hesabı	36
2.3.6 Aktivite Katsayılarının Hesabı	38
2.3.7 % Sapma Değerlerinin Hesabı	38
2.3.8 Black Testinin Uygulanması	41
2.3.9 Redlich ve Kister Testinin Uygulanması	42
2.4 Asetik Asit-Benzil Asetat İkili Sistemi	43
2.4.1 Analiz	43
2.4.2 Margules Sabitlerinin Tayini	45

2.4.3 Margules Denklemleriyle Aktivite Katsayılarının hesabı	45
2.4.4 % Sapma Değerlerinin Hesabı	46
2.4.5 Van Laar Denklemlerinin Uygulanması	48
2.4.6 Aktivite katsayılarının Hesabedilmesi	49
2.4.7 % Sapma Değerlerinin Hesabı	49
2.4.8 Black Testinin Uygulanması	52
2.4.9 Redlich ve Kister Testinin Uygulanması	54
2.5 Asetik Asit-Dietil Malonat İkili Sistemi	54
2.5.1 Analiz	54
2.5.2 Margules Denklemlerinin sabitlerinin Tayini	54
2.5.3 Aktivite katsayılarının Hesabedilmesi	57
2.5.4 % Sapma Değerlerinin Hesabı	57
2.5.5 Van Laar Denklemlerinin Uygulanması	58
2.5.6 Aktivite Katsayılarının Hesaplanması	60
2.5.7 % Sapma değerlerinin Hesaplanması	60
2.5.8 Black Testinin Uygulanması	61
2.5.9 Redlich ve Kister Testinin Uygulanması	62
2.6 Asetik Asit-Aseto Aset Esteri İkili Sistemi	64
2.7 Asetik Asit- Benzil Alkol İkili Sistemi	64
2.7.1 Analiz	64
2.7.2 Esterleşme Durumunun İncelenmesi	65
2.8 Su-Asetik Asit-Dietil Malonat Üçlü Sistemi	68
2.8.1 Analiz	68
2.8.2 Değiştirilmiş Relatif Uçuculukların Hesabı	69
2.8.3 Aktivite Katsayılarının Hesabı	72
2.8.4 Solvent Oranıyla Buhar-Likit Denge Eğrisinin Değişimi	73
2.9 Su-Asetik Asit-Benzil Alkol Üçlü Sistemi	76
2.9.1 Analiz	76
2.9.2 Değiştirilmiş Relatif Uçuculukların Hesabı	76
2.9.3 Aktivite Katsayılarının Hesabı	78
2.9.4 Solvent Oranıyla Buhar-Likit Denge Eğrisinin Değişimi	79
2.10 Su-Asetik Asit-Benzil Asetat Üçlü Sistemi	81

2.10.1 Analiz	81
2.10.2Değiştirilmiş Relatif Uçuculukların Hesabı	81
2.10.3 Aktivite Katsayılarının Hesaplanması	81
3.Sonuçların Tartışılması	84
4. Literatür	85

I. GENEL KISIM

1.1 Fazlar Kuralı

Fazlar kuralı J.Williard Gibbs(8) tarafından 1876 da ortaya atılmıştır.Bu kurala göre,dengedeki bir sistemin denge durumunu koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktörü sayısı,denklem 1.1 yardımıyla bulunabilir.

$$V=C+p-\psi \quad (1.1)$$

Burada,

V=Sistemin denge durumunu koruyabilmesi için gerekli denge faktörü veya varians sayısıdır.

C=Dengedeki sistemde bulunan komponent sayısıdır.

p=Denge faktörü sayısıdır (basınç,temperatür v.s.)

ψ =Denge durumundaki faz sayısıdır.

Faz: Heterojen bir sistemin diğer kısımlarından kesin sınır yüzeyleriyle ayrılan kısmına faz denir.

Dengeye etki eden faktörlerin temperatür ve basınç olduğu sistemlerde $p=2$ dir.

$$V = C + 2 - \psi \quad (1.2)$$

1.1.1 Variansız Sistemler ($V = 0$)

$$0 = C + 2 - \psi \quad \text{buradan} \quad \psi = C + 2 \quad \text{olur.}$$

Bu,sistemdeki faz sayısının komponent sayısından iki fazla olduğunu göstermektedir.V = 0 olduğu için sistem tamamen bellidir.

1.1.2 Bir Varianslı Sistemler ($V = 1$)

$1 = C + 2 - \psi$ buradan $\psi = C + 1$ olur.Yani dengedeki sistemin faz sayısı komponent sayısından bir fazladır.V = 1 olduğundan sistemin belli olması için tek bir

denge faktörünün bilinmesi gerekir.Örneğin:Saf bir likidin buhar basıncı belli ise kaynama noktası da belli demektir.

1.1.3 İki Varianslı Sistemler (V = 2)

$2 = C + 2 - \psi$ buradan $\psi = C$ olur.Yani dengedeki sistemin faz sayısı komponent sayısına eşittir.V = 2 olduğundan sistemin belli olması,iki denge faktörünün önceden tesbit edilmesiyle mümkündür.Örneğin:İkili bir likit karışımının bilinen konsantrasyon ve basınçlarda kaynama noktaları bellidir.

1.2 Buhar-Likit Dengelerinin Tayininde Kullanılan Metotlar

Buhar-likit dengelerinin tayini için kabul edilmiş dört önemli metot mevcuttur.

1.2.1 En eski metotlardan biri,likit fazın,takriben %0.5 i kadar buhar faz elde edilmesi esasına dayanır.Yani,buhar miktarının likit miktarına oranı çok küçüktür.Bu metodun diğer metotlara üstünlüğü basit oluşudur.Fakat analiz edilecek buhar örneğinin az ve buharın kap cidarlarında kondanse olması gibi sakıncaları vardır.Bu da buharın uçucu komponent bakımından gereğinden daha zengin olmasına neden olur.

1.2.2 Rosanoff,Lamp ve Breithut(5) tarafından geliştirilmiştir.Kaynama sabit kompozisyonda bir buhar geçişi olunca ya kadar devam eder.Sistem dengeye ulaştıktan sonra kaynama ile kompozisyon değişmez.Böylece bu metot oldukça kesin sonuçlar verir.Sabit kompozisyon geçişini temin etmek maharet ve tecrübe ister.

1.2.3 Rosanoff, Bacon ve White(4) tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Destilasyon esnasında kondensat birini takip eden birkaç persiyon halinde toplanır.

1.2.4 Othmer(6-7) tarafından geliştirilmiştir. Bu metot, bir kaynamanın olduğu kısım, birde kondensatın toplandığı kısma içeren cihazlarla gerçekleştirilir. Kaynamanın olduğu kısımdan çıkan buharlar, kondense olduktan sonra tekrar kaynama kabına geri dönerler. Sistem dengeye ulaştığında, kaynama kabından çıkan buhar kompozisyonu, dönen kondensat kompozisyonu ile aynıdır. Buhar-likit denge cihazlarının en gelişmişleri bu esastaki prensibe göre çalışanlarıdır.

Buhar-likit dengelerinin anlaşılması için ideal gaz kanunlarının, ideal çözelti kanunlarının bilinmesi gereklidir. Sadece pratikte karşılaşılan karışımların çoğu ideal olmadığından, böyle karışımlar için geliştirilmiş düzeltme faktörlerini neler olduğunu ve nasıl saptandığını hatırlamakta yararlıdır.

1.3 İdeal Gaz Karışımları

İdeal gaz kanunlarına uyan karışımlara ideal karışımlar denir. Bir mol ideal gaz karışımının hacmi için (1.3) eşitliği geçerlidir.

$$v = \frac{R T}{P_t} \quad (1.3)$$

Dalton (12) kanununa göre, bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımdaki gazların kısmi basınçları toplamına eşittir.

$$P = \sum_{n=1}^n P_n = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

Bir mol karışım demek, karışımdaki gazların mol fraksiyonları toplamının bir olması demektir.

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + \dots + X_n = 1$$

V = Bir mol karışımın hacmi

R = Gazlar sabiti

T = Karışımın kelvin cinsinde sıcaklığı

P_t = Karışımın toplam basıncı

İdeal gazlarda ve gaz karışımlarında, moleküller arası uzaklıklar, moleküllerin büyüklükleri eşit olduğundan, fiziksel çekim kuvvetlerinin bileşkeleri her tarafta sıfırdır. Ayrıca moleküller arası uzaklıkların eşit olması nedeniyle bir asosiyasyon ve moleküller arası herhangi bir kimyasal etki yoktur. İdeal gaz karışımı, tamamen saf bir ideal gaz gibi hareket edebilir.

1.4 İdeal Likit Karışımları

Her oranda birbirisiyle karışabilen likitler karıştırıldığında hacim ve ısı değişimi olmuyor, aynı zamanda sistem Raoult (17) kanununa uyuyorsa böyle karışımlara ideal likit karışımları denir. İdeal likit karışımları için Raoult kanununun ifadesi denklem 1.4 de görüldüğü gibidir.

$$P_1 = P_1 X_1 \quad (1.4)$$

P_1 = Birinci komponentin kısmı basıncıdır.

P_1 = Birinci komponentin aynı sıcaklıkta saf haldeki buhar basıncıdır.

X_1 = Birinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonudur.

Herhangi bir karışımdaki komponentlerin kısmi basınçları likit fazdaki mol fraksiyonları ile orantılıdır.

1.5 İdeal Buhar-Likit Dengeleri

Destilasyonun ana prensibi buhar-likit dengesine dayanır. Bu nedenle kısmi basınçlarla ilgili Dalton kanunu ile konsantrasyonlarla ilgili Raoult kanununu iyice anlamak yerinde olur.

Dalton Kanunu: Bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımı meydana getiren gazların kısmi basınçları toplamına eşittir.

$$P_t = \sum_{n=1}^n P_n = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (1.5)$$

Yine Dalton kanunu, kısmi basıncın, karışımdaki gazın molekül sayısı ile orantılı olduğunu ifade eder.

$$P = y_1 P_t \quad (1.6 a)$$

P = Birinci komponentin kısmi basıncıdır.

y_1 = Birinci komponentin gaz fazındaki mol fraksiyonudur

P_t = Gaz karışımının toplam basıncıdır.

Raoult Kanunu(17): Bir likit karışımındaki herhangi bir komponentin kısmi basıncı, o komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu ile orantılıdır.

$$P = x_1 P_1 \quad (1.6 b)$$

P = Birinci komponentin kısmi basıncıdır.

P_1 = Birinci komponentin aynı sıcaklıkta saf haldeki buhar basıncıdır.

x_1 = Birinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonudur,

Buhar ve likit fazların ideal davrandığı varsayılarak

Dalton ve Raoult kanunlarının kombinasyonu yapılırsa, denklem

(1.7) elde edilir.

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_n = \sum_{i=1}^n P_t y_n = \sum_{i=1}^n x_n P_n \quad (1.7)$$

(1.7) denklemini karışımdaki bir komponent için aşağıdaki

gibi yazılabilir.

$$y_1 P_t = x_1 P_1 \quad (1.8)$$

Bir komponentin bu denklemdeki yegane özelliği, saf haldeki buhar basıncı (P_1) dir. P_1 sıcaklığın direkt bir fonksiyonudur. P_1 in büyüklüğü oranında bir komponentinin uçuculuğu büyük olur. Yani, bir komponentin diğer bir komponente oranla daha uçucu olması demek, aynı sıcaklıkta buhar basıncının diğerinden büyük olması demektir. Buhar basıncı ile sıcaklık arasındaki en geçerli ilişki Antoine(9) tarafından verilmiştir.

$$\log P = A - \frac{B}{C + t} \quad (1.9)$$

Burada, A, B, C sabit sayılar olup, komponentlere ve temperatur aralıklarına göre ayrı ayrı tayin edilirler. P basınç t°C cinsinden sıcaklıktır.

Relatif uçuculuk, destilasyon hesaplamalarında geniş ölçüde kullanılan bir münasebettir ve destilasyonda komponentlerin bir birinden ayrılabilme gücünün ölçüsü olarak düşünülebilir. Relatif uçuculuk ne kadar büyük olursa, iki komponentin bir birinden ayrılması o kadar kolay olur ve az masraf gerektirir. Relatif uçuculuk (α_{12}) buhar ve likit kompozisyonları tayin edilerek denklem (1.10) yardımıyla hesaplanabilir.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (1.10)$$

1.6 İdeal Olmayan Gaz Karışımları

Gerçek gazlarda moleküller arası uzaklıkların ve moleküllerin büyüklüklerinin farklı olması nedeniyle çeşitli fiziksel ve kimyasal etkiler, moleküller arası çekim kuvvetleri ortaya çıkar. Bu nedenle artık ideal gaz kanunları geçerli olmaz. İdeal durumlardan sapmaların ifadesi için birçok yol vardır. Destilasyon çalışmaları bakımından en faydalı olanları sıkıştırma faktörü (denklem 1.11) ve fügenite kavramlarıdır.

$$Z = \frac{P V}{n R T} \quad (1.11)$$

Burada,

P = Gazın basıncı

T = Gazın sıcaklığı (kelvin cinsinden)

R = Gaz sabiti

n = Gazın mol sayısıdır.

Aynı basınç ve temperaturdeki gerçek gaz hacminin, ideal gaz hacmine oranına sıkıştırma faktörü denir. Basınç sıfıra giderken bu oran bütün gazlar için bire yaklaşır. Bu nedenle, bütün gazlar için atmosfer basıncında ve altında bu oran bir olarak kabul edilebilir. Ancak yüksek basınçlarda birden oldukça farklı olmaktadır.

Fügasite Katsayısı: Gerçek gazın kısmi baskısının, bu gazın ideal davrandığı varsayıldığındaki kısmi baskısına oranına eşittir.

$$v = \frac{f}{P} \quad (1.12)$$

f = Gerçek gazın kısmi baskısı (fügasite)

P = Bu gazın ideal davrandığı varsayıldığındaki kısmi baskısı

v = Fügasite katsayısı

Lewis ve Randall (26) fügasiteyi aşağıdaki şekilde tanımlamışlardır.

$$\left(\frac{fG}{fP} \right)_T = R T \ln f \quad (1.13)$$

Fügasite, atmosfer basıncı ve bunun altındaki basınçlarda ideal gazın kısmi basıncına aşağı yukarı eşittir. Yani düşük basınçlarda fügasite katsayısı bire çok yakın olduğundan bir olarak kabul edilebilir.

1.7 İdeal Olmayan Likit Karışımları

İdeal olmayan likit karışımlarında moleküller arası uzaklık gaz haline oranla çok küçük ve moleküller arası çekim kuvvetleri daha büyüktür. Bu arada karışımdaki maddelerin özelliklerine bağlı olarak çeşitli fiziksel ve kimyasal etkiler ortaya çıkar. Butün bu etkiler nedeniyle karışım artık ideal likit

kanunlarından sapmalar gösterir. İdeal likit karışımlarına uygulanan Raoult kanunundan pozitif veya negatif yönde bir sapma ortaya çıkar. Bütün bu sapmalar aktivite katsayısıyla belirtilebilir.

Aktivite katsayısı ideal durumdan sapmanın nedeni değil, sapmaların bir ölçüsü olmaktadır. Raoult kanununa aktivite katsayısının ilavesiyle ideal olmayan likitler için hesaplamalar yapılabilir.

$$P_1 = \gamma_1 x_1 P_1^* \quad (1.14)$$

P_1 = Birinci komponentin kısmi baskısı

γ_1 = Birinci komponentin aktivite katsayısı

x_1 = Birinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu

P_1^* = Birinci komponentin aynı sıcaklıkta saf haldeki

buhar baskısıdır.

Fugasite ve aktivite katsayılarının Raoult ve Dalton kanunlarına ilavesi sonucu (1.8) denklemi aşağıdaki şekli alır.

$$v_1 y_1 P_t = \gamma_1 x_1 P_1^* \quad (1.15)$$

Eğer değişkenler arası ilişkiler bilinir veya tahmin edilebilirse buhar-likit dengelerinin hesaplanmasında bu denklem esas olarak kullanılabilir.

İdeal olmayan sistemlerde relatif uçuculuk (1.16) denklemiyle hesaplanabilir.

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 / \gamma_2 x_1}{\gamma_2 / \gamma_2 x_2} \quad (1.16)$$

Relatif uçuculuk sistemin özelliğine bağlı olarak sıcaklıkla artar, azalır veya sabit kalır. Relatif uçuculuk sıcaklıkla, buhar basınçlarına oranla çok daha az değişir.

1.8 İdeal İkili Sistemlerin Buhar-Likit Dengeleri

Karışımın ideal davranması halinde,

1-Karışımın hacminde karışma nedeniyle bir değişme yoktur.

2-Karışma ısısı sıfırdır.

3-Moleküller arası fiziksel ve kimyasal etkiler yoktur

Buhar ve likit kompozisyonları, ikili sistemin ideal olduğu kabul edilerek atmosfer basıncı civarında saf komponentlerin buhar basınçları ve temperatur verilerinden hesaplanabilir. Buhar basınçları Antoine(9) denklemi(1.9) veya temperatur ile basınç arasında çizilen grafikten yararlanarak bulunabilir.

Dalton ve Raoult kanunlarının kombinasyonu sonucu kompozisyonlarla basınçlar arasında (1.17) ve (1.18) denklemleri elde edilir.

$$x_1 = \frac{P_t - P_2}{P_1 - P_2} \quad (1.17)$$

$$y_1 = \frac{P_1 x_1}{P_t} \quad (1.18)$$

İdeal ikili sistemlerde ve ideale çok yakın sistemlerde likit kompozisyonu ve relatif uçuculuk bilindiği taktirde buhar faz kompozisyonu (1.19) denklemiyle, buhar faz kompozisyonu bilindiğinde (1.20) denklemiyle de likit faz kompozisyonları hesaplanabilir.

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1)x_1} \quad (1.19)$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha_{12} - y_1 (\alpha_{12} - 1)} \quad (1.20)$$

1.9 İdeal Olmayan Buhar-Likit Dengeleri

Pratikte karşılaşılan ikili sistemlerin çoğu ideal olmayan sistemlerdir. Destilasyon hesaplamaları için uygun bir kesimdeki buhar-likit denge kompozisyonu verilerine sahip olmak gerekir. Bu veriler değişik yöntemlerle elde edilebilir.

1-Denel olarak tayin edilebilirler.

2-Sistemin ideal davrandığı kabul edilerek, denge verileri ideal denklemlerden yararlanarak yaklaşık olarak hesaplanabilir.

3-Sisteme ait çok az sayıdaki deneysel noktaların kesin olarak tayin edilmiş verilerinden gidilerek bütün diğer noktaların buhar-likit denge verileri çeşitli formülleri kullanarak hesaplanabilir.

4-Saf komponentlerin fiziksel verilerinden yararlanarak buhar-likit denge verileri hesaplanabilir.

Buhar-likit denge verilerinin hesaplanmasının tam ve kesin bir yöntemi yoksa, deneysel verilerin kullanılması en uygundur. İdeale yakın olarak bilinen sistemler için ideal denklemlerin kullanılması, mühendislik bakımından kesin olan sınırlar içerisinde memnuniyet verici olabilir. Eğer sistem ideal değil ve deneysel verileri de çok az ise üçüncü yöntemin kullanılması gereklidir. Dördüncü yöntem kaba bir yaklaşım sağlamak amacıyla kullanılabilir.

1.10 Aktivite Katsayısını Etkileyen Değişkenler

Gibbs ve Duhem (13-14) iç enerjinin yüzeysel dağılımını, elektiriksel ve manyetik alanların etkilerini ihmal ederek termodinamiğin temel denklemleri yardımıyla aktivite katsayısı ve kompozisyon arasındaki ilişkiyi veren (1.21) genel denklemini

türetmişlerdir.

$$x_1 \left(\frac{\delta \ln \gamma_1}{\delta x_1} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\delta \ln \gamma_2}{\delta x_1} \right)_{P,T} + \dots + x_n \left(\frac{\delta \ln \gamma_n}{\delta x_1} \right)_{P,T} = 0 \quad (1.21)$$

Türetmede kabul edilen şartlar nedeniyle, bu denklem sadece sabit sıcaklık ve basınçtaki sistemlere uygulanabilir. Göz önüne alınan özel bir sistem için gerekli olan bazı basit kabuller yapılmadıkça bu denklem entegre edilemez.

Ibl ve Dodge (15), Gibbs-Duhem denklemini ikili bir sistem için aşağıdaki şekilde ifade ettiler.

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = Z dx_1 \quad (1.22)$$

$$Z = - \frac{\Delta H}{RT^2} \left[\frac{dT}{dx_1} \right]_{P,T} \quad (1.23)$$

$$\Delta H = H - x_1 H_1^0 - x_2 H_2^0 \quad (1.24)$$

H, H_1^0, H_2^0 karışımın ve komponentlerin denge şartlarında likit haldeki molar entalpileridir.

Aktivite katsayısı üzerine basıncın etkisi (1.25) denkleminde gösterilmiştir.

$$\ln \frac{\gamma_1 \frac{P_1}{P_2}}{\gamma_2 \frac{P_1}{P_2}} = \frac{1}{RT} (V_1 - V_1^0)_{ort} (P_1 - P_2) \quad (1.25)$$

Aktivite katsayısı üzerine sıcaklığın etkisi (1.26) denkleminde gösterilmiştir.

$$\ln \frac{\gamma_1 \frac{T_1}{T_2}}{\gamma_2 \frac{T_1}{T_2}} = \left[\frac{H_1 - H_1^0}{R} \right]_{ort, T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{K}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \quad (1.26)$$

1.11 Aktivite Katsayılarının Hesaplanması

Aktivite katsayılarının hesaplanması için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan en çok bilinen Van Laar ve Margules denklemleriyle hesaplama yöntemleridir.

1.11.1 Van Laar Denklemleri (19)

$$\ln \gamma_1 = \frac{B / T}{\left(\frac{x_1}{x_2} + A + 1 \right)^2} \quad (1.27)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{AB / T}{\left(\frac{x_2}{x_1} + A \right)^2} \quad (1.28)$$

Bu denklemlerde aktivite katsayısı, konsantrasyonların oranı ve sıcaklıkla değişmektedir. Denklemlerdeki A ve B sabitlerinin, karışımdaki komponentlerin yapılarına bağlı olarak bütün ikili karışımlar için ayrı ayrı tayin edilmesi gerekir. Çünkü aktivite katsayılarının hesaplanması için A ve B sabitlerinin bilinmesi şarttır. Bu sabitlerin tayin edilmesinde kullanılan yöntemler den bahsetmek yerinde olur.

