

39252

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FUSEL YAĞI ALKOLLERİNDEN ASETİK ESTERLERİN ELDE EDİLMESİ

SÜRECİNDE OPTİMUM ÇALIŞMA ŞARTLARININ TESBİTİ

39252

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Salih Yüksel YEĞİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 01 Haziran 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ekim 1993

Tez Danışmanı : Doç.Dr. D. Ali ŞAŞMAZ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mahir ARIKOL

: Prof.Dr. Sema TOLBENTÇİ

EKİM 1993

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, günümüzde bir fabrika atığı olarak görülen, oysa yapısında bulundurduğu kıymetli alkoller nedeni ile aslında çok değerli bir hammadde özelliği taşıyan Fusel Yağı ele alınmıştır. Fusel Yağının içinde, oran olarak en çok bulunan amil alkollerce zengin fraksiyonlar, distilasyon yöntemleri ile elde edilmiş, daha sonra bunlar Asetik Asit ile esterleşme reaksiyonuna tabii tutulmuştur. Oluşan numuneler de gaz kromatografisi ile incelenmiştir.

Bana böyle zevkle çalıştığım bir konuda araştırma yapma fırsatı veren çok değerli hocam ve Fakültemiz Dekanı Sayın Prof.Dr. Enis KADIOĞLU'na, tüm tez süresince yakın ilgilerini, yardımlarını gördüğüm ve kendilerini daima rahmetle anacağım pek kıymetli hocam Sayın Prof. Dr.İhsan ÇATALTAŞ'a, tezimin özellikle deneysel bölümünün gerçekleştirilmesi için Temel İşlemler Laboratuvarı ile diğer tüm imkanlardan yararlanma izni veren çok kıymetli hocam Sayın Prof.Dr.Nursen İPEKOĞLU'na, en derin saygılarımı sunarım. Tezin başladığı tarihten, teslim edileceği son güne kadar, konu ile ilgili her aşamada çok büyük destek veren, çalışmanın başarıyla tamamlanması için benimle birlikte adeta seferber olan, yardımlarını asla unutamayacağım hocam, Sayın Doç.Dr. D. Ali ŞAŞMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın yürütülmesi esnasında bana her konuda yardımcı ve destek olan meslekdaşım, sevgili eşim Özlem YEĞİN'e, tezin çeşitli aşamalarında birlikte çalıştığımız ve emekleri ölçülemeyecek kadar çok olan Araş.Gör. arkadaşlarım Hikmet İSKENDER ve İbrahim TANRIVERDİ'ye teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Ayrıca, tez esnasında yardım ve desteklerini esirgemeyen diğer sayın hocalarıma, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli Araş.Gör. arkadaşlarıma ve çeşitli konularda emeği geçen tüm Temel İşlemler Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı çalışanlarına ve tezimi daktilo eden Zekiye GÜNDOĞMUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

NOTASYON LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. FUSEL YAĞI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Fusel Yağının Tanımı	3
2.2. Fusel Yağının Özellikleri	3
2.3. Fusel Yağının Oluşumu	4
2.4. Fusel Yağının Kullanıldığı Yerler	5
BÖLÜM 3. FUSEL YAĞININ BİLEŞİMİ	6
3.1. Fusel Yağı Bileşimindeki Maddeler ve Genel Özellikleri	6
3.1.1. Etanol (Etil Alkol)	7
3.1.2. n-Propanol (1-Propil Alkol)	7
3.1.3. i-Propanol (sek.-Propil Alkol)	8
3.1.4. n-Bütanol (1-Butil Alkol)	8
3.1.5. i-Bütanol (2-Metil 1-Propanol)	9
3.1.6. Amil Alkoller	9
3.1.6.1. 2-Metil 1-Bütanol (Amil Alkol)	10
3.1.6.2. i-Amil Alkol (3-Metil 1-Bütanol)	11
3.1.7. 4-Metil 2-Pentanol	12
3.1.8. n-Hekzanol (1-Hekzil Alkol)	12
3.1.9. n-Heptanol (1-Heptil Alkol)	13
3.2. Fusel Yağı Bileşimindeki Maddeler Bulunurken Kullanılan Yöntemler	13
3.2.1. Kromatografik Yöntemler	13
3.2.1.1. Sıvı Kromatografisi	14
3.2.1.2. Gaz Kromatografisi	15
3.2.1.3. Kağıt Kromatografisi	18
3.2.2. Kolorimetrik Yöntem	20
3.2.3. İnfrared Spektrofotometrisi	22
3.2.4. Kütle Spektrometrisi	23
3.2.5. Refraktometri	24
BÖLÜM 4. FUSEL YAĞININ BİLEŞENLERİNE AYRILMASI	25
4.1. Distilasyon ve Genel Özellikleri	25
4.2. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Basit Distilasyonu	29
4.2.1. Basit Distilasyon	29
4.2.2. Azeotropik Distilasyon	30
4.2.3. Su Giderme İşlemi Görmüş Fusel Yağının Distilasyonu	31

4.3. Fusel Yağının Pilot ve Endüstriyel Ölçekte Distilasyonu	32
4.3.1. Atmosferik Distilasyon	32
4.3.2. Vakum Distilasyonu	33
4.4. Farklı Yöntemler	33
BÖLÜM 5. FUSEL YAĞI ALKOLLERİNİN ASETİK ASİT İLE ESTERLEŞTİRİLMESİ	34
5.1. Esterleştirme ve Genel Özellikleri	34
5.2. Asetik Asit ile Fusel Yağı Alkolleri Esterlerinin Özellikleri	38
5.2.1. Asetik Asit	38
5.2.2. Etil Asetat	39
5.2.3. n-Propil Asetat	39
5.2.4. i-Bütil Asetat	40
5.2.5. n-Bütil Asetat	41
5.2.6. i-Amil Asetat	42
5.3. Fusel Yağının Esterleştirilmesi	42
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLEN NUMUNELERİN ANALİZLERİ	44
6.1. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Basit Distilasyonu	44
6.1.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması	44
6.1.2. Deneyin Yapılması	45
6.1.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri	47
6.2. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Benzen İlavesi ile Distilasyonu	50
6.2.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması	52
6.2.2. Deneyin Yapılması	52
6.2.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri	54
6.3. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Na_2SO_4 ile İşlem Görmüş Durumda İken Distilasyonu	55
6.4. Fusel Yağının Pilot Ölçekte Atmosferik Distilasyonu	56
6.4.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması	56
6.4.2. Deneyin Yapılması	58
6.4.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri	58
6.5. Fusel Yağının Pilot Ölçekte Vakum Distilasyonu	59
6.5.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması	60
6.5.2. Deneyin Yapılması	60
6.5.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri	61
6.6. Fusel Yağı Alkollerinin Asetik Asit ile Pilot Ölçekte Reaksiyonlu Distilasyon Yöntemi ile Esterleştirilmesi	62
6.6.1. Deney Düzenekinin Tasarımı, Kurulması ve Özellikleri	62
6.6.2. Deney Ön Parametrelerinden Reboyer Sıcaklığının Operasyon Şartlarına Etkisi	65
6.6.3. Deney Ön Parametrelerinden Rifleks Oranının Operasyon Şartlarına Etkisi	71
6.6.4. Deney Ön Parametrelerinden Başlangıç Değişiminin Operasyon Şartlarına Etkisi	75

6.6.5.	Deney Ön Parametrelerinden Besleme Derişiminin Operasyon Şartlarına Etkisi	75
6.6.6.	Deney Ön Parametrelerinden Besleme Rafı Yerinin Operasyon Şartlarına Etkisi	76
6.6.7.	Deney Ön Parametrelerinden Katalizörün Operasyon Şartlarına Etkisi	77
6.6.8.	Deney Parametrelerinden Besleme Debisinin Operasyon Şartlarına Etkisi	77
BÖLÜM 7.	SONUÇLAR VE YORUM	87
KAYNAKLAR		90
EK-A		97
ÖZGEÇMİŞ		98

NOTASYON LİSTESİ

x : Sıvı fazdaki fraksiyon
 y : Buhar fazdaki fraksiyon
 α : Relatif uçuculuk
 K : Denge sabiti
 T : Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
 V : Hacim (cm^3 , lt)
 P : Kısmi basınç (atm)
 p^0 : Buhar basıncı (atm)
 p : Toplam basınç (atm)
 t : Zaman (dak, h)

Alt indisler

$()_{AB}$: A bileşeninin B bileşenine oranla
 $()_A$: A bileşeni ile ilgili
 $()_T$: Toplam ile ilgili
 $()_c$: Kondenser ile ilgili
 $()_b$: Reboyer ile ilgili

ÖZET

Bu çalışmaya, Fusel Yağı, özellikleri, oluşumu ve kullanıldığı yerler hakkında genel bilgiler verilerek başlanmış, bunu, yapısındaki maddeler ve bunların genel özelliklerini açıklayan bölüm izlemiştir. Bu bölüm içinde, yapısındaki maddeleri bulurken kullanılan yöntemler ve özellikleri de yer almaktadır.

Daha sonra temel işlemlerden distilasyon ve genel özellikleri anlatılmış, distilasyon kullanılarak laboratuvar ve pilot ölçekte çeşitli çalışmalar teorik olarak yer almıştır. Burada ayrıca, Fusel Yağının bileşenlerine ayrılması için kullanılan farklı yöntemler de yer almıştır.

Tezin, Fusel Yağı alkollerinin ayrıştırılmasında ikinci önemli aşaması ise, Asetik Asit ile esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu bölümde, yine temel işlemlerden esterleşme ve genel özellikleri açıklanmış, operasyon sonucu elde edilen esterlerin genel özellikleri verilmiş ve Fusel Yağının esterleşmesi anlatılmıştır.

Son bölümde, yukarıda açıklanan teorik bölümün tamamı deneysel çalışmalar ile desteklenmiş, operasyonlar yapılırken çalışılan düzeneğe, operasyonun yapılması ve elde edilen numunelerin analizleri incelenmiş ve bu bilgiler tablo veya grafikler ile sunulmuştur. Ayrıca operasyon esnasında etkin olan parametreler tek tek irdelenerek etkileri ve miktarları tesbit edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre, çalışma hakkında genel yorumlar yapılmıştır.

DETERMINATION OF OPTIMUM OPERATION CONDITIONS IN THE PROCESS OF THE PRODUCTION OF ACETIC ESTERS FROM THE FUSEL OIL ALCOHOLS

SUMMARY

As we approach to the 21 th century, environmental protection has become the most important subject to be studied for the human being. Numerous studies have been carried out on different aspects related to the environmen. The aim of these studies is to support and improve environmen and keep it clean.

In this study it is armed to evaluate use fusel oil which is seen as an waste in economic and environmentally friendly way. It contains alcohols which may be esterified make it a valuable chemicals.

Studies were carried out in two stages. The first stage was a laboratory scale study and the second stage was a pilot plant scale study which was planned as pre-industrial scale application. The pilot plant studies were planned and organized in the light of results obtained from laboratory studies in which the amount of material to be used is determined and the possible product are estimated. Similarly, the results of pilot plant studies are considered to consist a good base for the industrial scale production.

In this frame, the study is consisted of seven major chapters. In the introduction chapter, the topic and the its general properties are defined. In the second chapter, the raw materials and operations used for production of acetic esters are studied. The third chapter contains the detailed theoretical study of the properties of these raw materials and operations. In the fourth chapter, the experimental results are presented and the aspects theoretically studied in the previous chapter are supported by experimental results. The last chapter is consisted of the general evaluation of all study. The contents of these chapter are summerized bellow.

In the introduction chapter, the resons why this study needs to be carried out and the most important points considered in the study are briefly explained. Its aim is to briefly explain the subject and to give general information about the thesis.

The second chapter of the thesis is about the properties of the

fusel oil which is used as the raw material in the study. Firstly, the fusel oil is defined and its general physical and chemical properties are given. The formation of fusel oil and the major factors affecting its formation have been explained. The relation between the composition of fusel oil and starting raw material and its origine (fermented product) is determined. Then numerous different areas where the fusel oil is used are individually reviewed.

The next chapter begins with a section in which the conditions of fermentation and the composition of the fusel oil which considerably varies have been studied. It's followed by the section in which the physical properties (open-closed formulas, molecular weight, boiling point, melting point, density, refractive index, specific heat, viscosity, azeotropic property) of the alcohols contained by fusel oil and their areas of use have been given. This chapter ends with a section which explains the analytical methods such as chromatography, colorimetry, spectrometry, refractrometry which used in the studying of compositions of fusel oil and their principles.

The fourth chapters, deals with the fractionation of the fusel oil into its components. Here, the distillation which is the most common method used for that purpose is defined and its general principles are explained. It is demonstrated how the composition of liquid and vapor phases can be calculated by using vapor pressure, partial pressure, equilibrium constant and relative volatility for binary systems. The chapters also includes information about the types of distillation and the distillation column used in the study. Then, in the light of these theoretical explanation, the distillation of fusel oil is explained. The most important point is that, the distillation operation is at first carried out at laboratory scale and then the pilot-plant scale studies are realized in the light of results obtained from laboratory studies. Laboratory studies are very important in respect to planning of pilot-plant and industrial scale production and determining the amount of raw material and products on these scales. Laboratory studies on the distillation of the fusel oil are divided into three sub groups: simple distillation, azeotropic distillation and distillation after removal of water. In the latter stage, the pilot-plant and industrial scale distillations of the fusel oil have theoretically been studied. The last section of this chapter includes the investigation of the other methods except distillation used for fractionation of fusel oil.

The studies of the esterification of alcohols of the fusel oil with acetic acid are presented in chapter five. This chapter starts with a section in which the realization of the esterification is explained and it is pointed out that esterification is an equilibrium reaction (reversible reaction). The important point in the esterification process is to establish optimal operating conditions which result in a maximum yield without causing any hydrolysis reaction. Removal of water, the amount of excess reactants and catalyst have been reviewed as the major parameters affecting esterification reactions. The physical properties and the areas of use of the esters

obtained by esterification are also studied in this chapter. The aim of the esterification of the fusel oil is to separate alcohols and convert them into valuable products by esterification with acetic acid. The products obtained by esterification can be used in more different areas and have higher economic value. The batch-scale and continuous esterification processes have also been studied in this section.

The experimental studies and the results of analysis of the products obtained in the study are presented in chapter six. The studies are presented in a framework which includes information about the experimental set up and the experiments and given results of the analysis of products. Two fractions designated as fractions 2 and 3 obtained from the laboratory scale distillation of the fusel oil following removal of water are consisted of 8.5% i-butyl alcohol and 91.5% i-amyl alcohol. This alcohols mixture makes up almost 65.0% of the original fusel oil and is the fraction which can be evaluated. However, the upper section of the heterogen phase of fraction 1 does not contain any water. The percentage of i-amyl alcohol in this fraction is higher than 65%. Therefore, the useful fraction which can be extracted from the fusel oil reaches 86% by weight.

The laboratory studies indicate that as the amount of benzene which used to remove water from the mixture increases the average production rate of product increases, production time of heterogeneous product does not change while the production time of homogeneous product and consequently the total product time decreases exponentially. The total amount of heat used for distillation decreases and reaches an asymptotic value as the amount of benzene increase. However, distillation carried out with benzene can 10 % of energy and 20 % of time in comparison with distillation without benzene. But the addition of benzene to the fusel oil results in 3 % reduction in the distillation yield and the amount of benzene needed for the operation may be as high as 20 % of the fusel oil by volume in addition benzene may result in benzene pollution.

In the pilot-plant experiments carried out at atmospheric pressure 3.64 lt heterogeneous phase (heavy fraction: 36.77 %, light fraction: 63.23 %), 11.2 lt homogeneous fraction and 4.64 lt bottom product is obtained from 19.4 lt mixture. Separation lasts 10.5 h. The percentage of i-amylalcohol may reach to 95.36 %, especially in the temperature distillation fractions. Here, it is important to carry out distillation with proper reflux ratio. But a 4.64 lt bottom product seems considerable large in comparison with results of the laboratory scale operation. This indicates that some alcohols which may be recoverable still remain in the bottom product.

In order to recover alcohols remained in the bottom product pilot-plant distillation has also been carried out under vacuum conditions. In this case, 1 lt heterogeneous phase, 15.1 lt homogeneous phase and 4.5 lt bottom product is obtained from a mixture of

20.6 lt and separation is ended in 110 minutes. Percentage of i-amyl alcohol of the high temperature fractions reaches to about 98.69 %.

Another set of experimental studies is pilot-plant esterification of alcohols of fusel oil with acetic acid by reactive distillation method. In these experiments the fraction which is obtained from the fusel oil by distillation and has a high i-amyl alcohol content is used as a raw material for esterification. The information about the column used for esterification is given in previous chapter. The parameters which should be taken into consideration for the establishment of optimum operating conditions are determined and their influence on the operation has been studied.

A set of experiments is carried out to investigate the reboiler temperature as a pre-parameter. A maximum heating rate is obtained with 2.5 kW energy input for reboilers of 20, 18, 16, 12 and 10 lt volumes. But higher energy input may heat vapor phase and result in a vigorous boiling. For that reason the energy input is kept fixed at 2 kW value.

To investigate the influence of the reflux ratio as a pre-parameter experiment are done with total reflux and a reflux ratio = 1. In this case of the total reflux, reboiler and the column reaches a steady state temperature in 40 and 80 minutes, respectively, after heating starts. In the experiments carried out with a reflux ratio=1, the system does not reach a steady state temperature even in 60 minutes and the reboiler needs to be charged with raw material in order to compensate mass depletion due to fast vaporization. Study of the temperature history of the reboiler shows that a steady state heat balance can be established in a longer period, by increasing reflux ratio and under these conditions the fluid in the reboiler does not rapidly deplete.

A volume alcohol mixture/acid=2 ratio is found to be a value providing a proper starting concentration since no acid is determined in the mixture after esterification completed. Therefore, it is seen possible to esterify the acid completely with excess alcohol. A feeding stream with the same alcohol mixture/acid ratio provides proper conditions for a smooth operation.

Since the experimental set up does not have any preheating system, the cold raw material is fed to the plate 1 of the column in order to heat it up to the average column temperature. It is clear that the feeding of the material to the plates in upper section of the column can seriously disrupt the steadiness of the column operation and it needs a longer time to reach a steady state operation. H_2SO_4 which is used as an acidic catalyst in the experiments, enhanced the esterification reaction and absorbed the water in the system.

During the pilot-plant esterification of alcohols of the fusel oil with acetic acid the investigation of feeding flow rate which is an operation parameter, has been done with a alcohol mixture/acetic acid=2. It is observed that as the flow rate increases the time needed to reach steady state operating temperature decreases. But when the feed flow rate is too high, such as in the case of alcohol mixture/acid=2.5/1.25, accumulation of liquid in the reboiler is not fast enough consequently the heating scale exceeds vaporization rate of the liquid which prevents vapor to reach the upper section of the column. Therefore, it is necessary to change the reflux ratio. The amyl alcohol percentage in the top product of distillation carried out with alcohol mixture/acid=1.5/0.75 and 2.5/1.25 is about 11.0 and 12.5 respectively. The percentage of n-propyl alcohol in top product in the lader case is 5. These results show that hydrolysis occurs in the of equilibrium reactions and it may reach 17.7 % in the top product. The bottom products of both distillation operations contain 21.0 % n-propyl alcohol and i-amyl alcohol.

Column of pilot-plant esterification of alcohols of fusel oil with acetic acid by reactive distillation method is shown in Figure.

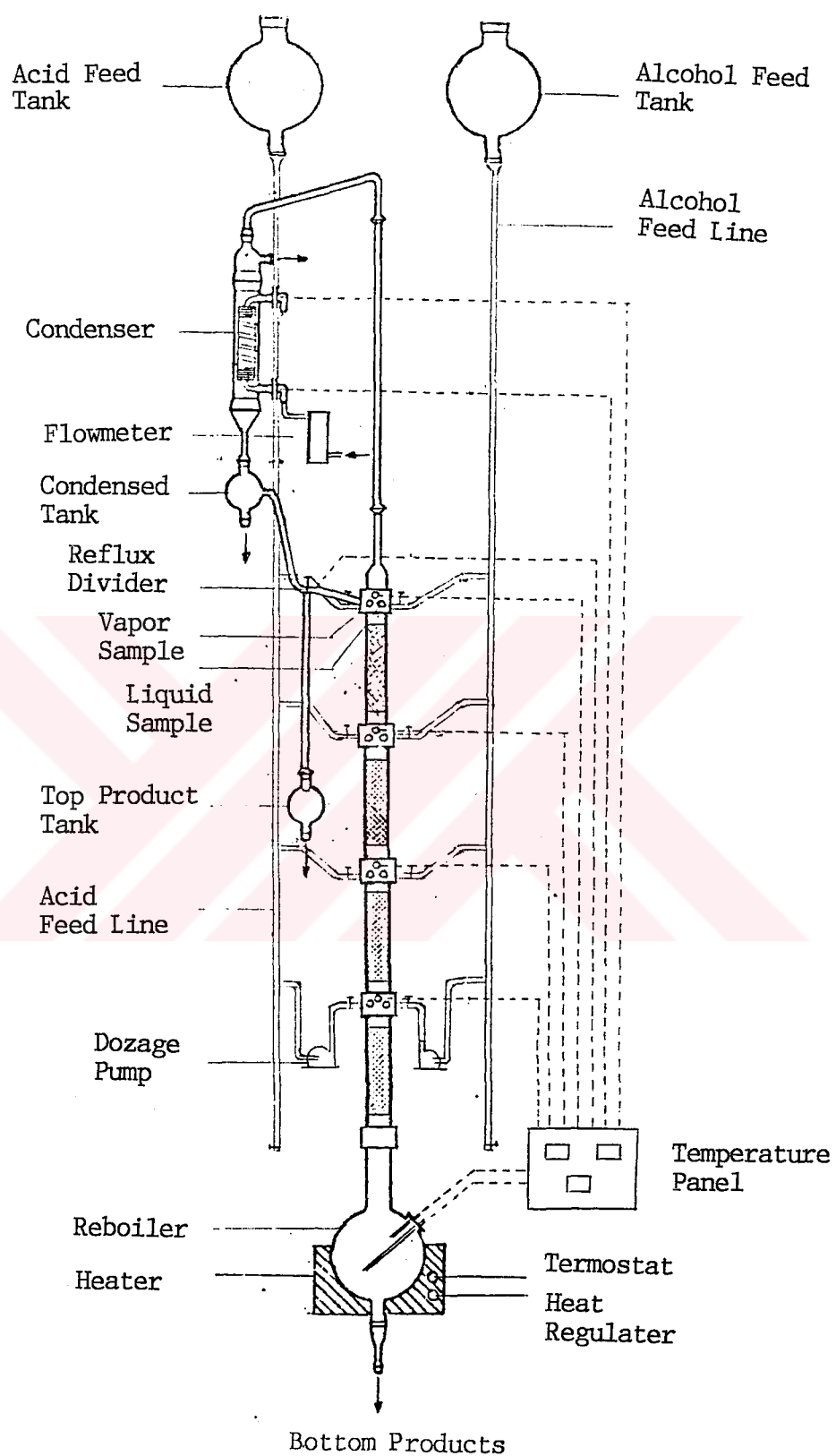


Figure-1 Esterification Column.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

20. yüzyılın sonlarına gelindiği günümüzde, çevrenin korunması olayı, üzerinde önemle durulması gereken bir konu olmakta ve bu konuda çeşitli alanlarda pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Tabii ki bu çalışmalar, daha iyiyi, daha mükemmeli bulma arzusu ile tarih sürecinde gelişme göstermeye devam edecektir.

Yaptığım bu çalışmada da, hem bir atık gözüyle bakılan Fusel Yağının çevre kirlenmesine neden olmaması, hem de ekonomik olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Zira yapısındaki alkollerin oldukça kıymetli olmaları, bununla birlikte ester haline getirilmeleri ile daha da değerli ürünler olacakları bilinen bir gerçektir.

Çalışmanın nitelik olarak bir özelliği de, endüstriyel boyuta temel teşkil etmek üzere, önce laboratuvar sonra pilot ölçekte yapılmasıdır. Zira laboratuvar ölçekte elde edilen sonuçlara göre, pilot ölçeğin gerçekleştirileceği düzenek planlanmış ve projelendirilmiş, kullanılacak malzemenin miktarları tesbit edilmiş elde edilecek ürünler hakkında tahmin değerleri bulunmuştur. Buna göre, pilot ölçekte elde edilen bulgular da, endüstriyel ölçek için en iyi dayanağı oluşturacaktır.

Bu çerçevede çalışmayı, teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamada incelemek mümkündür. Teorik bölümde, Fusel Yağı tüm özellikleri ile tanıtılmış ve bileşimini tesbit etmek üzere kullanılabilecek metodlar üzerinde durulmuştur. Ayrıca Fusel Yağını bileşenlerine ayırmak için kullanılan distilasyon operasyonu, laboratuvar ve pilot ölçekteki çalışmaların temelini teşkil etmiştir. Teorik bölümün diğer bir önemli ögesi ise, esterifikasyondur. Esterifikasyon, bilindiği üzere bir denge tepkimesi olduğundan, eğer optimum çalışma şartları elde edilemezse, hidroliz gerçekleşecek yani operasyon veriminde düşüşler meydana gelecektir. Operasyon şartlarına etki eden bu faktörleri tesbit etmek ve etkilerini tam olarak tanımlamak gerekmektedir.

Deneysel bölümde ise, teorik bölümde ele alınan temel olarak distilasyon ve esterifikasyon operasyonları yapılmıştır. Distilasyon operasyonu, laboratuvar ve pilot ölçekte, basit, azeotropik ve vakum distilasyonları şeklinde yapılmış, elde edilen numunelerin analizleri yapıp sonuçlar hakkında açıklamalarda bulunulmuştur. Distilasyonda elde edilen ürünler, esterifikasyon için hammadde özelliği taşımaktadır. Esterifikasyon gerçekleştirilirken ise, optimum çalışma şartlarına etkiyen faktörler teker teker irdelenerek etkileri tespit edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra da, bulunan tüm bulgular ışığı altında genel bir değerlendirme yapılmaktadır.