1.11.1.1 Tek bir noktanın kesinlikle tayin edilen deneysel verilerini kullanarak A ve B sabitleri hesaplanabilir. Bu nokta, azeotropik sistemler için azeotropun olduğu, diğerleri için likit faz kompozisyonu 0.4-0,6 aralığında seçildiğinde daha iyi sonuçlar verir. Bu tek noktanın x, y, P, P, t değerleri denel olarak saptanır. (1.15) denkleminde aktivite katsayıları hesaplanarak (1.29) denkleminde yerine konularak A sabiti bulunur. (1.29) denkleminin elde edilmesi için (1.28) denkleminin sağ tarafının payı ve paydası $\left(\frac{x_1}{x_2} \right)^2$ ile çarpılıp (1.27) denklemi ile bölünür.

$$\ln \gamma_1 = \frac{AB/T \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2}{\left(A + \frac{x_2}{x_1}\right) \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2} = \frac{AB/T \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2}{\left(A \frac{x_1}{x_2} + 1\right)^2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{B / T}{\left(\frac{x_1}{x_2} A + 1\right)^2}$$

$$\frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1} = A \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 \implies A = \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1} \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 \quad (1.29)$$

(1.29) förmülünden bulunan A sabiti (1.27) veya (1.28) denkleminde yerine konularak B sabiti hesab edilir.

1.11.1.2 (1.15) förmülü ile aktivite katsayıları kabaca hesaplanır. Van Laar denklemlerini değişik bir şekliyle yazdığımızda (1.30) ve (1.31) förmülleri elde edilir.

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} = \frac{A}{B^{0.5}} \frac{x_1}{x_2} + \frac{1}{B^{0.5}} \quad (1.30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} = \frac{1}{(AB)^{0.5}} \frac{x_2}{x_1} + \frac{A}{B}^{0.5} \quad (1.31)$$

$(T \ln \gamma_1)^{-0.5}$ ile $\frac{x_1}{x_2}$ arasında çizilen grafik bir doğrudur. Bu doğrunun eğimi $\frac{A}{B^{0.5}}$ değerine, $(T \ln \gamma_2)^{-0.5}$ eksenini kestiği nokta da $\frac{1}{B^{0.5}}$ değerine eşittir. Bu değerlerden yararlanarak A ve B sabitleri hesab edilir. (1.31) denkleminde yararlanarak A ve B sabitleri tekrar hesab edilerek her ikisinin ortalaması alınır.

1.11.1.3 $T \ln \gamma_1$ ile x_1 arasında çizilen grafikte, $x_1=0$ olunca $T \ln \gamma_1 = B$ değerini verir. $T \ln \gamma_2$ ile x_2 arasında grafik de $x_2=0$ olunca $T \ln \gamma_2 = \frac{AB}{B/A}$ değerini verir. Böylece A ve B sabitleri tayin edilmiş olur.

1.11.1.4 Van Laar Denklemlerinin Diğer Uygulamaları

Van Laar denklemleri, likit karışımlarında karşılaşılan doğal olayları kalitatif olarak karakterize edebilir. Denklemler aşağıdaki gibi kombine edilebilir.

$$\ln \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{1}{\alpha_{12}} \right) \right] = \frac{\left[A \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^2 - 1 \right] \frac{B}{T}}{\left(1 + \frac{x_1}{x_2} A \right)^2}$$

Bu denklem buhar basınçları oranının, relatif uçuculuğa bölümünün tabii logaritmasını, Van Laar sabitleri ve konsantrasyonlar oranının bir fonksiyonu olarak verir. Denklemden de anlaşıldığı gibi çözelti ideal ise $\frac{P_1}{P_2} = \alpha_{12}$ olacağından logaritmik terim sıfır olacaktır. Bu ise, sağ taraftaki çarpanlardan en az birinin sıfır olmasını gerektirir. Sağ taraftaki çarpanların sıfır olması için ya $B=0$ veya $\sqrt{A} = \frac{x_2}{x_1}$ olmalıdır. Yukarıdaki varsayımın tersini düşünürsek, $B=0$ olduğunda denklemin her iki tarafı da sıfır olur. Sol tarafın sıfır olması için $P_1/P_2 = \alpha_{12}$ olmalıdır. Bu ise ideal sistemler taktirinde gerçekleşir. Buna göre B sabiti, herhangi bir sistemin ideal olup olmadığını belirttiği gibi sapmaların da bir ölçüsü olmaktadır.

Yukarıdaki denklemi değişik limitlerde incelersek enteresan sonuçlar ortaya çıkar. Örneğin: $x_1 \rightarrow 0$ olurken denklemin sağ tarafı $-\frac{B}{T}$ değerine eşit olur. Bu terimin işareti B nin işaretine göre değişir ($T > 0$). B, maksimum kaynayan azeotroplar için negatif, diğer bütün karışımların pek çoğu için pozitifdir. $0 > B$ olduğunda $\frac{P_1}{P_2} > \alpha_{12}$; $0 < B$ olduğunda $\frac{P_1}{P_2} < \alpha_{12}$ olur. $\frac{P_1}{P_2} < \alpha_{12}$ halinde düşük konsantrasyondaki komponenti ayırmak

ideal çözelti kanunlarından beklenenden daha kolay olacaktır.

$\frac{P_1}{P_2} > \alpha_{12}$ durumunda bunun tersi olmaktadır.

$x_2 \rightarrow 0$ olurken, sağ tarafın limiti $\frac{B}{A \cdot T}$ değerine eşit olur. A bütün haller için pozitiftir. O halde logaritmik terimin işareti yine B nin işaretine bağlıdır. B pozitif ise relatif uçuculuk ideal relatif uçuculuktan daha küçüktür. Örneğin: Düşük konsantrasyonlarda relatif uçuculuk, ideal çözeltininkinden daha büyük. yüksek konsantrasyonlarda daha küçüktür. B negatif olduğunda yukarıda söylenenlerin tersi geçerli olur.

Sağ tarafın sıfır olduğu ikinci durum yani $A^{0,5} = \frac{x_2}{x_1}$ olduğunda sistem B nin değerine bağlı olmadan Raoult kanunu ile uyacaktır. Çoğukarışımlar için A sabitinin değeri 0,5-2 aralığındadır. Herhangi bir ikili sistem için Raoult kanunu, buhar-likit denge eğrisinin orta kısımlarında uc kısımlarına oranla daha doğru sonuçlar vermektedir.

1.12 Margules Denklemleri (49)

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = b + c x_2 \quad (1.32)$$

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = b + c (0.5 + x_2) \quad (1.33)$$

Aktivite katsayılarının hesaplanması için b ve c sabitlerinin tayin edilmesi gereklidir. Bu sabitler aşağıdaki yöntemlerle tayin edilir.

1.12.1 Tek bir noktanın deneysel verilerini kullanarak

(1.15) formülünden aktivite katsayıları hesap edilir. Bulunan değerler (1.32) ve (1.33) denklemlerinde kullanılarak b ve c sabitleri tayin edilir. Bu sabitler tayin edildikten sonra diğer bütün

noktaların aktivite katsayıları (1.32) ve (1.33) denklemlerinden hesabedilebilir.

1.12.2 $\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$ ile x_2 ve $\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2}$ ile $(0.5+x_2)$ arasında çizilen doğrulardan yararlanarak b ve c sabitleri bulunabilir. İki grafikten bulunan değerlerin ortalaması alınmalıdır. Burada kullanılan aktivite katsayıları deneysel sonuçların (1.15) formülüne uygulanması sonucunda bulunan değerlerdir.

1.13 Hesapların Deneyle Uygunluğu

Van Laar ve Margules denklemleriyle bulunan aktivite katsayıları (1.15) formülünde yerine konularak buhar fazın kompozisyonları hesabedilir. Deneyle bulunan buhar faz kompozisyonu ile hesabedilen buhar faz kompozisyonu arasında aslında hiç fark olması gerekir. Ancak deneysel hataların olabileceği ve bu denklemlerin sistemlere uygulanamayacağı durumlarda bu fark çok büyük olur. Herhangi bir sisteme bir denklemin uygun olup olmadığını anlamak için aşağıdaki testler yapılır.

1.13.1 Tucker(41) ve Mason(42) Testi

Bu teste göre $\left[\frac{y_h - y_d}{(y - x)_d} \right] \cdot 100$ değeri "sapma" diye adlandırılmıştır. % ortalama sapma değeri 0-5 aralığında ise denklemin sisteme uygunluğu çok iyi, 5-11 aralığında iyi sayılabilir, 11 den büyük ise fena olduğu kabul edilmiştir.

Gerçek ikili sistemler için termodinamik ilişkiler, deneylerden sapmalar göstermektedir. Deneyle bulunan çoğu Gibbs-Duhem (13-14) eşitliğine dayandırılmıştır. Bir ikili sistem için Gibbs-Duhem eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\left[\frac{\frac{\delta \ln \gamma_1}{\delta x_1}}{\frac{\delta \ln \gamma_2}{\delta x_2}} \right] = - \frac{x_2}{x_1} \quad (1.34)$$

Aktivite katsayılarının logaritmalarıyla likit kompozisyonları arasında çizilen grafiklerin eğimleri oranı, likit mol fraksiyonları oranının negatif işaretlisine eşittir. Buna termodinamik olarak deneylerin uygunluğu adı verilir.

1.13.2 Redlich ve Kister (18) Testi

Bu teste göre $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ ile x_1 arasında çizilen grafiğin $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0$ hattının altındaki alanı üstündeki alanla karşılaştırarak denklemin sisteme uygun olup olmadığı saptanabilir. Eğer alanlar eşit ise denklem sisteme uygun, değilse uygun olmadığı söylenebilir.

1.13.3 Broughton ve Brearley (11) Testi

$T \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ ile x_1 arasında çizilen grafiğin $T \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0$ hattının altındaki alan üstündeki alana eşit ise denklem sisteme uygun, eşit değilse uygun olmadığı söylenebilir.

1.13.4 Black (10) Testi

$(\ln \gamma_1)^{0.5}$ ile $(\ln \gamma_2)^{0.5}$ arasında çizilen grafiğin doğrusal olması denklemin sisteme uygun olduğunu gösterir.

1.14 Üçlü Sistemlerin Aktivite Katsayılarının Hesabı

İkili sistemlerinkine oranla oldukça karışıktır. Bununla beraber çok sayıda denklem geliştirilmiştir. En çok bilinen Bonham (29-30) denklemleridir.

$$T \ln \gamma_1 = \frac{(x_2 \sqrt{B_{12}} + x_3 A_{32} \sqrt{B_{13}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2} \quad (1.35)$$

$$T \ln \gamma_2 = \frac{(x_1 A_{12} \sqrt{B_{21}} + x_3 A_{32} \sqrt{B_{23}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2} \quad (1.36)$$

$$T \ln \gamma_3 = \frac{(x_1 A_{12} \sqrt{B_{31}} + x_2 \sqrt{B_{32}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2}$$

Bu denklemlerde kullanılan sabitler üçlü sistemi meydana getiren komponentlerden oluşan üç ayrı ikili sisteme ait Van Laar sabitleridir.

1.15 Bonham Denklemlerindeki Sabitlerin Tayini (29-30)

Üçlü sistemi oluşturan komponentlerden meydana gelen üç ayrı ikili sistemden ikisinin Van Laar sabitleri bilindiğinde, üçüncü ikili sisteme ait sabitler aşağıdaki denklemlerden yararlanarak hesabedilebilir.

$$A_{12} = \frac{1}{A_{21}} \quad A_{23} = \frac{1}{A_{32}} \quad (1.38)$$

$$\sqrt{B_{12}} = -\sqrt{B_{21} A_{21}} \quad \sqrt{B_{13}} = -\sqrt{B_{31} A_{13}} = -\sqrt{\frac{B_{31} A_{12}}{A_{32}}} \quad (1.39)$$

$$\sqrt{\frac{B_{12}}{A_{12}}} + \sqrt{\frac{B_{23}}{A_{22}}} + \sqrt{\frac{B_{31}}{A_{32}}} = 0 \quad (1.40)$$

$$\sqrt{\frac{B_{21}}{A_{22}}} + \sqrt{\frac{B_{13}}{A_{12}}} + \sqrt{\frac{B_{32}}{A_{32}}} = 0$$

Eğer üç ayrı ikili sistemin de Van Laar sabitleri biliniyorsa yukarıdaki denklemlerin kullanılmasına gerek kalmaz.

1.16 İkili Sistemlerin txy ve xy Diagramlarının Çizimi

İkili bir karışımın sabit basınçta kaynama noktaları, komponentlerin özelliklerine bağlı olarak, karışımın kompozisyonu ile

değişir. Birinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu x_1 , buhar fazdaki mol fraksiyonu y_1 ile gösterilir. Apsise kompozisyonları, ordinata temperatur değerlerini koyarak çizilen grafiğe txy diagramı denir.

Apsise likit faz kompozisyonunu, ordinata buhar faz kompozisyonunu koyarak çizilen grafiğe xy diagramı denir. İkili bir sistemin xy diagramı, txy diagramından yararlanarak da çizilebilir.

1.17 Üçlü Sistemlerin Buhar-Likit Denge Durumlarının Grafikselsel İncelenmesi (28)

Üçlü sistemleri deneylerle karakterize etmek çok zor ve masraflıdır. Değişimleri göstermek için üç boyutlu grafikselsel çalışmalar gereklidir.

Sabit basınçta kompozisyonla temperatur değişikliklerini tabanı eşkenar üçgen olan bir prizma ile göstermek gerekir. Taban kenarları kompozisyonları, yüksekliğide temperaturü gösterdiğinde buhar ve likit kompozisyonlarının değişimi, üçgen prizma içerisinde yüzeysel değişimler gösterir. Bu yüzeyler maddelerin karakterlerine bağılı olarak değişen konveks yada konkav yüzeylerdir. Bu nedenle bunların karakterize edilmeleri oldukça zordur. Ancak bu prizmanın belli temperaturler için kesitleri alınarak, buhar ve likit fazların değişimi hakkında bir fikir sahibi olunabilir. Bunun başka, üçlü sistemi meydana getiren komponentlerden oluşan üç ayrı ikili sistemin txy diagramlarından yararlanarak, belirli temperaturler için üçlü karışımların buhar-likit denge hatları hakkında bir fikir sahibi olunabilir.

1.18 Azeotropik ve Ekstraktif Destilasyon

Azeotrop oluşturan veya relatif uçuculukları bire çok ya-

kın olan karışımların normal destilasyonlarla ayrılması mümkün olmamaktadır.

Azeotrop teşkil eden karışımların ayrılması için, azeotropu bozucu üçüncü bir komponent ilave edilir. İlave edilen komponent azeotropu meydana getiren komponentlerden birinin karışımdan ayrılmasını kolaylaştırır.

İkinci durumda, relatif uçuculukları bire yakın olan karışımların ayrılması, çok sayıda plato ve fazla miktarda ısı tüketimi gerektirdiğinden, böyle karışımların ayrılmasının daha ekonomik olması için, relatif uçuculuğu artıran üçüncü bir komponent ilave edilir. Bu ilave komponente solvent denir.

1.19 İlave Edilen Solventin Özellikleri

1- Karışımı meydana getiren ana komponentlerden birinin relatif uçuculuğunu artırmalıdır.

2- Karışımı meydana getiren komponentlerden çok daha az uçucu olmalıdır.

3- Isı etkisiyle bozunmamalıdır.

4- Karışımındaki komponentlerle kimyasal reaksiyon vermemelidir.

5- Piyasada bol ve ucuz olmalıdır.

6- Korrosif etkileri olmamalıdır.

7- Toksik etkileri olmamalıdır.

8- Geri kazanılması kolay olmalıdır.

1.20 Ekonomik Faktör Olarak Relatif Uçuculuk

Relatif uçuculuk, ana komponentlerin etkin basıçları oranının bir ölçüsüdür. İki komponentin ayrılma maliyeti relatif uçuculuğa bağlıdır. Relatif uçuculuk 1.05 den büyük olduğu zaman bu iki komponentin bir birinden ayrılması ekonomik olur.

Relatif uçuculuk aşağıdaki denklemle hesap edilebilir.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1 v_1}{\gamma_2 P_2 v_2}$$

İdeal sistemlerde relatif uçuculuk $\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2}$ dir.

α_{12} nin bağlı olduğu faktörlerden herhangi biri değişirse α_{12} de değişir. Ancak fûgasite katsayıları normal ve daha düşük basınçlarda bire eşit kabul edilebilirler. Bu nedenle fûgasite katsayılarının etkisi ihmal edilebilir.

α_{12} buhar basınçları oranı ile pek az değişmektedir. Çünkü, buhar basınçlarının temperaturle değişimlerinin fazla olmasına rağmen iki komponentin buhar basınçları oranı daha az değişir. P_1 artarken P_2 de artmaktadır. P_1 ve P_2 nin artma hızları aynı ise bunların oranları hemen hemen hiç değişmez, ancak artma hızları farklı olan durumlarda az olmak üzere değişir. Kaynama noktaları bir birine yakın olan likitler halinde P_1/P_2 oranının değişmediği kabul edilebilir.

Aktivite katsayılarının değişmesi ile relatif uçuculuğun değişmesi mümkün olmaktadır. γ_1 ve γ_2 nin değerlerinin artırılıp azaltılması α nın artıp azalmasını sağlar. Bununla beraber çözeltilerdeki değişimleri gözönüne almak daha önemlidir.

1- İlave komponent, karışımdaki A komponenti ile bir hidrojen köprüsü teşkil edip B komponenti ile etmediğinde, A komponentinin etkin buhar basıncı azalacaktır. Bu nedenle α_{BA} artacaktır. Bu teknikten ekstraktif destilasyon proseslerinde geniş ölçüde yararlanılır.

2- İlave komponent, A ve B ana komponentleri veya A molekülleri arasında mevcut hidrojen köprülerini bozuyorsa, A komponentinin etkin buhar basıncı B komponentininkinden daha fazla artacağından α_{AB} de artacaktır. Bu azeotropik destilasyonlar i-

çin geçerlidir.

3- İlave edilen komponent,A komponentiyle minimum azeotrop teşkil ederek A komponentinin uçuculuğunu artırıyorsa,A ve ilave edilen komponent beraber destile olur,B komponenti ise kolonun dip tarafından ayrılır.Hidrojen bağı teşekkülüne veya bozulmasına bakılmaksızın çoğu durumlarda (özellikle azeotropik destilasyonlarda)bu yöntem uygulanabilir.

1.21 Solvent Seçimliliği

Bir maddenin çözelti içerisindeki diğer komponentlerin davranışlarına etkinliği moleküller arası ilişkilerin bir sonucudur.Moleküller arası ilişkileri,Hildebrant(23),Van Arkel(27) ve London(24) fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kısımda incelemişlerdir.

Genellikle bir karışımdan ayrılması istenen komponentlerden biri için ilave edilen solventin seçimliliği,relatif uçuculuğun artması oranında artar.Relatif uçuculukla solvent konsantrasyonu arasında,belirli oranlardaki ana komponent yüzdeleri için çizilen grafik,solvent seçimliliği hakkında bir fikir verir.

1.22 Solvent Seçimliliğine Etki Eden Faktörler

Solvent seçimliliğine etki eden birçok faktör vardır.Bu faktörlerin kantitatif,hatta bazı durumlarda kalitatif anlamdaki etkileri ve yönleri tam olarak anlaşılammıştır.Faktörlerin bazıları için yapılar deneysel incelemeler birkısım sistemler için bir yaklaşım getirir .şse de,çoğu sistemler için teorik bir açıklama yapılamamıştır.

1.22.1 Temperaturün Solvent Seçimliliğine Etkisi

Temperaturün artması seçimliliğin azalmasına neden olmaktadır. Temperaturün artmasıyla karşılıklı çözümlülük de artmaktadır. Çözümlülüğün fiziksel etkilerine ilaveten hidrojen köprülerinin etkileri temperatur tarafından değiştirilir. Prausnitz(25) temperaturün artmasıyla hidrojen köprüsünün stabilitesinin azaldığını ve buna bağlı olarak da seçimliliğin azaldığını gözlemledi.

1.22.2 Basıncın Solvent Seçimliliğine Etkisi

Genel olarak aktivite katsayıları üzerine basıncın etkisi ihmal edilebilir. Bu nedenle seçimlilik üzerine etki etmediği söylenebilir. Bununla beraber yüksek basınçlarda bu etki ihmal edilemez duruma gelir. Artan basınçlarda karışımın kaynama noktası da artacağından, kısım 1.22.1 de bahsedilen nedenlerle seçimlilik azalacaktır. Yani basıncın artması seçimliliği azaltır.

1.22.3 Solvent Oranının Seçimlilik Üzerine Etkisi

Solvent miktarının orijinal karışımın miktarına oranı seçimliliği büyük ölçüde etkiler. Ekstraktif destilasyonda, orijinal karışımdaki komponentlerin kaynama noktalarından daha yüksek kaynayan bir solvent ilavesi gerekir. Bu ise sistemin kaynama noktasını yükseltecektir. Azeotropik destilasyonda ise seçilen solvent sistemin kaynama noktasını daha düşürecek veya aynı kalmasını sağlayacaktır. Değişik solventler için seçimlilik hesab edilerek, uygun olan bir oran bulunur.

1.22.4 Molekülün Relatif Büyüklüğünün Seçimliliğe Etkisi

Prausnitz(22)molekül büyüklüğü ile seçimliliğin arttığını ifade etmiştir.

1.22.5 Hidrojen Köprünün Seçimliliğe Etkisi

Bazı bileşiklerin formüllerinde gösterilenlerden başka, kendilerine has bazı özelliklere sahip oldukları denel olarak saptanmıştır. Bunlar fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Hidrojen köprüleri karışımlarda ortaya çıkan kimyasal etkileşimleri temsil eder. Karışımların içerdiği likitlerin yapılarına bağlı olarak hidrojen köprüsü meydana gelir veya mevcut hidrojen köprüsü bozulur yada etkisi azalır. Bütün bunlar ilave edilen solvente bağlıdır. Karışımdan ayırmak istediğimiz komponentlerden biri ile bir hidrojen köprüsü teşkil ederek diğer komponentin kolayca ayrılmasını sağlar. Azeotropik destilasyonda ise ana komponentler arasında mevcut hidrojen köprüsünü bozmalı ve komponentlerden birisi ile minimum azeotrop, diğeri ile maksimum azeotrop veya azeotrop teşkil etmemelidir.

Hidrojen köprüleri karışımın özelliğine bağlı olarak seçimliliği artırır veya azaltır.

1.23 Seçimliliği Tahmin Etme Metotları

İlave edilen solventlerin seçimliliğini bulmanın en güvenilir ve kesin metodu, karışıma ait deneysel verilerin kullanılmasıdır. Tam bir deneysel inceleme, zaman aldığı, pahalı olduğu ve çok sayıda solventin incelenmesini gerektirdiği için özellikle başlangıçta yapılan çalışmalarda ekonomik değildir. Diğer en güvenilir metot, ana komponentler ve solventi kapsayan üç ayrı ikili sisteme ait deneysel verilerin kullanılmasını ve ikili verileri kullanarak bazı teorik ve ampirik metotlarla üçlü aktivite katsayılarının tahminini kapsar. Gerekli ikili veriler mevcutsa, bu ekseriyetle yeterlidir. İkili sistemlerin bir veya iki noktasına ait deneysel verilerden hesaplanan Van Laar ve Margules denklemlerinin sabitlerini kullanarak relatif uçuculuktaki değişme tahmin edilebi-

lır.Bu yöntem başlangıç çalışmaları için en uygun olanıdır.Güvenirliği az fakat mühendislik bakımından en arzu edilir metot,saf komponentlerin verilerinden seçimliliğin çıkarılmasıdır.Karışımın davranışı tahmin edilebiliyorsa,saf komponentlere ait verilerden konsantrasyon,temperatür ve basıncın bir fonksiyon olarak solventin seçimliliğininin tam bir matematiksel analizi yapılabilir.

1.24 Matematik olarak Seçimliliğin İfadesi

Kantitatif olarak seçimlilik,solvent ilavesindeki relatif uçuculuğun,solvent olmadığındaki relatif uçuculuğa oranı olarak ifade edilir.

$$S_{12} = \frac{\alpha_{12} \text{ üçlü}}{\alpha_{12} \text{ ikili}} = \frac{\left[\frac{(y_1/x_1)(y_2/x_2)}{(y_1/x_1)(y/x)} \right] \text{ üçlü}}{\left[\frac{(y_1/x_1)(y_2/x_2)}{(y_1/x_1)(y/x)} \right] \text{ ikili}} = \frac{(\gamma_1^{P_1} \nu_1 / \gamma_2^{P_2} \nu_2) \text{ üçlü}}{(\gamma_1^{P_1} \nu_1 / \gamma_2^{P_2} \nu_2) \text{ ikili}} \quad (1.41)$$

Normal basınçlarda fügenite katsayıları birdir.Buna göre seçimlilik (1.42) şeklinde ifade edilebilir.

$$S_{12} = \frac{(\alpha_{12}) \text{ üçlü}}{(\alpha_{12}) \text{ ikili}} = \frac{(\gamma_1^{P_1} / \gamma_2^{P_2}) \text{ üçlü}}{(\gamma_1^{P_1} / \gamma_2^{P_2}) \text{ ikili}} \quad (1.42)$$

Sabit temperatürde buhar basınçları oranı sabit olduğundan,belirli bir temperatürde solvent varlığında ve solvent olmadığında,bir ve iki nolu ana komponentlerin relatif uçuculukları karşılaştırılır.

$$S_{12}^t = \frac{(\gamma_1 / \gamma_2) \text{ üçlü}}{(\gamma_1 / \gamma_2) \text{ ikili}} \quad (1.43)$$

(1.43) formülünden de anlaşıldığı gibi normal basınçta ana komponentlerin solvent varlığındaki aktivite katsayıları oranı ile solvent olmadığındaki aktivite katsayıları oranına bölündüğünde seçimlilik bulunabilir.Seçimliliği kesin olarak mukayese etmek için,ana komponentlerin bir birine oranı her iki durumda da aynı olması lazımdır.

1.25 Robinson ve Gilliland Metodu(26)

Bu metot, ikili Van Laar sabitlerinden yararlanarak, bir karışımdaki aktivite katsayılarıyla münasebette olan Bonham(29) denklemlerine dayandırılmıştır. Bonham ve Van Laar denklemlerindeki ikili sabitler için bazı özel kabuller yapılarak(43) aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$T \ln \frac{(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{üçlü}}}{(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{ikili}}} = 2 (B_{12})^{1/2} (B_{13})^{1/2} V_3 \quad (1.44)$$

V_3 = Solventin hacim fraksiyonudur

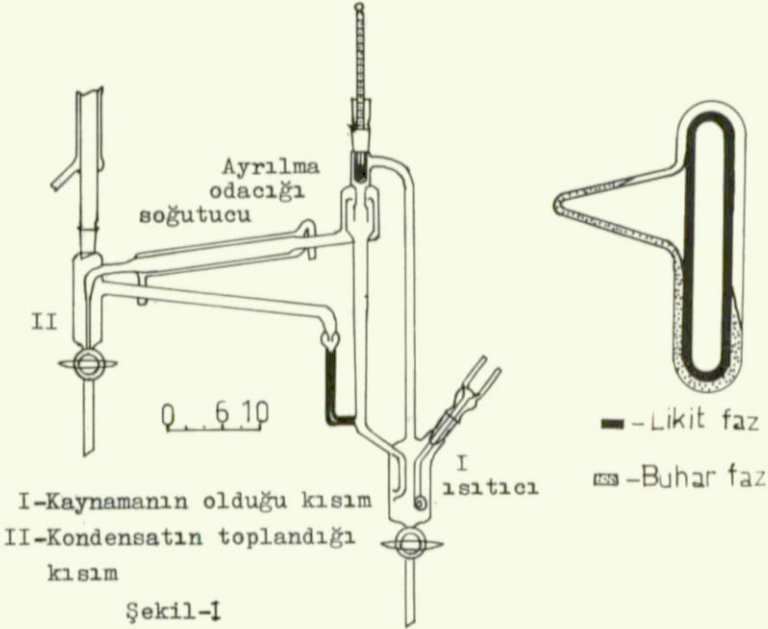
$T \ln \frac{(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{üçlü}}}{(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{ikili}}}$ oranı $\frac{(\alpha_{12})_{\text{üçlü}}}{(\alpha_{12})_{\text{ikili}}}$ oranı gibi değişir. Bu nedenle seçimliliğin bir göstergesi olabilir. Bu oran birin altında veya üstünde olmak üzere oldukça farklı ise relatif uçuculuğun solvent ilavesiyle değiştirilebileceğini ve iki komponentin bir birinden ayrılmasını kolaylaştıracağı açıktır. Solventin etkinliği, $(B_{12})^{0.5}$ değerinin ve V_3 değerinin büyük olmasıyla artar. En uygun V_3 değerinin 4-9 arasında olduğu saptanmıştır. $(B_{12})^{0.5}$ ve $(B_{13})^{0.5}$ değerlerinin işaretleri de önemli etkenlerdir.

11 DENEL KISIM

2.1.Denemelerin Yapıldığı Cihaz

Buhar-likit denge durumlarının incelenmesi için çeşitli cihazlar geliştirilmiştir.Bu cihazlardan Gillespie cihazı(21) ile literatürde bulunan buhar-likit dengeleri tekrarlandı ve iyi sonuçlar alındı.Bu nedenle Gillespie cihazı tercih edildi.

Gillespie Cihazı(21):Bu cihaz buhar sirkülasyonu esasına dayanır.Ancak aynı prensiple çalışan cihazlardan başlıca farkı,kaynayan likidin de buharla beraber ayrılma odacığına kadar hızlı bir şekilde taşınmasıdır.



Cihaz şekil 1 de görüldüğü gibi iki ana kısımdan oluşmaktadır

1-Karışımın konulduğu ve buna bağlı likidin devrettiği kısım.

2-Buharın kondense olup tekrar hazneye döndüğü kısım.

Buhar ve likidin hazne içinde birbirinden ayrılmasına müsaade edilmez.Aksine Cotrell tübünden termometrenin bulunduğu bölgeye ka-

dar buhar ve likit bir biriyle çok sıkı temas halindedir. Buharın likitten ayrılması ancak ayrılma odacığında olur. Bu ayrılmada, herhangi şekilde reflüks olmamaktadır. Ayrılma odacığından kondansatöre geçen buhar, buhar fazın toplandığı hazneye ulaşır ve tekrar kaynamanın olduğu kısma döner. Bu arada ayrılma odacığından aşağıya inen likit de kaynamanın olduğu kısma döner.

Sistem dengeye ulaştığında, kaynama kabından çıkan madde kompozisyonu ile, giren madde kompozisyonları bir birine eşittir. Aynı şekilde ayrılma odacığından ayrılan buhar ile, kaynama kabına dönen kondensat, miktar ve kompozisyon bakımından bir birine eşittir.

Sistemin dengeye ulaşması için, geçen süre en az iki saattir. Denge oluştuktan sonra kompozisyon değişimi olmayacağı için denge süresinin alt limitten fazla olmasının hiç bir zararı yoktur.

Kaynama kabında meydana gelen buharlar, Cotrell tübü içine bir likit akımı sağlar ve böylece buhar-likit karışımı ayrılma odacığına kadar pompalanmış olur. Ayrılma odacığı iç içe geçmiş üç borudan ibarettir. En içteki borudan buhar-likit karışımı akar, orta borucuktan buhar yukarı çıkarak kondansatöre geçer. Bu arada ayrılma odacığında, buharın kondanse olmaması gereklidir. Bilhassa yüksek kaynayan likitlerde ortaya çıkabilecek kondansasyonu önlemek için dıştan (kondansasyonu önleyecek kadar) ısıtılır.

Cihaz hem dıştan hemde içten ısıtılabilir. Dıştan ısıtmalarda sistemin kaynaması normal olmamakta ve aşırı ısınmalar olduğundan likidin kondensat yoluna taşmasına neden olmaktadır. İçten ısıtma daha düzgün bir kaynama sağladığı için tercih edilmiştir.

2.2. Cihazın Deneysel Verilerinin Uygunluğu

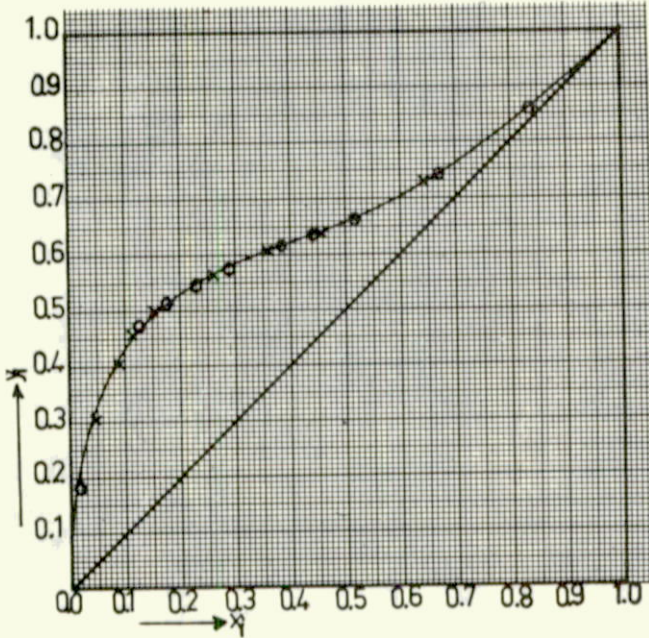
Cihazla yapılan deneylerden emin olmak amacıyla, literatürde bulunan bazı ikili buhar-likit sistemleri incelenmiştir.

2.2.1. Su-asetik asit

Bu ikili sistem değişik araştırıcılar(31,35,36,39,46) tarafından incelenmiştir. Deneysel olarak bulduğumuz değerlerle çizilen grafik, literatür değerleriyle çakişmaktadır. (Grafik 3)

2.2.2. Etanol-su

Bu ikili sistem değişik araştırıcılar (32,37,40) tarafından incelenmiştir. Denel olarak bulduğumuz sonuçların çizilen grafik 1 literatür değerleriyle çakişmaktadır.



Grafik 1 : Etanol-su ikili sisteminin buhar-

likit denge eğrisi.

x_1 = Likit fazdaki etanolün mol fraksiyonu.

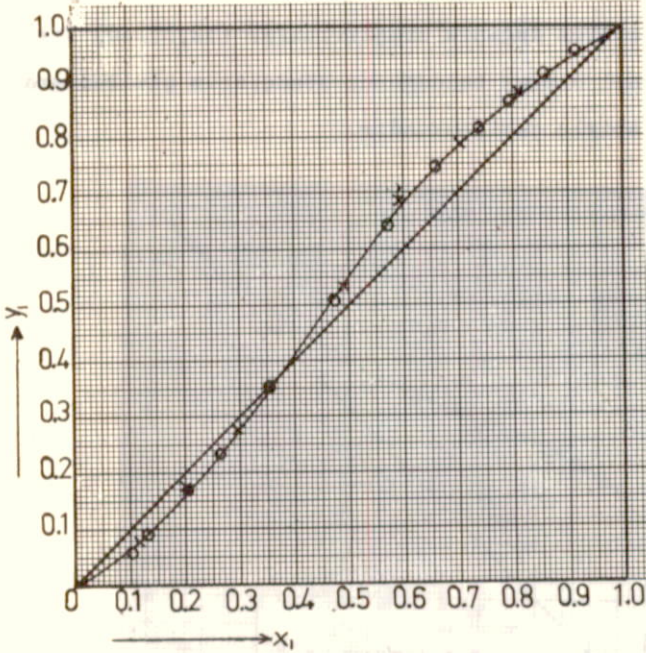
y_1 = Buhar fazdaki etanolün mol fraksiyonu.

o - Literatür (32) değerleri.

x - Gillespie cihazı ile bulunan değerler.

2.2.3 Aseton-kloroform

Bu ikili sistem değişik araştırıcılar (33,38) tarafından incelenmiştir. Denel olarak bulduğumuz sonuçlarla çizilen grafik 2 literatür değerleri ile akişmaktadır.



Grafik 2 : Aseton-kloroform ikili sisteminin buhar-likit denge eğrisi.

x_1 = Likit fazdaki asetonun mol fraksiyonu.

y_1 = Buhar fazdaki asetonun mol fraksiyonu.

o - Literatür (33) değerleri.

x - Gillespie cihazı ile bulunan değerler.

Çalışmalarımızda kullandığımız cihaz, değerlik üç sistem için doğru değerler verdiğinden buhar-likit dengeleri incelenecek diğer bütün sistemler için de doğru sonuçlar vereceği kabul edilmiştir.

2.3 Su-Asetik asit ikili Sistemi (P=760 mmHg)

Bu ikili sistemin buhar-likit denge durumu değişik araştırı-
lılar (31,35,36,39,46) tarafından incelenmiştir.Bu ikili sistemin
xy ve:xy grafiklerini çizmişlerdir.Altsheler (31), (1.15) förmülü
le aktivite katsayılarını hesaplamıştır.Bu sistemin aktivite kat-
sayılarını şimdiye kadar hiğbir araştırıcı Van Laar ve Margules
denklemlerine kullanarak hesaplamadığı için tarafımızdan yapılan
bu hesaplamalar da ęalıřmamıza dahil edilmiştir.

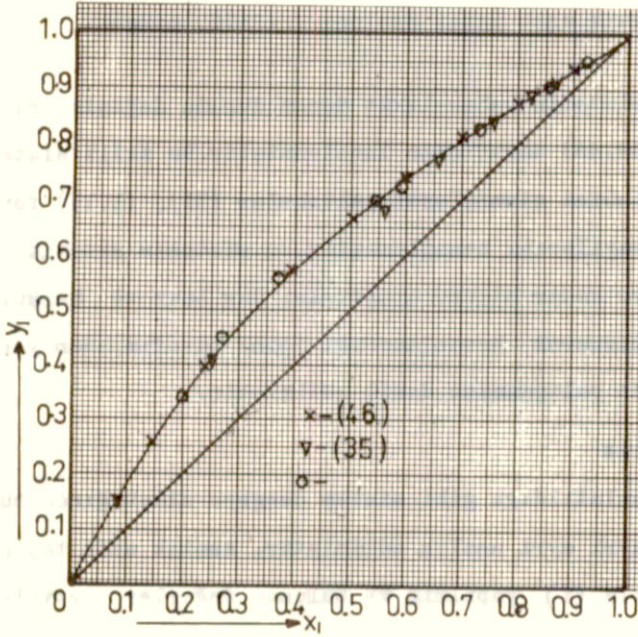
2.3.1 Analiz

(2.1) de anlatıldığı gibi sistem dengeye ulaştığında buhar
ve likit fazlar ayrı ayrı analiz edilmiştir. Asetik asit tayini
osidimetrik metotla (1) yapılmış ve bulunan değerler cetvel-1 de
verilmiştir.

Cetvel-1

<u>K.N. °C</u>	<u>x₁</u>	<u>y₁</u>	<u>P₁ mmHg</u>	<u>P₂ mmHg</u>
100.1	0.9601	0.9718	762.8	418.0
100.5	0.9259	0.9494	773.7	424.0
101.0	0.8644	0.9053	845.1	431.0
102.0	0.8053	0.8781	815.8	446.0
102.8	0.7328	0.8252	839.4	459.0
x 103.8	0.6027	0.7266	869.0	475.0
104.4	0.5470	0.7013	893.6	485.0
105.5	0.3724	0.5591	922.0	503.0
107.2	0.2754	0.4508	1046.0	569.8
110.6	0.2008	0.3412	1096.5	594.8

Cetvel-1 deki değerlerden yararlanarak txy ve xy grafikleri
izildi(grafik 3, grafik 4).



Grafik 3 : Su-asetik asit ikili sisteminin buhar-likit denge eğrisi.

x_1 = Likit fazdaki suyun mol fraksiyonu.

y_1 = Buhar fazdaki suyun mol fraksiyonu.

x - Literatür (46) değerleri.

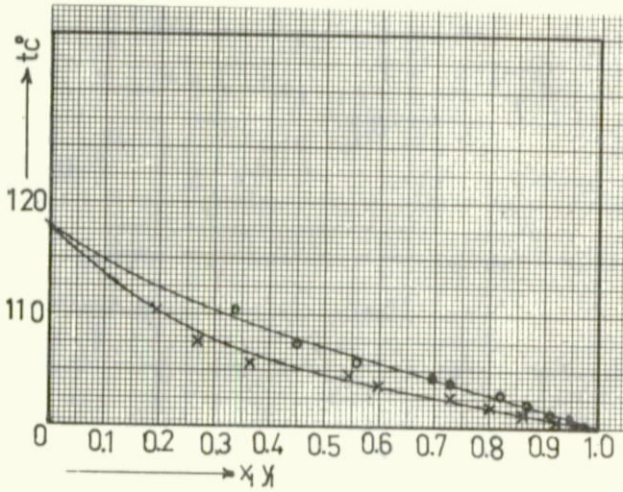
v - Literatür (35) değerleri.

o - Gillespie cihazı ile bulunan değerler.

2.3.2 (1.15) Denklemi yardımıyla cetvel-1 deki x noktasına ait y_1 ve y_2 değerleri bulundu.

$$y_1 = \frac{y_1^P t}{x_1^P t} = \frac{0.7266 \cdot 760}{0.6027 \cdot 869} = 1.050$$

$$y_2 = \frac{y_2^P t}{x_2^P t} = \frac{0.2734 \cdot 760}{0.3973 \cdot 475} = 1.119$$



Grafik 4 : Su-asetik asit ikili sisteminin kompozisyon-temperatür eğrisi.

x_1 = Likit fazdaki suyun mol fraksiyonu.

y_1 = Buhar fazdaki suyun mol fraksiyonu.

Bulunan bu γ_1 ve γ_2 değerlerinden yararlanarak Margules sabitleri hesaplandı.

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = b + cx_2$$

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = b + c(0.5 + x_2)$$

$$\ln \gamma_1 = 0.0488$$

$$\ln \gamma_2 = 0.1122$$

$$\frac{0.0488}{(0.3973)^2} - \frac{0.1122}{(0.6027)^2} = 0.5 c$$

$$c = -0.0884$$

$$b = 0.3442$$

2.3.3 Bulunan bu sabitlerin değerleri Margules denklemlerinde yerlerine konularak diğer bütün noktaların aktivite katsayıları hesaplandı(cetvel-2).Aktivite katsayılarının likit faz kompozisyonu ile değişimi grafik 7 de gösterildi.

γ_1	γ_1^*	Cetvel-2 γ_2	γ_2^*	γ_1
1.0006	0.9733	1.3140	0.0288	0.9713
1.0019	0.9449	1.2860	0.0531	0.9468
1.0061	0.9012	1.2400	0.0953	0.9044
1.0125	0.8752	1.2010	0.1372	0.8945
1.0230	0.8281	1.1500	0.1871	0.8157
1.0500	0.7236	1.1190	0.2778	0.7225
1.0640	0.6846	1.0810	0.3124	0.6867
1.1200	0.5062	1.0340	0.4297	0.5409
1.2391	0.4695	1.0350	0.5622	0.4550

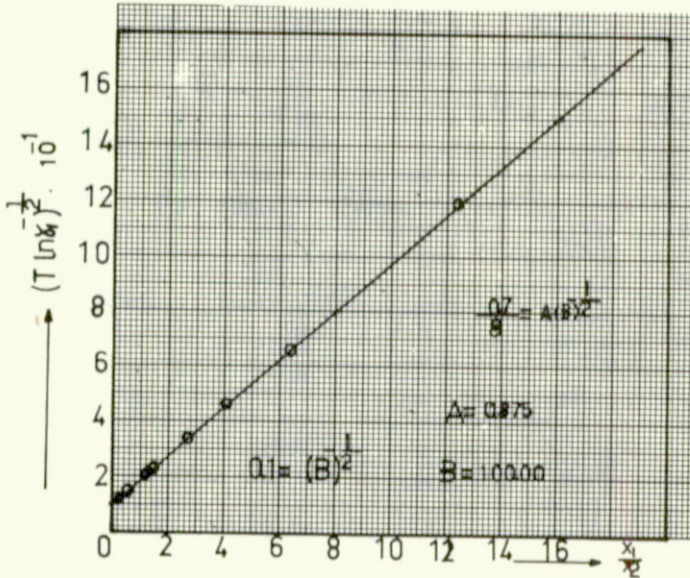
Cetvel-2 de hesapbedilen γ_1 ve γ_2 değerlerinin toplamının bir olması gerektiğinden γ_1 in gerçek değeri $\gamma_1 = \frac{\gamma_1^*}{\gamma_1^* + \gamma_2^*}$ bağıntısından bulunur.