BÖLÜM 2. FUSEL YAĞI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Fusel Yağının Tanımı

Fusel Yağı, düşük Karbon sayılı (2-5 atomu) normal ve dallanmış zincirli mono alkollerin tek doğal kaynağıdır [1],[2]. Alkolik fermantasyon ve bunu takiben distilasyonla etil alkol ayırımı esnasında ikincil bir madde (yan ürün) olarak elde edilir [3]. Fusel Yağını oluşturan maddeler, alkol fermantasyonu sırasında ortaya çıkan veya mayşedeki hammaddelerden gelen, kaynama noktaları yüksek, suda çözünmeyen kısımlardır. Fusel Yağı, fermantasyonda kullanılan maddenin cinsine göre renksiz, sarımsı, kahverengi, yeşil renklerde olabilen, çok keskin hoş olmayan ve öksürtücü kokuya sahip, yağimsı kıvamda bir karışımdır [4],[5]. Bu karışım fermantasyon anında mela-sın %0.1-0.7'si oranında oluşur [6].

2.2. Fusel Yağının Özellikleri

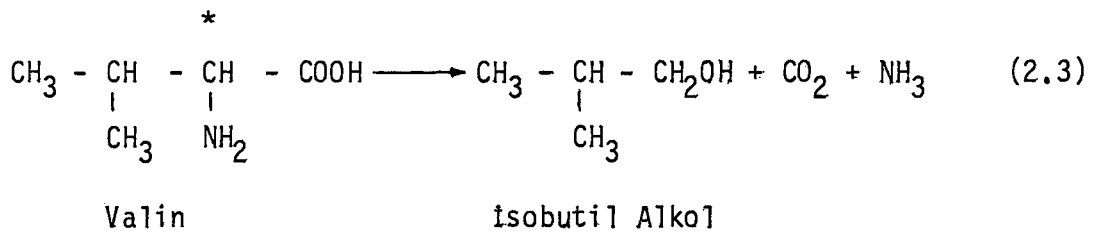
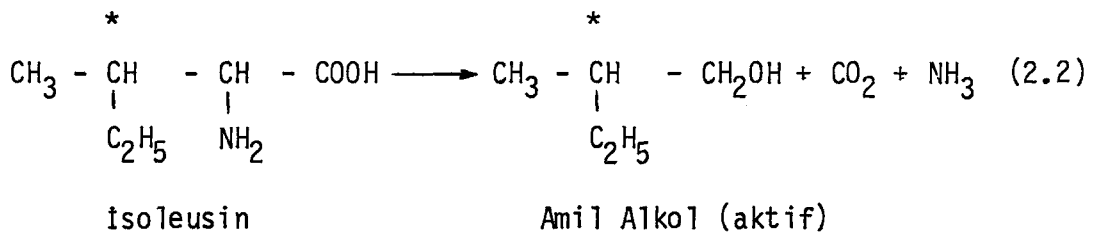
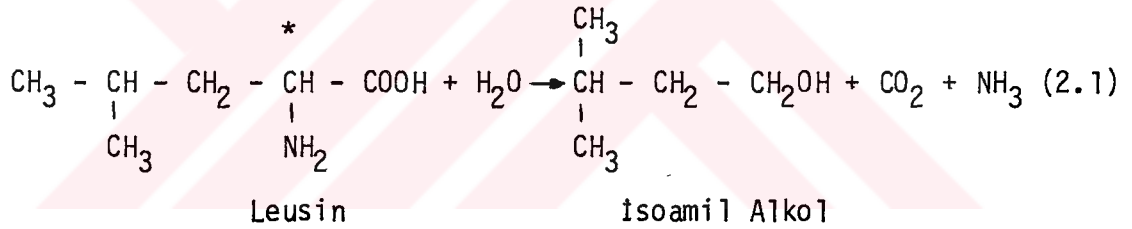
Etil Alkol ve daha fazla karbonlu alkoller, şeker içeren tüm tarım ürünlerinin mayalanmasıyla elde edilebilmekte olup, şeker pancarı, şeker kamışı, melas, meyvalar gibi şekerli ürünler, patates, mısır gibi nişastalı ürünler, odun, kağıt fabrikalarının artık sülfite likörü gibi selülozik ürünler, hammadde olarak kullanılmaktadır. Fusel Yağının bu kadar farklı kaynaklardan elde edilebilmesi, özelliklerinde de bazı farklılıklara neden olmaktadır. Renklerindeki farklılığın yanı sıra, 20°C'deki yoğunluğu 0.84 g/cm³ arasında değişebilmektedir. Fusel Yağı, Etil Alkol, Eter ve Kloroform'da çözünmektedir. Ham fusel Yağı 83°C'da kaynamaya başlar, sıcaklık 122°C'ye ulaşıldığında %34'lük bir distilasyon gerçekleştirilmiş olur. 122-138°C arasında %64'lük, 138°C'nin üzerinde ise %3.4'lük distilasyon yapılır.

2.3. Fusel Yağının Oluşumu

Pancarın yapısında veya şeker fabrikası ürünlerinde;

- Leusin (2-Aminoisokaproik Asit)
- Isoleusin (2-Amino-3 Metil Valerik Asit)
- Valin (2-Amino-isovalerik Asit)

gibi amino asitler bulunmaktadır. Bunlar, mayadaki protein maddelerinin amino asitlerinde oksidasyon, dekarbonizasyon ve deaminasyonu sonunda alkollerin indirgenmesi şeklinde açıklanabilen Ehrlich Mekanizması ile fermantasyon esnasında uzun zincirli yüksek alkollere dönüşür.



Fusel Yağındaki yüksek alkollerin miktarı, başlangıç hammaddesine ve mayşenin yaşına bağlı olarak değişmektedir.

Fermantasyonla, doğal metodla meydana gelen bu oluşumun yanın-da Brooks ve Essex tarafından patenti alınan bir metod ile de, sen-tetik olarak Fusel Yağı özelliklerinde karışım elde edilmiştir [7].

2.4. Fusel Yağının Kullanıldığı Yerler

Fusel Yağı, herşeyden önce yapısında bulundurduğu kimyasalların elde edilmesi için hammadde olma özelliği gösterir. Araştırıldığında her biri çeşitli alanlarda önemli kullanım sahası bulan kıymetli kim-yasallar elde edilir.

Fusel Yağının Trietanolamin ile 1/3 oranında karışımı fren hid-rolikleri yapımında kullanılır.

Fusel Yağı, özellikle yapısındaki alkollerden dolayı, yağlar, waksar, yapıştırıcı, parlatici, deterjan, endüstriyel temizleyici-ler, tadlandırıcılar, boya maddeleri, boya çıkarıcılar, doğal reçine-ler, nitro selüloz plastikler, patlayıcılar ve kozmetik üretiminde çözücü olarak kullanılır [8].

Fusel Yağı kulak yollarına etki eder ve adrenalinin etkisini azaltır (Tavşan kulağında elde edilen verilere göre). Ham penisilin artırılmasında da kullanılır.

Ayrıca, yaş yöntemle elde edilen fosforik asit içindeki safsız-lıkların uzaklaştırılmasında özütleyici olarak kullanım alanı bulmak-tadır [9].

Son yıllarda Fusel Yağı üzerinde çalışılan önemli bir konu da, yakıt katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Bu çalışmalar yakıt i-çindeki petrol kökenli maddelerin % miktarını düşürmeye yöneliktir [10], [11].

BÖLÜM 3. FUSEL YAĞININ BİLEŞİMİ

3.1. Fusel Yağı Bileşimindeki Maddeler ve Genel Özellikleri

Fermentasyon şartlarıyla kantitatif bileşimi oldukça değişim gösteren Fusel Yağı için, değişik kaynaklı olanların karşılaştırıldığı bir tablo vermekte yarar vardır.

Tablo 3-1 Değişik Kaynaklı Fusel Yağlarının Karşılaştırılması

Maddeler	Melas Fusel Yağı	Patates Fusel Yağı	Mısır Fusel Yağı	Sülfite Likörü Fusel Yağı	Odun Fusel Yağı
Amil Alkol	76.00	68.76	79.85	53.00	65.00
İsobutil Alkol	6.00	24.35	15.76	11.83	15.00
n-propil Alkol	-	6.85	3.69	-	2.00
İsopropil Alkol	4.00	-	-	-	Eser
Yüksek Alkoller	-	-	0.15	14.70	-
Serbest Asit	0.50	0.01	0.16	-	5.00
Ester	2.46	0.02	0.30	-	-
Aldehit	-	-	-	-	-
Keton	-	-	-	-	2.00
Terpen, Terpen Alkol	-	-	-	13.60	10.00
Fenol	-	-	-	6.69	0.01
Bazlar	-	-	-	Az	Az

Bunun yanında aynı kaynaklı olmasına karşılık, farklı ülkelerin Fusel Yağları arasında da farklılıklar görülebilmektedir. Yani Fusel Yağı bileşimi, ülkelere, bu ülkelerdeki kaynaklara ve kaynakların Fusel Yağı oluştururken bulunduğu şartlara bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir.

Bu bölümde, Fusel Yağının çok büyük bir kısmını oluşturan alkol ve özellikleri incelenmiştir [12], [13], [14], [15].

3.1.1. Etanol (Etil Alkol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Kapalı Formülü : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 46

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 78 - 79 /78.4)

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -112

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.789

Kırılma İndisi : 1.3611

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : 0.68

Viskozitesi (cp) : 1.41

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %95.6 Etanol, %4.4 su olmak üzere 78.2 $^{\circ}\text{C}$ 'de kaynayan azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler: Reçine, yağ, yağ asitleri, hidrokarbonlar, alkali hidroksitlerle birlikte çözücü olarak, mürekkep, sentetik ilaçlar, esterler, deterjanlar, temizlik maddeleri, kozmetikler, patlayıcılar, antifrizler, içkiler, ilaçlarda ekstraktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yakıt katkı maddesi olarak da işlev görmektedir.

3.1.2. n-Propanol (1-Propil Alkol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Kapalı Formülü : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 60

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 97.2

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -127

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.804

Kırılma İndisi : 1.3850

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : 0.59

Viskozitesi (cp) : 2.256

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %71.8 n-propanol, %28.2 su olmak üzere 88.1°C'ta kaynayan azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler: Waksılar, bitkisel yağlar, doğal ve sentetik reçineler, selüloz eter ve esterleri için çözücü olarak kullanılır.

3.1.3. i-Propanol (sek.-Propil Alkol)

Açık Formülü : $(CH_3)_2 - CH - OH$

Kapalı Formülü : C_3H_8O

Molekül Ağırlığı : (g/mol) : 60

Kaynama Noktası (°C) : 82.5

Erime Noktası (°C) : -85.8

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.789

Kırılma İndisi : 1.3756

Özgül Isısı (kal/g.°C) : 0.66

Viskozitesi (cp) : 2.1

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %87.8 i-propanol, %12.2 su olmak üzere 80.4°C'de kaynayan azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Aseton, Gliserol ve i-Propil Asetat üretiminde, esanslar, yağlar, tutkallar, reçineler için çözücü olarak kullanılır. Ayrıca eczacılık ve kozmetik endüstrisinde de ekstraktif olarak kullanılır.

3.1.4. n-Butanol (1-Butil Alkol)

Açık Formülü : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

Kapalı Formülü : $C_4H_{10}O$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 74

Kaynama Noktası (°C) : 117.0

Erime Noktası (°C) : -79.9

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.81

Kırılma İndisi : 1.3992

Özgöl Isısı (kal/g.⁰C) : 0.687

Viskozitesi (cp) : 2.6

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %55.0 n-Butanol, %45.0 su olmak üzere 93.0⁰C'ta kaynayan heterojen azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Butil Asetat eldesinde hammadde olarak, reçine, kaplama malzemeleri, boyar maddeler, hidrolik sıvılar ve temizlik maddelerinde çözücü olarak, melamin reçinelerinde, glkol eterlerinde, butil akrilat'ta ara ürün olarak kullanılır.

3.1.5. i-Butanol (i-Butil Alkol, 2-Metil 1-Propanol)

Açık Formülü : $(CH_3)_2 - CH - CH_2 - OH$

Kapalı Formülü : $C_4H_{10}O$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 74

Kaynama Noktası (⁰C) : 108.0

Erime Noktası (⁰C) : -108.0

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.805

Kırılma İndisi : 1.3878

Özgöl Isısı (kal/g.⁰C) : 0.59

Viskozitesi (cp) : 3.5

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %70.0 i-Butanol, %30.0 su olmak üzere 89.7⁰C'ta kaynayan heterojen azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Organik sentezlerde hammadde olarak, boya ve laklar için çözücü, reçineler için ara ürün olarak kullanılır. Bazı durumlarda n-Butil Alkolün yerine kullanılabilir.

3.1.6. Amil Alkoller

Amil Alkol 8 izomere sahiptir. Tablo 3-2'de açık formülleri ve isimleri sunulmaktadır.

Tablo 3-2 Amil Alkol izomerlerinin Formül ve isimleri

Açık Formül	İsim
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	1- Pentanol (n-Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	2- Pentanol (sek. Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	3- Pentanol
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	2- Metil 1-Butanol (Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	3- Metil 1-Butanol (i-Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	2- Metil 2- Butanol (ter. Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	3- Metil 2- Butanol (sek. i-Amil Alkol)
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	2- 2 Dimetil 1- Propanol

Tablo 3-2'de bulunan izomerlerden Füsel Yağında bulunanlar, 2- Metil 1 - Butanol ve 3- Metil 1- Butanol'dür. Bunlar detaylı şekilde incelenecek olursa;

3.1.6.1. 2-Metil 1-Butanol (Amil Alkol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 Kapalı Formülü : $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
 Molekül Ağırlığı (g/mol) : 88
 Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 129.0
 Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -70.0

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.815

Kırılma indisi : 1.4087

Özgül Isısı (kal/g.°C) : 0.57

Viskozitesi (cp) : 4.0

Azeotrop Özelliği : -

Kullanıldığı Yerler: Çözücü, organik sentezlerde hammadde, yağlayıcı, yağ ve boya katkı maddesi olarak kullanılır.

3.1.6.2. i-Amil Alkol (3-Metil 1-Butanol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Kapalı Formülü : C₅H₁₂O

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 88

Kaynama Noktası (°C) : 132.0

Erime Noktası (°C) : -117.2

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.809

Kırılma indisi : 1.4075

Özgül Isısı (kal/g.°C) : 0.535

Viskozitesi (cp) : 3.86

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %50.0 i-Amil Alkol, %50.0 su olmak üzere 95°C'ta kaynayan azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Fotoğraf kimyasalları, organik sentezlerde hammadde, eczacılık ürünleri, ilaçlar, kozmetik maddeleri, sütteki yağ miktarını tesbit etmek için çözücü ve tad verici olarak kullanım sahası bulur. Ayrıca propil ve butil alkollerden daha fazla yağ çözdüklerinden, makina yağları, hidrolik akışkanlar ve diğer petrol ürünlerine eklenir. Korozyon önleyici ve anti-oksidan olarak da kullanılırlar.

3.1.7. 4-Metil 2-Pentanol

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$

Kapalı Formülü : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 102

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 131.8

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -90.0

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.8079

Kırılma İndisi : 1.4089

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : -

Viskozitesi (cp) : -

Azeotrop Özelliği : -

Kullanıldığı Yerler : Boyarmaddeler, yağlar, yapışkanlar, reçineler, vakslar, nitroselüloz ve etil selüloz için çözücü, organik sentezler için hammadde ve flotasyonda tutucu sıvı olarak kullanılır.

3.1.8. n-Hekzanol (1-Hekzil Alkol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{OH}$

Kapalı Formülü : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 102

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 157.2

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -51.6

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.8186

Kırılma İndisi : 1.1469

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : -

Viskozitesi (cp) : -

Azeotrop Özelliği : -

Kullanıldığı Yerler : Bayıltıcı, antiseptik, parfüm, ester konularını içine alan eczacılık maddelerinde çözücü ve

tekstil, deri işlenişinde son uygulamada kullanılan bir ara madde olarak kullanım sahası vardır.

3.1.9. n-Heptanol (1-Heptil Alkol)

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{OH}$

Kapalı Formülü : $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 116

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 175.0

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -34.6

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.824

Kırılma İndisi : 1.4233

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : -

Viskozitesi (cp) : -

Azeotrop Özelliği : -

Kullanıldığı Yerler : Organik aramaddede, çözücü ve kozmetik hammaddesi olarak kullanılır.

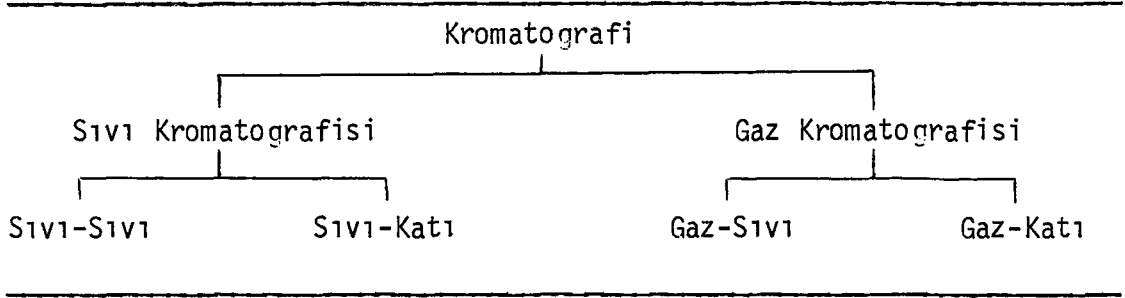
3.2. Fusel Yağı Bileşimindeki Maddeler Bulunurken Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, hareketli bir faz ile sabit bir fazın teması sureti ile yer değiştirme hızlarını farklılaştırarak maddelerin ayrılmasını sağlayan bir grup tekniğin adıdır. Hareketli faz, sıvı bir çözelti veya gaz karışımından meydana gelebilir. Sabit faz ise, bir katı tarafından sabit tutulan bir katı veya bir sıvıdır. Sonuç olarak, kromatografik işlemler hareketli faz-sabit faz ilişkisine göre sıvı-katı, gaz-katı sıvı-sıvı ve gaz-sıvı olarak sınıflandırılabilir. Bunlar da kendi aralarında hareketli fazın sıvı olması durumu için

sıvı kromatografisi, gaz olması durumu için de gaz kromatografisi adını alırlar. Bunun yanında sabit faz olarak bir katıya sahip sistemlerin kullanımına adsorbsiyon kromatografisi ve bir katının sabit hale getirdiği sıvı sisteminin bulunduğu durumlara ise ayırım kromatografisi denir [16], [17].

Tablo 3-3 Kromatografinin Sınıflandırılması



3.2.1.1. Sıvı Kromatografisi

Sıvı-katı kromatografisi, kolonun aşağısına doğru farklı hızlarda bandların hareketine neden olan sabit katı faz üzerinde çözünen maddelerin farklı derecelerde adsorblanması şeklinde açıklanabilir. Adsorbsiyon kromatografisi denilen sınıfta yer alması da bundan dolayıdır. Kolondan çözücünün geçişine kromatogramın ilerlemesi denir. Yeterli miktarda çözücü maddenin geçişi ile bandlar kolondan kademeli olarak yıkanabilir. Çözücü eluent olarak da isimlendirilebilir. Yapılan işleme elüsyon, tekniğe ise elüsyon kromatografisi denir. Eluant olarak adlandırılan kolondan çıkan sıvı, ayrı olarak analiz edilebilen fraksiyonlar halinde toplanabilir. Elüsyonu hızlandırabilmek için pek çok farklı eluent sırayla uygulanabilir.

Katı bir destek maddesi sıvı fazı sabitleştirmek için kullanılabilir. Sonuçta elde edilen kromatografik ayırma mekanizması, adsorblama işlemleri ikinci derecede rol oynayacak şekilde iki faz arasında çözünen maddelerin ayırımını kapsar. Kromatogramın alınması sırasında sabit fazda daha fazla çözünebilen maddeler, hareketli fazda daha çok çözünenlere göre kolonun aşağısına doğru daha yavaş

inerler. İşlem, ayırım katsayısı değerinde farklılık gösteren çözünen maddeleri kapsayan devamlı bir çözücü ekstraksiyonu olarak ifade edilir ve ayırım kromatografisi şeklinde isimlendirilir.

Sıvı-katı ve sıvı-sıvı kolon kromatografileri organik maddelerin (özellikle fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine benzeyenlerin) ayrılmasında önem taşır. Bu tekniklerin anorganik maddelere uygulanması da mümkündür.

200'den fazla madde adsorbsiyon kromatografisinde adsorban olarak kullanılır (Alümina, Kalsiyum oksit, Kalsiyum karbonat, Magnezyum oksit, Magnezyum karbonat, çeşitli silikatlar, aktif killeri, Silika, kömür, nişasta, şekerler, toz edilmiş selüloz v.b.). Ayırım kromatografisi için, katı destek maddesi çoğu zaman iki çözücüden daha polar olanı, sulu fazı sabit hale getirmek için kullanılır (Silikajel, Silikat asidi, toz selüloz, nişasta, diatome toprağı v.b.). Şüphesiz katı madde, kullanılan çözücüler tarafından çözünmemeli ve ideal olarak katı ve çözücü sistem, ayrılacak olan çözünen türler ile istenmeyen reaksiyonlara girmemelidir.

Sıvı kromatografi metodu Fusel Yağı bileşenlerinin tesbitinde de kullanılan bir metoddur [18].

3.2.1.2. Gaz Kromatografisi .

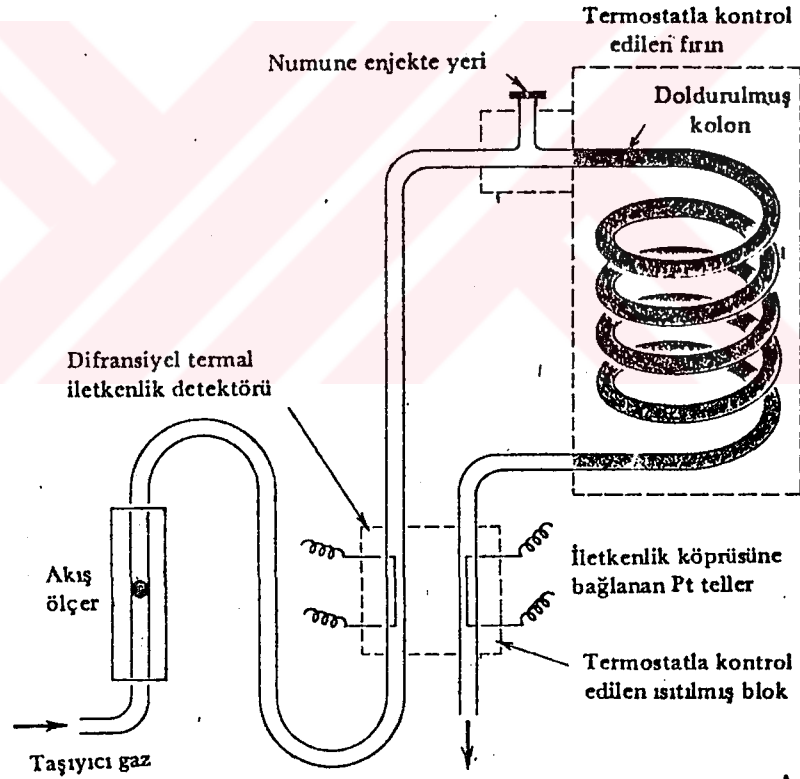
Gaz-katı kromatografisinde (gaz adsorbsiyon kromatografisi) bir katı (Aktif karbon, Silikajel v.b.), kolona doldurulur ve numune bu kolonun içinden taşıyıcı inert bir gaz (Azot, Helyum, Argon, v.b.) aracılığı ile geçirilir. Kolonda farklı bileşenler farklı derecelerde adsorbe edilir ve bunun sonucunda kolondan farklı hızlarda geçerler.

Gaz-sıvı kromatografisinde (gaz ayırım kromatografisi) kolon buharlaşmayan sıvı (Silikon yağları v.b.) ile kaplanmış granüle katı (cam boncuklar, parçalanmış tuğla v.b.) ile doldurulur. Bir gaz akımı ile taşınan numunenin bileşenleri, sıvı ve gaz fazları arasında

sıvı faza ekstraksiyon derecesindeki farklılara dayanarak, çözünen maddeler kolonda farklı hızlarda hareket eder.

Bir gaz kromatografisinin temel bileşenleri Şekil 3-1'de gösterilmiştir.

Küçük bir fırının kullanımı için, kolonun şekli pek çok zaman lineer olmayıp spiral şeklindedir. Çalışma esnasında taşıyıcı gaz uygun sabit bir hızda geçirilir ve termostatik kontrol ile fırın istenilen sıcaklıkta tutulur. Numune hipodermik iğne vasıtası ile mikrolitre derecesinde hacimleri gösteren bir şırınga ile giriş kısmına enjekte edilir.