2.3.4 Denel olarak bulunan buhar kompozisyonları ile hesapbedilenler arasındaki farktan ($\Delta\gamma$) yararlanarak % sapma değerleri hesaplandı.% Sapma değerlerinden ortalama %sapma 7.9 olarak bulundu

Denel olarak bulunan γ_1 ve hesaplanan γ_1 değerleri arsında çizilen grafiğin eğimi bir olan doğru olması, hesaplamaların deneylerle uygun olduğunu kanıtlar.Ayrıca ortalama % sapma değerinin 11 den küçük olması da Margules denklemlerinin su-asetik asit sistemine uygun olduğunu gösterir.

Cetvel-3

x_1	y_1 denel	y_1 denel	$\frac{\Delta y}{(y_1 - x_1)} \cdot 100$ denel
0.9601	0.9718	0.9713	4.27
0.9259	0.9494	0.9468	11.06
0.8644	0.9053	0.9044	2.02
0.8053	0.8781	0.8645	18.68
0.7328	0.8252	0.8157	10.28
0.6027	0.7266	0.7225	3.31
0.5470	0.7013	0.6867	9.46
0.3724	0.5591	0.5409	9.75
0.2754	0.4508	0.4550	2.39



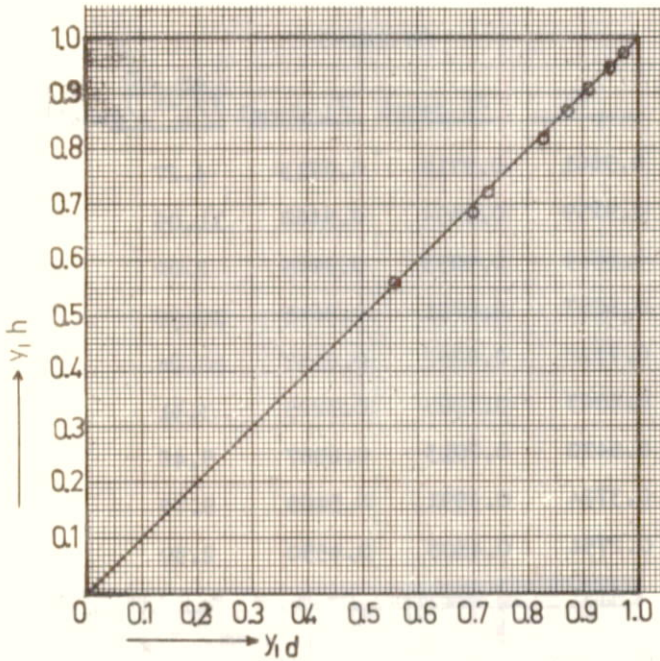
Grafik 5 : Van Laar sabitlerinin grafikten tayını.

x_1 = Likit fazdaki suyun mol fraksiyonu.

x_2 = Likit fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu.

γ_1 - Suyun aktivite katsayısı.

A, B = Van Laar sabitleri.



Grafik 8 : Su-asetik asit ikili sisteminin Margules denklemlerinin yardımı ile hesabedilen buhar faz kompozisyonu ile,denel olarak bulunan değerler arasındaki ilişki.

y_{1d} = Suyun denel olarak bulunan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

y_{1h} = Suyun Margules denklemleri yardımı ile hesaplanan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

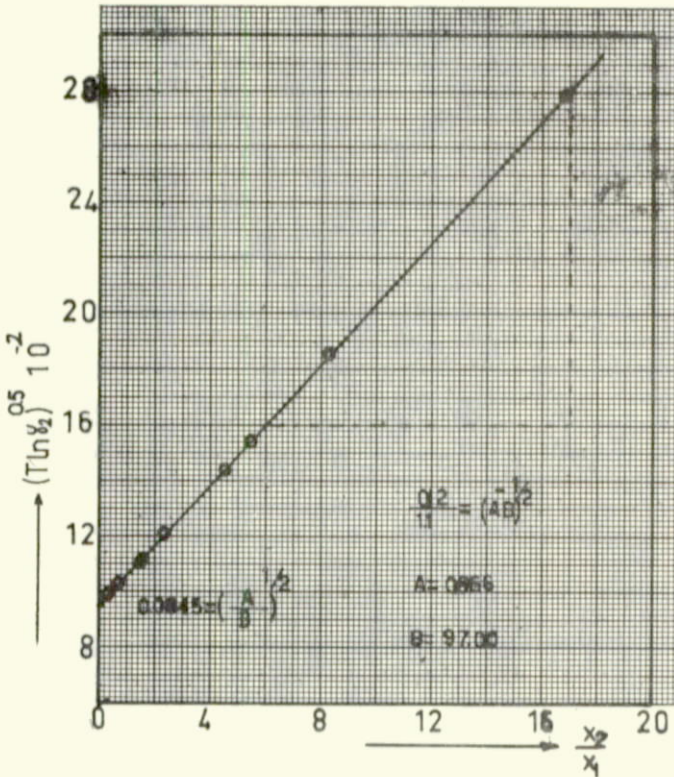
2.3.5 Van Laar Denklemlerinin Su-Asetik Asit sistemine Uygulanması

Aktivite katsayılarının Van Laar denklemleri 1.27,1.28 yardımıyla hesaplanabilmesi için A ve B sabitlerinin bulunması gerekir. Bu amaçla Van Laar denklemleri aşağıdaki şekilde yazıldığında, bunların bir doğru denklemi olduğu görülmektedir.

$$(T \ln \gamma_1)^{-\frac{1}{2}} = (B)^{0.5} + A(B)^{0.5} \frac{x_1}{x_2}$$

$$(T \ln \gamma_2)^{-0.5} = \left(\frac{A}{B}\right)^{0.5} + (AB)^{-0.5} \frac{x_2}{x_1}$$

$T \ln \gamma_1$ ile $\frac{x_1}{x_2}$ ve $T \ln \gamma_2$ ile $\frac{x_2}{x_1}$ arasında çizilen doğruların (grafik 5 ve 6) $T \ln \gamma_1$ ve $T \ln \gamma_2$ eksenlerini kestiği noktaların sırasıyla $(B)^{-0.5}$ ve $\left(\frac{A}{B}\right)^{0.5}$ e, eğimlerinin ise $A(B)^{-0.5}$ ve $(AB)^{-0.5}$ e eşit olacağı aşikârdır.



Grafik 6 : Van Laar sabitlerinin grafikten tayını.

x_1 = Likit fazdaki suyun mol fraksiyonu.

x_2 = Likit fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu.

γ_2 - Asetik asidin aktivite katsayısı.

A, B = Van Laar sabitleri.

Bu iki grafikten A ve B sabitleri bulunup ortalaması alındı.

$$A_1=0.875 \quad A_2=0.866 \quad A_{\text{ort.}}=0.87$$

$$B_1=100.00 \quad B_2=97.00 \quad B_{\text{ort.}}=98.5$$

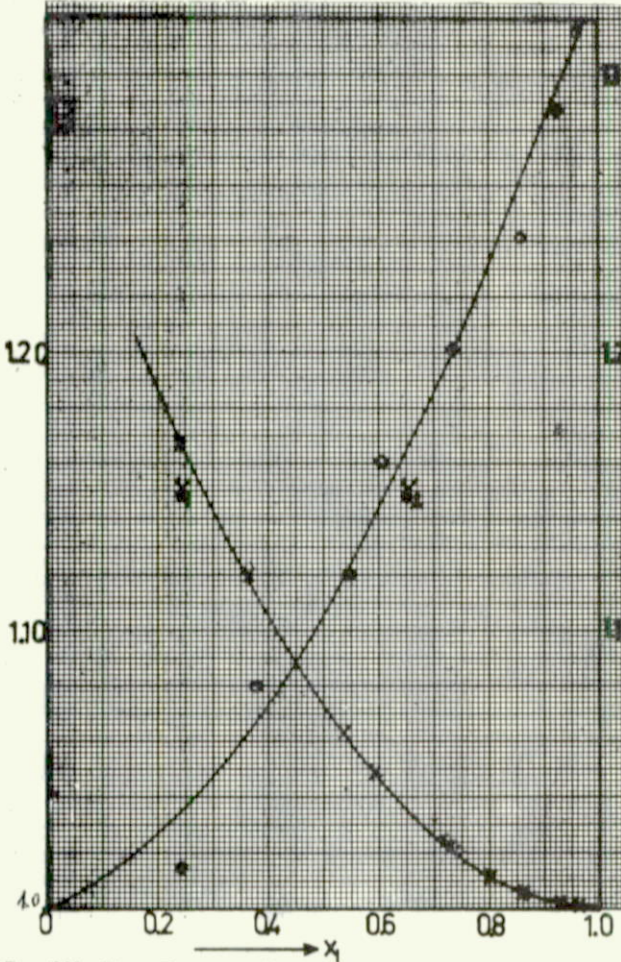
2.3.6 A ve B sabitleri Van Laar denklemlerinde yerlerine konularak çeşitli konsantrasyonlar için aktivite katsayıları hesap edildi. Bulunan aktivite katsayıları 1.15 denkleminde yerine konularak buhar faz kompozisyonları hesap edildi. Cetvel-4

Cetvel-4.

γ_1	y_1^*	γ_2	y_2^*	y_1
1.001	0.9644	1.318	0.0289	0.9709
1.002	0.9442	1.289	0.0533	0.9466
1.006	0.9012	1.243	0.0955	0.9042
1.012	0.8752	1.203	0.1374	0.8643
1.023	0.8280	1.161	0.1874	0.8155
1.050	0.7234	1.102	0.2735	0.7255
1.064	0.6848	1.082	0.3128	0.6864
1.120	0.5059	1.035	0.4300	0.5405
1.158	0.4101	1.017	0.5169	0.4424
1.189	0.3444	1.009	0.6315	0.3329

Cetvel-4 deki hesaplanan y_1 ile y_2 değerleri toplamının bir olması gerektiğinden gerçek $y_1 = \frac{y_1^*}{y_2^* + y_1^*}$ e eşittir.

2.3.7 Hesap edilen buhar faz kompozisyonu ile denele olarak bulunan buhar faz kompozisyonları arasındaki farklardan % sapma değerleri hesap edildi. Cetvel-5. %Ortalama sapma 8.3 olup, 11 den küçük olduğu için Van Laar denklemlerinin bu sisteme uygun olduğu saptandı.



Grafik 7 : Su-asetik asit ikili sisteminin aktivite katsayılarının kompozisyonla değişimi.

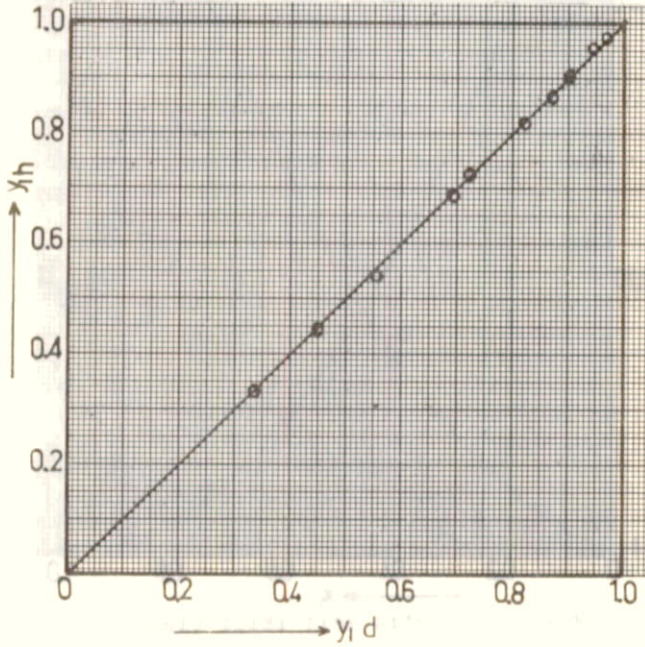
γ_1 - Suyun aktivite katsayısı.

γ_2 - Asetik asidin aktivite katsayısı.

x_1 = Likit fazdaki suyun mol fraksiyonu.

Cetvel-5

x_1	y_{1d}	y_{1h}	$\left \frac{\Delta y \cdot 100}{(y_1 - x_1)_d} \right $
0.9601	0.9718	0.9709	7.69
0.9259	0.9494	0.9466	11.90
0.8644	0.9053	0.9042	2.69
0.8053	0.8781	0.8643	18.95
0.7328	0.8252	0.8155	10.95
0.6027	0.7266	0.7255	0.90
0.5470	0.7013	0.6864	9.65
0.3724	0.5591	0.5405	9.96
0.2725	0.4508	0.4424	4.79
0.2008	0.3412	0.3329	5.91



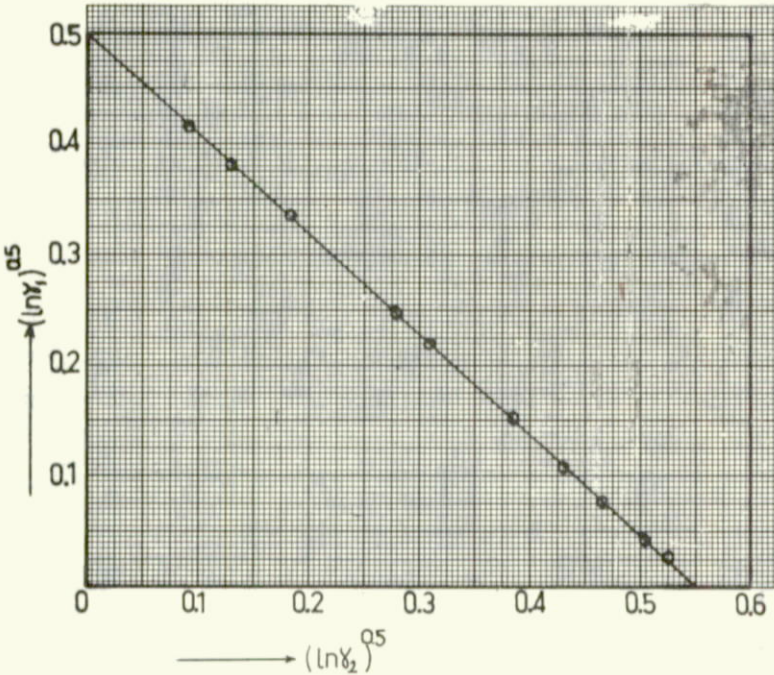
Grafik 9 : Su-asetik asit ikili sisteminin denel olarak bulunan ve hesaplanan buhar kompozisyonları arasındaki ilişki.

y_{1d} = Suyun denel olarak bulunan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

y_{1h} = Van Laar denklemlerinden yararlanılarak hesaplanan buhar fazdaki suyun mol fraksiyonu.

Denel olarak bulunan ve hesap edilen buhar faz kompozisyonları arasında çizilen grafiğin (grafik 9) eğimi bir olan doğru olması, Van Laar denklemlerinin bu sisteme uygunluğunun bir kanıtıdır.

2.3.8 Van Laar denklemlerinin su-asetik asit sistemine uygunluğunun kontrolü amacıyla Black(10) testi uygulandı. Buna göre $(\ln \gamma_1)^{0.5}$ ile $(\ln \gamma_2)^{0.5}$ arasında çizilen grafik bir doğru ise, denklemin sisteme uygun olduğu söylenir. Hesapladığımız değerlerle çizilen grafik (grafik 10) bir doğru olduğu için, Van Laar denklemleri su-asetik asit sistemine uygulanabilir.



Grafik 10 : Su-asetik asit ikili sistemine Black testinin uygulanması.

γ_1 - Suyun aktivite katsayısı.

γ_2 - Asetik asidin aktivite katsayısı.

Cetvel-6

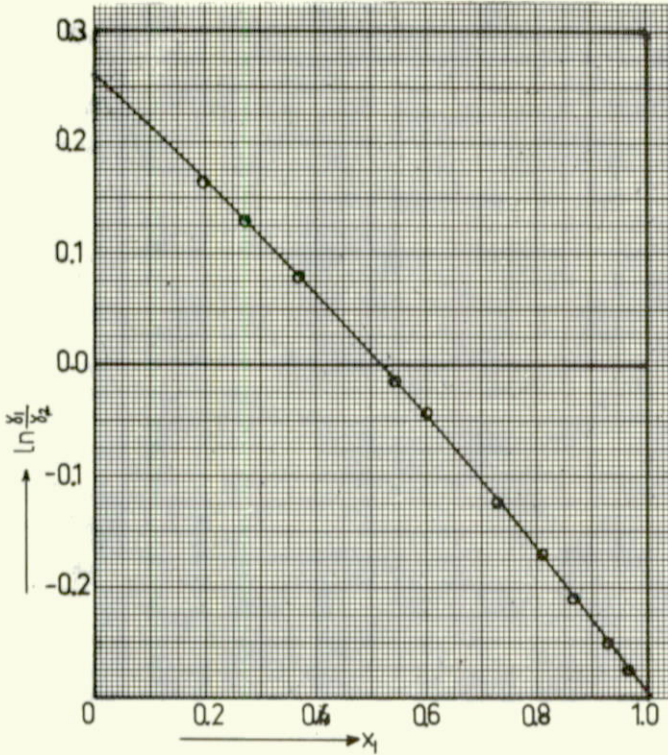
$(\ln \gamma_1)^{0.5}$	$(\ln \gamma_2)^{0.5}$
0.032	0.525
0.045	0.504
0.077	0.466
0.109	0.430
0.152	0.387
0.221	0.311
0.249	0.281
0.336	0.187
0.382	0.130
0.416	0.095

2.3.9 Van Laar denklemlerinin su-asetik asit sistemine uygun luğunun kontrolü amacıyla Redlich-Kister(18) testi uygulandı. Bu teste göre, $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ ile x_1 arasında çizilen grafiğin, $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0$ doğrusunun altında ve üstündeki alanların eşitliği, denklemin sisteme uygunluğunu gösterir.

Hesapladığımız değerlerle çizilen grafik yukarıdaki testi gerçekleştirdiği için, Van Laar denklemleri bu sistem için geçerlidir.

Cetvel-7

$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$	x_1
-0.275	0.9601
- 0.252	0.9259
- 0.212	0.8644
- 0.172	0.8053
- 0.126	0.7328
- 0.048	0.6027
- 0.017	0.5470
0.079	0.3724
0.130	0.2754
0.163	0.2008



Grafik 11 : Su-asetik asit ikili sistemine Redlich-Kister testinin uygulanması.

x_1 = Suyun likit fazdaki mol fraksiyonu.

γ_1 = Suyun aktivite katsayısı.

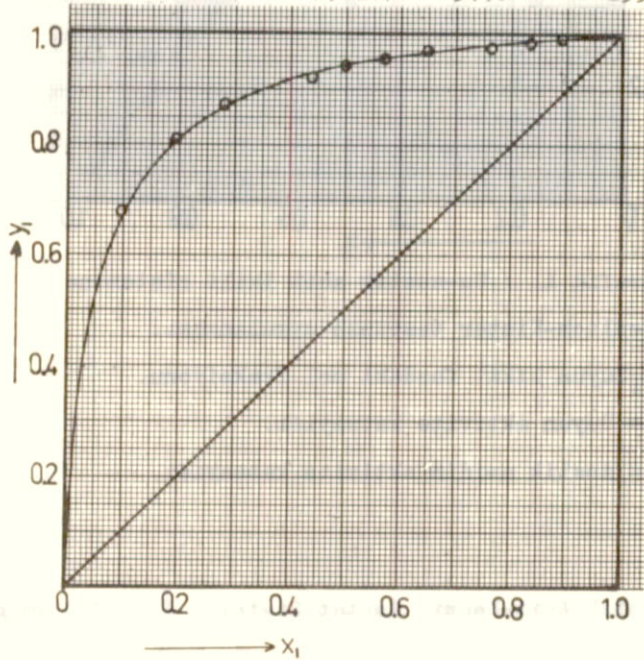
γ_2 = Asetik asidin aktivite katsayısı.

2.4 Asetik Asit-Benzil Asetat Sistemi (P = 760 mmHg)

2.4.1 (2.1) de anlatıldığı gibi sistem dengeye ulaştığında buhar ve likit fazlar ayrı ayrı analiz edildi. Asetik asit asidimetrik metotla (1) tayin edildi ve bulunan değerler cetvel-8 de gösterildi.

Cetvel-8

K.N ^o C	x_1	y_1	P ₁ mmHg	P ₁ mmHg
122.2	0.8927	0.9879	840	38
124.7	0.8302	0.9789	895	43
127.5	0.7594	0.9744	965	49
132.7	0.6464	0.9695	1112	58
136.3	0.5732	0.9543	1230	65
x 140.5	0.5000	0.9400	1395	78
144.5	0.4401	0.9170	1560	91
155.5	0.2784	0.8726	2140	140
162.5	0.2000	0.8100	2562	170
175.0	0.1004	0.6807	3440	255

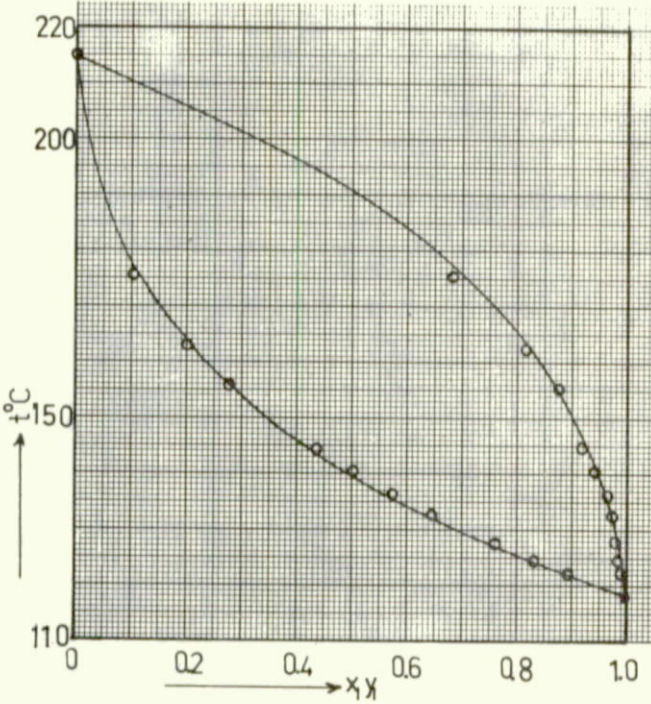


Grafik 13 : Asetik asit-benzil asetat ikili sisteminin buhar-likit denge eğrisi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

y_1 = Asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

Cetvel-8 deki değerlerle bu ikili sistemin txy ve xy grafikleri (grafik 12-13) çizildi.



Grafik 12 : Asetik asit-benzil asetat ikili sisteminin temperatur-kompozisyon eğrisi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

y_1 = Asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

2.4.2 (1.15) denkleminde yararlanarak cetvel-8 deki x noktasına ait y_1 ve y_2 değerleri hesaplandı.

$$y_1 = \frac{y_1 P_t}{x_1 P_1} = \frac{0.9400 \cdot 760}{0.5000 \cdot 1395} = 1.024$$

$$y_2 = \frac{y_2 P_t}{x_2 P_2} = \frac{0.0600 \cdot 760}{0.5000 \cdot 78} = 1.169$$

Yukarıda hesabedilen aktivite katsayıları Margules denklemlerinde yerine konularak b ve c sabitleri tayin edildi.

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2} = b + c x_2 \quad \text{ve} \quad \ln \gamma_2/x_1^2 = b + c(0.5 + x_2)$$

$$b = - 0.435$$

$$c = 1.059$$

2.4.3 Bu sabitler Margules denklemlerinde yerlerine konularak diğer bütün noktaların aktivite katsayıları hesab edildi.Cetvel-9

Cetvel-9

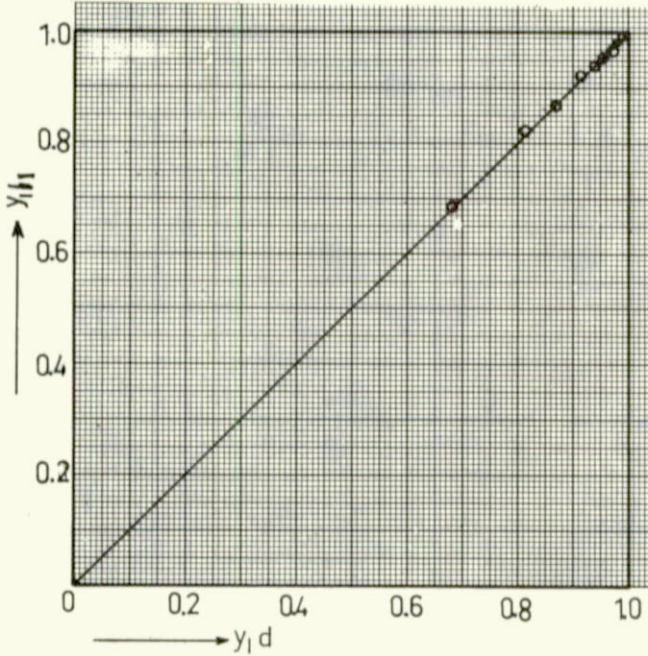
γ_1	y_1^*	γ_2	y_2^*	y_1
0.996	0.9827	1.180	0.0063	0.9936
0.995	0.9837	1.208	0.0116	0.9883
0.990	0.9591	1.223	0.0190	0.9806
0.992	0.9470	1.216	0.0328	0.9665
1.003	0.9305	1.197	0.0437	0.9551
1.024	0.9397	1.169	0.0600	0.9400
1.051	0.9614	1.142	0.0783	0.9247
1.187	0.9609	1.105	0.1469	0.8674
1.302	0.8777	1.014	0.1858	0.8253
1.520	0.6909	1.011	0.3050	0.6937

Hesabedilen aktivite katsayıları (1.15) denkleminde yerine konularak,buhar faz kompozisyonları hesab edildi.(cetvel-9)

$$y_1 + y_2 = 1.0 \text{ olduğundan,gerçek } y_1 = \frac{y_1^*}{y_1^* + y_2^*} \text{ ye eşittir.}$$

2.4.4 Denel olarak bulunan ve hesabedilen buhar kompozisyonları arasındaki farktan yararlanarak % sapma değerleri hesab edildi (cetvel-10).Ortalama % sapma değeri 2.3 olup,0-5 aralığında olduğundan,Margules denklemlerinin bu sistem için iyi sonuçlar verdiğinin bir kanıtıdır.

Denel olarak bulunan ve hesap edilen buhar faz kompozisyonları arasında çizilen grafiğin eğimi bir olan doğru olması deneylerle hesapların uygunluğunun bir kanıtıdır (grafik 15).



Grafik 15 : Asetik asit-benzil asetat ikili sisteminin Margules denklemleri yardımı ile hesaplanan ve denel olarak bulunan buhar faz kompozisyonları arasındaki ilişki.

y_{1d} = Asetik asidin denel olarak bulunan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

y_{1h} = Asetik asidin Margules denklemleri yardımı ile hesaplanan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

Cetvel-10

x_1	$y_1 d$	$y_1 h$	$\left \frac{\Delta y}{(y_1 - x_1)^2} \right _d$
0.8927	0.9879	0.9936	5.98
0.8302	0.9789	0.9883	6.32
0.7594	0.9744	0.9806	2.88
0.6464	0.9695	0.9665	0.93
0.5732	0.9543	0.9551	0.21
0.5000	0.9400	0.9400	0.00
0.4401	0.9170	0.9247	1.61
0.2784	0.8726	0.8674	0.87
0.2000	0.8100	0.8253	2.51
0.1004	0.6807	0.6937	1.75

2.4.5 Van Laar denklemlerinin asetik asit-benzil asetat sistemine uygulanması.

Aktivite katsayılarının Van Laar denklemleriyle hesabedilebilmesi için, A ve B sabitlerinin bilinmesi gerekir. Bu amaçla cetvel-8 deki x noktasından yararlanarak 2.4.2 de olduğu gibi (1.15) denklemleriyle aktivite katsayıları hesabedildi. Bulunan aktivite katsayıları denklem (1.29) da yerine konularak A sabiti, bunun (1.27) denkleminde yerine konulmasıyla da B sabiti hesaplandı.

$$y_1 = 1.0242 \quad \ln y_1 = 0.0239$$

$$y_2 = 1.1691 \quad \ln y_2 = 0.1562$$

$$A = \frac{\ln y_2}{\ln y_1} \left(\frac{x_2}{x_1} \right)^2 = \frac{0.1562}{0.0239} \left(\frac{0.5000}{0.5000} \right)^2 = 6.53$$

$$B = T \ln y_1 \left(\frac{x_1}{x_2} A + 1 \right)^2 = 413.5 \cdot 0.0239 (6.53 + 1)^2 = 561$$

$$A = 6.53 \quad B = 561$$

2.4.6 Yukarıda bulunan A ve Bsabitleri Van Laar denklemlerinde yerlerine konularak çeşitli likit kompozisyonlarına ait aktivite katsayıları hesap edildi (cetvel-11).Aktivite katsayılarının likit faz kompozisyonu ile değişimi grafik 14 de gösterildi.

Cetvel-11

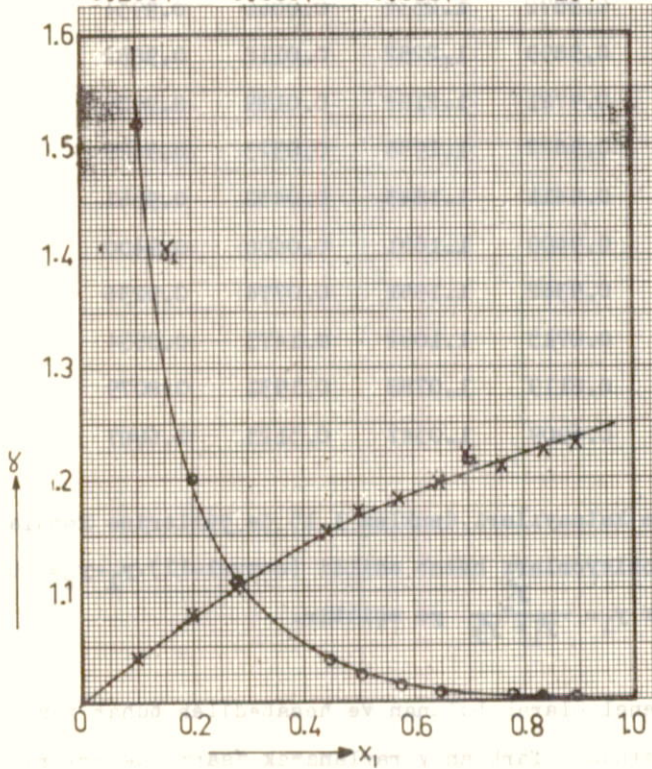
γ_1	y_1^*	γ_2	y_2^*	y_1
1.0005	0.9872	1.2332	0.0066	0.9934
1.0013	0.9899	1.2252	0.0118	0.9882
1.0030	0.9721	1.2153	0.0189	0.9809
1.0083	0.9622	1.1976	0.0323	0.9675
1.0145	0.9411	1.1843	0.0432	0.9561
1.0242	0.9400	1.1691	0.0600	0.9400
1.0364	0.9362	1.1551	0.0774	0.9236
1.1115	0.8713	1.1082	0.1473	0.8554
1.2043	0.8119	1.0788	0.1931	0.8079
1.5204	0.6909	1.0347	0.3123	0.6887

Aktivite katsayıları denklem 1.15 de yerlerine konularak buhar faz kompozisyonları hesap edildi (cetvel-11). $y_1+y_2=1.0$ olduğundan,gerçek $y_1 = \frac{y_1^*}{y_1^* + y_2^*}$ ye eşittir.

2.4.7 Denel olarak bulunan ve hesap edilen buhar faz kompozisyonları arasındaki farktan yararlanarak %sapma değerleri hesap edildi(cetvel-12).Ortalama % sapma değeri 2.2 olup 0-5 aralığında olduğundan Van Laar denklemleri bu sistem için iyi sonuçlar verdiğini kanıtlar.

Cetvel-12

x_1	$y_1 d$	$y_1 h$	$\left \frac{y}{(y_1 - x_1)_d} \right $
0.8927	0.9879	0.9934	5.8
0.8302	0.9789	0.9882	6.2
0.7594	0.9744	0.9809	3.0
0.6464	0.9695	0.9675	0.6
0.5732	0.9543	0.9561	0.4
0.5000	0.9400	0.9400	0.0
0.4401	0.9170	0.9236	1.4
0.2784	0.8726	0.8554	2.9
0.2000	0.8100	0.8079	0.3
0.1004	0.6807	0.6887	1.4



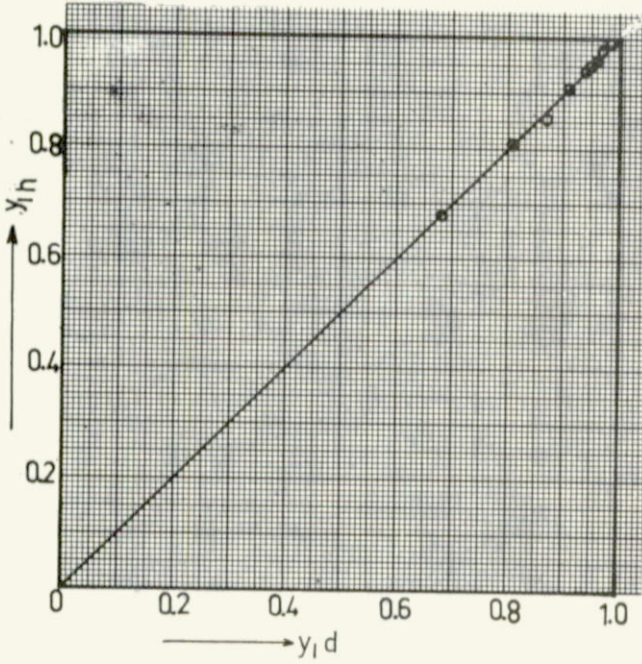
Grafik 14 : Asetik asit-benzil asetat ikili sisteminin aktivite katsayılarının likit faz kompozisyonu ile değişimi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

γ_1 - Asetik asidin aktivite katsayısı.

γ_2 - Benzil asetatın aktivite katsayısı.

Denel olarak bulunan ve hesabedilen buhar faz kompozisyon-
ları arasında çizilen grafiğin (grafik 16) eğimi bir olan doğru ol-
ması yapılan hesaplamaların denel sonuçlarla uygun olduğunun bir
kanıtıdır.



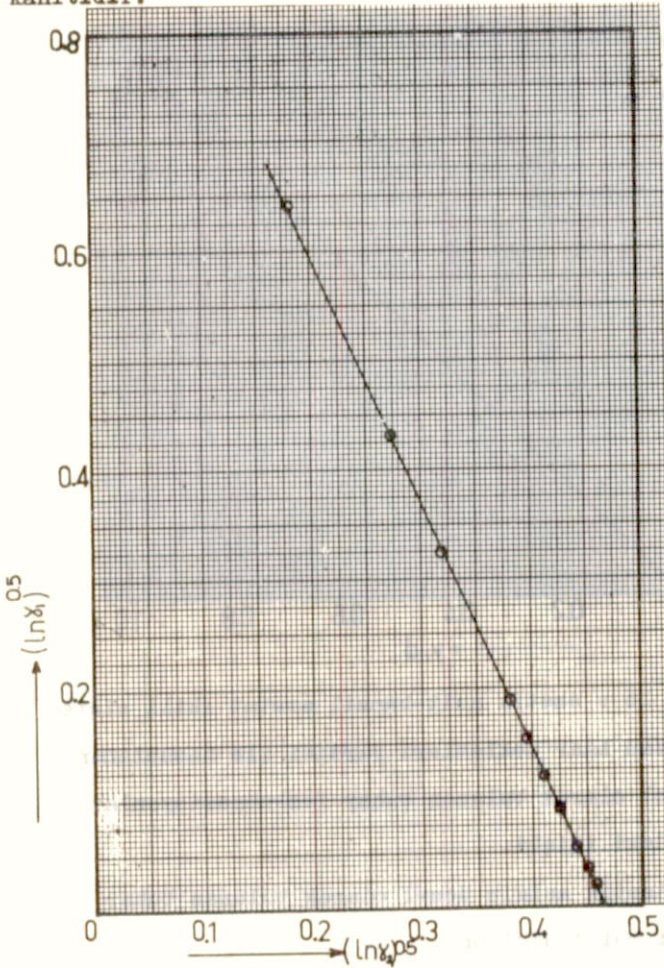
Grafik 16 : Asetik asit-benzil asetat ikili siste-
minin Van Laar deklemleri yardımı ile hesaplanan
ve denel olarak bulunan buhar fazkompozisyonları
arasındaki ilişki.

y_{1d} = Asetik asidin denel olarak bulunan buhar
fazdaki mol fraksiyonu.

y_{1h} = Van Laar denklemleri yardımı ile hesaplanan
asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

2.4.8 Black (10) testinin, asetik asit-benzil asetat sistemine Van Laar denklemlerinin uygunluğunu kontrol amacıyla uygulanması.

$(\ln \gamma_1)^{0.5}$ ile $(\ln \gamma_2)^{0.5}$ arasında çizilen grafiğin (grafik 17) doğrusal olması Van Laar denklemlerinin bu sisteme uygun olduğunun bir kanıtıdır.

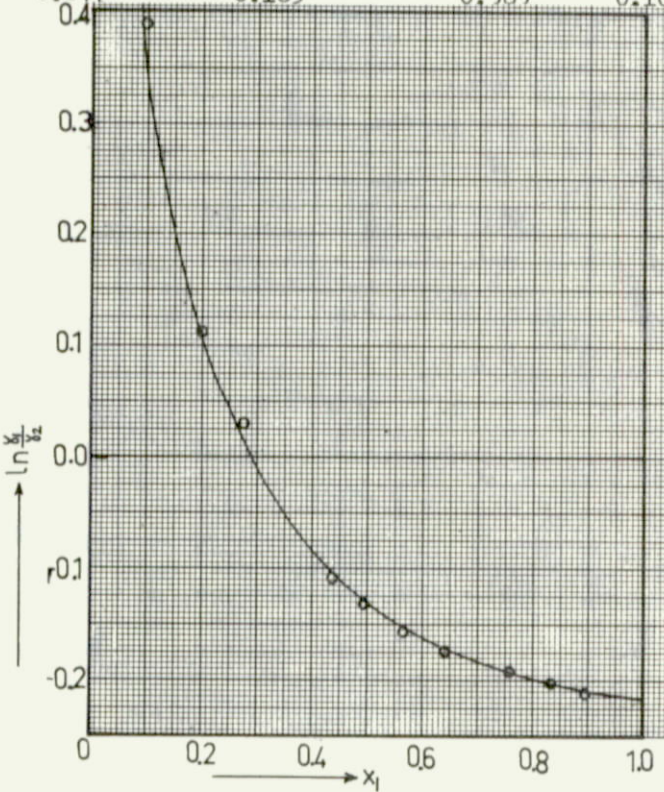


Grafik 17 : Asetik asit-benzil asetat ikili sistemine Black testinin uygulanması.

γ_1 = Asetik asidin aktivite katsayısı.

γ_2 = Benzil asetatın aktivite katsayısı.

Cetvel-13		Cetvel-14	
$(\ln \gamma_1)^{0.5}$	$(\ln \gamma_2)^{0.5}$	$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$	x_1
0.022	0.458	0.209	0.8927
0.036	0.451	0.202	0.8302
0.055	0.442	0.192	0.7594
0.091	0.425	0.172	0.6464
0.120	0.411	0.155	0.5732
0.155	0.395	0.132	0.5000
0.189	0.380	0.108	0.4401
0.325	0.320	0.003	0.2784
0.431	0.275	0.110	0.2000
0.647	0.185	0.385	0.1004



Grafik 18 : Asetik asit-benzil asetat ikili sisteme Redlich-Kister testinin uygulanması.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

γ_1 = Asetik asidin aktivite katsayısı

γ_2 = Benzil asetatın aktivite katsayısı.

2.4.9 Redlih-Kister testi uygulandı.

Grafik 18 den de görüldüğü gibi $\ln \frac{y_1}{x_1} = 0$ doğrusuyla eğri arasında kalan alttaki alanla, üsteki alan bir birine hemen hemen eşit olduğu için, Van Laar denklemleri asetik asit-benzil asetat sistemine uygundur.

2.5 Asetik Asit-Dietil Malonat Sistemi (P = 760 mmHg)

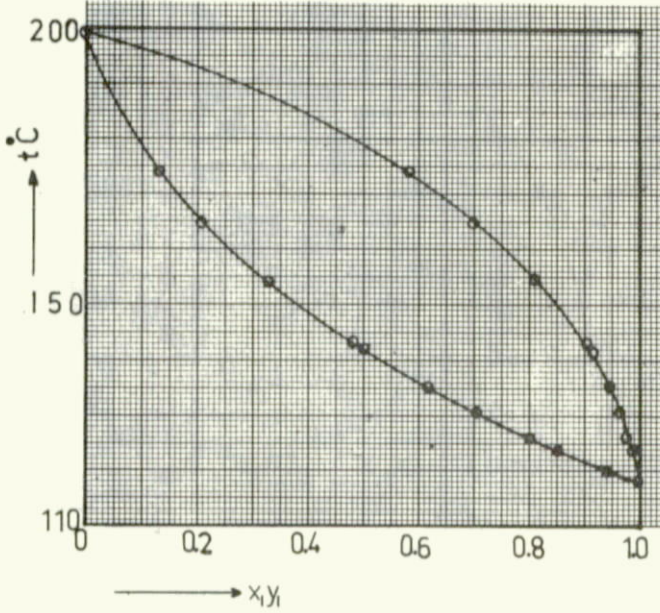
2.5.1 Sistem dengeye ulaştığında buhar ve likit fazlar ayrı ayrı analiz edildi. Asetik asit asidimetrik metotla (1) tayin edildi. Sonuçlar cetvel-15 de gösterildi.

Cetvel-15				
K.N. °C	y_1	x_1	P_1	P_2
120.0	0.9924	0.9379	800	53
124.0	0.9875	0.8545	884	63
126.5	0.9766	0.8000	940	70
131.0	0.9632	0.7028	1070	82
135.5	0.9480	0.6144	1217	97
x 142.0	0.9150	0.5000	1450	125
143.0	0.8999	0.4794	1510	130
154.0	0.8046	0.3288	2050	191
164.5	0.6998	0.2092	2700	270
175.0	0.5853	0.1373	3440	380

Cetvel-15 deki değerlerden yararlanarak asetik asit-dietil malonat sisteminin t_{xy} ve x_y grafikleri çizildi. (grafik 19-20).

2.5.2 Marçules denklemlerinin asetik asit-dietil malonat sistemine uygulanması.

(1.15) Pörmülünden yararlanarak cetvel-15 deki x noktasına ait aktivite katsayıları hesab edildi.



Grafik 19 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteminin temperatur-kompozisyon eğrisi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

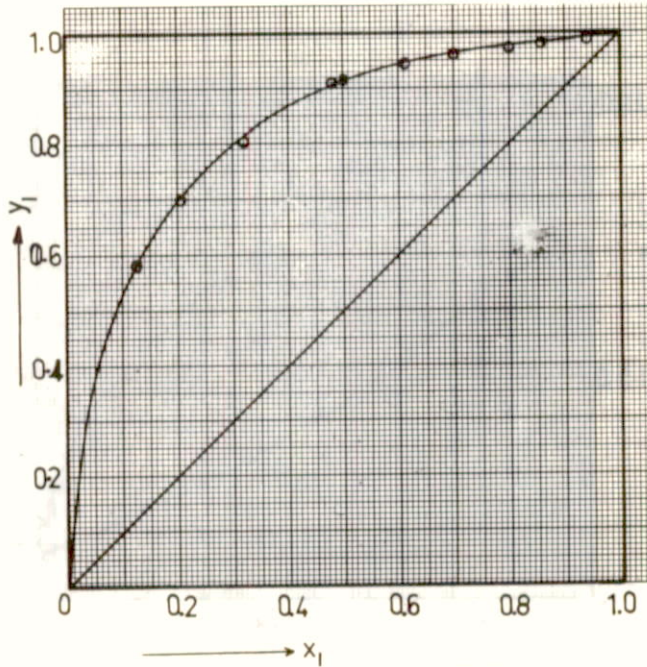
y_1 = Asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P_t}{x_1 P_1} = \frac{0.9150 \cdot 760}{0.5000 \cdot 1450} = 0.9591$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P_t}{x_2 P_2} = \frac{0.0850 \cdot 760}{0.5000 \cdot 125} = 1.0336$$

Yukarıda bulunan γ_1 ve γ_2 değerleri Margules denklemlerinde yerlerine konularak b ve c sabitleri hesab edildi.

b = 0.149 c = -0.241 olarak bulundu.