Şekil 3-1 Gaz Kromatografisinin Temel Bileşenleri

Bu kısımda, kendisi kapanan silikon lastiği bulunan bir disk mevcuttur. Burada, numunenin ani buharlaşmasından emin olmak için ısıtma işlemi yapılır. Kolondan geçen gaz karışımında taşıyıcı gazdan

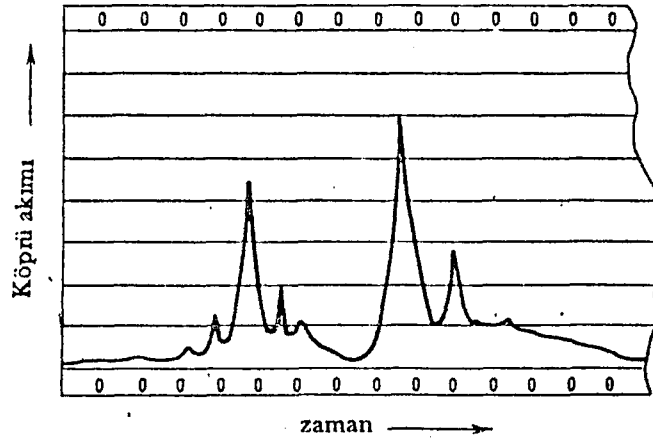
başka mevcut olabilen herhangi bir maddeyi araştırmak için çeşitli aletler kullanılabilir. İdeal olarak böyle bir detektör, yüksek hassasiyete sahip olmalı, stabil olmalı, büyütülebilen ve kaydedilebilen bir sinyal vermeli ve asal gaz ile taşınan bileşenin derişimi ile lineer olarak değışmelidir. Gaz kromatografisinde en çok kullanılan detektör tipleri;

- a) Alev İyonizasyon Detektörü (FID)
- b) Termal İletkenlik Detektörü (TCD)
- c) Elektron Tutucu Detektör (ECD)
- d) Termoiyonik Detektör (HPD)

Şekil 3-1'de farklı termal iletkenliğe dayanan bir detektör gösterilmiştir. Burada birbirinin aynı Platin ve Tungsten teller, kolona giren ve çıkan bir gaz akımına ve termostatla kontrol edilen bir metal blok içine yerleştirilir. Teller elektrik akımı ile ısıtılır. Telin elektriksel iletkenliği sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklık da, ısının çevredeki gaz içerisinde yayıldığı hıza göre değışir. İki tel iletkenlik köprüsünün karşıt kollarındadır. Taşıyıcı gaz yalnız başına iki telden geçtikçe köprü dengede kalacaktır.

Kolondan geçen gaz karışımındaki numunenin bir bileşeni detektöre ulaştığı zaman, buna maruz kalan telin ısı kaybı değışir ve köprü'nün dengesi bozulur. Sonuçta köprü akımı veya köprü'nün dengede olmayan potansiyeli ortaya konulur, büyütülür ve kayıt ediciye alınır. Elde edilen grafik, gaz kromatogramı olarak isimlendirilir ve bu köprü akımının zamana karşı bir grafiğidir. Numunenin enjekte edilmesi ile geçen gaz karışımındaki bir bileşenin görülmesi için geçen zaman, madde için alıkoyma zamanı olarak bilinir. Verilen şartlar için (Taşıyıcı gazın özelliğini ve hızını, kolonun doldurulmasını, uzunluğunu ve sıcaklığını kapsayan) alıkoyma zamanının değeri maddenin karakteriğidir. Gaz kromatogramı Şekil 3-2'de gösterilmiştir.

Burada, kantitatif amaçlar için pikin yüksekliği veya altındaki alan ile bileşen miktarı arasındaki ilgi, bilinen kompozisyondaki saf bileşen veya karışımların kalibrasyon eğrileri kullanılarak ortaya konulabilir.



Şekil 3-2 Gaz Kromatogramı.

Gaz kromatografisinin esas uygulama alanı, kompleks karışımlarda, organik maddelerin aranması, belirlenmesi ve miktarının tayinidir. Kolondan çıktıkça bileşenleri ayrı ayrı toplamak mümkündür.

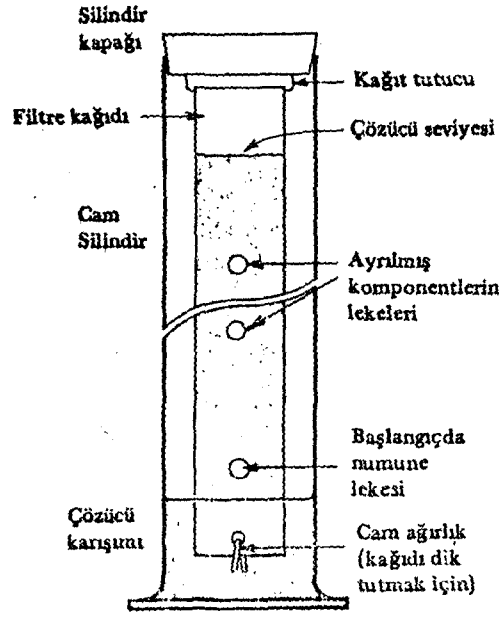
Gaz kromatografisi metodu, Fusel Yağı bileşenlerinin cinsleri ve miktarlarının tesbit edilmesinde oldukça sıkça kullanılan ve güvenilen bir yöntem olarak önem taşımaktadır. Bununla ilgili olarak birçok çalışma yapılmıştır [19],[20],[21],[22],[23],[24],[25],[26],[27],[28].

3.2.1.3. Kağıt Kromatografisi

Bu yöntemde, çoğunlukla bir sıvı faz filtre kağıdı boyunca hareket ederken, ikinci sıvı faz kağıt tarafından hareketsiz hale getirilir. Bu işlem sıvı-sıvı ayırım kromatografisinin bir şekli olarak görülebilir. Kağıt kromatografisi, mikro miktarlarda organik ve inorganik maddelerin ayırımı ve miktarlarının tayininde önemli yer tutar.

Yükselen kağıt kromatografisinin temel bileşenleri Şekil 3-3'de gösterilmektedir.

Çözücü sistemi bir silindir içerisine yerleştirilir. Çoğu zaman ayrılacak çözünen maddenin yalnız mikrogram miktarlarını içeren



Şekil 3-3 Yükselen Kağıt Kromatografisinin Temel Bileşenleri.

numune çözeltisi nokta şeklinde kağıt üzerine damlatılır. Eğer kantitatif tayin yapılacak ise, bu damlaların hacmi bilinmelidir.

Kağıt şerit, cam silindir üst kapağının alt kısmına tutucu ile sabitleştirilir. Kıvrılmayı önlemek için şeridin altına bir ağırlık asılır. Numune damlası sıvı seviyesinin üzerinde olacak şekilde kağıt şerit silindir içerisine daldırılır. Silindir sıkıca kapatılır, böylece çözücü buharları ile doymuş bir atmosfer sağlanır. Kapiler hareket ile çözücü karışımı belirgin bir şekilde kağıtta yükselir. Kağıdın hidrofilik selülozu ile su tercihen tutulur. Yani hareketli fazda organik çözücü derişimi ana çözeltiden daha yüksek olacaktır. Çözünen maddeler iki faz arasında paylaşılarak ve kağıt üzerinde farklı hızlarda yukarıya doğru hareket edeceklerdir. Çok az miktarlarda alındığında, çözünen renksiz veya renkli maddelerin noktaları direkt olarak görülmez. Noktaların yeri ultraviyole ışığı altında floresans ve florojenik, kromojenik reaktifler ile reaksiyonunu içeren çeşitli yollarla saptanabilir.

Kağıt kromatografisinin özel bir değeri, çözünen maddenin R_f değeridir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R_F = \frac{\text{Numune uygulama çizgisi ve yükselmiş leke merkezi arasındaki mesafe}}{\text{Çözücü yükselme sınırı ve numune uygulama çizgisi arasındaki mesafe}}$$

Verilen bir çözücü karışımı ve kağıt için R_F değeri, çözünen maddenin karakteristiğidir ve çoğunlukla numunedeki derişime bağılı değildir. Ölçülen R_F değerinden, numunede mevcut bulunan maddelere ait bilgi almak mümkündür.

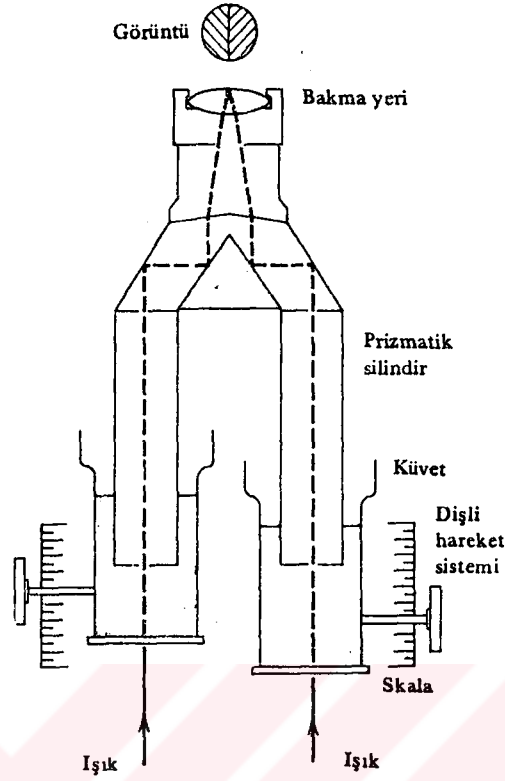
İnen kağıt kromatografisi oldukça fazla kullanılan diğeri bir yöntemdir. Burada, çözücü karışımı içeren bir kap, silindirin üst bölümüne yerleştirilir. Kağıt şerit çözücüye batırılır, kabın kenarından sarkar ve dik olarak durması sağlanır. Çözücü hem kapiler hareket, hem de yerçekimi etkisi ile aşağıya doğru iner. Aynı tip kağıtlar için, yükselen yöntemle göre inen kağıt kromatografisinde belirleme daha hızlıdır ve çözücünün alacağı yol inen yöntemde daha büyüktür.

Kağıt kromatografisi yöntemi, Fusel Yağı ve bileşenlerinin tesbitinde sıkça kullanılan bir yöntemdir [29], [30].

3.2.2. Kolorimetrik Yöntem

Bu yöntemde, numune çözeltisi ve aralarındaki maddenin farklı fakat bilinen konsantrasyonlardaki standart çözeltileri birbirinin aynı olan şeffaf cam tüplere konulur. Standartlar konsantrasyonlarına göre sıraya konulur ve numune çözeltisinin standartlarla renk karşılaştırılması yapılır. Numune çözeltisinin konsantrasyonu, rengi en çok benzeyen standartın konsantrasyonundan çıkarılır. Bu işlem basit ve hızlıdır. Ancak hassasiyet derecesi yüksek değildir. Bu yöntemle ölçüm yapabilmek için Dubosk kolorimetresi denilen cihazdan yararlanılabilir. Cihazın önemli kısımları Şekil 3-4'de gösterilmiştir.

Bu, iki çözeltide ışık yolunun uzunluğunu değiştirerek renk uyumunu gözle tesbit edebilmek için geliştirilmiş bir aletle homojen olarak aydınlatılmış bir buzlu cam plakadan gelen iki eşit ışık demeti



Şekil 3-4 Dubosk Kolorimetresi

sırasıyla standart ve numune çözeltilisini içeren düz tabanlı iki küvetten geçirilir. Işık demetleri, optikçe düz uçları olan, dik olarak monte edilmiş cam silindirlere girer. Bu silindirler iki ışının yan yana yarım daireler şeklinde görülmesini sağlayan bir optik sistemde bakma yerine kadar uzanır. Herbir küvet kendi başına dişli yardımı ile indirilip kaldırılabilceği bir mesnete monte edilmiştir. Bundan sonra renk eşliği sağlanıncaya kadar herbir çözeltideki ışık yolu uzunluğu ayrı ayrı değiştirilebilir. Renkler eşitlendiğinde, gözle görünen iki yarım daire arasındaki çizgi fiilen kaybolur. O zaman herbir çözelti için ışık yolunun uzunluğu mesnet üzerine kalibre edilmiş göstergeden okunur. Pratikte renk eşitlemesi birkaç defa gerçekleştirilir ve sonuçların ortalaması alınır.

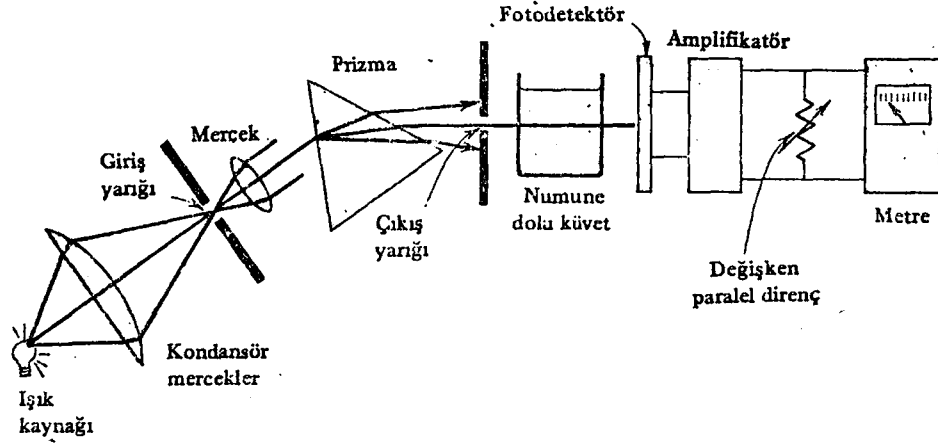
Kolorimetrik metod, Fusel Yağı ile ilgili çalışmalarda da kullanılan bir metoddur [31].

3.2.3. Infrared Spektrofotometrisi

Fotometrik tesbitler, bir numuneye giren ışıqla, çıkan ışığın radyasyon güçleri arasındaki oranın ölçülmesi esasına dayanır. Gözle fotometri yapmak mümkün olmakla birlikte, daha hassas çalışmalar için fotoelektrik detektörler kullanılabilir. Bir prizmanın tayflarına ayrılmış spektrumun bir kısmını kullanarak dar bir dalga boyu aralığındaki ışığın elde edildiği durumlardaki cihaza spektrofotometre, bununla yapılan ölçümlere de spektrometri denir.

Bir spektrometrenin genel yapısı Şekil 3-5'de gösterilmektedir. Bir kaynaktan çıkan ışık paralel bir demet haline getirilir, bir monokromatörden geçirilir ve absorpsiyonun meydana geldiği küvete gelir. Küvetten çıkan ışık demeti, gelen ışık demetinin radyasyon orantılı bir elektriksel sinyal oluşturan fotoelektrik detektöre çarpar. Gerekirse, kuvvetlendirilen detektör çıkışı, hassasiyetli bir paralel direnç ile değiştirilebilen bir ölçme cihazına verilir. Eğer tayin edilecek madde infrared (yaklaşık 780 m'un üstü) bölgede absorpsiyon yapıyor ise; kullanılan işlemler görünür bölge için tanımlananın aynıdır. Sadece bazı değişiklikler yapılarak uygun hale getirilebilir. Cam prizmalar böyle ışık için yeterli olmayan dağıtma gücüne sahiptirler ve büyüyen dalga boyu ile cam daha az saydam olur. Bunun sonucu olarak, Sodyum klorür'den yapılan prizmalar ve küvetler yaygın şekilde kullanılırlar. Buna ek olarak çözücülerin (su dahil) infrared sahada şiddetli absorpsiyon bandları vardır. Şiddetli absorpsiyon veya uygun olmayan çözücü özellikleri nedeni ile hiçbir uygun çözücünün bulunmadığı durumlarda, numune söz konusu dalga boyu aralığında saydam olan bir katı (örn. Potasyum Bromür) ile karıştırılır. Çok ince toz haline getirilmiş homojen karışım ışık demeti önüne yerleştirilen bir düz disk halinde sıkıştırılır. Sadece seyrelticiden yapılan bir disk, cihazı %100 T'ye ayarlamak için kullanılabilir.

Infrared absorbans ölçümleri daha çok organik maddeler için yapılarını açıklamaya yardımcı olacak spektrumları elde etmek üzere kullanılır.



Şekil 3-5 Spektrofotometrenin Genel Yapısı

3.2.4. Kütle Spektrometrisi

Kütle spektrometrisi, elektrik alanı içerisinde gaz halindeki (pozitif) iyonların hızlanmasını ve daha sonra magnetik alanda iyonların kütle/yük oranına göre demetlerine ayrılmasını kapsar. Her iyon demeti meydana çıkarılır ve ölçülür. Tüm bu olayların gerçekleştiği cihaza kütle spektrometresi denir. İzotopların ayrılması ve atomik kütlelerinin tayin edilmesinde bu tekniğin kullanımı iyi tanınmaktadır. Tayin edilen gaz fazındaki iyonik türün relatif miktarını da ölçmek mümkündür. Elektron demetindeki ayrılımda organik moleküller iyonik kısımlar oluşturur. Böylece elde edilen kütle spektrumları (ayrılma şekilleri), karışımların hatta çok yakından birbiriyle ilgili moleküllerin bile analizi için yeterli derecede farklıdır (10 veya daha fazla birbirine benzeyen hidrokarbon karışımı bu yöntemle analiz edilebilir). Bir kütle spektrometrisi ile birlikte az rastlanan stabil bir izotopun kullanımı "işaretleme yoluyla" analiz denilen bir teknikle yapılabilir. Bu yöntemde, izotop seyreltme yaklaşımı ile bir elementin tayininde, eser miktardaki izotopun bilinen bir miktarı, herhangi bir şekilde numuneye veya reaksiyona dahil edilir. Mevcut olan element izotoplarının relatif miktarlarının kütle spektrometrik ölçümü, orjinal numunedeki element miktarının veya yüzdesinin hesaplanmasını sağlar.

Kütle spektrometresi Fusel Yağının ve bundan elde edilen diğer kimyasal maddelerin analizinde de sıkça başvurulmuş yöntemlerden biridir [32].

3.2.5. Refraktometri

Bir ışık demeti eğik olarak bir ortamdan, ışığı göre farklı yoğunlukta diğer bir ortama geçtiği zaman, ışık yön değiştirir, yani ışık kırılmaya uğrar. Kırılma indisi n , $n = \sin i / \sin r$ şeklinde verilebilir. Burada, i ve r , gelme ve kırılma açılarıdır. Işığın havadan maddeye geçişi için bu indis değerleri literatürde genellikle 20°C ve Sodyum atomik spektrumunun ($5893 \text{ \AA}$) D çizgisi için n_D^{20} şeklinde belirtilir. Kırılma indisi ölçmek için kullanılan alete refraktometre denir. Bu indis, maddelerin karakteristik özelliği sayılabileceği için, ölçüm ile madde cinsini belirlemek mümkündür (ölçümlerde virgülden sonra 4 digit hassasiyet gereklidir). Bir kalibrasyon eğrisi kullanımı ile, saydam, homojen ikili bir karışımda bileşim tesbit edilebilir. Uygun durumlarda üçlü karışımlara dahi uygulanabilir.

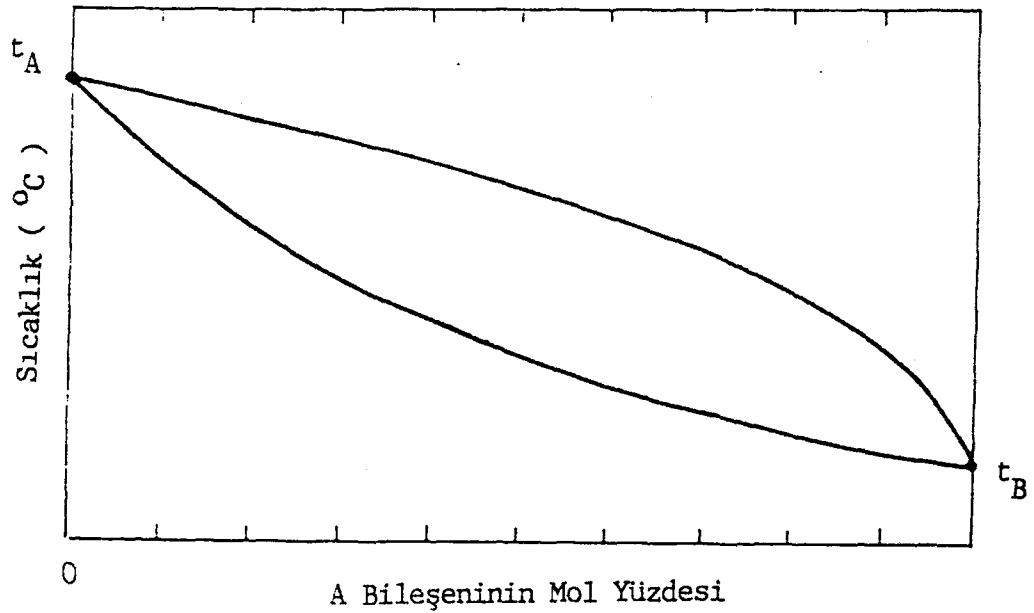
Refraktometre ile Fusel Yağı bileşenlerini tayin etmek çok pratik bir yöntem olup, genel bir bilgi vermesi açısından yararlıdır [33], [34].

BÖLÜM 4. FUSEL YAĞININ BİLEŞENLERİNE AYRILMASI

4.1. Distilasyon ve Genel Özellikleri

Distilasyonu tanımlayabilmek için, birbirlerini tamamlayan çeşitli tanımlar yapmak mümkündür. Buna göre; distilasyon, homojen bir sıvı karışımının buharlaştırılması sonucu oluşan ve buhar fazında birden fazla bileşene sahip karışımın, bir veya daha fazla bileşeninin saf halde elde edilebilmesi için yapılan operasyondur [35]. Ayrıca, bir karışımın içinde farklı kaynama noktası ve buhar basıncına sahip iki veya daha fazla bileşenin fiziksel olarak ayrılması şeklinde tanımlanabilir [36].

Kaynama noktası diyagramı, mol yüzdesine karşı sıvı ve buhar sıcaklık değerlerinin çizildiği bir diyagramdır. Bunun oluşturulmasında kullanılan noktalar genellikle deneylerden elde edilir.



Şekil 4-1 İki Bileşenli Sistemin Kaynama Noktası Diyagramı

Bu diyagramlar toplam basınçla değişir, sıvı ve buhar eğrileri arasındaki fark, genel olarak basıncın artmasıyla azalır [37]. Bazen de, elimizde sadece sabit sıcaklıkta, karışımı oluşturan maddelerin saf durumlarına ait buhar basınçları mevcut olabilir. Bu durumda ise, sıvı faz için Raoult, buhar faz için Dalton yasasından yararlanılır (ideal haller).

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A \quad (4.1)$$

$$P_B = P_B^0 \cdot (1 - x_A) \quad (4.2)$$

$$P_T = P_A + P_B \quad (4.3)$$

$$y_A = P_A / P_T \quad (4.4)$$

Bu denklem takımlarında, P_A , P_B = A ve B bileşenlerine ait kısmi basınçları, P_A^0 ve P_B^0 = A ve B bileşenlerinin saf durumları için buhar basınçlarını, P_T = Toplam basıncı, x_A , y_A = A bileşenine ait sıvı ve buhar faz bileşimini göstermektedir. Benzer denklemler B bileşeni için de yazılabilir.

Raoult yasası, kimyasal yapı bakımından birbirine çok benzeyen ve molekülleri arasında karşılıklı etkileşim olmayan karışımlara uygulanabilir. Ancak pratikte kullanılan karışımların çoğu değişik miktarlarda bu yasadan sapma göstermektedirler.

Sıvı faz ile dengede bulunan buhar fazda, B bileşenine oranla daha uçucu olan A bileşeninin relatif uçuculuğu;

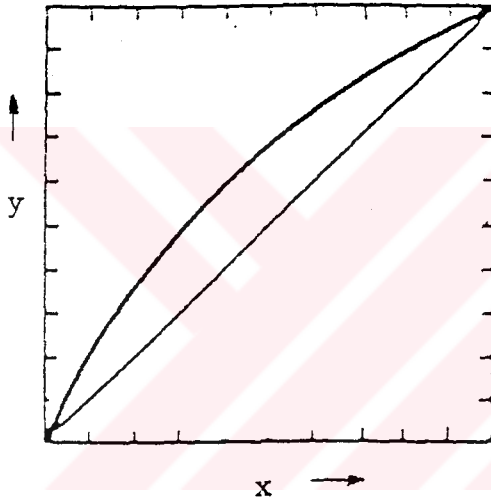
$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{x_B}{y_B} \quad (4.5)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada, K_A , K_B = A ve B bileşenlerine ait denge sabitleridir. Relatif uçuculuk maddeden maddeye göre değişmekte olup, sıcaklığa, dolayısı ile basınca bağlıdır. Basıncın artması ile kaynama noktası artar, dolayısı ile relatif uçuculuk azalır [38].

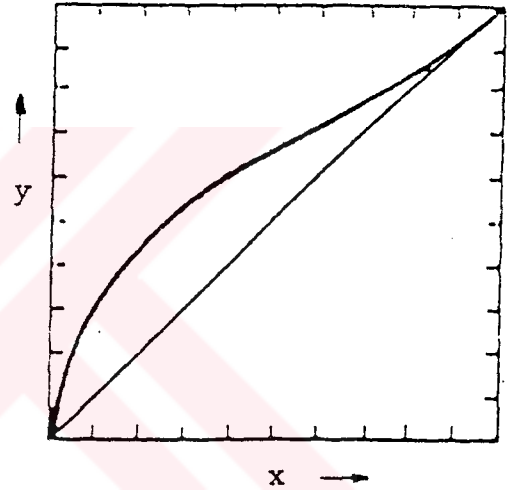
Kaynayan sıvı fazla dengede bulunan buhar faz için denge bağıntısı (4.5) denkleminin düzenlenmesi ile elde edilebilir. Buna göre;

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} \cdot x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) \cdot x_A} \quad \alpha_{AB} = \text{sbt.} \quad (4.6)$$

İkili sistemler de denge durumlarına göre, ideal ve ideal olmayan sistemler olarak ayrılabilirler.



Şekil 4-2 İdeal Sistemlerin Denge Durumları

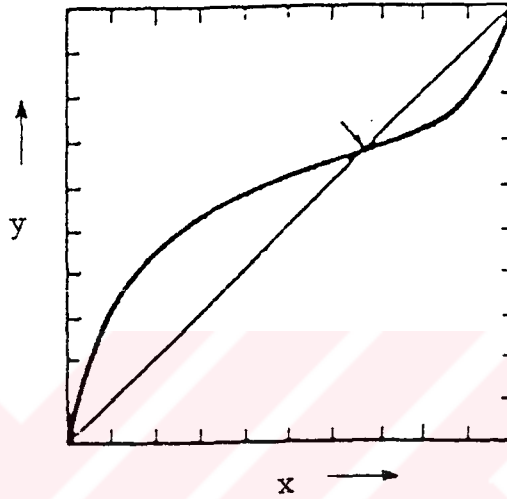


Şekil 4-3 İdeal Olmayan Sistemlerin Denge Durumları

Azeotrop gösteren sistemlerde ise, azeotrop noktada buhar bileşimi ile sıvı bileşimi aynı olmaktadır. Yani, azeotrop noktadan sonra normal olarak ayırıştırma işlemi gerçekleştirilemez. Azeotropdan kurtulabilmek için ortam basıncını değiştirmek veya üçüncü bir bileşeni ortama ilave etmek gibi yollara başvurulabilir.

Ayrımı yapılacak karışımı oluşturan bileşenlerin özelliklerine göre operasyonun başarı ile gerçekleştirilebilmesi için birçok tip çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunları, tek kademeli sürekli, çok kademeli sürekli, tek kademeli kesikli, çok kademeli kesikli, basınç

altında, ekstraktif, azeotropik ve özel distilasyonlar (Petrolün distilasyonu, havanın distilasyonu, baş ürünün sıkıştırılarak ısıtıcı ortam olarak kullanıldığı distilasyon) şeklinde sıralamak mümkündür.



Şekil 4-4 Azeotrop Gösteren Sistemin Denge Durumu

Distilasyon operasyonu, genel olarak dikey durumdaki silindirik bir kolon, üst kısımda kondenser ve alt kısımda reboylardan oluşan bir sistemde gerçekleşir. Kolon içinde yukarıdan aşağıya gelen sıvı akımı ile, aşağıdan yukarıya çıkan buhar akımı söz konusudur. Bu akımlar birbiri ile ne kadar fazla temasta bulunurlarsa, o kadar iyi bir kütle transferi gerçekleşir ve operasyon verimi de o derece iyileşir. Bunu sağlayabilmek için çeşitli kolon tipleri geliştirilmiştir. Bunlardan raflı kolonlar, metal malzemeden yapılmışlardır. Raf modeline göre, kampana raflı, elek raflı, Benturî raflı, Kittel raflı, Turbogrit raflı, Ripple raflı tipleri mevcuttur. Dolgulu kolonlar ise, içinde paslanmaz çelik, cam, seramik v.b. malzemeden yapılmış dolgu malzemeleri bulundururlar [39]. Dolgu malzemelerinin de, Raching halkası, Intalox eyeri, Pall halkası, Sikoheliks halkası, Berl eyeri, Lessing halkası, çapraz bölmeli halka gibi modelleri vardır. Ayrıca çok özel amaçlar için kullanılan dönel kolonlar

da mevcuttur.

4.2. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Distilasyonu

4.2.1. Basit Distilasyon

Distilasyonun tanımından da anlaşılacağı üzere, operasyonun gerçekleştirilmesinde kaynama noktalarının ve buhar basınçlarının farklı olması mutlak suretle gereklidir. Dolayısı ile öncelikle Fusel Yağı bileşiminde bulunan ve önemli yer tutan bileşenlerin çeşitli buhar basıncı değerlerine karşılık, sahip oldukları sıcaklıklar tesbit edilmelidir.

Tablo 4-1 Fusel Yağı Bileşimindeki Maddelerin Buhar Basıncı-Sıcaklık Değişimi

İsim	Formül	Buhar Basıncı (mm Hg)									
		1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
		Sıcaklık (°C)									
Etil Alkol	C_2H_6O	-31.3	-12.0	-2.3	8.0	19.0	26.0	34.9	48.4	63.5	78.4
n - Propanol	C_3H_8O	-15.0	5.0	14.7	25.3	36.4	43.5	52.8	66.8	82.0	97.8
i - Propanol	C_3H_8O	-26.1	-7.0	2.4	12.7	23.8	30.5	39.5	53.0	67.8	82.5
n - Butanol	$C_4H_{10}O$	-1.2	80.0	30.2	41.5	53.4	60.3	70.1	84.3	100.8	117.5
i - Butanol	$C_4H_{10}O$	-9.0	11.6	21.7	32.4	44.1	51.7	61.5	75.9	91.4	108.0
i - Amil Alkol	$C_5H_{12}O$	10.0	30.9	40.8	51.7	63.4	71.0	80.7	95.8	113.7	130.6
4 - Metil 2 - Pentanol	$C_6H_{14}O$	-0.3	22.1	33.3	45.4	58.2	67.0	78.0	94.9	113.5	131.7
n - Hekzanol	$C_6H_{14}O$	24.4	47.2	58.2	70.3	83.7	92.0	102.8	119.6	138.0	157.0
n - Heptanol	$C_7H_{16}O$	42.4	64.3	74.3	85.8	99.8	108.0	119.5	136.6	155.6	175.8
Su	H_2O		1.3	11.3	22.2	34.1	41.6	51.6	66.5	83.0	100.0

- a) Etil Alkol (%44.8) + Benzen (%55.2) azeotropunun kaynama noktası 68.24°C 'tir (Verilen %'ler mol %'leridir).
- b) i-Propil Alkol (%39.3) + Benzen (%60.7) azeotropunun kaynama noktası 71.92°C 'tir (Verilen %'ler mol %'leridir).
- c) Su (%23.3) + Etil Alkol (%22.8) + Benzen (%53.9) azeotropunun kaynama noktası 64.86°C 'tir (Verilen %'ler mol %'leridir).
- d) Su (%28.3) + n-Propil Alkol (%8.9) + Benzen (%62.8) azeotropunun kaynama noktası 68.48°C 'tir (Verilen %'ler mol %'leridir).

Benzen, azeotropik distilasyonda, azeotrop oluşturmak için seçilen maddelerden sadece birisidir. Bunun dışında değişik azeotroplar oluşturarak yine aynı amaca ulaşmak mümkündür. Örneğin, i-Amil Alkol (%65.0) + Su (%5.0) + Etil Alkol (%4.0) + Propil Alkol (%9.0) + i-Butil Alkol (%17.0) (Verilen %'ler ağırlık %'leridir) bileşimine sahip bir azeotrop karışımın kaynama noktası $88-89^{\circ}\text{C}$ olabilmektedir [40]. Düşük kaynayan azeotroplar elde etmek için Fusel Yağına belirli bir miktar su katılabileceği de bilinmektedir [41].

4.2.3. Su Giderme İşlemi Görmüş Fusel Yağının Distilasyonu

Su, Fusel Yağı bileşiminde bulunan önemli bir bileşendir. Dolayısı ile, suyu distilasyon esnasında ayırmak yerine, operasyon başlamadan çekmek ve elde edeceğimiz bileşen sayısında azalma sağlamak fikri bu yöntemi ortaya çıkarmıştır.

Na_2SO_4 ile muamele etmek bu konuda ilk başvurulacak yöntemdir. Fusel Yağı ile 1/1 oranında karıştırarak su miktarında %6.5-7.0 bir azalma sağlamak mümkündür. Bu işlem yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar bulunmaktadır. Fusel Yağının yapısında bulunan çok az miktardaki alkollerin derişimleri su giderme işlemi esnasında yok denecek kadar az seviyeye inebilmektedir. Bunun aksine yapıda en çok olan i-Amil Alkolün derişimi bu operasyon ile pek de değişime uğramamaktadır. En çok etkilenen alkol ise, Etil Alkol olmakta, suya karşı büyük duyarlılığa sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

Su giderme işleminde uygulanan diğer bir yöntem ise, su çekmek için su ilave etmektir. Bunda da amaç, düşük kaynama noktasına sahip azeotropolar elde ederek sistemden uzaklaştırmaktır. Bu sayede asıl elde edilmek istenen fraksiyonlar çok daha saf alınabilmektedir. Bu metodla su oranını %0.5'e kadar düşürmek mümkündür [42].

4.3. Fusel Yağının Pilot ve Endüstriyel Ölçekte Distilasyonu

4.3.1. Atmosferik Distilasyon

Pilot ölçekte çalışma, laboratuvar şartlarında elde edilen sonuçlar gözönünde bulundurularak, operasyonun gerçekleşmesine etki eden faktörler boyut büyütme yöntemi ile daha büyük ve sistematik bir ölçeğe getirme olayıdır. Bu çerçevede, çalışılan sistem büyüyecektir, kullanılan hammadde ve ürün miktarları artacaktır. Pilot ölçekte elde edilen sonuçlar, laboratuvarda elde edilenlere ne kadar uygunluk gösterirse, ölçek büyütme olayı o kadar başarılı olmuş demektir.

Burada da, laboratuvarda yapılan Fusel Yağı çalışmalarının daha büyütülmüş şekli ele alınmaktadır. Yani operasyon artık bir ısıtıcı, küçük bir balon ve küçük bir soğutucu olmayıp, bir reboyley, çeşitli dizayn hesaplamaları sonunda geliştirilmiş bir kolon ve bu kolona yeterli büyüklükte bir kondenserde yapılmaktadır. Kolonlar aynı zamanda bir fraksinasyon kolonu görevi yapmaktadırlar. Fraksinasyon işleminin yapılması ile Fusel Yağı yapısındaki temel bileşenlerin (Etil Alkol, n-Propil Alkol, i-Butil Alkol, i-Amil Alkol, Su) yanında küçük derişimlerde çok sayıda alkol, ester, naftalin elde edilebilmektedir [43],[44],[45],[46],[47],[48],[49],[50].

4.3.2. Vakum Distilasyonu

Bu yöntem, yüksek kaynayan alkollerin ve azeotropların çok daha düşük sıcaklıklarda sistemden çekilebilmesini sağlamak için düşünülmüştür. Zira, sıcaklık yükseldikçe distilasyona tabii tutulan Fusel Yağının renginin koyulaştığı ve kahverengi bir renk aldığı bilinmektedir. Bu yöntem, Fusel Yağı içindeki maddelerin daha düşük sıcaklıkta kaynamasını sağladığı gibi, düşük alkollü bira yapımı için de idealdir. Bu sayede hem yüksek alkollerden arındırılmış hem de renğinde bir bozulma meydana gelmemiş olur [51].

4.4. Farklı Yöntemler

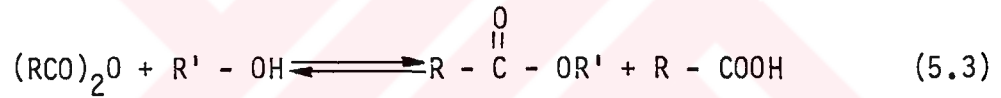
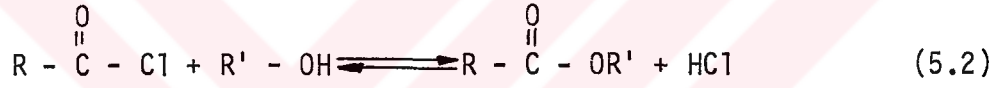
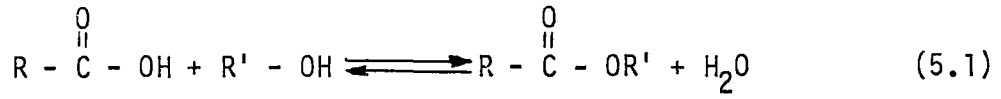
Fusel Yağı içinde bulunan bileşenleri distilasyon yöntemi kullanılarak ayırmak en çok başvurulan yöntem olmakla beraber, buna alternatif olabilecek bazı çalışmalar da yapılmaktadır. Bunlardan biri, döner ince-film tipi evaporatör kullanarak i-Amil Alkolü Fusel Yağından ayırmayı ele almaktadır. Bu yöntemde Fusel Yağı, alıkoyulma süresinin 1 dakikadan az, sıcaklığın da 170.0°C 'yi geçmemek üzere olduğu bir ortamda döner ince-film tipi evaporatöre, oradan da distilasyon kolonuna beslenir. Buharlaşmış durumdaki karışım distilasyon kolonunda, düşük kaynayan alkoller ve su üst kısımdan, i-Amil Alkol ve yüksek kaynayan alkoller alt kısımdan olmak üzere ayrışırlar. Alt sıvı ikinci bir kolonda tekrar distilasyona tabii tutularak yüksek kaynayan alkollerden kurtulmak mümkündür [52].

Diğer bir yöntem ise, 3'den fazla Karbon içeren alkollerin CH_3CHF_2 ile ekstraksiyonu esasına dayanmaktadır. Bu yöntemle Etil Alkolün hemen hemen tamamının ortamdaki uzaklaştırılması ve diğerlerinin daha saf bir şekilde elde edilmesi hedeflenmektedir [53].

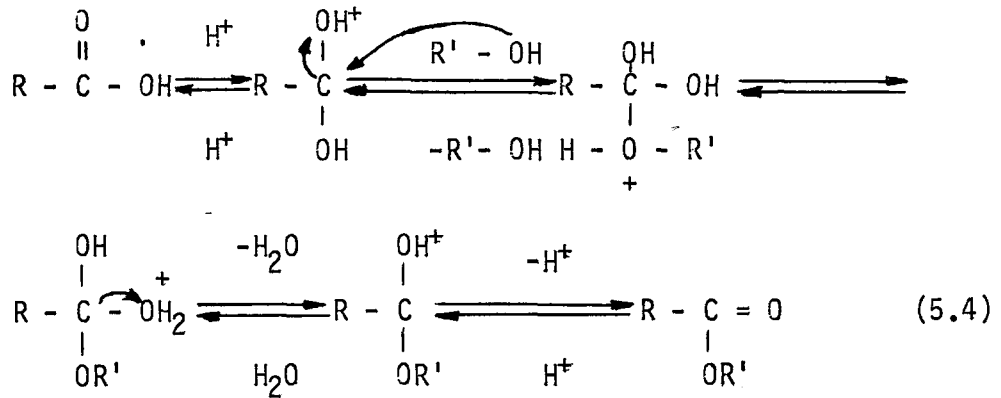
BÖLÜM 5. FUSEL YAĞI ALKOLLERİNİN ASETİK ASİT İLE ESTERLEŞTİRİLMESİ

5.1. Esterleştirme ve Genel Özellikleri

Esterler, karboksilli asit, asit klorür veya asit anhidriti ile alkollerin tepkimesi sonucunda oluşur [54], [55].



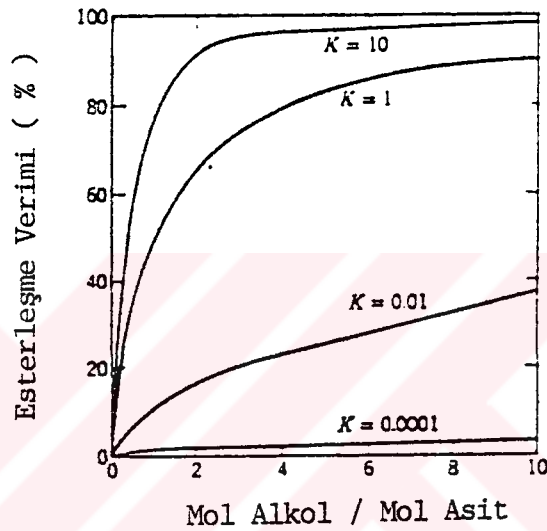
Bu reaksiyonlardan en çok kullanılanı, organik asit ve alkollerin ester ve su oluşturmak üzere çift yönlü bir tepkime ile biraraya gelmesidir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



Reaksiyonun ilerleyişinde de görüleceği üzere bu bir denge tepkimesidir. Yani asitli ortamda ester oluşumu ve ester hidrolizi benzer şekilde ilerlemektedir. Buna göre denge sabiti;

$$K = \frac{[RCOOR'] [H_2O]}{[RCOOH] [R'OH]} \quad (5.5)$$

şeklinde gösterilebilir. Denge sabitinin farklı değerleri için, reaktanların değişen değerleri ile esterlerin teorik verimleri arasındaki ilişki incelenecek olursa;



Şekil 5-1 Denge Sabitinin Farklı Değerleri İçin, Reaktanların Değişen Değerleri ile Esterlerin Teorik Verimleri

grafiği elde edilir [56]. Buradan da görüleceği üzere, dönüşüm hiçbir zaman %100 olmamaktadır. Önemli olan dönüşüm verimini en üst seviyeye çıkarabilmektir. Bunun için izlenen yöntemlerden biri, denge nin ürünler yönüne doğru değişmesini sağlayabilmek için birinin veya ikisinin oluştukça ortamdan alınmasıdır. Burada genellikle uzaklaştırılan sudur. Suyun uzaklaştırılması için uygulanan metod, kullanılan asit, alkol ve oluşan esterin karakterine bağlıdır. Bunlar uçucu değil ise, yüksek sıcaklığa çıkılır ve inert gaz veya vakum kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu özellikteki karışımdan suyun uzaklaştırılması için aşırı ısıtılmış subuharının geçirildiği bilinen bir yöntemdir [57]. Asit ve alkolün biri veya her ikisinin de uçucu olması durumunda, bir azeotrop oluşumu söz konusudur ve distilasyon ile uzaklaştırılması gerekir. Bu durumda 100°C'nin altında

kaynayabilen ve iki fazlı olarak yoğunlaşabilen azeotropolar seçilir. Bazı durumlarda elde olunan azeotropolar, ikiden fazla bileşene sahip olabilirler. Bunun için fazladan saflaştırma işlemi gerekecektir. Konu ile ilgili dikkat edilmesi gereken nokta, üçlü azeotrop, sistemin her bileşeninin veya ikili azeotroplarının her ikisinden daha düşük bir sıcaklıkta kaynamasıdır. Bu üçlü azeotropun distilasyonla bileşenlerine ayrılması mümkün olmadığı için, alkolün çok büyük bir kısmı su ile yıkanarak ekstrakte edilir.

Verimi artıracak diğer bir yöntem ise, giren maddelerin fazlası ile çalışmaktır. Ancak büyük boyuttaki çalışmalarda ekonomi faktörü gözönünde bulundurularak bu yöntemin kar-zarar ilişkisi irdelenmelidir.

Esterleştirmede önemli olan bir faktör de, hızıdır. Hızını ise, etkileyebilmenin iki ana yolu vardır. Bunlardan birincisi sıcaklıktır. Oda sıcaklığında karboksilli asit ve alkolü biraraya getirdiğimizde bunların esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirebilmesi için günler hatta haftalar gerekebilir. Oysa sıcaklığını 10°C artırmakla bu esterleşme hızını yaklaşık iki kat artırmak mümkündür. Bu nedenle esterleşme reaksiyonlarının ısı ile hızlanan reaksiyonlar olduğu ortaya çıkar. Ancak sadece ısıyı yükseltmek ile istenilen hıza erişilemez. Dolayısı ile hız için önemli olan ikinci konuya başvurmak gerekir. Bu da katalizördür. Reaksiyonun denge noktası katalizör ilavesi ile değiştirilemez, sadece esterleşme hızı artırılabilir. Esterleştirme katalizörleri asidik yapıli bileşiklerdir. Asitlerden inorganik yapıda olanlar kuvvetli, organik yapıda olanlar (Okzalik Asit hariç) zayıf katalizör görevi yaparlar. Hidroklorik Asit ve Sülfirik Asit en yaygın kullanılan katalizörlerdir. [58]. HCl etkinliği nedeni ile laboratuvarlarda, H_2SO_4 ucuzluğu ve koroziv etkisinin azlığı nedeni ile endüstride daha çok kullanılır. Sülfirik Asit miktar olarak çok kullanıldığı veya sıcaklık çok fazla yükseltildiği zaman alkolün dehidrasyonuna neden olur.

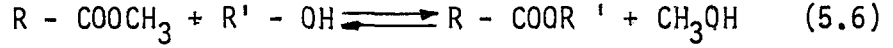
Bu iki asidin dışında Perklorik Asit ve Fosforik Asit de katalizör olarak tavsiye edilmektedir. Fosforik Asit daha az etkili fakat daha az bozundurucudur. Ayrıca, Sülfonik Asitler, özellikle fazla sayıda Karbon atomuna sahip olanlar, etkinliklerinin fazla olması, yüksek alkol ve asidler içerisindeki çözünürlüğü, daha az bozundurucu

etkiye sahip olmaları nedeni ile aranılan katalizörlerdendir. En çok kullanılan p-Toluen Sülfonik Asittir. İyon değıştirici reçineler de çok mükemmel katalizörlerdir, basit bir süzme ile uzaklaştıırılabilme üstünlüğüne sahiptirler [59]. Bor ve Silis Florürler de çok üstün katalizörlerdir [60], [61]. Katı cins katalizörler de bu alanda seçkin bir yere sahiptirler [62], [63].

Genel olarak esterifikasyon, esterlerin uçuculuklarına bağılı olarak üç bölüme ayrılabilir:

- 1) Yüksek uçuculuğına sahip olanlar (Metil Format, Metil Asetat, Etil Format) : Bunlar alkollerinin düşük kaynama noktasına sahip olmasından dolayı bu karakterde olup, reaksiyon karışımından kolaylıkla uzaklaştırılabilirler.
- 2) Orta uçuculuğına sahip olanlar (Propil, Butil, Amil Formatlar, Etil, Propil, Butil, Amil Asetatlar ve Propanoik, Butirik, Valerik Asitlerin Metil, Etil Esterleri) : Bu grupta, su, alkol ve ester davranışları oldukça karmaşıktır. Örneğın sistemde birikmiş olan suyun Butil Asetat ile dengede olduğunu düşünürsek, Etil Asetat buhar karışımındaki alkol ve suyun bir kısmı ile birlikte uzaklaştırılır.
- 3) Düşük uçuculuğına sahip olanlar (Butil ve Amil Alkolün Esterleri): Su, alkollerle ikili karışımlar yaparak ortamdan uzaklaştırılır. Düşük alkollerin (Metil, Etil, Propil) esterlerini yapabilmek için Benzen veya Toluen gibi hidrokarbonların ilave edilmesi gerekir. Böylece suyun damıtılması kolaylaşacaktır. Yüksek kaynayan alkollerde de (Benzil, Furfuril) suyun uzaklaştırılması için ilave sıvılar katmak gerekecektir.

Kaynama sıcaklığı yüksek olan bir alkolün esteri, alkolün, düşük kaynama noktalı bir alkolün esteri ile tepkimesi sonucunda da elde edilebilir. Bu tepkimeye trans-esterleşme denir. Reaksiyonun verimini yükseltmek için açığa çıkan uçucu alkolün ortamdan uzaklaştırılması gerekir.



Esterleştirmeyi, ayırım proseslerinden distilasyonun reaksiyonlu distilasyon bölümüyle özdeşleştirmek mümkündür. Reaksiyonlu distilasyonda reaksiyon terimî kütle ve enerji dengelerine sadece bir terim ilavesi gibi görünüyor ise de, gerek operasyonun işleyişi gerekse yapılan hesaplamaları oldukça değiştirebilecek özelliğe sahiptir [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76].

Ester üretiminde distilasyonun yanında geçirgenlik özelliği de yararlanılan ilkelerden birini teşkil etmektedir [77].

5.2. Asetik Asit ile Fusel Yağı Alkolleri Esterlerinin Özellikleri

5.2.1. Asetik Asit

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{OH}$

Kapalı Formülü : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 60

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 118.1

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 16.7

Yoğunluğu (g/cm^3) : 1.049

Kırılma İndisi : 1.3715

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : 0.522

Viskozitesi (cp) : 1.22

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %3.0 Asetik Asit, %97.0 Su olmak üzere 76.6°C 'ta kaynayan azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Asetik Anhidrit, selüloz asetatları, Vinil asetat monomeri, asetik esterler, Kloro-Asetik Asit üretiminde, plastik, eczane ürünleri, boyalar, insektisitler, fotoğraf kimyasalları yapımında ve gıda olarak tad verici şeklinde kullanılır.

5.2.2. Etil Asetat

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$

Kapalı Formülü : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 88

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 77.1

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -82.4

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.901

Kırılma İndisi : 1.3701

Özgül Isısı (kal/g. $^{\circ}\text{C}$) : 0.457

Viskozitesi (cp) : 0.48

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %91.9 Etil Asetat, %8.1 su olmak üzere 70.4 $^{\circ}\text{C}$ 'da kaynayan heterojen azeotrop, Etil Alkol ile, bileşimi %31.0 Etil Alkol, %69.0 Etil Asetat olmak üzere 71.8 $^{\circ}\text{C}$ 'ta kaynayan homojen azeotrop, i-Propil Alkol ile, bileşimi %77.0 Etil Asetat, %23.0 i-Propil Alkol olmak üzere 74.8 $^{\circ}\text{C}$ 'da kaynayan homojen azeotrop yapar. Ayrıca, bileşimi %9.0 su, %8.4 Etil Alkol ve %82.6 Etil Asetat olan karışım, 70.3 $^{\circ}\text{C}$ 'ta kaynamak üzere bir azeotrop yaparlar.

Kullanıldığı Yerler : Plastik endüstrisinde ve kaplamacılıkta çözücü olarak, organik sentezlerde ve eczacılıkta hammadde olarak kullanılır.

5.2.3. n-Propil Asetat

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Kapalı Formülü : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 102

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 101.6

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -92.5

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.874

Kırılma indisi : 1.3847

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : 0.459

Viskozitesi (cp) : 0.58

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %86.0 n-Propil Asetat, %14.0 su olmak üzere 82.4°C 'ta kaynayan heterojen azeotrop, n-Propil Alkol ile, bileşimi %63.0 n-Propil Alkol, %37.0 n-Propil Asetat olmak üzere 94.0°C 'ta kaynayan homojen azeotrop, i-Butil Alkol ile, bileşimi %17.0 i-Butil Alkol, %83.0 n-Propil Asetat olmak üzere 101°C 'da kaynayan homojen azeotrop yapar. Ayrıca, bileşimi, %21.0 su, %19.5 n-Propil Alkol ve %59.5 n-Propil Asetat olan karışım, 82.2°C 'da kaynamak üzere bir azeotrop yaparlar.