Grafik 20 : Asetik asit-dietil malonat ikili sistemin buhar-likit denge eğrisi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

y_1 = Asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

Cetvel-16

x_1	y_1^*	x_2	y_2^*	y_1
0.9991	0.9864	0.8706	0.0038	0.9962
0.9954	0.9893	0.8995	0.0108	0.9892
0.9916	0.9812	0.9161	0.0169	0.9831
0.9827	0.9724	0.9414	0.0302	0.9699
0.9730	0.9573	0.9596	0.0472	0.9530
0.9593	0.9150	0.9773	0.0804	0.9192
0.9566	0.9112	0.9798	0.0873	0.9126
0.9384	0.8322	0.9928	0.1675	0.8324
0.9258	0.6881	0.9979	0.2804	0.7105
0.9196	0.5715	0.9993	0.4310	0.5701

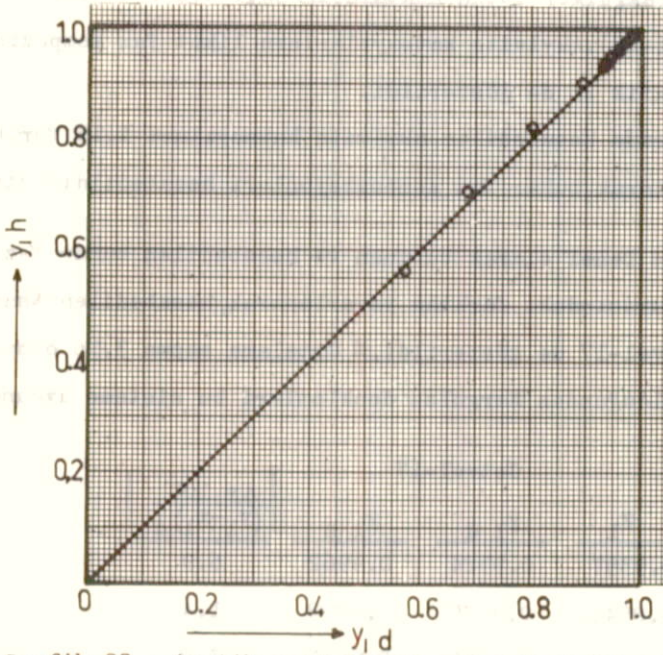
2.5.3 Bulunan b ve c sabitleri Margules denklemlerinde yerine konularak, diğ er bütün noktaların aktivite katsayıları hesab edildi(cetvel-16).Akyivite katsayılarının likit faz kompozisyonuyla değışimi, grafik 21 de gđsterildi.

Yukarıda hesabedilen aktivite katsayıları 1.15 fđrmülünde yerine konularak, buhar faz kompozisyonları hesab edildi(cetvel-16)

2.5.4 Denel olarak bulunan ve hesabedilen buhar faz kompozisyonları arasındaki farktan yararlanarak, hesabedilen %sapma değışerleri cetvel-17 de gđsterildi.% Ortalama sapma 3.16 olup 0-5 aralığında olduğ undan Margules denklemleri bu sisteme uygundur.

Cetvel-17			
x_1	y_{1d}	y_{1h}	$\left \frac{\Delta y \cdot 100}{(y_1 - x_1)_d} \right $
0.9397	0.9924	0.9962	6.9
0.8545	0.9875	0.9892	1.4
0.8000	0.9766	0.9831	3.8
0.7028	0.9632	0.9699	2.6
0.6144	0.9480	0.9530	1.5
0.5000	0.9150	0.9192	1.0
0.4794	0.8999	0.9126	3.0
0.3288	0.8046	0.8324	5.8
0.2092	0.6998	0.7105	2.2
0.1373	0.5853	0.5701	3.4

Denel olarak bulunan ve hesaplanan buhar faz kompozisyonları arasında çizilen grafiğ in (grafik 22) eğımi bir olan doğ ru olması deneylerle hesapların uygunluğ unun bir kanıtıdır.



Grafik 22 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteminin Margules denklemleriyle hesaplanan ve denel olarak bulunan buhar faz mol fraksiyonları arasındaki ilişki.

y_{1d} = Asetik asidin denel olarak bulunan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

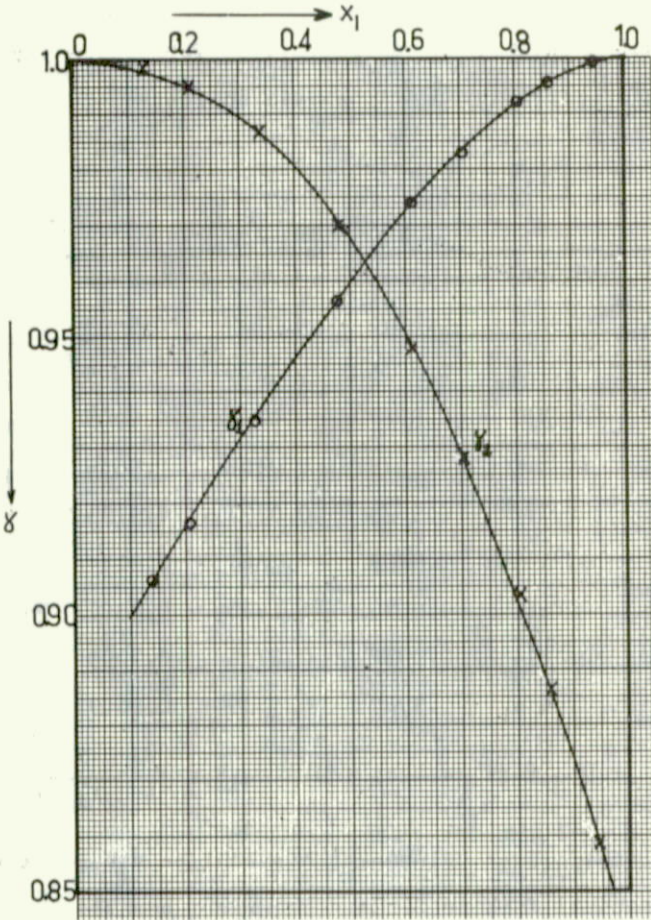
y_{1h} = Margules denklemlerinin yardımı ile hesaplanan asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

2.5.5 Van Laar denklemlerinin asetik asit-dietil malonat sistemine uygulanması.

Van Laar denklemleriyle aktivite katsayılarının hesaplanması için A ve B sabitlerinin bilinmesi gereklidir. Bu nedenle cetvel-15 deki x noktasına ait verileri kullanarak 1.15 formülünden γ_1 ve γ_2 hesaplandı.

Bulunan aktivite katsayıları 1.29 f6rm6l6nde yerine konularak A sabiti hesabedildi.1.27 denkleminde de B sabiti hesabedildi.

A = 0.79 , B = - 55.6 olarak bulundu.



Grafik 21 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteminin aktivite katsayılarının likit faz kompozisyonu ile değişimi.

x_1 = Asetik asidin likit azdaki mol fraksiyonu.

γ_1 = Asetik asidin aktivite katsayısı.

γ_2 = Dietil malonatın aktivite katsayısı.

2.5.6 A ve B sabitleri Van Laar denklemlerinde yerlerine konularak diğer bütün noktaların aktivite katsayıları hesap edildi. (cetvel-18) Ayrıca aktivite katsayılarının likit faz kompozisyonu ile değişiminin grafiği (grafik 21) çizildi.

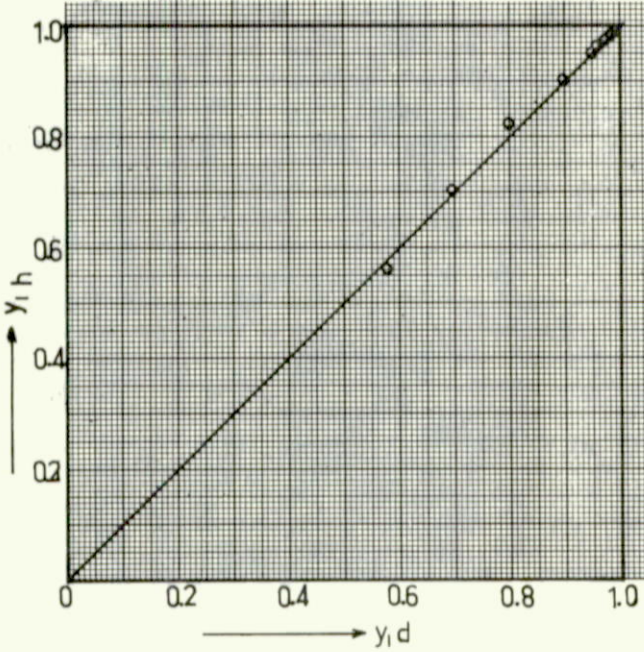
Hesap edilen aktivite katsayıları 1.15 formülünde yerine konularak buhar faz kompozisyonları hesap edildi (cetvel-18).

Cetvel-18

γ_1	y_1^*	γ_2	y_2^*	y_1
0.9992	0.9864	0.8590	0.0037	0.9962
0.9956	0.9896	0.8872	0.0107	0.9893
0.9920	0.9816	0.9035	0.0166	0.9834
0.9835	0.9731	0.9287	0.0298	0.9703
0.9738	0.9580	0.9479	0.0467	0.9535
0.9592	0.9150	0.9675	0.0797	0.9199
0.9563	0.9109	0.9704	0.0864	0.9134
0.9347	0.8289	0.9872	0.1665	0.8327
0.9168	0.6814	0.9952	0.2796	0.7090
0.9068	0.5635	0.9980	0.4305	0.5669

$$y_1 + y_2 = 1.0 \text{ olması gerektiğinden gerçekte } y_1 = \frac{y_1^*}{y_1^* + y_2^*} \text{ dir.}$$

2.5.7 Denel olarak bulunan ve hesap edilen buhar faz kompozisyonları arasındaki farktan % sapma değerleri hesap edildi (cetvel-19). Ortalama % sapma 3.3 olup, 0-5 aralığında olduğundan Van Laar denklemleri bu sistem için iyi sonuçlar verir. Ayrıca denel olarak bulunan ve hesaplanan buhar faz kompozisyonları arasında çizilen grafiğin (grafik 23) eğimi bir olan doğru olması, deneylerle hesapların uygunluğunun bir kanıtıdır.



Grafik 23 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteminin Van Laar denklemlerinin yardımı ile hesaplanan ve denel olarak bulunan buhar faz mol fraksiyonları arasındaki ilişki.

$y_{1,d}$ = Asetik asidin denel olarak bulunan buhar fazdaki mol fraksiyonu.

$y_{1,h}$ = Asetik asidin Van Laar denklemleri yardımı ile hesapbedilen buhar fazdaki mol fraksiyonu.

2.5.8 Van Laar denklemlerinin asetik asit-dietil malonat sistemine uygunluğunu kontrol amacıyla Black(10) testi uygulandı. $(\ln \gamma_1)^{0.5}$ ile $(\ln \gamma_2)^{0.5}$ arasında çizilen grafik 23 bir doğru olduğundan Van Laar denklemleri bu sisteme uygundur.

Cetvel-19

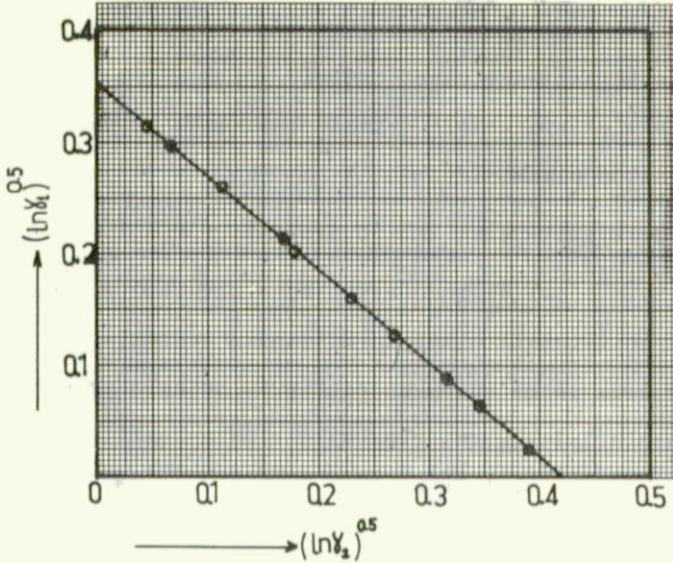
x_1	$y_1 d$	$y_1 h$	$\left \frac{\Delta y \cdot 100}{(y_1 - x_1) d} \right $
0.9397	0.9924	0.9962	6.9
0.8545	0.9875	0.9892	1.4
0.8000	0.9766	0.9834	3.8
0.7028	0.9632	0.9703	2.7
0.6144	0.9480	0.9535	1.6
0.5000	0.9150	0.9199	1.2
0.4794	0.8999	0.9134	3.2
0.3288	0.8046	0.8327	5.9
0.2092	0.6998	0.7090	1.9
0.1373	0.5853	0.5669	4.1

Cetvel-20

Cetvel-21

$(\ln y_1)^{0.5}$	$(\ln y_2)^{0.5}$	$\ln \frac{y_1}{y_2}$	x_1
0.028	0.390		
0.066	0.346	0.138	0.9379
0.089	0.319	0.101	0.8545
0.129	0.272	0.079	0.8000
0.163	0.231	0.043	0.7028
0.204	0.182	0.014	0.6144
0.211	0.173	- 0.019	0.5000
0.260	0.114	- 0.024	0.4794
0.295	0.069	- 0.056	0.3288
0.313	0.045	- 0.075	0.2092
		- 0.083	0.1373

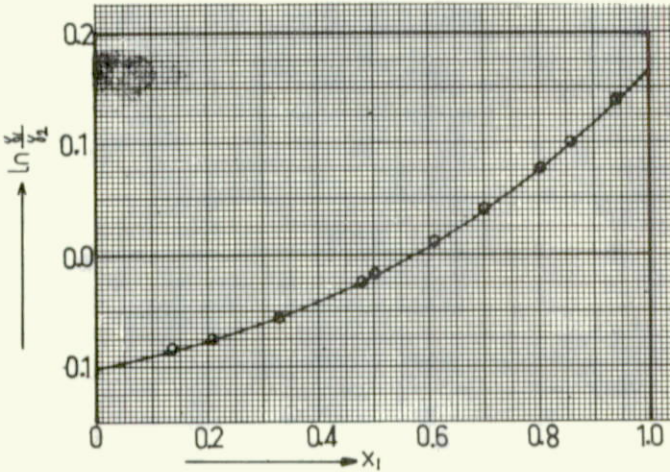
2.5.9 Redlich-Kister testi uygulandı. $\ln \frac{y_1}{y_2}$ ile x_1 arasında çizilen grafikteki alanlar (eğri ile $\ln \frac{y_1}{y_2} = 0$ doğrusunun altında ve üstündeki) hemen hemen eşit olduğu görüldü (grafik 25). Buda Van Laar denklemlerinin asetik asit-dietil malonat sistemine uygunluğunun bir kanıtıdır.



Grafik 24 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteme Black testinin uygulanması.

γ_1 = Asetik asidin aktivite katsayısı.

γ_2 = Dietil malonatın aktivite katsayısı.



Grafik 25 : Asetik asit-dietil malonat ikili sisteme Redlich-Kister testinin uygulanması.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

γ_1 = Asetik asidin aktivite katsayısı.

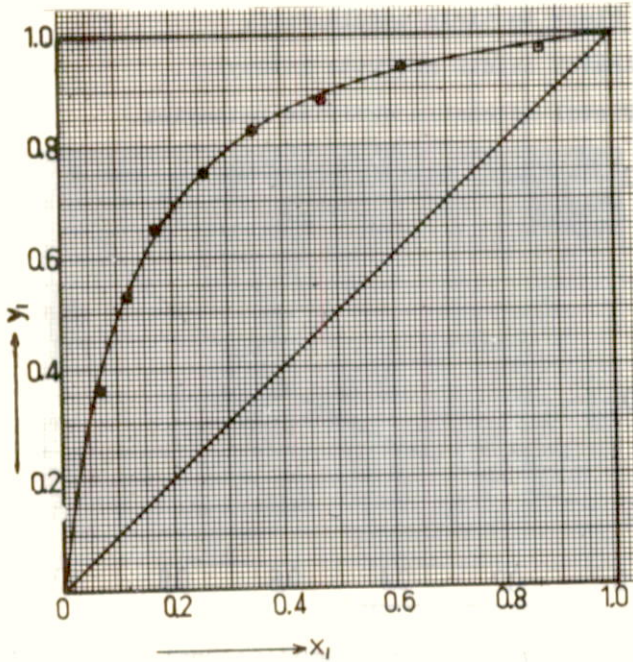
γ_2 = Dietil malonatın aktivite katsayısı.

2.6 Asetik Asit-Asetoaset Esteri (P = 760 mmHg)

Asetoaset esterini asitli ortamda bozduğu için bu sistemin incelenmesi mümkün olmamıştır.

2.7 Asetik Asit-Benzil Alkol Sistemi (P = 760 mmHg)

Bu karışım ısıtıldığında esterleşme olmaktadır. Ancak gayemiz su-asetik asit-benzil alkol karışımından asetik asidi ayırmak olduğundan, ortamda daima su bulunacaktır. Bu nedenle esterleşme belirli bir oranda olabilir. Bu esterleşmeyle oluşan benzil asetat, karışımından asetik asidin ayrılmasında, herhangi bir olumsuz etki yapmayacaktır. Ancak teorik olarak bu sistemin hesapları yapılmadı. Sadece buhar likit denge eğrisi çizildi (grafik 26).



Grafik 26: Asetik asit-benzil alkol ikili sisteminin buhar-likit denge eğrisi.

x_1 = Asetik asidin likit fazdaki mol fraksiyonu.

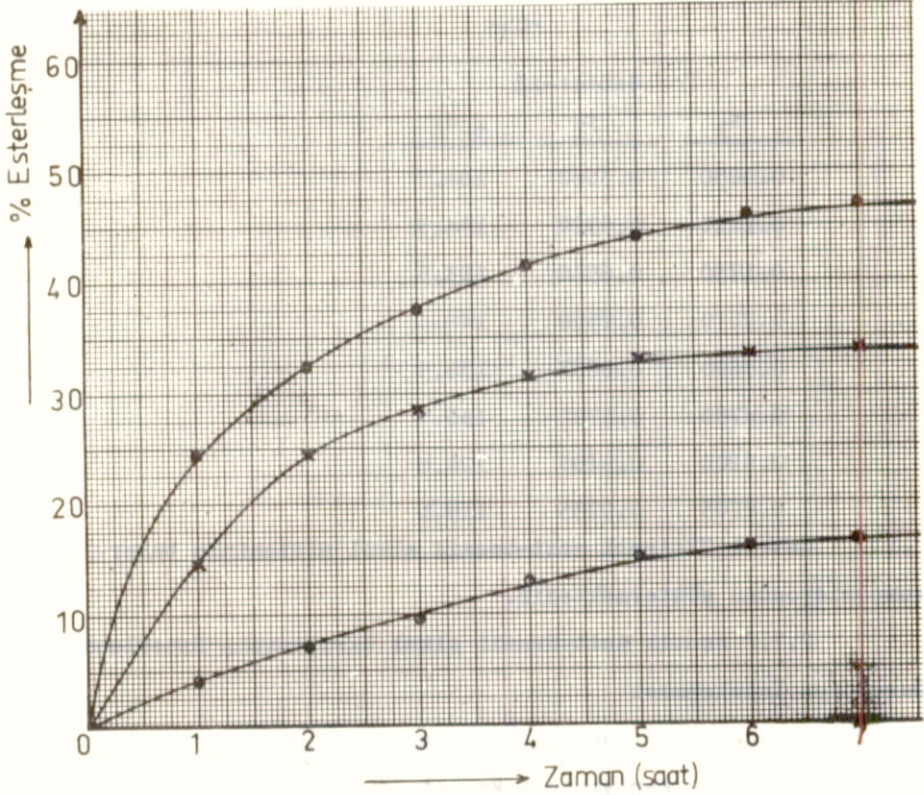
y_1 = Asetik asidin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

Cetvel-22		
x_1	y_1	t °C
0.0650	0.3660	184.2
0.1210	0.5322	174.3
0.1750	0.6508	163.5
0.2670	0.7558	148.6
0.3600	0.8267	138.5
0.4750	0.8790	130.7
0.6200	0.9430	124.8
0.8705	0.9735	119.1

Cetvel-22:Asetik asit-benzil alkol sisteminin buhar-likit kompozisyonunu göstermektedir.

2.7.2 Asetik Asit-Benzil Alkol Karışımının Esterleşme Durumunun İncelenmesi

Bir geri soğutucu altında değişik kompozisyonlarda asetik asit-benzil alkol karışımları kaynatılarak esterleşme yüzdesiyle zaman arasında bir grafik çizildi (grafik 27).Bu arada destilasyona tabi tutacağımız %10 su-%10 asetik asit-%80 benzil alkol karışımının da esterleşme durumu araştırılarak zamanla değişimi grafik 27 de gösterildi.Grafikten de görüldüğü gibi destilasyona tabi tutacağımız karışım taktirinde esterleşme az olmaktadır.Ancak bu karışım destilasyona tabi tutulduğunda asetik asit miktarında önemli ölçüde kayıplar (esterleşme nedeniyle) oldu.Karışımındaki komponentler su-asetik asit-benzil alkol dur.Benzil alkol su ile minimum azeotrop teşkil ettiği için ortamdaki su uzaklaşmaktadır.Bu nedenle esterleşme önemli ölçüde artar.Ancak belirli bir benzil asetat konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra iki yönlü olan esterleşme reaksiyonu dengeye gelecektir.Destilasyon koşullarımızda bu kompozisyonu bulmak amacıyla aşağıdaki denemeler yapılmıştır.