Kullanıldığı Yerler : Tad vericilerde, Kozmetik sanayiinde, nitro selüloz ve diğer selüloz türevlerinde çözücü olarak, doğal ve sentetik reçinelerde, laklarda, plastiklerde ve organik sentezlerde hammadde olarak kullanılır.

5.2.4. i-Butil Asetat

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$

Kapalı Formülü : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 116

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 118.0

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -98.9

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.871

Kırılma indisi : 1.3901

Özgül Isısı ($\text{kal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$) : 0.459

Viskozitesi (cp) : -

Azeotrop Özelliği : i-Butil Alkol ile, bileşimi %45.0 i-Butil Asetat, %55.0 i-Butil Alkol olmak üzere 107.4°C'ta kaynayan homojen bir azeotrop yapar. Ayrıca, bileşimi %30.4 su, %23.1 i-Butil Alkol ve %46.5 i-Butil Asetat olan karışım, 86.8°C'ta kaynamak üzere bir azeotrop yapar.

Kullanıldığı Yerler : Nitroselüloz için çözücü, tinerde, yüzey kaplama laklarında, parfümeri ve tadlandırıcılarda hammadde olarak kullanılır.

5.2.5. n-Butil Asetat

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Kapalı Formülü : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 116

Kaynama Noktası (°C) : 125.0

Erime Noktası (°C) : -76.3

Yoğunluğu (g/cm³) : 0.882

Kırılma İndisi : 1.3961

Özgül Isısı (kal/g.°C) : -

Viskozitesi (cp) : 0.675

Azeotrop Özelliği : Su ile, bileşimi %27.1 su, %72.9 n-Butil Asetat olmak üzere 90.7°C'ta kaynayan heterojen bir azeotrop, Butil Alkol ile, bileşimi %67.2 n-Butil Alkol, %32.8 n-Butil Asetat olmak üzere 117.6°C'ta kaynayan homojen azeotrop, i-Amil Alkol ile, bileşimi %17.5 i-Amil Alkol, %82.5 n-Butil Asetat olmak üzere 126.0°C'ta kaynayan homojen bir azeotrop yapar. Ayrıca, bileşimi %29.0 su, %8.0 n-Butil Alkol ve %63.0 n-Butil Asetat olan karışım, 90.7°C'ta kaynamak üzere bir azeotrop yaparlar.

Kullanıldığı Yerler : Nitroselüloz laklarda, deri giysi sanayiinde, parfümeride, tadlandırıcı ekstraktlarda, doğal ve sentetik reçinelerde çözücü olarak

kullanılır. Ayrıca su çekme amacı ile kullanıldığı durumlar da vardır.

5.2.6. i-Amil Asetat

Açık Formülü : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$

Kapalı Formülü : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 130

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : 142.0

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) : -78.5

Yoğunluğu (g/cm^3) : 0.876

Kırılma İndisi : 1.4003

Özgül Isısı ($\text{kcal/g}^{\circ}\text{C}$) : 0.459

Viskozitesi (cp) : 0.9

Azeotrop Özelliği : i-Amil Alkol ile, bileşimi %97.4 i-Amil Alkol, %2.6 i-Amil Asetat olmak üzere 129.0°C 'ta kaynayan homojen bir azeotrop yapar. Ayrıca, bileşimi %44.8 su, %31.2 i-Amil Alkol ve %24.0 i-Amil Asetat olan karışım, 93.6°C 'ta kaynamak üzere bir azeotrop yaparlar.

Kullanıldığı Yerler : Tadlandırıcılar, parfümler, boya ve laklarda, penisilin ekstraksiyonunda, fotoğraf filimlerinde, deri cilalarında, tırnak cilalarında, kumaş baskı ve tamamlama işlemlerinde çözücü olarak kullanılır. Ayrıca, floresan lambaların fosforları için çözücü görevi de yapar.

5.3. Fusel Yağının Esterleştirilmesi

Fusel Yağı, yapısında bulundurduğu 2-5 Karbonlu alkoller nedeni ile teknik olarak oldukça kıymetli bir hammaddedir. Bu değeri, alkollerin ayrıştırılıp, karboksilli asitlerle esterleştirilmesi ile

birkaç kat daha artmaktadır. Zira esterleri hem daha geniş bir kullanım alanına sahip, hem de birim fiyat olarak daha pahalıdır.

Fusel Yağı genellikle direkt olarak esterleştirmeye tabii tutulmaz. Bunun nedeni ise, yapısında çok sayıda bileşen oluşu, dolaşımı ile oluşacak ürünün karmaşık bir yapıda gerçekleşeceğini göstermektedir. Ayrıca suyunda ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bundan dolayı önce bir distilasyon işlemi uygulanarak hangi ester elde edilmek isteniyor ise, o ester için alkolünce zengin fraksiyon ayrılır ve esterleştirme işlemi bunun üzerinden yürütülür. Daha sonra bu fraksiyon bir karboksilli asit ile (En çok kullanılan Asetik Asit'tir) esterleştirme işlemine tabii tutulur. Bu işlem önce laboratuvar ölçeğinde daha sonra pilot ve fabrikasyon ölçeğinde gerçekleştirilir [78],[79],[80]. Yapılan bu çalışmalar kesikli bir sistemde yapılabileceği gibi, sürekli sistemlerde de yapılabilir [81]. Sürekli çalışma yönteminde, operasyonun yüksek verimle gerçekleşmesi, daha kaliteli ürün alınabilmesi için bazı parametrelerin çok hassas ve dikkatli bir şekilde düzenlenmesi gerekmektedir. Bunlar, reboiler ve kolon sıcaklığı, başlangıç derişimi, besleme debisi, reflaks oranı, besleme rafının yeri, besleme derişimi ve katalizördür. Bu parametreler optimum çalışma şartlarının oluşturulmasında son derece önemlidir.

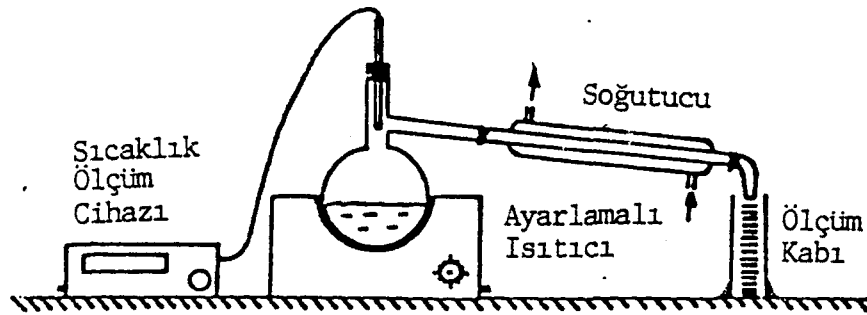
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLEN NUMUNELERİN ANALİZLERİ

Laboratuvarda üzerinde deneysel çalışmalar yapılan Fusel Yağı, melas işleyerek Etil Alkol üreten Eskişehir Alkol Fabrikası'ndan temin edilen Fusel Yağıdır. Bunun belirtilmesinin önemi, Fusel Yağı bileşiminin, şeker pancarının yetiştirildiği koşullardan, alkol distilasyonunun koşullarına kadar birçok faktörden etkilenmesinden dolayıdır. Sonuç olarak elde edilen bulgular belirli bir örneğe ait değerlerdir.

6.1. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Basit Distilasyonu

6.1.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması

Melas Fusel Yağı, Şekil 6-1'de görülen düzeneğe fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu işlem atmosferik basınç altında yapılmıştır.



Şekil 6-1 Basit Distilasyon Sistemi

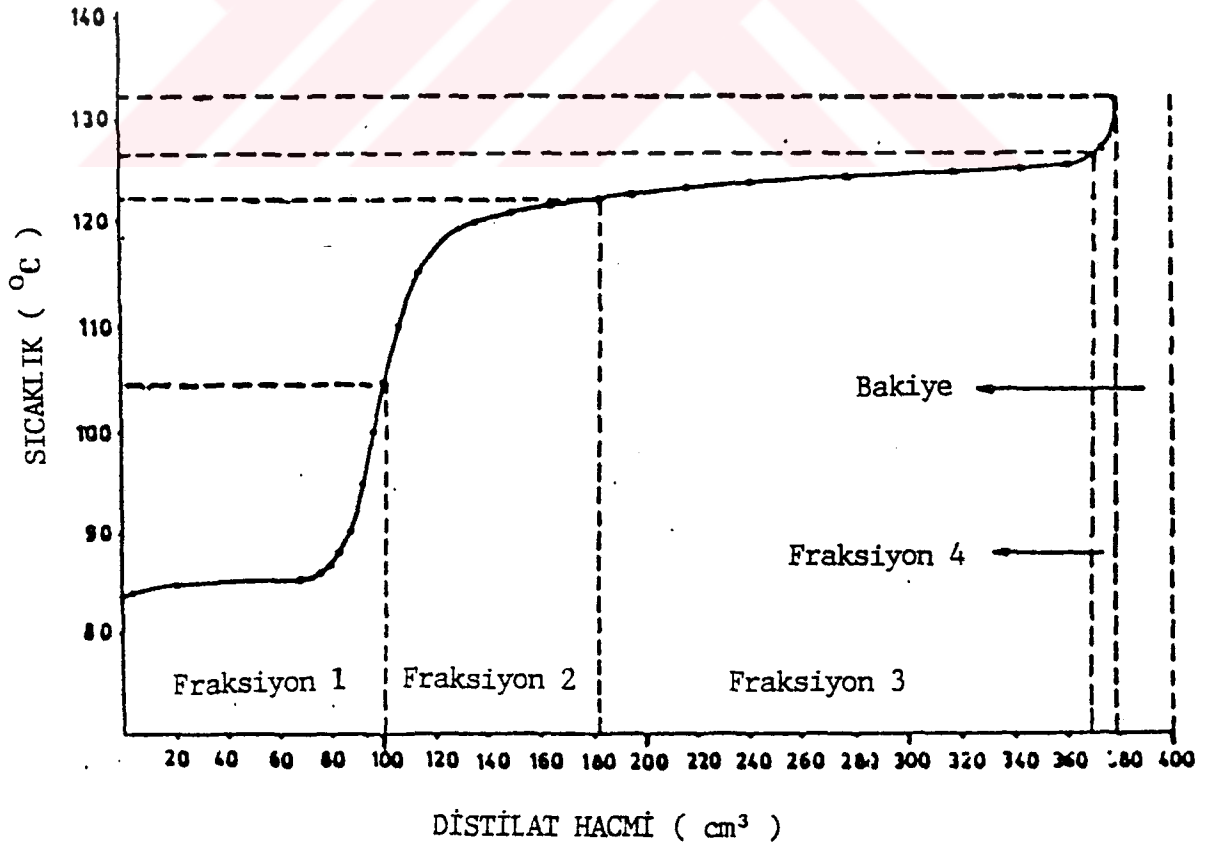
Şekil 6-1'den de görüleceği üzere, düzeneği oluşturan elemanlar dijital göstergeli sıcaklık ölçüm cihazı, 500 cm³'lük cam balon, ısı miktarını ayarlayabilen bir ısıtıcı, oluşan buharları

yoğunlaştırmak için bir ters soğutucu ve elde edilen fraksiyonları toplamak için ölçüm kabıdır. Bir laboratuvar saati ile de örnek alınması durumlarında zaman tesbiti yapılmıştır.

6.1.2. Deneyin Yapılması

Deneye başlamadan önce fabrikadan alınmış olan Fuzel Yağı içindeki kirliliklerden arındırmak üzere süzme işlemi yapılır. Süzme işlemi bittikten sonra, süzüntüden 400 cm³ bir cam balona konulur. Daha sonra Şekil 6-1'deki düzenek tam olarak kurulur. Isı ayarlamalı ısıtıcı ile sabit debide ısı verilerek ($Q = 480$ kal/dak) Fuzel Yağının fraksiyonlarına ayrılması sağlanır.

Distilasyon boyunca her 3 dakika sonunda kaydedilen süre, sıcaklık ve alınan ürün hacmi değerleri ile çizilen basit distilasyon eğrisi Şekil 6-2'de gösterilmektedir.



Şekil 6-2 Saf Fuzel Yağının Basit Distilasyon Eğrisi

Bu eğri ayrı ayrı yapılan 4 bağımsız distilasyon çalışmasında tesbit edilen değerlerin ortalaması alınarak oluşturulmuştur. Tekrar çalışmalarında ölçüm değerlerinin birbirlerinden pek az saptıkları gözlenmiştir. Bu eğrinin karakteristik S biçimi gözönüne alınarak, Fusel Yağı 4 ana fraksiyona ayrılmıştır. Fraksiyonların denemelerde tesbit edilen önemli değerleri Tablo 6-1'de sunulmuştur.

Tablo 6-1 Basit Distilasyonla Elde Edilen Fraksiyonların Özellikleri

Fraksiyon No	1	2	3	4	Bakiye
Görünüm	İki Faz Berrak	Tek Faz Berrak	Tek Faz Berrak	Tek Faz Sarımsı	Tek Faz K. Kahve
Ürün hacmi (cm ³)	100 73 Üst 27 Alt	82	185	12	21
Sıcaklık Aralığı (°C)	84-105	105-122	122-126	126-132	
Ürün geliş süresi (dak)	54	25	53	10	-
Ürün debisi (cm ³ /dak)	1.85	3.28	3.49	1.20	-
Yoğunluk (g/cm ³)	-	0.815	0.814	-	-
Kırılma indisi	1.3983	1.4080	1.4102	1.4115	1.4509
Ağırlık %'si	28.3 20.3 Üst 8.0 Alt	20.1	45.4	2.50	3.70

Yüksek sıcaklıkta ürün geliş debisi 0.1 cm³/dak değerinin altına düştüğünde, ısıtma kesilerek distilasyon çalışmasına son verilmiştir. Çalışma sonucunda koyu kahve renkli bir bakiye ele geçmektedir.

6.1.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri

Distilasyonun yapılması esnasında ele geçen çeşitli fraksiyonlardaki alkol ve su bileşimleri Tablo 6-2'de belirtilen koşullar altında gaz kromatografisi kullanılarak tesbit edilmiştir.

Tablo 6-2 Gaz Kromatografisi Deney Koşulları

Cihaz ve Detektör Tipi	: Shimadzu GC 6, FID
Çevre, Enjektör, Fırın Sıcaklığı (°C)	: 20, 150, 120
Kullanılan Kolon	: Carbowax 20M
Taşıyıcı Gaz ve Debisi	: Azot, 30 cm ³ /dak
Isıtma Programı	: 2°C/dak artım ile 120°C'ye
Numune Miktarı	: 1.0 μ l
Pik Küçültme ve Duyarlılık	: R16-R512, S10
Kağıt Hızı	: E10 (mm/dak)

Kullanılan kolon 170°C sabit sıcaklıkta 30 cm³/dak debi ile 16 saat boyunca Azot gazı geçirilerek temizlenmiştir. Kolon çalışma sıcaklığında şartlandırılıp, Hidrojen debisi 30 cm³/dak ve Hava debisi 300 cm³/dak olacak şekilde ayarlandıktan sonra, detektör yakılarak 1 saat kararlı şartlara ulaşması için beklenilmiştir. Bundan sonra, kolona referans alkol karışımları ve deneyde elde edilen fraksiyonlar enjekte edilmiştir. Bu aşamada teknik yönden değerlendirilmesi düşünülmeyen 4 No'lu fraksiyonun ve bakiyenin kromatografik analizleri yapılmamıştır.

1 No'lu fraksiyonun üst ve alt fazlarının içerdiği su miktarı, Hewlett-Packard TCD tipi gaz kromatografisi aygıtında, Metil Silikon kaplı kapiler kolon kullanılarak, fırın sıcaklığı 110°C, detektör sıcaklığı 165°C şartlarında çalışılarak belirlenmiştir.

Hazırlanan referans alkol karışımlarının bileşimleri:

- R1: Ağırlıkça, 1 kısım Etil Alkol, 1 kısım n-Propil Alkol, 1 kısım i-Butil Alkol, 1 kısım i-Amil Alkol içermektedir (1 No'lu fraksiyonun tanısı için kullanılmıştır).
- R2: Ağırlıkça, 1 kısım Etil Alkol, 1 kısım n-Propil Alkol, 1 kısım i-Butil Alkol içermektedir (2 No'lu fraksiyonun tanısı için kullanılmıştır).
- R3: Ağırlıkça, 1 kısım i-Butil Alkol, 5 kısım i-Amil Alkol içermektedir (3 No'lu fraksiyonun tanısı için kullanılmıştır).

Tablo 6-3'de alkollerin gelme zamanları sıralanmıştır. Şekil 6-3'de de referans alkol karışımlarının gaz kromatografisi cihazından elde edilen kromatogramları görülmektedir.

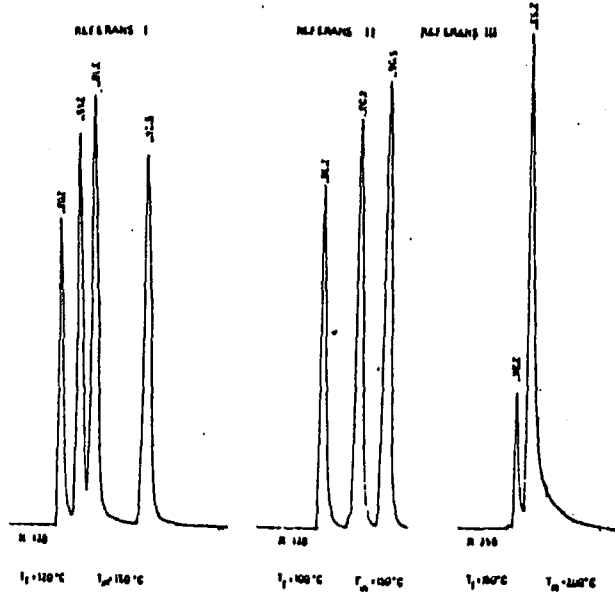
Tablo 6-3 Alkollerin Gelme Zamanı

Alkoller	Gelme Zamanı
EtOH	2' 03"
i-PrOH	1' 44"
n-PrOH	2' 45"
i-BuOH	3' 18"
n-BuOH	4' 09"
i-AmOH	5' 24"
n-AmOH	6' 30"

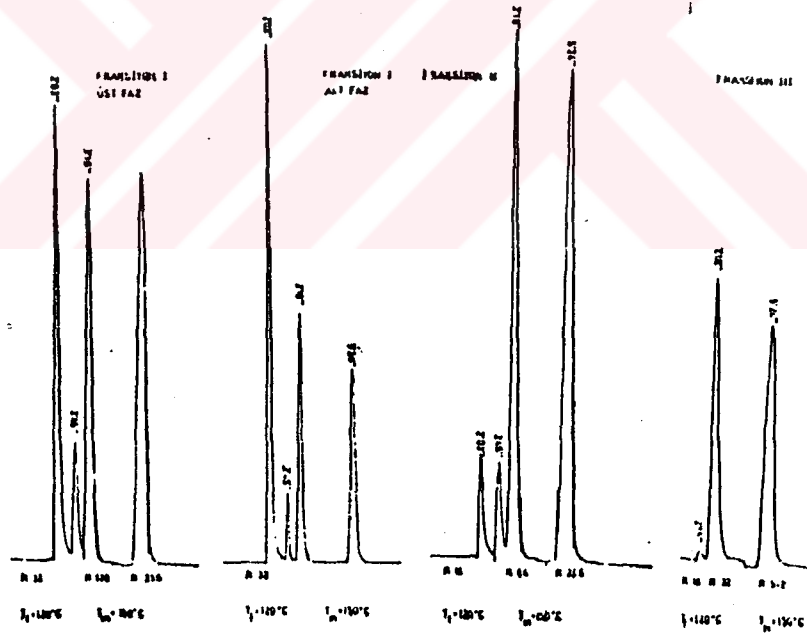
Şekil 6-4'de ise, deneylerden elde edilen fraksiyonların kromatogramları gösterilmektedir.

Fraksiyon numunelerinin kromatogramlarında en yüksek sinyal şiddetinde olan ana pik esas alınarak daha az şiddetle gözlenen diğer pikler değerlendirilmiş, ancak aynı koşullarda ana pikin %0.01'-inden daha küçük olanları değerlendirme dışı bırakılmışlardır. İncelenen kromatogramlarda 5'den fazla karbon atomlu alkollerin toplam miktarlarının çok düşük olduğu gözlenmiştir.

Tablo 6-4'de deneyde elde edilen fraksiyonların, gaz kromatografisinden çıkan kromatogramlarına dayanılarak hesaplanan ağırlıkça % bileşimleri görülmektedir.



Şekil 6-3 Referans Alkol Karışımlarının Kromatogramları



Şekil 6-4 Basit Distilasyon Fraksiyonlarının Kromatogramları

Tablo 6-4 Fusel Yağı Fraksiyonlarının Ağırlıkça % Değerleri

Fraksiyon No	Bileşenlerin Ağırlıkça % Değerleri				
	EtOH	n-PrOH	i-BuOH	i-AmOH	Su
1 Üst Faz	6.55	1.53	23.10	68.81	-
Alt Faz	3.53	0.04	1.75	1.73	92.95
2	0.74	0.55	16.06	82.63	-
3	-	0.08	5.17	94.74	-

Tablo 6-4'de görüleceği üzere, Fusel Yağı bileşiminde bulunan su atıldıktan sonra ele geçen 2 ve 3 No'lu fraksiyonlar başlıca i-Butil Alkol ve i-Amil Alkol'un homojen bir karışımıdır. Bu homojen alkol karışımı, orjinal Fusel Yağının yaklaşık %65'ini oluşturmaktadır. Bu iki fraksiyon beraberce yaklaşık %8.5 i-Butil Alkol ve %91.5 i-Amil Alkol bileşimindedir. Bu homojen alkol karışımı Fusel Yağının esas değerlendirilebilecek kısmıdır. Tablo 6-4'de dikkati çeken diğer bir nokta ise, 1 No'lu fraksiyonda heterojen fazın üst bölümü hiç su içermemektedir. Dolayısı ile, %65'in üzerinde i-Amil Alkol içeren bu fraksiyon da en azından çözücü olarak değerlendirilebilir. Bu fazın 2 ve 3 No'lu fraksiyonlara ilavesi ile Fusel Yağından alınabilen yararlı fraksiyonların toplamı, orjinal Fusel Yağının ağırlıkça %85'ine ulaşır.

6.2. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Benzen İlavesi ile Distilasyonu

Fusel Yağı içinde, distilasyonu güç olan suyun giderilmesi için, Fusel Yağına su ile düşük sıcaklıklarda kaynayan azeotroplar oluşturan maddeler ilave edilebilir. Bu düşünce doğrultusunda, ortama Benzen ilavesi ile çeşitli denemeler yapılmıştır. Zira Benzen, Fusel Yağı bileşiminde bulunan alkol ve su ile hepsi 100°C'nin altında kaynayan homojen ve heterojen azeotroplar verebilmektedir. Bununla ilgili bazı örnekler Tablo 6-5'de gösterilmektedir.

Tablo 6-5'den de görüleceği üzere, Fusel Yağına belirli bir miktar Benzen ilave edip, karışım distillenirse, bir kısım alkol ve su,

Tablo 6-5 Benzen'in Alkoller ve Su ile Oluşturduğu Azeotropolar

Azetropu Oluşturan Madde ler	Azeotropun Oranları (%)	Azeotropun Kaynama Sıcaklığı (°C)
Benzen/su	91.9/8.9 (Ağ.)	69.4
Benzen/EtOH	67.6/32.4 (Ağ.)	67.8
Benzen/n-PrOH	83.1/16.9 (Ağ.)	77.1
Benzen/EtOH/su	53.9/22.8/23.3 (mol)	64.9
Benzen/n-PrOH/su	62.8/8.9/28.3 (mol)	68.5

Fusel Yağından daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

6.2.1. Deney Düzenekinin Tanıtılması

Benzen katkısı ile yapılan Fusel Yağının distilasyon işlemi, Şekil 6-1'de gösterilen basit distilasyon sisteminin aynısıdır. Atmosferik basınç altında gerçekleştirilmektedir. Özellik taşıyan ilave bir düzeneğe gerek yoktur.

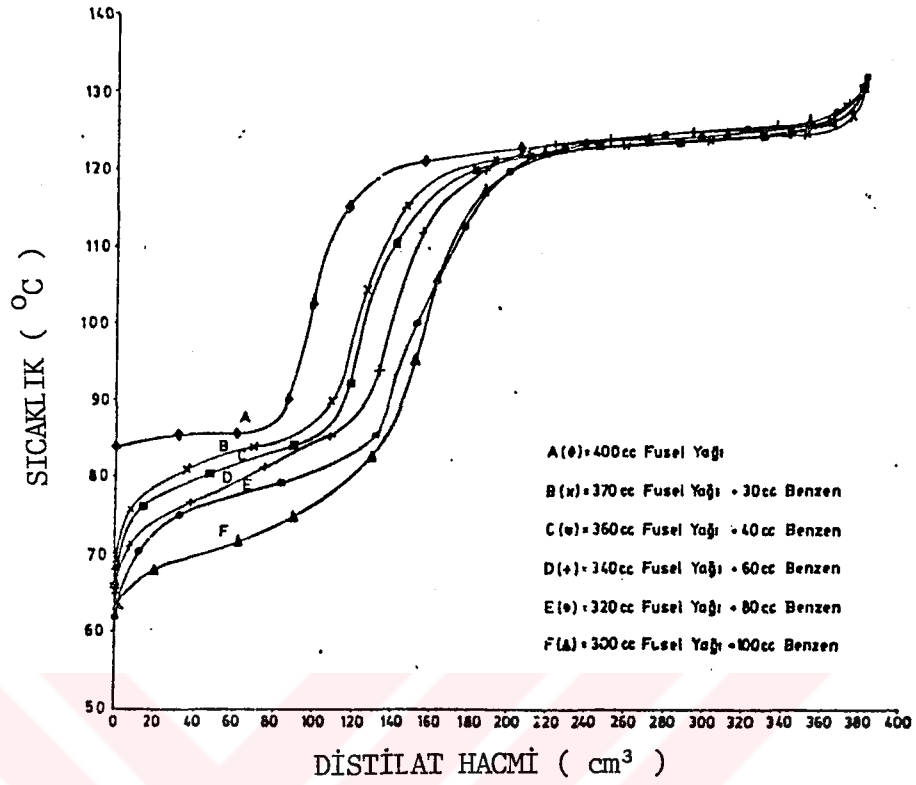
6.2.2. Deneyin Yapılması

Benzen katkısı ile yapılan distilasyon işleminde de, diğerinde olduğu gibi toplam hacim 400 cm^3 olarak alınmıştır. Ancak burada farklı olarak, Benzen'in 20 cm^3 'den 100 cm^3 'e kadar değişen miktarları alınmış, buna karşılık Fusel Yağı miktarı aynı oranda azaltılmıştır. Düzeneğe verilen ısı debisi yine sabittir ($Q = 480 \text{ kal/dak}$).

Distilasyon süresince belirli aralıklarla alınan numunelere göre, Benzen + Fusel Yağı karışımının Sıcaklık-Ürün Hacmi Şekil 6-5'de, deney koşulları ve deneysel bulgular Tablo 6-6'da gösterilmektedir.

Şekil 6-5'deki eğriler ve Tablo 6-6'daki değerler incelenecek olursa, distile edilen orjinal karışımda Benzen katkı maddesi miktarı arttıkça, T_0 distilasyon başlangıç sıcaklığının azaldığı, buna karşılık heterojen ürün gelişinden homojen ürün gelişine geçildiği T_1 sıcaklığında kayda değer bir değişim olmadığı gözlenir. Heterojen ürün geliş süresi de yaklaşık olarak aynı değerdedir. Bu çalışma aralığında çekilen su hacmi de sabittir. Ortalama ürün geliş hızı ise, Benzen katkı miktarı arttıkça artmaktadır.

Distilasyon uygulanan orjinal karışımda, Benzen katkı maddesi miktarı arttıkça, heterojen ürünün geliş süresi değişmemekle birlikte,



Şekil 6-5 Benzen Katkılı Distilasyon Sıcaklık-Ürün Hacmi Eğrileri

Tablo 6-6 Benzen Katkılı Distilasyondaki Deney Koşulları ve Bulguları

Deneme Grubu	A	B	C	D	E	F
Fusel yağı, V_F (cc)/Benzen, V_B (cc)	400/0	370/30	360/40	340/60	320/80	300/100
Benzen, V_B (cc)/Toplam çözelti, (V_F+V_B) (cc)	0.000	0.075	0.110	0.150	0.200	0.250
Distilasyon Başlangıç Sıcaklığı, T_0 (°C)	83.6	67.3	64.5	62.0	62.3	63.5
İki fazlı destilatın:						
(a) Son bulduğu sıcaklık, T_1 (°C)	105.0	112.0	107.0	110.0	108.0	109.0
(b) Geliş süresi, Δt_1 (dak.)	54	58	57	54	53	53
(c) Ağır fazın (su fazı) hacmi, V_W (cc)	27.0	25.0	26.5	26.5	26.0	24.0
(d) Hafif fazın (azeotrop fazı) hacmi, V_{Aze} (cc)	73.0	113.0	108.5	124.0	139.0	149.0
(e) Toplam hacim, (V_W+V_{Aze}) (cc)	100.0	138.0	135.0	150.5	165.0	173.0
(f) Ortalama ürün geliş hızı, v_1 (cc/dak)	1.85	2.38	2.37	2.79	3.11	3.26
Homojen alkol karışımı destilatın:						
(a) Son bulduğu sıcaklık, T_2 (°C)	131.0	132.0	132.0	132.0	132.0	132.0
(b) Geliş süresi, Δt_2 (dak)	89	70	63	58	54	58
(c) Toplam hacim, $V_{Alk.}$ (cc)	278	240	244	230	216	207
(d) Ortalama ürün geliş hızı, v_2 (cc/dak)	3.12	3.43	3.87	3.97	4.00	3.57
Distilasyonun toplam süresi (dak)	143	128	122	115	107	112
Destilasyon bakiyesi hacmi, (cc)	22	22	21	19.5	19	20
Homojen alkol fraksiyonu kazırımı, $(V_{Alk.}/V_F)$, (cc/cc)	0.695	0.649	0.670	0.676	0.675	0.690
Harcanan toplam enerji miktarı, Q (cal)	87800	74400	69800	65200	62600	64600
Birim alkol için harcanan enerji miktarı, $(Q/V_{Alk.})$ (cal/cc)	316	310	286	283	290	312

homojen alkol karışımı ürünün geliş süresi, dolayısı ile toplam distilasyon süresi logaritmik bir görünümde azalmaktadır.

Distilasyon uygulanan orjinal karışımda, Benzen katkı maddesi miktarı arttıkça, distilasyon için harcanan toplam ısı miktarı asimp-totik bir değere ulaşacak şekilde azalmaktadır.

A ve D grubu denemelerin sonuçları karşılaştırılırsa, Benzen katkılı distilasyonda, katıksız distilasyona göre %10.0 civarında enerji tasarrufu, %20.0 civarında da zaman tasarrufu yapılabildiği görülmektedir. Buna karşılık, %3.0 kadar bir verim kaybı yanında, alınan Fusel Yağının hacmen %20.0'si kadar Benzen sarfedilebileceği göz-önüne alınmalıdır.

6.2.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri

Benzen katkılı distilasyonda, belirli sıcaklık aralıklarında çekilen homojen alkol fraksiyonlarının gaz kromatografisi ile tayin edilen bileşimleri Tablo 6-7'de verilmektedir.

Tablo 6-7 Benzen Katkılı Distilasyonda Fraksiyonların Ortalama Bileşimi

Bileşen Adı Sıc. Aralığı	Benzen %	n-PrOH %	i-BuOH %	i-AmOH %
(T ₁ -123) °C	0.68 (0.47-1.04)	0.32 (0.24-0.43)	9.35 (6.82-10.73)	89.65 (88.11-91.90)
(123-127)°C	0.18 (0.06-0.32)	-	3.41 (3.07-3.68)	96.41 (96.11-96.69)
(127-132)°C	0.18	-	3.34	96.47

Tablo 6-7'den de görüldüğü üzere, homojen alkol karışımı ürünün büyük bir kısmı i-Amil Alkol'dür. Dikkati çeken diğer bir husus ise, üründe az da olsa Benzen kirliliğinin bulunmasıdır.

6.3. Fusel Yağının Laboratuvar Ölçekte Na_2SO_4 ile İşlem Görmüş Durumda İken Distilasyonu

Eskişehir Fusel Yağının laboratuvarda Na_2SO_4 ile işleme tabii tutulması ve daha sonra distilasyon uygulanması Kaynak 4'de belirtilen ekip tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu ekibin çalışmalarında, Fusel Yağı ve Na_2SO_4 1/1 oranında karıştırılmış, dolayısı ile nem yüzdesi %10.1'den %3.5'a düşürülmüştür. Daha sonra atmosferik basınç altında laboratuvar ölçekte basit distilasyon uygulanmıştır. Yapılan çalışmadan elde edilen numunelerin analizlerinde dikkat çeken noktalar şunlardır:

%10.1 nemli Fusel Yağında toplam alkol yüzdesi %78.0 iken, %3.5 nemli Fusel Yağında %85.0 dolayındadır. Her ikisinde de damıtma verimi %88.0'dir. %10.1 ve %3.5 nemli Fusel Yağlarının ayırımları gerek içerdikleri alkollerin sayısı, gerekse miktarları açısından farklılık göstermektedir. %3.5 nemli Fusel Yağının bütün ayırımları genellikle 4 tip alkol içerirken (Etil Alkol, n-Propil Alkol, i-Butil Alkol, i-Amil Alkol), %10.1 nemli Fusel Yağında, n-Butanol, 4-Metil 2-Pentanol, n-Pentanol, 2-Pentanol, n-Heptanol gibi farklı alkollere de rastlanmaktadır. Çalışmanın en önemli sonucu ise, Fusel yağı içindeki suyun her iki örnekte de i-Amil Alkol verimini etkilememiş olmasıdır. Su çekme amacı ile katılan Na_2SO_4 en fazla Etil Alkol yüzdelğinde değişikliğe neden olmuş, dolayısı ile sadece Etil Alkol'ün uzaklaştırılmasını sağlamıştır.

Yaptığım çalışma özellikle Fusel Yağından i-Amil Alkol elde edilmesi ve bunun esterleştirilmesi üzerine yoğunlaştığı için, yukarıda bulunan sonuçlar çerçevesinde, i-Amil Alkol veriminde değişikliğe neden olmamasından dolayı Na_2SO_4 ile ilgili deneyler laboratuvar ölçekte tekrar edilmemiştir.

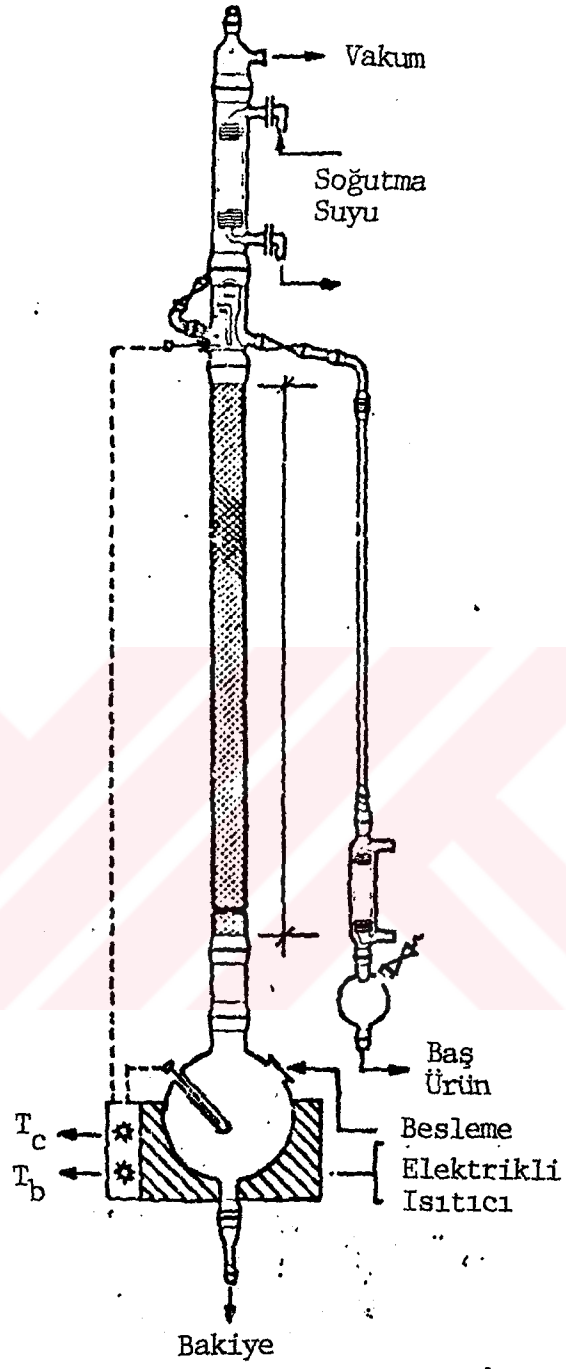
6.4. Fusel Yağının Pilot Ölçekte Atmosferik Distilasyonu

Pilot ölçekte çalışma, fabrikasyon tipi çalışmalara geçişte ikinci önemli adımı oluşturmaktadır. Laboratuvar ölçekteki çalışmalarda elde edilen sonuçların ışığında, daha büyük miktarlarla, daha büyük düzeneklerde çalışmak demektir. Bu amaçla Fusel Yağı için de bu çalışmaların yapılabileceği bir düzenek kurulmuştur.

6.4.1. Deney Düzeneklerinin Tanıtılması

Pilot ölçekte çalışmaların gerçekleştirildiği düzenek Şekil 6-6'da gösterilmektedir.

Şekil 6-6'da görülen düzende 20 lt hacimli bir cam balon ve bu cam balonun yarı seviyesinden daha yukarıda olacak şekilde saran bir elektrikli ısıtıcı bulunmaktadır. Isıtıcıda, ısıtma hızını ayarlama sistemi mevcuttur. Cam balon, üst yandan besleme şarjı yapmaya ve sıcaklık ölçmeye, alttan bakiye boşaltmaya uygun bir yapıdadır. Cam balonun üst kısmında 1.1 m dolgu yüksekliğinde, Raching halkaları ile doldurulmuş bir dolgulu kolon bulunmaktadır. Kolonun üst kısmında ise bir riflaks (geri akım) ayarlayıcı yer almaktadır. Bu bölüm, o noktaya kadar ulaşan buhar fazın üst kısımdaki kondenserde yoğunlaştıktan sonra sıvı olarak ya kolona yada baş ürün toplama kabına gönderildiği bölümdür. Bu yönlendirme sadece bir yöne olmayıp, iki taraf arasında belirli bir oranı sağlayacak şekilde de olabilir. Baş ürün toplama kabının üzerinde bir adet kondenser daha bulunmaktadır. Kolonun üzerindeki kondenserin tepesinde ise, gerekli durumlarda kullanmak üzere yapılmış vakum bağlantısı vardır. Ayrıca kolonun çalışmasını izlemek üzere kondenser ve reboiler (cam balon) sıcaklıklarını gösteren bir gösterge panosu bulunmaktadır.



Şekil 6-6 Pilot Ölçek Distilasyon Kolonu.

6.4.2. Deneyin Yapılması

Bu çalışmada yine Eskişehir Alkol Fabrikası'ndan sağlanan Fusel Yağı kullanılmıştır. Distilasyon kolonunun balonuna (reboyler) doldurulan 19.4 lt Fusel Yağı ısıtılmaya başlanır ve 1 saat 45 dakikalık ısıtma periyodu sonunda $T_b = 106^{\circ}\text{C}$, $T_c = 79.6^{\circ}\text{C}$ değerine ulaşıldığında ürün damlalar halinde gelmeye başlar. Riflaks oranı (geri akım/baş ürün) 1/1 olacak şekilde riflaks musluğu ayarlanır. Heterojen fraksiyonun tamamı 4 saat 30 dakika süre ile çekilir. Çekilen heterojen ürünün toplam hacmi 3.64 lt olup, 1.12 lt'sini ağır faz (su fazı) oluşturmaktadır.

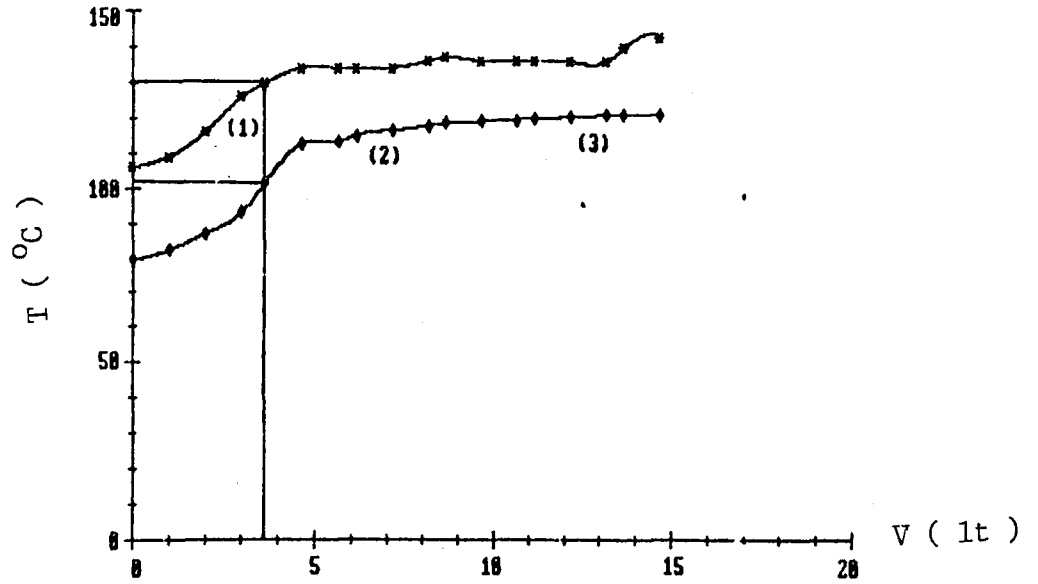
Sürekli ısıtma sonucu reboyler sıcaklığı $T_b = 131^{\circ}\text{C}$, kondenser sıcaklığı $T_c = 101.6^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldığında ürün aniden heterojen yapıdan homojen yapıya döner. Bundan sonra 4 saat 15 dakika süreyle distilasyona devam edilir ve toplam 11.12 lt homojen alkol karışımı çekilir. Bu sürenin sonunda ürün geliş hızı çok azalır. Zira reboylerde verilen ısı ile buharlaşabilecek çok az miktarda Amil Alkoller kalmıştır. Bu durumda distilasyona son verilir.

Yapılan çalışmalar atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiş olup, bu denemelere ait Sıcaklık-Ürün Hacmi eğrisi Şekil 6-7'de gösterilmiştir.

Şekil 6-7'deki eğrilerde kullanılan noktalar aynı konu ile ilgili birçok denemenin ortalama değerleridir.

6.4.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri

Tablo 6-8'de homojen alkol fazından distilasyonun çeşitli zamanlarında alınan örneklerin gaz kromatografisi kullanılarak elde edilen bileşimleri verilmektedir. Özellikle distilasyonun sonlarına



Şekil 6-7 Pilot Ölçekteki Distilasyonun Sıcaklık-Ürün Hacmi Eğrileri

doğru alınan 3 No'lu numunenin yüksek oranda i-Amil Alkol içerdiği görülmektedir. Bunda şüphesiz, riflaks yapılarak çalışmanın büyük payı vardır.

Tablo 6-8 Pilot Ölçekteki Distilasyonda Elde Edilen Numune Bileşimleri

Numune No	1	2	3
Alkol			
EtOH	1.75	0.03	-
n-PrOH	1.56	0.37	0.02
i-BuOH	23.44	12.55	4.63
i-AmOH	73.25	87.05	95.36

6.5. Fusel Yağının Pilot Ölçekte Vakum Distilasyonu

Yapılan atmosferik distilasyon sonunda reboylerde 4.64 lt bakiye kaldığı görülmektedir. Bu laboratuvar sonuçlarına göre, umulan bakiye hacminden çok daha büyük bir değerdir. Homojen alkol karışımı

verimi de, bu distilasyon çalışmasında oldukça düşük bir değerde olduğundan (11.12 lt/19.4 lt = %57.3) bakiye içinde bir miktar daha değerlendirilebilir alkol kaldığını göstermektedir. Bu nedenle pilot ölçekte distilasyonların bir de vakum altında yapılması düşünülmüştür.

6.5.1. Deney Düzenineğinin Tanıtılması

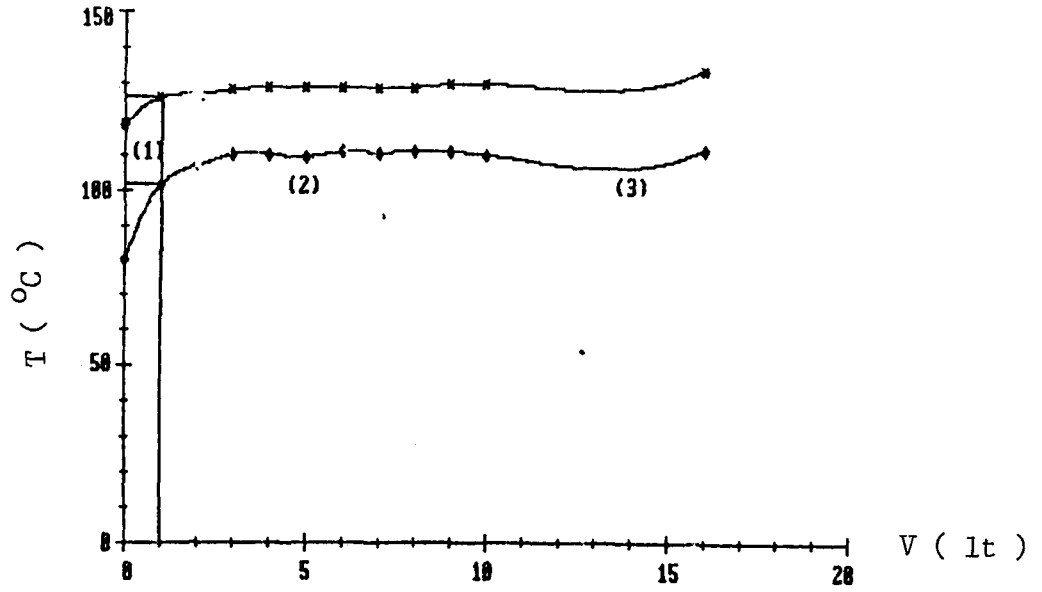
Fusel Yağına pilot ölçekte vakum distilasyonu uygulanan düzene, atmosferik basınçta çalışan düzeneğin aynısıdır. Sadece farklı olarak, kondenserin üst kısmındaki vakum bağlantısına vakum pompasından bir hat çekilmiş ve kolon içinde 0.7 atm mutlak basınç (0.3 atm vakum) yaratılması sağlanmıştır.

6.5.2. Deneyin Yapılması

Birçok atmosferik distilasyon çalışmasından elde edilen bakiyeler toplanarak 20.6 lt'lik bir hacim elde edilmiştir. Bu karışımdan reboylar doldurulmuş ve sistem basıncı 0.7 atm olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan çalışma, 3 saat 40 dakikası ısıtma periyodu, 1 saat 30 dakikası heterojen faz çekimi ve 7 saat 40 dakikası da homojen alkol karışımı çekimi olmak üzere toplam 12 saat 50 dakika sürmüştür. Çalışma sonucunda toplam 15.1 lt homojen alkol karışımı elde edilmiş ve geriye 4.5 lt vakum bakiyesi kalmıştır. Bu bakiye koyu kahve-siyah renkte olup oldukça viskoz ve yapışkan bir karakterdedir.

Rifklas oranının 1/1 olduğu çalışmaya ait Sıcaklık-Ürün Hacmi eğrileri Şekil 6-8'da görülmektedir.

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan atmosferik distilasyon bakiyesi, çoğunluğu Amil Alkol olan homojen bir karışım olduğundan, distilasyonda sıcaklık düzenli bir şekilde değişmekte, son derece kararlı bir distilasyon yapılmaktadır.



Şekil 6-8 Vakum Distilasyonuna Ait Sıcaklık-Ürün Hacmi Eğrileri

6.5.3. Deneyde Elde Edilen Numunelerin Analizleri

Tablo 6-9'da vakum distilasyonunda homojen alkol fazında çeşitli zamanlarda alınan örneklerin gaz kromatografisi kullanılarak tayin edilen bileşimleri sunulmaktadır.

Tablo 6-9 Vakum Distilasyonunda Elde Edilen Numune Bileşimleri

Numune No	1	2	3
Alkol			
EtOH	0.62	-	-
n-PrOH	0.44	-	-
i-BuOH	5.87	4.04	1.31
i-AmOH	93.07	95.96	98.69

Tablo 6-9'da görüleceği üzere, 3 No'lu numunede i-Amil Alkol oranı atmosferik distilasyondaki değerden de yukarıya çıkmıştır.

6.6. Fusel Yağı Alkollerinin Asetik Asit ile Pilot Ölçekte Reaksiyonlu Distilasyon Yöntemi ile Esterleştirilmesi

6.6.1. Deney Düzenineğinin Tasarımı, Kurulması ve Özellikleri

Yapılan operasyon bir reaksiyonlu distilasyon olayı olduğu için, tepkimelerin gerçekleştirileceği ortam, distilasyon kolon modelleri arasından seçilmiştir. Distilasyon kolonları ise, raflı ve dolgulu kolonlar olmak üzere iki ana grupta toplanmıştır. Bu modeller arasından seçim yaparken ilk üzerinde durulması gereken şey, operasyonda kullanılacak hammaddelerin özellikleridir. Esterleşme için Glasiyel Asetik Asit kullanılacağından, dolayısı ile korozif bir maddeyle çalışılacağından, dolgulu kolona doğru yönelme sözkonusudur. Yine korozyon ile uğraşmamak için, yapım malzemesinin metal yerine cam olması uygun görülmüştür. Dolgulu kolon seçimindeki diğer etkenler ise, basınç düşüşünün raflı kolonlardan daha az olması, sıvı tutulmasının raflı kolonlara göre daha kolay olmasıdır. Bunun yanında dolgu malzemelerinin fazla bir ağırlık oluşturmaması için, camdan yapılmış Raching halkaları tercih edilmiştir.

Kolon tasarımı yapılırken, konuyla ilgili literatürde yer alan çeşitli modeller incelemiş ve Kaynak 64'de kullanılan kolon ölçüleri temel alınarak yeni bir kolon meydana getirilmiştir. Bu esnada, kolonun oluşturulması için gerekli parçalar teker teker özel olarak yapılmış ve monte edilmiştir. Kolonun ana elemanları, ısıtıcı, reboyer, dolgulu kolon kısmı, bağlantı parçaları, kondenser, riflaks bölücü, toplama kapları, besleme kapları, besleme hattı ve ölçüm panosudur. Bunların özelliklerini kısaca ele alacak olursak;

Isıtıcı, orta kısmı reboyeri tamamı ile saracak şekilde izolasyonlu direnç telleriyle donatılmış, 2.5 kW gücünde, 3 kademeli termostat ve 5 kademeli ısıtma düzenine sahiptir. Alt kısmı,

reboylerin boşaltılmasına uygun olacak şekilde delik yaptırılmış, herbiri 0.5 kW güce sahip ısıtıcılar ise, yukarıya doğru numaralandırılarak sıvı seviyesine göre gerekli olanların devreye girmesi sağlanmıştır.

Reboyler, yaklaşık 34 cm çapında ve 20 lt'lik hacme sahip cam bir balondur. Üst kısmından kolona bağlanan, alt kısmından boşaltma yapılan ve üst yan kısmından başlangıç şarjının yapıldığı ve sıcaklığın ölçülmesine uygun çıkış bölümleri vardır.