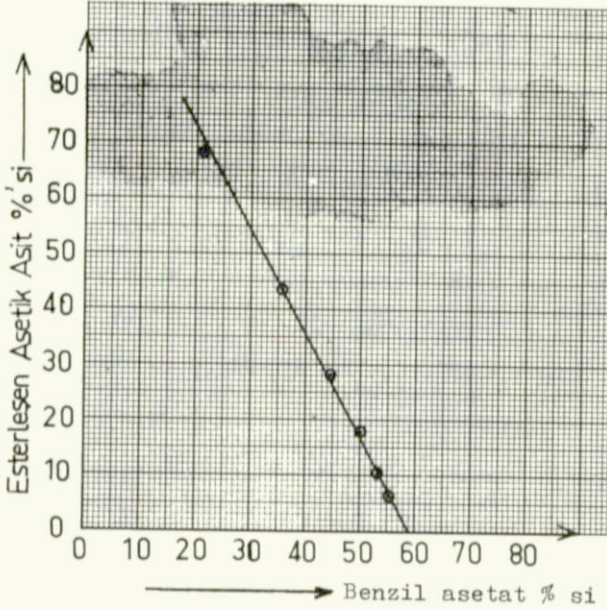
Grafik 27 :Asetik asit-benzil alkol karışımının zamanla esterleşme yüzdesidir.

- Asetik asit-benzil alkol karışımı (ekivalen oranda)
- x-Asetik asit-benzil alkol (hacmen %50 oranında) karışımı
- Hacmen %10 su-%10 asetik asit-%80 benzil alkol karışımı

%10 su-%10 asetik asit-%80 benzil alkol karışımı hazırlanarak destilasyona tabi tutuldu. Asetik asit bilançosu yapıldığında %68 oranında esterleştiği görüldü. Bakiye üzerine %10 su-%10 asetik asit olacak şekilde su ve asetik asit ilave edilerek destilasyon tekrarlandığında asetik asit kaybının %44 e düştüğü görüldü. Aynı şekilde deneyler tekrarlanarak kayıp asetik asit (esterleşen) % ile oluşan benzil asetat % arasında bir grafik çizilerek ekstrapolasyonla denge kompozisyonu bulundu.

Cetvel-23

Deney No	Esterleşen	Oluşan
	Asetik Asit %	Benzil Asetat %
1.	68.25	21.60
2.	43.75	35.44
3.	28.15	44.35
4.	18.05	50.06
5.	10.75	53.47
6.	6.11	55.40



Grafik 28 : Su-asetik asit -benzil alkol karışımındaki asetik asidin,destilasyon esnasında oluşan benzil asetat konsantrasyonu ile esterleşme % sindeki değişimi göstermektedir.

Denge kompozisyonu olarak %59 benzil asetat bulundu.%59 benzil asetat %41 benzil alkol karışımına %10 su,% 10 asetik asit olacak şekilde ilave yapılarak,destilasyon yapıldığında asetik asit kaybının olmadığı(esterleşmediği) saptandı.

2.8 Su-Asetik Asit-Dietil Malonat Üçlü Sistemi (P=760mmHg)

Üçlü sistemleri denel olarak karakterize etmek, çok sayıda denel sonuçlar gerektirmektedir. Bu çalışmanın amacı asetik asit-su sistemini değişik solventler kullanarak ayırmaktır. Bu kısımda solvent olarak dietil malonat kullanılmıştır. Değişik oranlarda hazırlanan asetik asit-su karışımlarına her seferinde hacmen %80, %70, %60, %50 olacak şekilde dietil malonat karıştırılarak cihaza dolduruldu. Kaynatıldığında, buhar faza geçen su-asetik asit ve dietil malonat, bilhassa solvent ve su yüzdesinin yüksek olduğu karışımlarda buhar fazın toplandığı kısımda iki faz oluşturdu. Çünkü orijinal karışımda bulunan su ve asetik asidin tamamı buhar faz haznesine geçse bile o kısmı doldurmağa yetmemektedir. Bu nedenle malon esterini buharlaştırarak buhar faz haznesine geçmekte ve orada bir faz teşkiline sebep olmaktadır. Bütün bunlar çalışma sınırlarını daralttığından bu sınırı genişletmek amacıyla kullanılan cihazın modifiye edilmesi düşünüldü. Cihazın orijinalinde kaynayan kısmın hacminin, buhar fazın toplandığı kısmın hacmine oranı 5/1 idi. Bu oranı 9/1 şekline getirerek buhar fazın toplandığı hacim küçültüldü ve çalışma alanı genişletildi. Çünkü her karışımda en az olan komponent bile, tek başına buhar fazın toplandığı kısmı doldurmaya yetecek kadardır. Bütün bu düzeltmelere rağmen çok düşük asit yüzdesinde faz meydana gelmektedir. Bu nedenle faz oluşturan karışımlar çalışma sınırı dışında bırakılmıştır.

Modifiye ettiğimiz Gillespie cihazı için, orijinalinde yapılan test denemeleri tekrarlandığında aynı sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle cihazın modifikasyonu her hangi bir şekilde buhar-likit dengelerini etkilemediği anlaşılmıştır.

2.8.1 Analiz: Cihaz dengeye ulaştıktan sonra buhar ve likit fazların ayrı ayrı analizi yapıldı. Her iki fazda üç komponent bulun-

duğu için komponentlerden ikisinin kantitatif tayını yeterlidir.Bu nedenle asetik asit,asidimetri(1) ile tayın edildi.Diğer iki komponent su ve dietil malonattır.Bütün çalışmalarımızda daima su mevcut olduğu için suyun tayını tercih edildi.Suyun tayını Karl Fischer (2) özeltileri kullanılarak potansiyometrik titrasyonla yapıldı.Denel sonuçlar cetvel-24 de gösterildi.

2.8.2 Değiştirilmiş Relatif Uçuculuğun Hesabı:Su-asetik asit sistemi için değiştirilmiş uçuculuklar (1.9)formlnden hesab edildi. Solvent konsantrasyonu ile relatif uçuculuk değişimi grafik 29 da gösterildi.

Değiştirilmiş relatif uçuculuk: Bir ikili sisteme nc bir komponent ilave edilmesiyle relatif uçuculuğu değişir.nc komponentin de bulunduğu karışımların konsantrasyonlarından hesab edilen relatif uçuculuğa değiştirilmiş relatif uçuculuk denir.

Relatif uçuculuk, bir karışımın ayrılabilme kolaylığının bir ölçüsüdür.Yanı relatif uçuculuk birden ne kadar büyükse o karışım o ölçüde kolaylıkla bir birinden destilasyonla ayrılır.

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.0$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1.0$$

$$\alpha'_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}$$

x_1 =En uçucu komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu,

x_2 =İkinci komponentin likit fazdaki mol fraksiyonu.

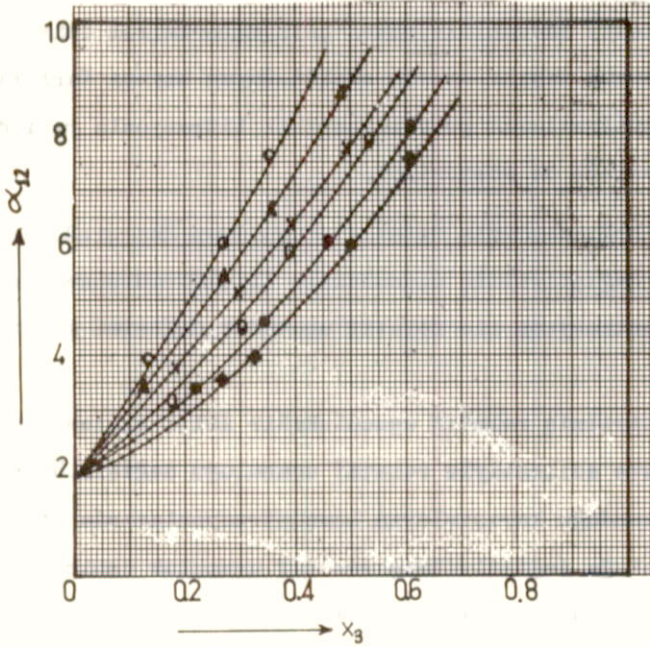
x_3 =İlave edilen solventin likit fazdaki mol fraksiyonu.

y_1 =En uçucu komponentin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

y_2 =İkinci komponentin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

y_3 =İlave edilen solventin buhar fazdaki mol fraksiyonu.

α'_{12} =Su-asetik asit ikili sisteminin değiştirilmiş relatif uuculuğudur.



Grafik 29 : Su-asetik asit sisteminin dietil malonat konsantrasyonu ile relatif uçuculuğunun dene olarak bulunan değişimi.

x_3 = Dietil malonatin likit fazdaki mol fraksiyonu

α_{12} = Su-asetik asit sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculuğu.

Su / asetik asit oranları (hacim olarak)

- - $\frac{1 \text{ su}}{1 \text{ asetik asit}}$
- △ - $\frac{2 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$
- × - $\frac{1 \text{ su}}{2 \text{ asetik asit}}$
- - $\frac{1 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$
- - $\frac{1 \text{ su}}{4 \text{ asetik asit}}$
- ⊙ - $\frac{1 \text{ su}}{9 \text{ asetik asit}}$

Asetik asit / Su	K. N°C	γ_1	γ_2	γ_1	x_2	x_3	α_{12}^d	α_{12}^h	Karışım % oranı
1/1	107,7	0,0682	0,6632	0,1336	3,97	4,16	50 dietil malonat		
	102,9	0,8704	0,5031	0,2758	6,06	5,94	60 "		
	104,1	0,8519	0,3996	0,3600	7,59	7,34	70 "		
2/1	103,7	0,7770	0,4943	0,1874	3,72	3,64	50 "		
	105,4	0,7603	0,3489	0,3002	5,13	4,86	60 "		
	110,4	0,7471	0,2726	0,3947	6,32	6,04	70 "		
3/1	114,9	0,7254	0,2111	0,4936	7,70	7,72	80 "		
	107,8	0,7067	0,3849	0,1789	3,26	3,07	50 "		
	110,1	0,7014	0,2834	0,3075	4,57	4,29	60 "		
4/1	113,4	0,6870	0,2273	0,3910	5,93	5,62	70 "		
	120,2	0,6174	0,1442	0,5356	7,86	7,73	80 "		
	107,4	0,6760	0,3472	0,2175	3,47	3,25	50 "		
3/2	111,5	0,6508	0,2516	0,3451	4,62	4,35	60 "		
	117,8	0,6181	0,1826	0,4616	6,09	5,87	70 "		
	124,6	0,5429	0,1129	0,6151	8,13	8,52	80 "		
9/1	102,9	0,8466	0,1277	0,1270	3,40	3,49	50 "		
	105,7	0,8397	0,4376	0,2788	5,42	5,24	60 "		
	111,8	0,8369	0,0905	0,3609	6,60	6,36	70 "		
9/1	117,6	0,7875	0,0859	0,4910	8,7	8,50	80 "		
	110,7	0,4974	0,3550	0,2655	3,65	3,24	50 "		
	116,9	0,4784	0,1766	0,3292	4,00	3,70	60 "		
9/1	120,5	0,4654	0,2985	0,5060	6,04	5,87	70 "		
	125,3	0,4071	0,2263	0,6111	7,57	7,63	80 "		

2.8.3 Aktivite Katsayılarının Hesaplanması:Bonham denklemlerini kullanarak hesabedildi.

$$T \ln \gamma_1 = \frac{(x_2 \sqrt{B_{12}} + x_3 A_{32} \sqrt{B_{13}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2}$$

$$T \ln \gamma_2 = \frac{(x_1 A_{12} \sqrt{B_{21}} + x_3 A_{32} \sqrt{B_{32}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2}$$

$$T \ln \gamma_3 = \frac{(x_1 A_{12} \sqrt{B_{31}} + x_2 \sqrt{B_{32}})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2}$$

Bu denklemlerdeki sabitler,üçlü sistemi oluşturan ikili sistemlerin sabitleridir.Su-asetik asit ve asetik asit-dietil malonat ikili sistemlerinin sabitleri 2.3.5 ve 2.5.5 kısımlarında bulundu. Su-dietil malonat sisteminin sabitleride 1.15 kısımdaki förmüllerden yararlanılarak hesabedildi.

$A_{12} = 0.87$	$A_{13} = 0.69$	$A_{23} = 0.7928$
$A_{21} = 1.149$	$A_{31} = 1.45$	$A_{32} = 1.26$
$B_{12} = 98.5$	$B_{13} = 8.80$	$B_{23} = - 55.6$
$B_{21} = - 113.2$	$B_{31} = - 12.75$	$B_{32} = 70.13$

1.Komponent : Su

II. " : Asetik asit

III. " : Dietil malonat

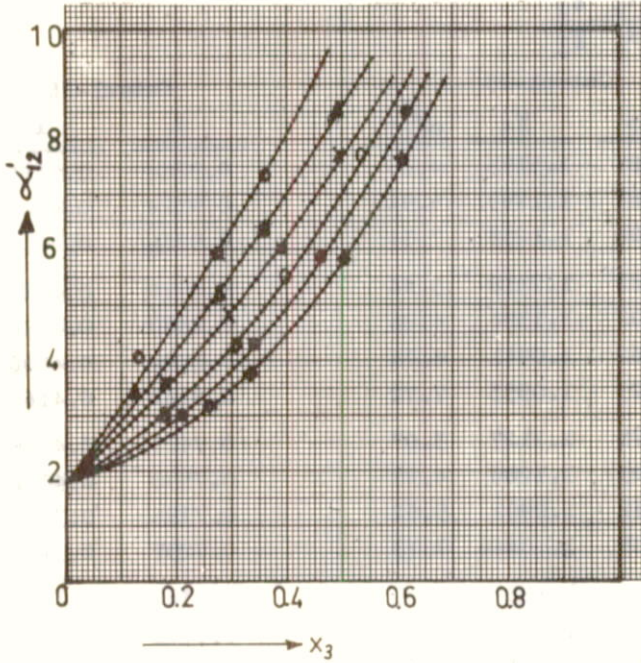
Bu sabitler yukarıdaki denklemlerde yerlerine konularak γ_1 γ_2 γ_3 değerleri hesabedildi(cetvel-25).Hesabedilen bu aktivite katayıları aşağıdaki denklemde yerlerine konularak değiştirilmiş relatif uçuculuklar tekrar hesabedilerek (cetvel-25) solvent konsantrasyonu ile değişiminin grafiği (grafik 30)çizildi.Solvent konsantrasyonu arttıkça değiştirilmiş relatif uçuculuk da artmaktadır.

$$\alpha_{12}^h = \frac{y_1 \cdot x_2 \cdot \delta_2}{y_2 \cdot x_1 \cdot \delta_1}$$

Cetvel-25				Cetvel-26	
δ_1	δ_2	δ_3	α_{12}^h	y_1	x_1
1.0190	1.0687	1,3173	4.16	0.9284	0.7655
1.0277	1,0081	1,1795	5.94	0.9324	0.6947
1.0347	1.0000	1.1233	7.34	0.9266	0.6237
1.0416	1.0187	1.2318	3.64	0.8524	0.6083
1.0525	1.0002	1.1384	4.86	0.8360	0.4986
1.0536	1.0062	1.0941	6.04	0.8384	0.4506
1.0497	1.0523	1.0593	7.72	0.8462	0.4169
1.0683	1.0075	1.2127	3.07	0.7423	0.4688
1.0673	1.0009	1.1286	4.29	0.7598	0.4092
1.0640	1.0092	1.0902	5.62	0.7796	0.3732
1.0558	1.0385	1. 0448	7.73	0.7297	0.3105
1.0701	1.0022	1.1832	3.25	0.7346	0.4437
1.0674	1.0040	1.1094	4.35	0.7422	0.3842
1.0606	1.0218	1.0648	5.87	0.7575	0.3391
1.0096	1.0585	1.0287	8.52	0.7716	0.2933
1.0324	1.0609	1.2992	3.49	0.8689	0.6722
1.0377	1.0031	1.1650	5.24	0.9000	0.6153
1.0385	1.0003	1.1171	6.36	0.9024	0.5835
1.0403	1.0165	1.0631	8.50	0.9016	0.5126
1.0993	1.0021	1.1359	3.24	0.5702	0.2739
1.0893	1.0077	1.1055	3.70	0.5881	0.2633
1.0705	1.0402	1.0484	5.87	0.6092	0.2049
1.0570	1.0650	1.0276	7.63	0.6427	0.1921

2.8.4 Su-asetik asit sistemine ilave edilen dietil malonat

ornıyla buhar-likit denge diagramının değişimi, cetvel-26 daki değerlerden çizilen grafikten açıkça görülmektedir (grafik 31). Solvent konsantrasyonu arttıkça eğri 45° hattından daha uzaklaşmaktadır. Bütün bunlar, su-asetik asit karışımının ekstraktif destilasyola ayrılabilirliğini gösterir. Ohalde dietil malonat solvent olarak destilasyon bakımından kullanılabilir.



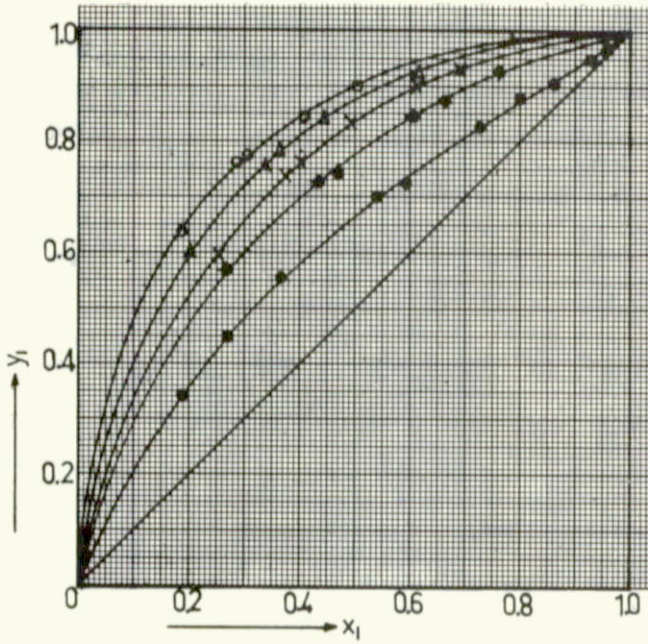
Grafik 30 : Su-asetik asit-dietil malonat üçlü sisteminin Bonham denklemleriyle hesaplanan aktivite katsayılarını kullanarak hesabedilen su-asetik asit sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculuğunun dietil malonat konsantrasyonu ile değişimi.

x_3 = Dietil malonatın likit fazdaki mol fraksiyonu.

α'_{12} = Su-asetik asit sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculuğu

Su / asetik asit oranı (hacim olarak)

- o- $\frac{1 \text{ su}}{1 \text{ asetik asit}}$
- Δ- $\frac{2 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$
- x- $\frac{1 \text{ su}}{2 \text{ asetik asit}}$
- 0- $\frac{1 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$
- $\frac{1 \text{ su}}{4 \text{ asetik asit}}$
- ⊙- $\frac{1 \text{ su}}{9 \text{ asetik asit}}$



Grafik 31 : Su-asetik asit sisteminin buhar-likit denge eğrisinin dietil malonat konsantrasyonu ile değişimi.

x_1 = Suyun likit fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

y_1 = Suyun buhar fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

- - Solvent oranı (hacim olarak) = 0
- - Solvent oranı (hacim olarak) = 0,5
- x - solvent oranı (hacim olarak) = 0,6
- △ - Solvent oranı (hacim olarak) = 0,7
- - solvent oranı (hacim olarak) = 0,8

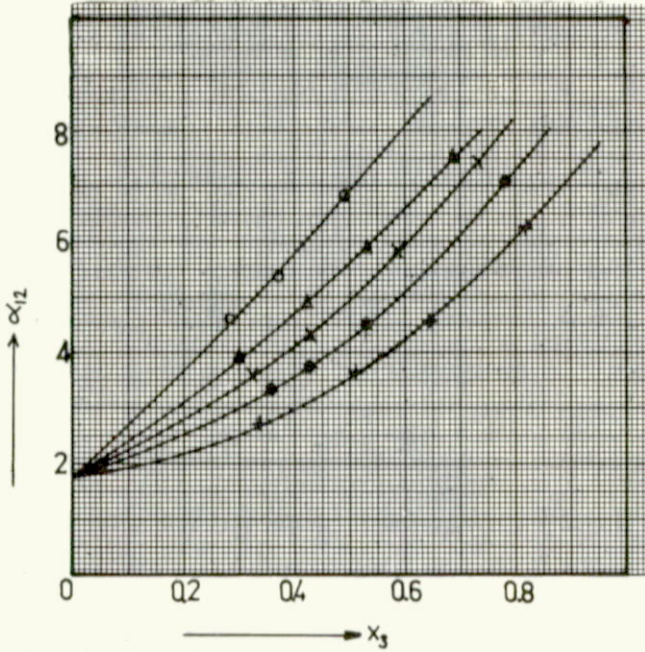
2.9 Su-Asetik Asit-Benzil Alkol Sistemi (P= 760 mmHg)

Belirli oranda su-asetik asit karışımları sırayla %80,%70 %60,%50 oranında benzil alkolle karıştırılarak cihaza konuldu.Sistem dengeye ulaştıktan sonra,buhar ve likit fazlar ayrı ayrı analiz edildi.Karışımdaki su ve asetik asit tayınları 2.8.1 de olduğu gibi yapıldı.Sonuçlar cetvel-27 de verildi.

Cetvel-27

Su/Asetik asit	y_1	y_2	x_1	x_2	$K.N^{\circ}C$	α'_{12}	α''_{12}	Karışma oranı %
	0.7397	0.2196	0.0642	0.1182	128.8	6.20	5.29	80 solven
1/9	0.6504	0.3024	0.1136	0.2404	124.7	4.55	3.98	70 "
	0.6185	0.3274	0.1689	0.3260	118.4	3.65	3.26	60 "
	0.6192	0.3442	0.2488	0.3865	104.8	2.79	2.61	50 "
1/4	0.8173	0.1644	0.0901	0.1284	127.6	7.07	6.27	80 "
	0.7925	0.2037	0.2133	0.2008	122.8	4.43	4.29	70 "
	0.7699	0.2073	0.2854	0.2844	113.2	3.70	3.60	60 "
	0.7230	0.2541	0.2959	0.3479	108.5	3.34	3.19	50 "
3/7	0.7981	0.1684	0.1047	0.1645	161.0	7.43	6.67	80 "
	0.8198	0.1379	0.2113	0.2055	129.6	5.78	5.56	70 "
	0.8070	0.1791	0.2901	0.2782	121.2	4.32	4.22	60 "
	0.7955	0.1828	0.3683	0.3072	112.2	3.63	3.64	50 "
2/3	0.8547	0.1086	0.1619	0.1536	121.8	7.46	7.08	80 "
	0.8630	0.1046	0.2736	0.1942	111.2	5.86	5.89	70 "
	0.8646	0.1121	0.3542	0.2249	106.2	4.89	5.05	60 "
	0.8480	0.1302	0.4368	0.2651	104.5	3.95	4.14	50 "
1/1	0.9069	0.0733	0.3243	0.1790	110.2	6.83	7.12	70 "
	0.9124	0.0734	0.4375	0.1888	104.4	5.36	5.84	60 "
	0.9047	0.0793	0.5110	0.2062	102.8	4.60	5.09	50 "

2.9.2 Su-asetik asit sisteminin benzil alkol ilavesiyle değişen relatif uçuculuğu(1.9)förmülü ile hesab edilerek sonuçlar cetvel-27 de verildi.Ayrıca değiştirilmiş relatif uçuculuk ile solvent konsantrasyonu arasında bir grafik çizildi(grafik 32).Solvent konsantrasyonu arttıkça relatif uçuculuk da artmaktadır.