Dolgu kolon kısmı 4 bölümden meydana gelmiştir. Bunlardan herbiri 8 cm çapında, 50 cm uzunluğunda cam kolonlardır. Uç kısımlarından 5 cm uzaklıkta çap, dolgu malzemelerini taşıyacak olan tabanın yerleştirilmesi için küçültülmüştür. Dolgu malzemesi olarak, 5 mm'lik Raching halkaları kullanılmış ve yaklaşık 40 cm dolgu yüksekliği sağlanmıştır.

Bağlantı parçaları yapısında da, cam gibi özellikle korozyondan etkilenmeyecek malzeme seçilmesine özen gösterilmiştir. Bunun için en uygun malzeme olarak teflon tesbit edilmiştir. Bağlantı parçaları yapımı için, 10 cm yüksekliğinde teflon takozlar alınmış, üst ve alt kısımları cam kolonların dış çaplarını sıkıca saracak şekilde oyulmuştur. Bunların en büyük özelliklerinden birisi de, yanıl yüzeylerinde 5 adet giriş-çıkış bağlantısının bulunmasıdır. Bunlar, Alkol karışımı ve Asit beslemeleri, bağlantı noktalarından sıvı ve buhar faz numuneleri alma muslukları ile sıcaklık ölçümü için prob giriştir. Alkol karışımı ve Asit beslemeleri, bağlantı parçalarının içine özel olarak yapılan ve gelen akımları duşlamaya yarayan bir aparata gelir. Buradan da dolgu maddelerinin üzerine püskürtülür. Sıvı numune alma aparatı ise, ağız konik biçimde olup, kolonun üst kısmından gelen sıvı fazı almaya uygun biçimde yapılmıştır. Buhar numunesi almak için özel bir aparat yapılmamıştır. Zira, kolon içi basınç sürekli olarak atmosfer basıncından yüksektir. Bu nedenle de numune alırken problem olmamaktadır. Sıcaklık ölçümleri için ise, yine bağlantı parçalarının içine özel yapılan hazneye yerleştirilmiş, prob vardır. Isı transferinin iyi olması için hazneye yağ koymuştur.

Kolonun üst kısmında, dolgulardan sonra birkaç ara bağlantı parçası ile kondensere bağlantı yapılmıştır. Buraya, yapılan hesaplamalar sonunda, yukarıya çıkabilecek buhar miktarını tamamen yoğunlaştırabilecek kapasitede bir cam kondenser yapılmış ve monte edilmiştir. Kondenser suyu debisi olarak da 6 lt/dak ortalama debi tesbit edilmiştir.

Riflaks bölücü olarak ise, kondenserden gelen sıvı fazı, ya tamamen kolona yada akımı belirli oranlarda kolon ve baş ürün arasında paylaştırabilecek elle kontrol edilen bir bölücü kullanılmıştır. Bu oran, valf başlığının tur sayısına göre kalibre edilmiştir.

Toplama kablari, kondensat toplama kabı ve baş ürün toplama kabı olmak üzere iki adettir. Bunlardan, kondensat toplama kabı, kondenserin tam altında olup, 2 lt hacim kapasitesindedir. Adeta bir ayırma hunisi özelliği göstererek, sulu fazın alttan, ester fazının yandan çıkışını sağlayacak bölümleri vardır. Yandan çıkış durumunda sıvı faz riflaks bölücüye gitmekte, buradan eğer baş ürün elde edilmek isteniyor ise, bu baş ürün toplama kabında toplanmaktadır. Bunun kapasitesi ise, 3 lt olup alt tarafında numune almak üzere yapılmış çıkış kısmı bulunmaktadır.

Besleme kablari, kolon yapısını taşıyan iskeletin en üst kısmına yerleştirilmiş olup, 25 lt'lik iki adet cam depodur. Bunlardan biri Alkol karışımı, diğeri Asit beslemesi için kullanılmıştır. Doludurulmaları üst kısımdan olup, alt yan bölümlerinden besleme hattına bağlanmışlardır.

Besleme hattı ise, kolonun iki yanı boyunca reboyler seviyesine kadar uzanan ve her ara parça seviyesinde bağlantı noktaları bulunan bir hattır. Korozyon olayı nedeni ile teflondan imal edilmiştir. Besleme hattından çıkışlar dozaj pompasına oradan da bağlantı parçalarına ulaşarak kolona girmektedir. Hattın en alt kısmında çalışma sonunda boşaltmak için bir valf vardır.

Kolonun 10 değişik noktasına yerleştirilen probler ile sıcaklık ölçüm sonuçlarını gösteren pano, kolon iskeletin ön kısmına monte edilmiştir. Dijital göstergeli olup, istenilen noktadaki sıcaklığı

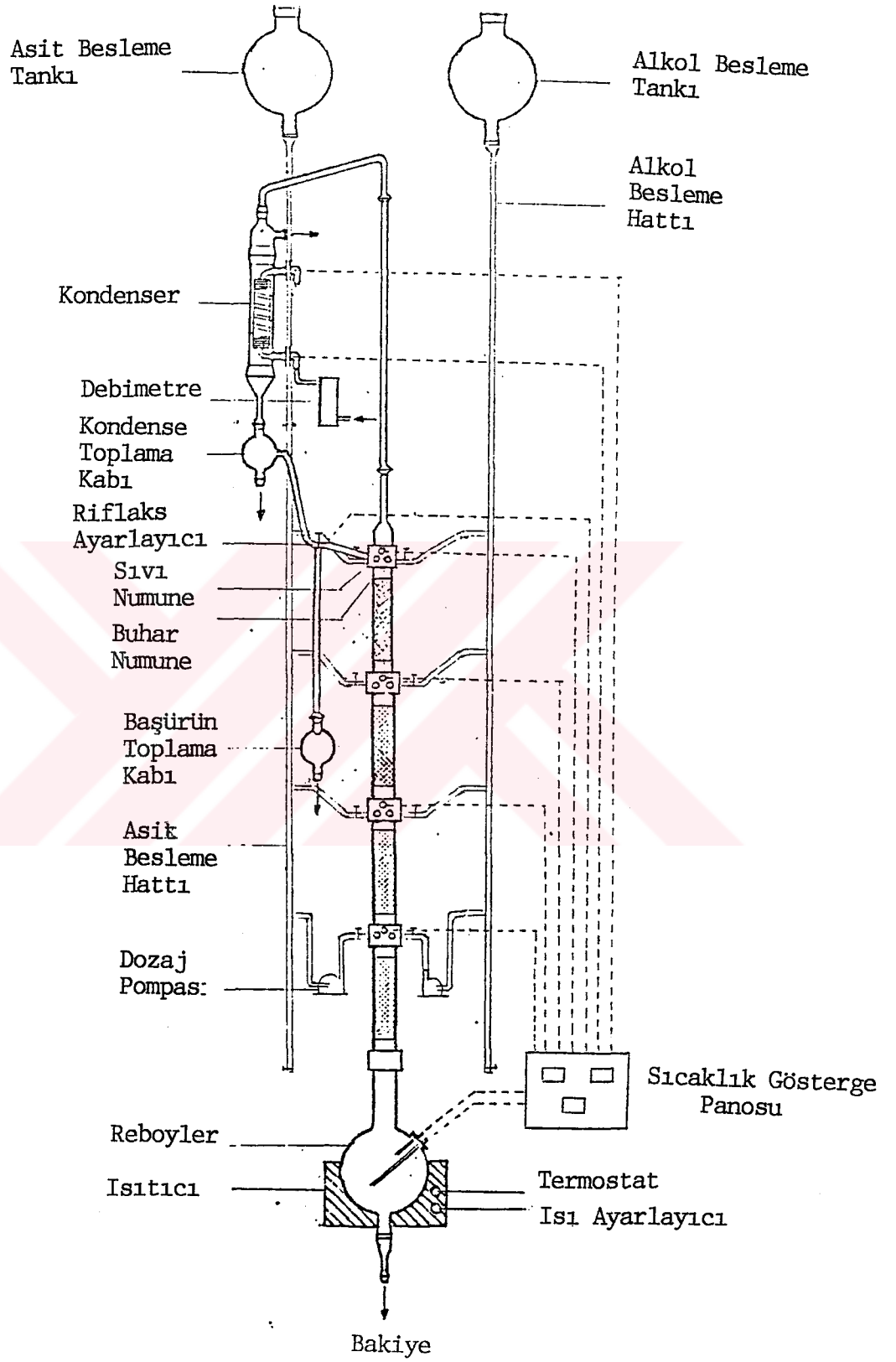
anında gösterebilmektedir. Kolon üzerine yerleştirilen problemlerin yerleri şu şekildedir:

- 0- Ortam sıcaklığı
- 1- Reboylar sıvı faz sıcaklığı
- 2- Reboylar buhar faz sıcaklığı
- 3- 1 No'lu raf sıcaklığı
- 4- 2 No'lu raf sıcaklığı
- 5- 3 No'lu raf sıcaklığı
- 6- 4 No'lu raf sıcaklığı
- 7- Riflaks sıcaklığı
- 8- Kondenser suyu giriş sıcaklığı
- 9- Kondenser suyu çıkış sıcaklığı

Şekil 6-9'da, yukarıda özellikleri belirtilen ve içinde operasyonun gerçekleştirildiği kolonun şeması gösterilmektedir.

6.6.2. Deney Ön Parametrelerinden Reboylar Sıcaklığının Operasyon Şartlarına Etkisi

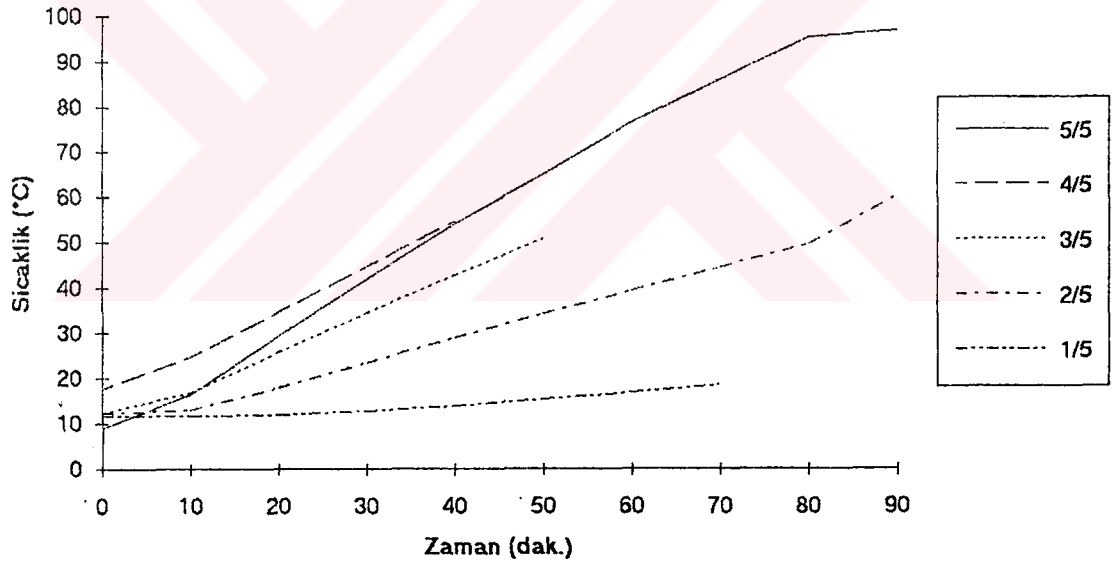
Reboylar, tanıtım kısmında da belirtildiği üzere, 3 kademeli termostat, 5 kademeli ısıtma düzenine sahip bir ısıtıcı ile ısıtılmaktadır. Bu ısıtıcı 20 lt hacme sahip reboyları çapı boyunca sarmaktadır. Burada reboylara verilecek ısı miktarının ne aşırı ısıtmaya neden olabileceği, ne de yetersiz kalabileceği durumda olmaması için uygun seçim yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için termostat 3 konumunda sabit tutulup, su hacmi ve ısıtıcıların sıralaması değiştirilerek reboylara verilecek uygun ısı miktarı tesbit edilmiştir.



Şekil 6-9 Fusel Yağı Alkollerinin Asetik Asitle Esterleştirildiği Kolon

Tablo 6-10 V = 20 lt için Reboylere Verilen Ortalama Isı ve Isıtma Hızı

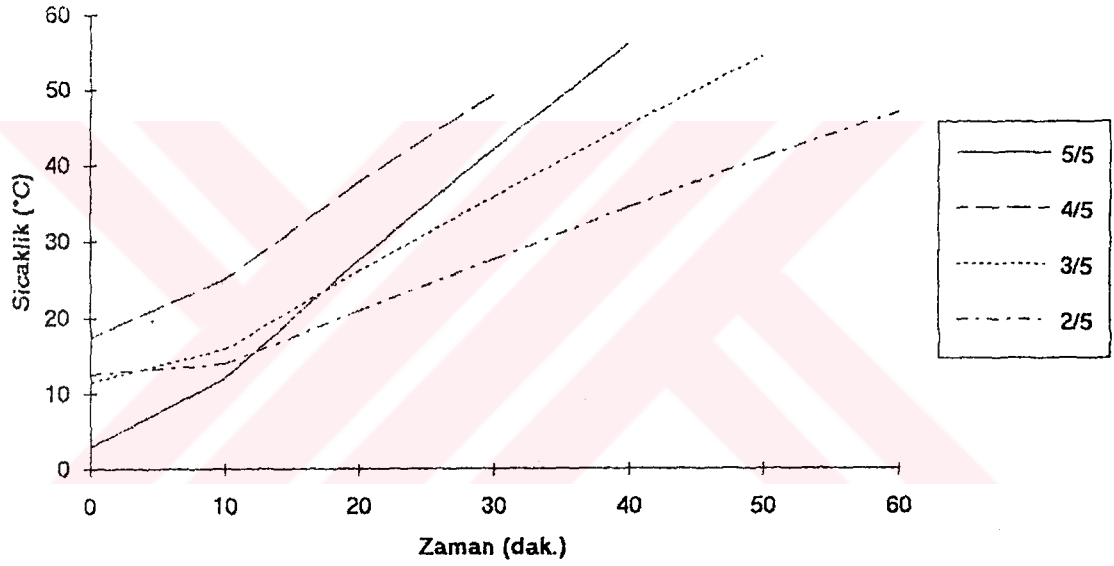
Isıtıcı Durumu	Ortalama Isı (Kkal/h)	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)
5/5	1420.0	71.0
4/5	1200.0	60.0
3/5	1026.0	51.3
2/5	652.0	32.6
1/5	184.0	9.2



Şekil 6-10 V = 20 lt için Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Tablo 6.11 V = 18 lt için Reboylere Verilen Ortalama Isı ve Isıtma Hızı

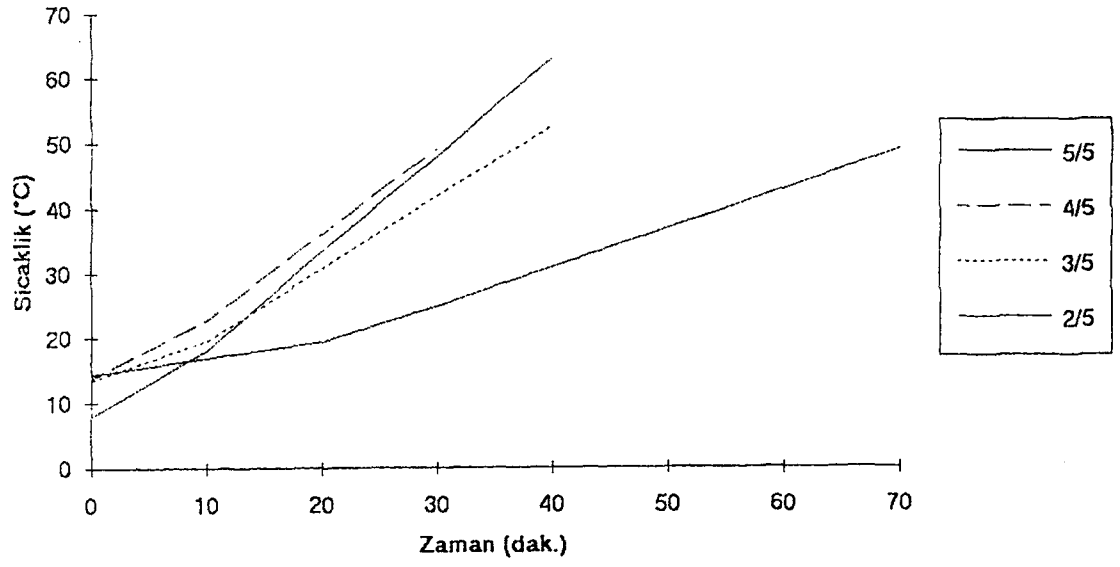
Isıtıcı Durumu	Ortalama Isı (Kkal/h)	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C/h}$)
5/5	1529.0	85.5
4/5	1253.0	69.6
3/5	1036.8	57.6
2/5	729.0	40.5



Şekil 6-11 V = 18 lt için Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Tablo 6-12 V = 16 lt için Reboylere Verilen Ortalama Isı ve Isıtma Hızı

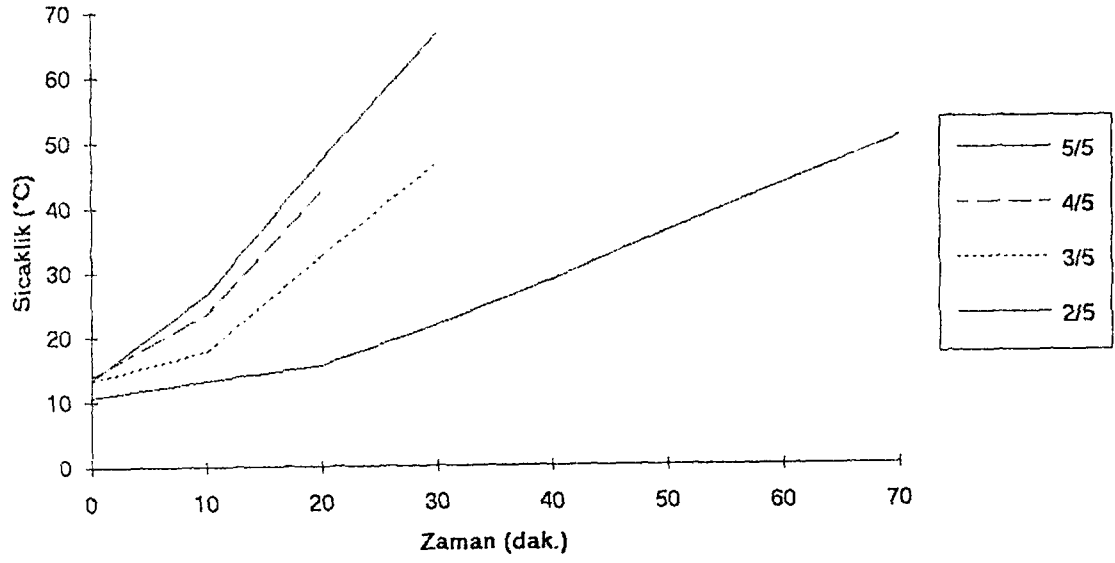
Isıtıcı Durumu	Ortalama Isı (Kkal/h)	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C/h}$)
5/5	1411.0	88.2
4/5	1248.0	78.0
3/5	1041.6	65.1
2/5	573.6	35.9



Şekil 6-12 V = 16 lt için Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Tablo 6-13 V = 12 lt için Reboylere Verilen Ortalama Isı ve Isıtma Hızı

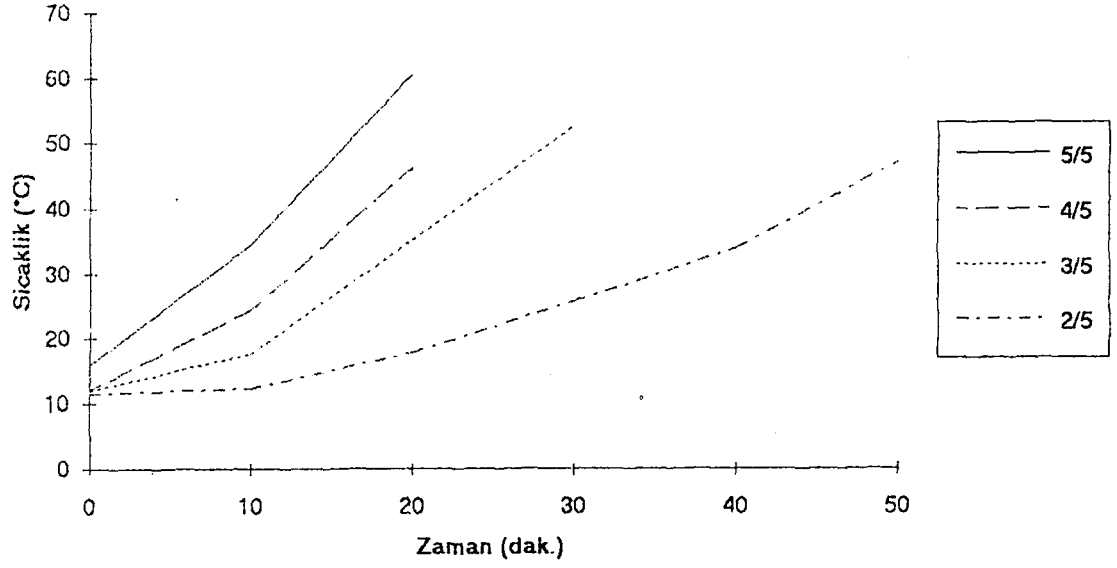
Isıtıcı Durumu	Ortalama Isı (Kkal/h)	Isıtma Hızı (°C/h)
5/5	1436.4	119.7
4/5	1360.8	113.4
3/5	1044.0	87.0
2/5	514.8	42.9



Şekil 6-13 V = 12 lt için Sıcaklık-Zman ilişkisi

Tablo 6-14 V = 10 lt için Reboylere Verilen Ortalama Isı ve Isıtma Hızı

Isıtıcı Durumu	Ortalama Isı (Kkal/h)	Isıtma Hızı (°C/h)
5/5	1536.0	153.6
4/5	1326.0	132.6
3/5	750.0	75.0
2/5	486.0	48.6



Şekil 6-14 V = 10 lt için Sıcaklık-Zaman ilişkisi

6.6.3. Deney Ön Parametrelerinden Riflaks Oranının Operasyon Şartlarına Etkisi

Deneyisel çalışmaların tümünde, önce balonun ısı dengesine ulaşabilmesi için tüm riflaks şeklinde çalışılmıştır. Yani dengeye gelene kadar baş ürün çekilmemiştir. Dengeye geldikten sonra da, üzerinde çalışılmak istenen parametreye yönelinmiştir. Tüm riflaks şartlarında yapılan deneyin koşulları aşağıdaki gibidir.

Tablo 6-15 Tüm Riflaks Durumunda Deney Koşulları

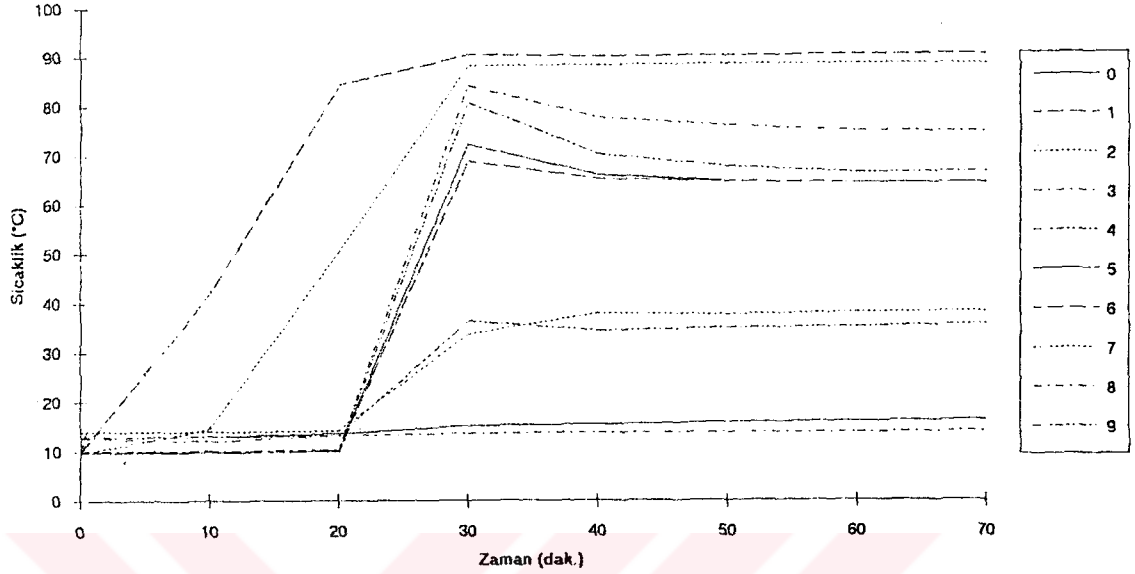
Isıtma Düzeni : 1-2-3-4 No'lu kademeler açık
Termostat 3 konumunda

Başlangıç Şarjı : 6 lt Alkol Karışımı
3 lt Glasiyel Asetik Asit
60 cm³ H₂SO₄

Riflaks Oranı (L₀/D) : Tüm Riflaks

Kondenser Suyu Debisi (lt/dak) : 6

Deneyin gerçekleştirilmesi ile elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

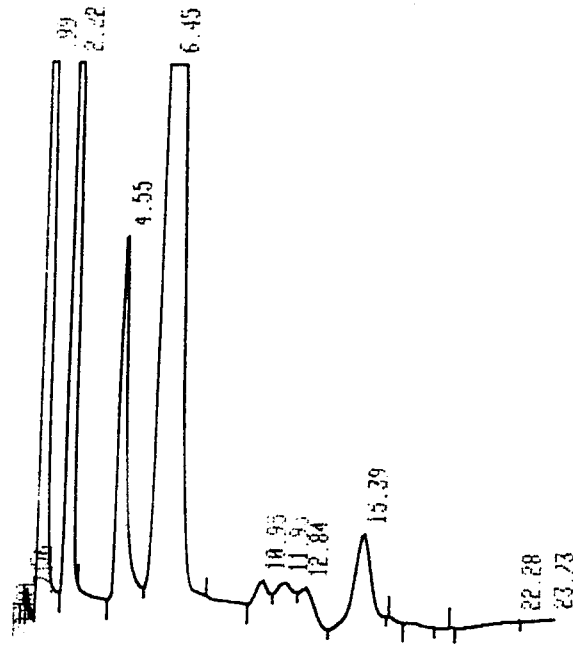


Şekil 6-15 Tüm Riflaks Şartlarında Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Şekilden de görüleceği üzere, ısıtmaya başlandıktan sonra 40. dakikada reboylar dengeye gelmekte, 80. dakikada da sistem dengeye gelmektedir. Tüm riflaks durumunda denge şartlarında kolonun üst kısmından alınan numune gaz kromatografisinde incelenmiş ve aşağıdaki pikler elde edilmiş, daha sonra da bunlara karşı gelen bileşimler tesbit edilmiştir. Gaz kromatografisinde çalışma koşulları daha öncekiler gibidir.