Grafik 32 : Su-asetik asit sisteminin benzil alkol konsantrasyonu ile relatif uçuculuğunun değişimi.

Su / asetik asit oranı (hacim olarak)

○ - $\frac{1 \text{ su}}{1 \text{ asetik asit}}$

△ - $\frac{2 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$

x - $\frac{3 \text{ su}}{7 \text{ asetik asit}}$

● - $\frac{1 \text{ su}}{4 \text{ asetik asit}}$

+ - $\frac{1 \text{ su}}{9 \text{ asetik asit}}$

x_3 = Benzil alkolün likit fazdaki mol fraksiyonu.

α'_{12} = Su-asetik asit sisteminin benzil alkol ilavesiyle relatif uçuculuğundaki değişme.

2.9.3 Aktivite Katsayılarının hesabedilmesi: Su-asetik asit-benzil alkol üçlü sisteminin aktivite katsayıları bonham (9,45) denklemleriyle hesabedildi. Bu denklemlerde kullanılan sabitler de üçlü sistemi oluşturan komponentlerden meydana gelen ikili sistemlerin sabitleridir. Bu ikili sistemlerden su-asetik asit çiftinin A ve B sabitleri kısım 2.3.5 de tayin edilmişti. Su-benzil alkol ikili sisteminin sabitleri de literatür (3) verilerinden yararlanarak hesab edildi. Böylece diğer ikili sistemin sabitleride 1.15 kısmındaki formüllerden yararlanarak hesab edildi. Bulunan sabitler denklemlerde yerlerine konularak her üç komponentin de aktivite katsayıları hesab edildi (cetvel-28)

$$\begin{array}{llllll} A_{12} = 0.87 & B_{12} = 98.5 & A_{13} = 11.0 & B_{13} = 165.4 & A_{23} = 12.64 & B_{32} = -0.7 \\ A_{21} = 1.149 & B_{21} = -113.2 & A_{31} = 0.09 & B_{31} = -15.04 & A_{32} = 0.079 & B_{23} = 9.86 \end{array}$$

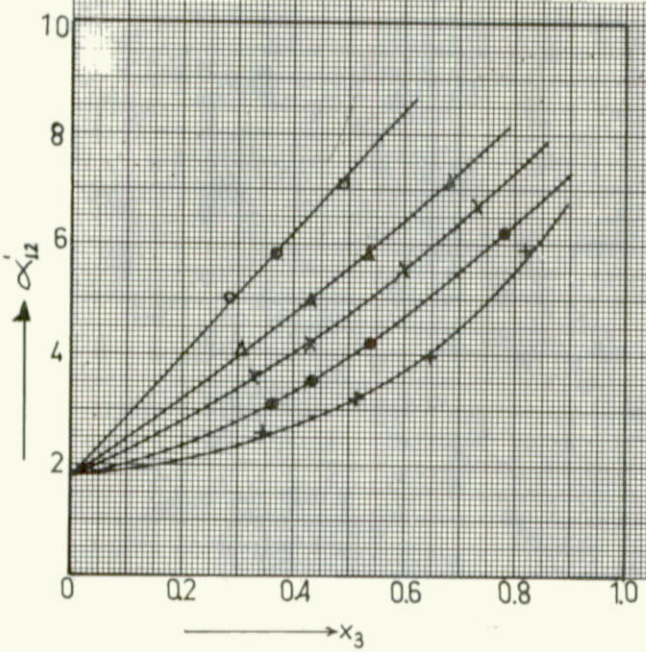
Cetvel-28

γ_1	γ_2	γ_3
1.1944	1.0178	1.0045
1.1651	1.0201	1.0059
1.1453	1.0251	1.0072
1.1027	1.0368	1.0093
1.1596	1.0272	1.0060
1.0925	1.0572	1.0111
1.0895	1.0592	1.0120
1.0997	1.0512	1.0112
1.1416	1.0247	1.0058
1.0950	1.0536	1.0105
1.0849	1.0604	1.0120
1.0719	1.0743	1.0140
1.1082	1.0511	1.0097
1.0730	1.0794	1.0140
1.0599	1.0941	1.0161
1.0523	1.1017	1.0174
1.0557	1.1009	1.0165
1.0382	1.1305	1.0201
1.0325	1.1417	1.0216

Cetvel-29

y_1	x_1
0.7711	0.3520
0.6826	0.3209
0.6539	0.3413
0.6427	0.3916
0.8325	0.4123
0.8204	0.5152
0.7879	0.5009
0.7399	0.4596
0.8258	0.3889
0.8560	0.5070
0.8184	0.5105
0.8131	0.5452
0.8873	0.5132
0.8919	0.5849
0.8852	0.6116
0.8669	0.6223
0.9252	0.6443
0.9255	0.6985
0.9194	0.7125

2.9.4 Bonham (9,45) denklemleriyle hesapbedilen aktivite katsayıları (1.16) denkleminde yerine konularak değiştirilmiş relatif uçuculuklar tekrar hesapbedildi(cetvel-27).Değiştirilmiş relatif uçuculuk ile solvent konsantrasyonu arasında grafik çizildi(grafik 33).



Grafik 33 : Su-asetik asit sisteminin benzil alkol konsantrasyonu ile relatif uçuculuğunun değişimi.

x_3 = Benzil alkolun likit fazındaki mol fraksiyonu.

α'_{12} = Aktivite katsayılarını kullanarak hesapbedilen değiştirilmiş relatif uçuculuk.

Su / asetik asit oranı (hacim olarak)

o- $\frac{1 \text{ su}}{1 \text{ asetik asit}}$

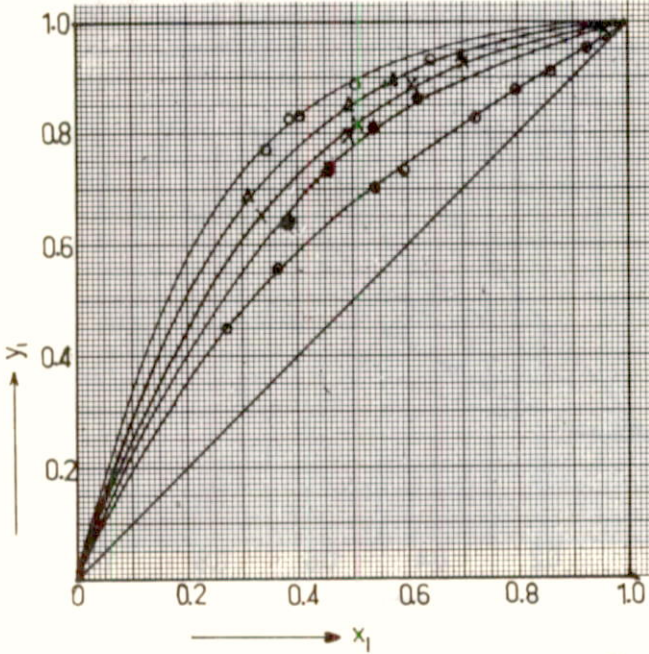
Δ - $\frac{2 \text{ su}}{3 \text{ asetik asit}}$

x- $\frac{3 \text{ su}}{7 \text{ asetik asit}}$

•- $\frac{1 \text{ su}}{4 \text{ asetik asit}}$

+ - $\frac{1 \text{ su}}{9 \text{ asetik asit}}$

2.9.5 Su-asetik asit sisteminin buhar-likit denge eğrisinin benzil alkol oranına göre değişimi grafik 34 de görülmektedir. Bu grafikten de anlaşıldığı gibi solvent (benzil alkol) oranı arttıkça eğri 45° hattından uzaklaşmaktadır. Bu da solvent konsantrasyonuyla değiştirilmiş relatif uçuculuğun arttığını gösterir.



Grafik 34 : Su-asetik asit sisteminin buhar-likit denge eğrisinin benzil alkol konsantrasyonu ile değişimi.

x_1 =Suyun likit fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

y_1 =Suyun buhar fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

- o- Solvent oranı (hacim olarak) = 0
- Solvent oranı (hacim olarak) = 0.5
- x- Solvent oranı (hacim olarak) = 0.6
- △- Solvent oranı (hacim olarak) = 0.7
- Solvent oranı (hacim olarak) = 0.8

Benzil alkolun,üçlü karışımdan uzaklaştırıldığı var sayıldığında,su-asetik asit ikili sisteminin mol fraksiyonları cetvel-28 de verilmiştir.Grafik 34 de bu cetveldeki değerlerden çizilmiştir.

2.10 Su-Asetik Asit-Benzil Asetat Sistemi (P = 760 mmHg)

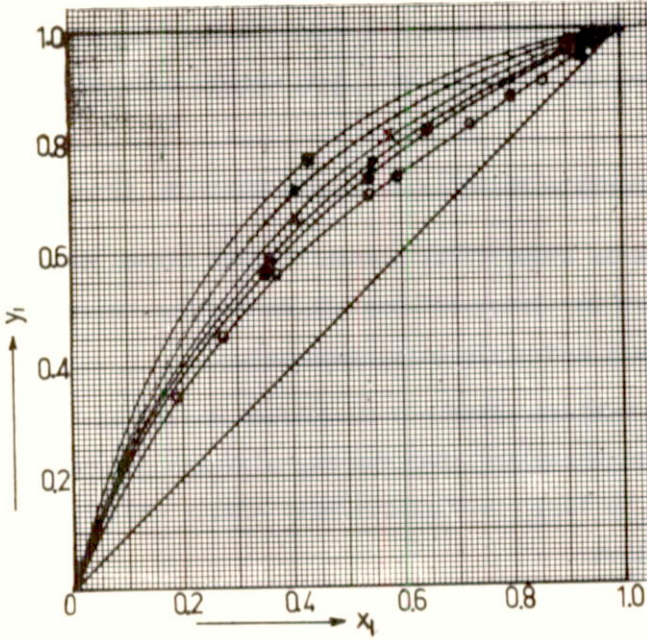
Bu sistemin çözünmezlik alanının büyük olması nedeniyle çalışma sınırlarımız daralmıştır.Cetvel-30 da verilen karışımların dışında iki faz oluşması nedeniyle çalışılamamıştır.

2.10.1 Oranları cetvel-30 da verilen su-asetik asit-benzil asetat karışımları hazırlandı.Karışım kaynatılarak sistem dengeye ulaştırıldığında buhar ve likit fazlar ayrı ayrı analiz edildi.Sonuçlar cetvel-30 da verildi.

K.N ^o C	y ₁	y ₂	x ₁	x ₂	Cetvel-30			α ₁₂
					Başlangıç karışımı (hacmen%)			
					SU	Asetik asit	Benzil asetat	
108.4	0.7581	0.2337	0.2754	0.3586	10	30	60	4.22
108.1	0.7012	0.2895	0.2950	0.4322	10	40	50	3.55
103.4	0.8014	0.1902	0.4852	0.3521	20	40	40	3.06
108.8	0.6527	0.3398	0.3244	0.4806	10	50	40	2.85
103.8	0.7566	0.2389	0.4872	0.3996	20	50	30	2.60
109.2	0.5729	0.4194	0.3060	0.5456	10	60	30	2.44
102.2	0.8188	0.1772	0.6145	0.3318	30	50	20	2.49
104.2	0.7404	0.2568	0.5026	0.4317	20	60	20	2.48
107.8	0.5615	0.4361	0.3373	0.5816	10	70	20	2.22

2.10.2 (1.9)Förmülünden su-asetik asit sisteminin değiştirilmiş relatif uçuculuğu hesab edildi(cetvel-30).

2.10.3 Benzil asetatın üçlü karışımdan uzaklaştırıldığı varsayıldığında,geriye kalan su-asetik asit sisteminin mol fraksiyonları hesap edilerek cetvel-31 de verildi.Cetvel-31 deki değerlerden su-asetik asit sisteminin,benzil asetat ilavesiyle,buhar-likit denge eğrisinin değişimini gösteren grafik 35 çizildi.Solvent oranı arttıkça eğri 45^ohattından uzaklaşmaktadır.



Grafik 35: Su-asetik asit sisteminin buhar-likit denge eğrisinin benzil asetat konsantrasyonu ile değişimi.

x_1 = Suyun likit fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

y_1 = Suyun buhar fazdaki solvent hesaba katılmaksızın mol fraksiyonu.

- - Solvent oranı (hacim olarak) = 0
- - Solvent oranı (hacim olarak) = 0.6
- △ - Solvent oranı (hacim olarak) = 0.5
- × - Solvent oranı (hacim olarak) = 0.4
- - Solvent oranı (hacim olarak) = 0.3
- ⊕ - Solvent oranı (hacim olarak) = 0.2

Cetvel-31

<u>y₁</u>	<u>x₁</u>
0.7644	0.4356
0.7078	0.4057
0.8082	0.5795
0.6576	0.4065
0.7600	0.5494
0.5773	0.3593
0.8221	0.6493
0.7425	0.5379
0.5629	0.3671

Sonuçların Tartışılması

Buhar-likit denge durumlarını incelediğimiz ikili sistemler için Van Laar ve Margules denklemlerinin uygun olduğu saptandı. İlgili kısımlarda yapılan testlerin beklenen sonuçları vermesi denklemlerin bu ikili sistemlere uygun olduğunun bir kanıtıdır.

Van Laar ve Margules denklemlerinin her ikisiyle hesap edilen aktivite katsayıları birbirine çok yakın olarak bulundu. Ayrıca aktivite katsayılarının kompozisyonla değişiminin her ikili sistem için grafiği çizildi. Su-asetik asit ve asetik asit-benzil asetat sistemlerinde $\gamma > 1$ ($\ln \gamma > 0$) olduğu görüldü. Bu iki sistemin Raoult kanunundan pozitif yönde bir sapma gösterdiği $\ln \gamma > 0$ olması ile açıklandı. Çünkü bir ikili sistemin aktivite katsayısı birden büyük ($\ln \gamma > 0$) ise Raoult kanunundan sapma pozitif, eğer aktivite katsayısı birden küçük ($\ln \gamma < 0$) ise Raoult kanunundan sapma negatiftir. Asetik asit-dietil malonat sisteminde $\gamma < 1$ ($\ln \gamma < 0$) olduğundan Raoult kanunundan negatif yönde bir sapmanın olduğu saptandı.

İkili sistemler için hesap edilen Van Laar sabitlerinden yararlanarak Bonham denklemleriyle üçlü sistemlerin aktivite katsayıları hesap edildi. Denel olarak bulduğumuz değiştirilmiş relatif uçuculuklarla aktivite katsayılarından yararlanarak hesapladığımız değiştirilmiş relatif uçuculukların bir birine çok yakın olduğu saptandı.

Sulu asetik asit çözeltilerinden, asetik asidi ekstraksiyonla ayırmak için E. Ulusoy ve U. Dramur tarafından benzil alkol, dietil malonat, benzil asetat gibi yüksek kaynayan likitler solvent olarak kullanılmıştır. Bu solventlerle elde edilen ekstrakt fazı su-asetik asit-solventten ibarettir. Bu nedenle asetik asidin bu üçlü karışımdan ayrılması destilasyonu gerektirmektedir.

Halen sulu asetik asit çözeltilerinden asetik asit, etil asetat ile ekstrakte edilip solvent fazdaki etil asetat buharlaştırılarak asetik asit elde edilmektedir. Bu yöntemde 1 kg asetik asit için 9 kg etil asetat buharlaşmaktadır. Bu nedenle ısı tüketimi fazla olmaktadır. Eğer asetik asitten daha yüksek kaynayan solventler kullanılırsa ortamdan sadece elde edilecek asetik asit buharlaşacağı için etil asetat yöntemine oranla daha ekonomik olacaktır.

E. Ulusoy ve U. Dramur tarafından ekstraksiyon için kullanılan solventlerden benzil alkolün tevezü katsayısının etil asetatınkinden daha büyük olduğu saptanmıştır.

2.7.2.de incelendiği gibi destilasyon esnasında esterleşme nedeniyle asetik asit kaybına sebep olmaktadır. Bu kaybın belli bir benzil asetat konsantrasyonunda sona ereceği düşünülerek 2.7.2 de bu konsantrasyon %59 benzil asetat %41 benzil alkol olarak saptandı.

Ekstraksiyon bakımından iyi sonuç veren benzil alkol, destilasyon esnasında esterleşme olduğundan tek başına solvent olarak kullanılması arzu edilmez. Ancak %59 benzil asetat %41 benzil alkol karışımı destilasyon bakımından iyi sonuçlar verdiği için bu karışımın solvent olarak seçilmesi uygun görüldü. Bu kompozisyondaki karışımın ekstraksiyon için de ekonomik olacağı E. Ulusoy ve U. Dramur tarafından saptanmıştır.

Sulu asetik asit çözeltilerinden asetik asit elde edilmesinde solvent olarak etil asetat yerine, %59 benzil asetat %41 benzil alkol karışımının kullanılmasının daha ekonomik olacağı kanaatindeyiz. Çünkü, takriben 1 kg asetik asit için 9 kg etil asetat buharlaştırılmaktadır. Önerilen solvent taktirinde yaklaşık olarak 1 kg asetik asit için 1 kg asetik asit 1 kg su ve solvent buharlaşmaktadır. Buharlaşma gizli ısıları arasında önemli bir fark

olmadığından önerilen yöntemin daha ekonomik olacağı açıktır.

Isı,ve madde blançolarının kesin olarak tespiti ve endüstriyel uygulamalarına,yeni bir araştırma olarak devam edilecektir.

L I T E R A T U R

- 1 Encyclopedia of Ind.Chem.Analisis Vol.1 (1974) 30.
- 2 Encyclopedia of Ind.Chem.Analisis Vol.1 (1974) 142
- 3 Handbook of Chemistry and Physics Weast (1975-1976) D-
- 4 Rosanoff M.A,Bacon C.W,White R.H, I.Am.Chem.Soc.36(1914)1803
- 5 Rosanoff M.A,Lamb A.B.and Breithut F.E. I.Am.Chem.Soc.31(1908)4
- 6 Othmer D.F. Ind.Eng.Chem.20(1928) 743
- 7 Othmer D.F. Ind.Eng.Chem.4 (1932) 232
- 8 A.R.Berkem,S.Baykut Modern Fizikokimya(1975) 649
- 9 Antoine C.Compt.Rend.Acad.Sci.Paris (1888) 681
- 10 Black Cline Ind.Eng.Chem. 50 (1958) 403
- 11 Broughton D.B.and Brearley C.S. Ind.Eng.Chem.47 (1955) 838
- 12 Dalton J, "New System of Chemical Philosopy,"Vol.1(1808) 191
- 13 Duhem P.Compt.Rend.Acad.Sci.Paris 102 (1886) 1449
- 14 Gibbs J.W.Trans Conn.Acad.Sci. 3 (1876) 152
- 15 Ibl N.V.and B.F.Dodge Chem.Eng.Sci. 2 (1953) 120
- 16 Lewis G.N.and M.Randall J.Am.Chem.Soc. 43 (1921) 233
- 17 Raoult F.M. Z.Physik.Chem. 2 (1888) 353
- 18 Redlich O andA.T.Kister Chem.Rev. 10 (1952) 149
- 19 Van Laar J.J. Z.Phys.Chem. 35 (1929) 185
- 20 White R.R. Trans A.I.Chem. 41 (1945) 546
- 1 Gillespie D.T.C. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 18 (1946) 575
- 22 Anderson R.,Cambio R.and J.Prausnitz A.I.Chem.E.J. 8 (1962) 66
- 23 Hildebrand J.H. and R.L.Scott"Solubility of Nonelectrolytes,"
3d ed. Am.Chem.Soc.Monograph series,Rainhold,New York (1955)
- 24 London F. Trans Faraday Soc. 33(1937) 8
- 25 Prausnitz J.M. and Ralph Anderson A.I.Chem.E.J. 7 (1961) 96

- 26 Robinson C.S. and E.R.Gilliland "Elements of Fraktionale Distillation", 4th ed. Mc Graw-Hill New York (1958)
- 27 Van Arkel A.E. Trans Faraday Soc. 81 (1946) 428
- 28 M.V.Winkle Distillation Mc Graw-Hill Series in Chem.Eng.(1967)5
- 29 M.V.Winkle Distillation Mc Graw-Hill Series in Ch.Eng.(1967)41
- 30 Robinson C.S. and E.R.Gilliland "Elements of Fraktionale Distillation", 4th ed. Mc Graw-Hill New York (1950)
- 31 W.B.Altsheler, E.D.Unger, P.Kolakov Ind.Eng.Chem.43 (1951)11,255
- 32 J.S.Carey, W.K.Lewis, Ind.Eng.Chem.24 (1932) 882
- 33 C.R.Fordyce, D.R.Simonson, Ind.Eng.Chem. 41 (1949) 1,104
- 34 C.A.Jones, E.M.Schonberg, A.P.Colburn, Ind.Eng.Chem.35(1943)666
- 35 R.Jork, R.C.Holmes Ind.Eng.Chem. 34(1942) 345
- 36 D.B.Keyes Ind.Eng.Chem. 25 (1933) 569
- 37 W.M.Longdon, D.B.Keyes Ind.Eng.Chem. 34 (1942) 938
- 38 P.A.Nelson, A.E.Markham J. Am .Chem.Soc.72 (1950) 2417
- 39 D.F.Othmer, S.J.Silvis, A.Spiel Ind.Eng.Chem.44 (1952) 1864
- 40 R.M.Rieder, A.R.Thompson Ind.Eng.Chem. 41 (1949) 2095
- 41 Tucker M.S. Thesis in Chemical Eng.M.I.T. (1942)
- 42 Mason M.S. Thesis in Chemical Eng.M.I.T. (1948)
- 43 M.V.Winkle Distillation Mc Graw-Hill series in Ch.Eng.(1967)41