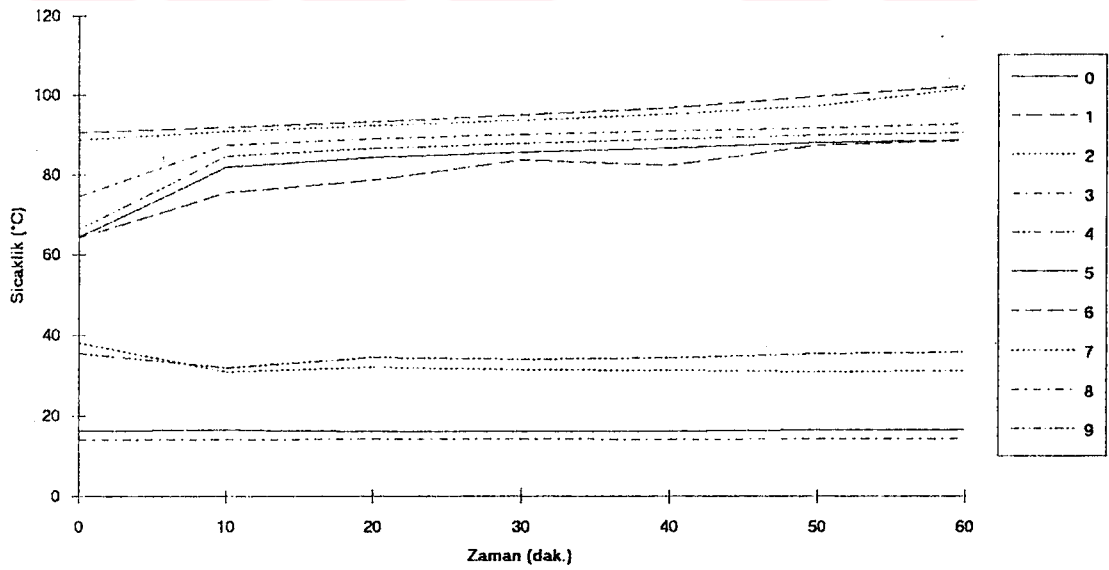
Tablo 6-16 Tüm Riflaks Durumunda Denge Şartlarındaki Numune Bileşimi

Madde	Yüzde Bileşimleri (%)
Su	52.24
EtAc	19.22
n-PrOH	3.76
n-PrAc	23.70
i-AmAc	1.68



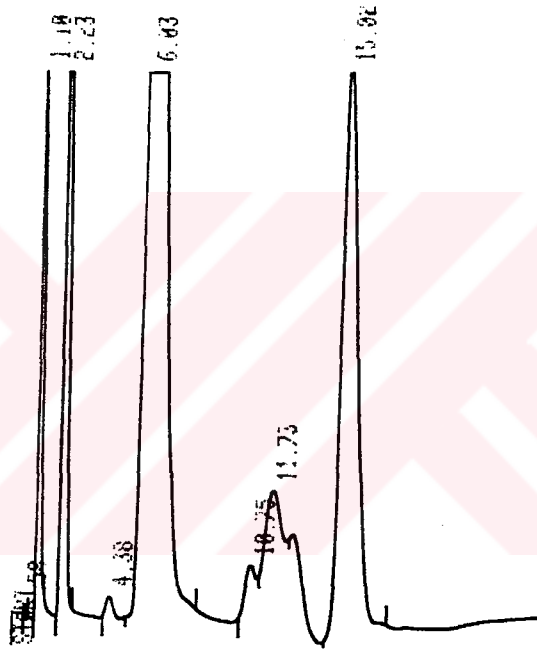
Şekil 6-16 Tüm Riflaks Durumunda Denge Şartlarındaki Numune Pikleri

Deney sonra riflaks yapma durumuna geçilmiş ve riflaks oranı (L_0/D) = 1 olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Denemelerin çalışma koşulları tüm riflaks durumunun aynısı olmakta ve deney sonrası bulgular aşağıda sunulmaktadır.



Şekil 6-17 Riflaks Oranı = 1 Şartlarında Sıcaklık-Zaman İlişkisi

Şekil incelendiğinde, riflaks yapılmaya başlandığının 60. dakasında sistemin henüz dengeye ulaşmadığı gözlenmektedir. Ancak reboylerde çok az madde kalmasından dolayı besleme yapılmaya başlanmıştır. Bu da incelediğimiz parametreye etki edeceği için deneyin o bölümü ele alınmamıştır. Riflaks Oranı = 1 durumunda kolonun üst kısmından alınan numune gaz kromatografisinde incelenmiş ve aşağıdaki pikler elde edilmiştir. Daha sonra da, bunlara karşı gelen bileşimler tesbit edilmiştir. Gaz kromatografisindeki çalışma koşulları daha öncekiler gibidir.



Şekil 6-18 Riflaks Oranı = 1 Durumundaki Numune Pikleri

Tablo 6-17 Riflaks Oranı = 1 Durumundaki Numune Bileşimi

Madde	Yüzde Bileşimi (%)
Su	16.27
EtAc	19.46
n-PrAc	60.79
i-AmOH	3.48

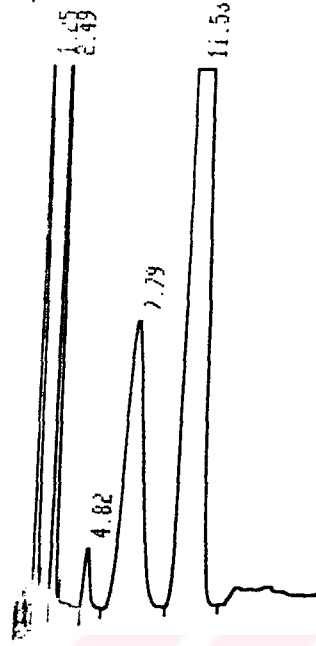
6.6.4. Deney Ön Parametrelerinden Başlangıç Derişiminin Operasyon Şartlarına Etkisi

Esterleşme reaksiyonu teoriksel bakımdan Alkol Karışımı ile Asetik Asit arasında mol olarak 1/1 oranı çerçevesinde gerçekleşen bir reaksiyondur. Dolayısı ile başlangıç şarjını yaparken hacimsel ölçülerden yararlanıldığı için mol ile hacim arasındaki bağıntı hesaplanmıştır. Buna göre;

Başlangıç şarjında kullanılan alkol karışımının ortalama yoğunluğu 0.826 g/cm^3 'tür. Yine aynı karışımın ortalama molekül ağırlığı ise, 74.41 g/mol 'dür. Bu iki değerden yararlanarak birim hacimdeki mol miktarı bulunur. Bu değer 11.1 mol/lt 'dir. Glasiyel Asetik Asit'in ise, yoğunluğu 1.049 g/cm^3 , molekül ağırlığı 60 g/mol olup birim hacimdeki mol miktarı 17.48 mol/lt 'dir. Dolayısı ile sistemdeki Alkol Karışımı/Asetik Asit oranını mol olarak 1/1 yapabilmek için, hacim olarak Alkol Karışımını Asetik Aside göre min. 1.575 kat daha fazla kullanmak gerekmektedir. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, esterleşme verimini artırmak için alkol fazlası ile çalışmak bilinen bir yöntemdir. Bu çerçevede, deneysel çalışmalar esnasında Alkol Karışımı/Asetik Asit oranı = 2 olacak şekilde başlangıç şarjları yapılmıştır. Ayrıca başlangıç şarjlarına Glasiyel Asetik Asit miktarının %2'si kadar H_2SO_4 hem katalizör hem de ortamdan su çekmek amacıyla konulmuştur.

6.6.5. Deney Ön Parametrelerinden Besleme Derişiminin Operasyon Şartlarına Etkisi

Kolona yapılan beslemeler, Alkol Karışımı ve Asit beslemesi olmak üzere iki ayrı hattan dozaaj pompaları kullanılarak yapılmıştır. Kolona beslenen Alkol Karışımı Şekil 6-19 da gösterilen piklere ve Tablo 6-18 de verilen bileşimlere sahiptir.



Şekil 6-19 Alkol Karışımı Beslemesine Ait Pikler

Tablo 6-18 Alkol Karışımı Beslemesinin Bileşimi

Madde	Yüzde Bileşimi (%)
Su	10.48
EtOH	9.28
n-PrOH	1.07
i-BüOH	14.66
i-AmOH	64.51

6.6.6. Deney Ön Parametrelerinden Besleme Rafı Yerinin Operasyon Şartlarına Etkisi

Yapılan denemelerde hat reboyların üst kısmındaki 1. rafa bağlanmıştır. Bunun nedeni, sistemde besleme hatlarını ön ısıtma imkanının olmamasıdır. Zira ön ısıtıcı olmadığından, kolona yapılan soğuk besleme sistemin ısı dengesini anı olarak bozmaktadır. Dolayısıyla ile bozmanın min. olabileceği yer, kolonun en sıcak bölgesine besleme yapılarak ortalama sıcaklığın kolon sıcaklığına yaklaşabileceği

yerdir. Burası da, reboylar üzerindeki rafdır. Bu düşüncenin uygulanmasında, besleme debilerinin fazla yüksek olmaması da etken rol oynamıştır.

6.6.7. Deney Ön Parametrelerinden Katalizörün Operasyon Şartlarına Etkisi

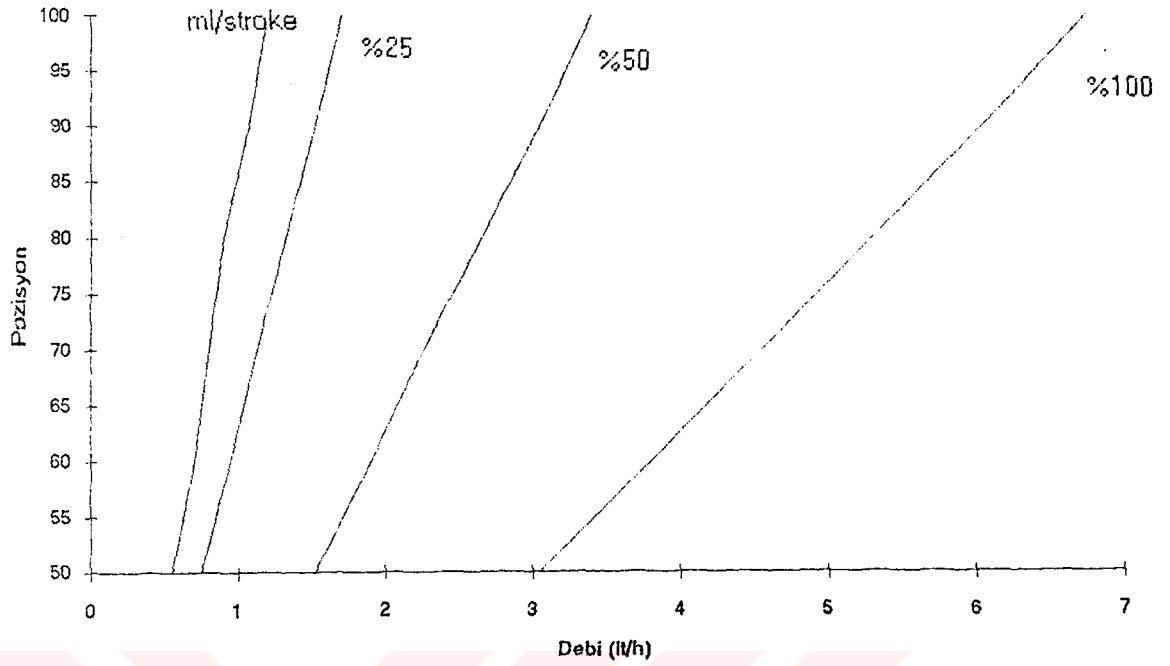
Bölüm 5.1'de belirtildiği üzere, esterleşmede kullanılan katalizörler asidik karakterlidir. En çok kullanılan katalizörler ise, HCl ve H_2SO_4 olup, bunlardan H_2SO_4 ucuzluğu ve korozif olmaması nedeni ile endüstride en çok kullanılan katalizör özelliğini taşır. Yapılan çalışma da endüstriyel çalışmaya temel teşkil ettiği için deneylerde katalizör olarak H_2SO_4 kullanılmıştır. Oran tesbitinde ise, ortamdaki Glasiyel Asetik Asidin %2'si miktarında olmasına dikkat edilmiştir. Zira fazlası alkolün dehidrasyonuna neden olmaktadır.

6.6.8. Deney Parametrelerinden Besleme Debinin Operasyon Şartlarına Etkisi

Kolona alkol karışımı ve asit beslemesi, kolon tanımında da açıklandığı üzere, kolonun iki yanında yer alan besleme hattından, besleme yapılacak rafa, dozaj pompaları ile yapılmaktadır. Kullanılan iki dozaj pompası da aynı cins olup, sahip oldukları özellikler ile, 0-7 lt/h debiyi oldukça hassas biçimde sisteme verebilmektedir. Bu hassasiyet çerçevesinde, herbir darbeye 0.55 cm^3 ile 1.2 cm^3 arasında miktarı isteğe bağlı olarak besleyebilme imkanı vardır. Operasyon esnasında istenilen debiyi elde etmek için kullanılan kalibrasyon doğruları Şekil 6-20 de gösterilmektedir.

Tesbit edilen besleme debisi değerleri pompa üzerinde ayarlanmıştır. Daha sonra Tablo 6-19 da gösterilen denemeler sırasıyla yapılmışlardır.

Asid debisi 0.5 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1 lt/h deneyin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir.



Şekil 6-20 Besleme Debisi İçin Kullanılan Dozaj Pompasının Kalibrasyon Doğruları.

Tablo 6-19 Besleme Debileri

Asit Debisi (lt/h)	Alkol Karışımı Debisi (lt/h)
0.5	1.0
0.75	1.5
1.0	2.0
1.25	2.5

Bu deneyde başlangıç şarjı olarak daha önceki bir çalışmadan kalan bakiye, alkol ve asit oranlarına sadık kalınarak takviye edilmiş bir karışım yapılarak kullanılmıştır. Ayrıca yapılan tüm denemelerde H_2SO_4 beslemesi Glasiyel Asetik Asit içine katılarak yapılmaktadır.

Deneyin gerçekleştirilmesi ile elde edilen bulgular Şekil 6-21 de sunulmuştur.

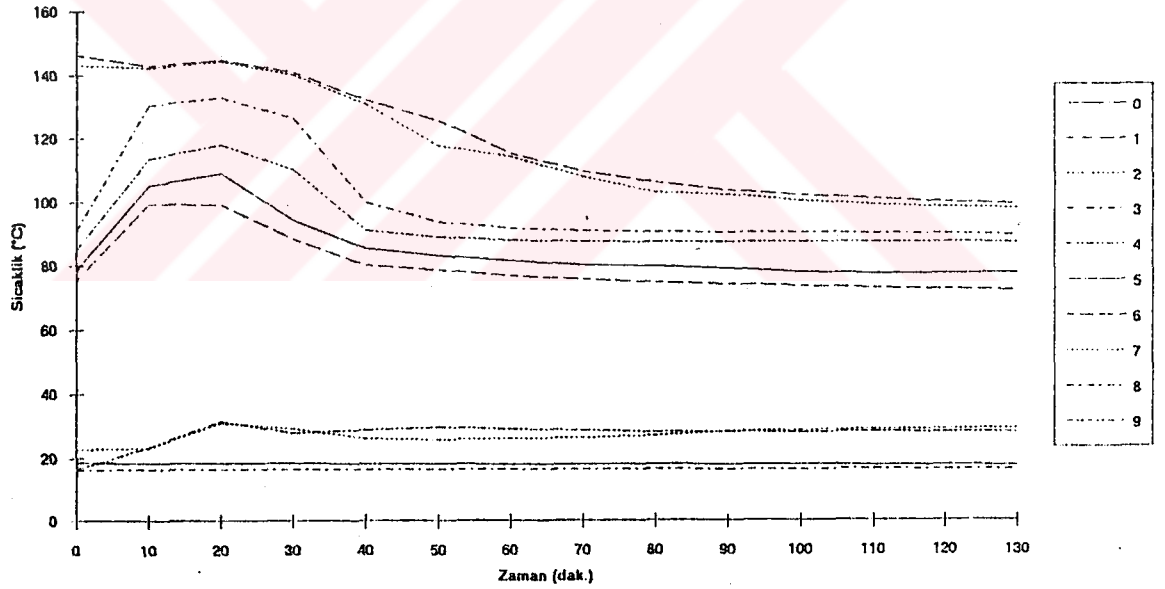
Tablo 6-20 Asit Debisi 0.5 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1 lt/h için
Deney Koşulları

Isıtma Düzeni : 1-2-3-4 No'lu kademeler açık
Termostat 3 konumunda

Başlangıç Şarjı : 6 lt Ester karışımı
2 lt Alkol karışımı
1 lt Glasiyel Asetik Asit
20 cm³ H₂SO₄

Riflaks Oranı (L₀/D) : 2

Kondenser Suyu Debisi (lt/dak) : 6



Şekil 6-21 Asit Debisi 0.5 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1 lt/h için
Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Şekilden de görüleceği üzere, besleme yapılmaya başlanmasından 130 dakika sonra sistem sıcaklık olarak dengeye gelmektedir. Sistemin dengeye gelmesi ile, bir önceki ölçümle $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'tan daha az bir

fark olması kastedilmektedir. Ayrıca, besleme başlamasından sonra 30. dakikada besleme debisi, buharlaşma debisini karşılayamadığı için reboylardaki sıvı seviyesi oldukça düşmüştür. Bu nedenle reboylarda aşırı ısınma meydana gelmektedir. Bunu önlemek için ısıtıcının 4 No'lu kademesi 5 dakika süre ile kapatılmıştır.

Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h olan deneyin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir.

Tablo 6-21 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Deney Koşulları

Isıtma Düzeni : 1-2-3-4 No'lu kademeler açık
Termostat 3 konumunda

Başlangıç Şarjı : 6 lt Alkol Karışımı
3 lt Glasiyel Asetik Asit
60 cm³ H₂SO₄

Riflaks Oranı (L₀/D) : 1

Kondenser Suyu Debisi (lt/dak) : 6

Deneyin yapılması sonucunda elde edilen bulgular Şekil 6-22'de verilmiştir.

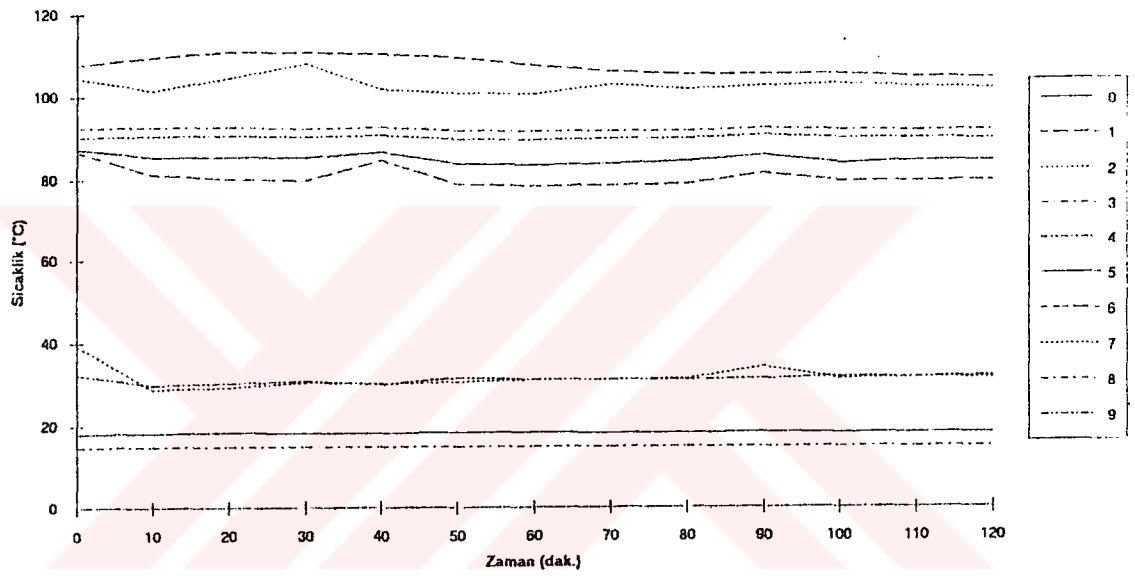
Şeklin incelenmesi sonucu, sistemin sıcaklık olarak dengeye gelmesi, beslemenin yapılmasından sonra 120. dakikada gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır.

Bunun yanında, bu çalışma sonunda elde edilen baş ürün ve bakiye Gaz Kromatografisinde incelenmiş ve bileşimleri tesbit edilmiştir. Bu inceleme için yapılan çalışmada Gaz Kromatografisinin ölçüm koşulları aşağıda verilmiştir.

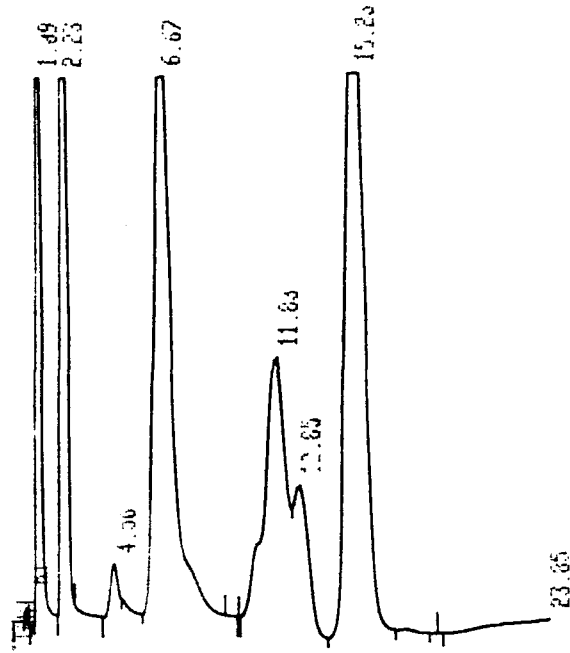
Gaz Kromatografisinde yapılan ölçüm sonuçlarında elde edilen pikler ve bunlara karşı gelen bileşimleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 6-22 Gaz Kromatografisi Ölçüm Koşulları

Cihaz ve Detektör Tipi : Hawlett Packard GC, TCD
 Çevre, Enjektör, Fırın Sıcaklığı (°C) : 20, 200, 160
 Kullanılan Kolon : Cromosorb 101
 Hidrojen Debisi (cm³/dak) : 20
 Isıtma Programı : 10°C/dak Artım ile 230°C'ye



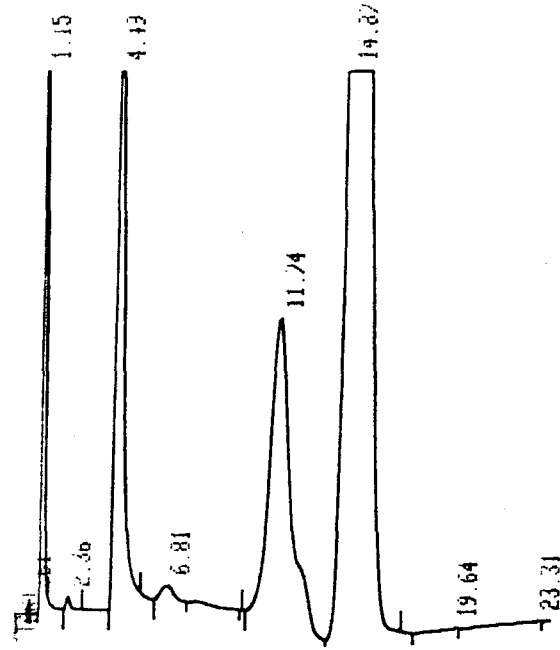
Şekil 6-22 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Sıcaklık-Zaman ilişkisi



Şekil 6-23 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Baş Ürün Pikleri

Tablo 6-23 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Baş Ürün Bileşimleri

Madde	Yüzde Bileşimi (%)
Su	24.48
EtAc	25.61
n-PrAc	18.25
i-AmOH	11.09
i-AmAc	20.57



Şekil 6-24 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Bakiye Pikleri

Tablo 6-24 Asit Debisi 0.75 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 1.5 lt/h için Bakiye Bileşimleri

Madde	Yüzde Bileşimleri (%)
Su	7.11
n-PrOH	10.34
i-AmOH	10.96
i-AmAc	71.59

Asit Debisi 1 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2 lt/h olan deneyin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir.

Deneyin yapılması ile elde edilen bulgular Şekil 6-25'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, besleme yapılmaya başlandıktan sonra 70. dakikada sistem ısı dengesine kavuşmaktadır.

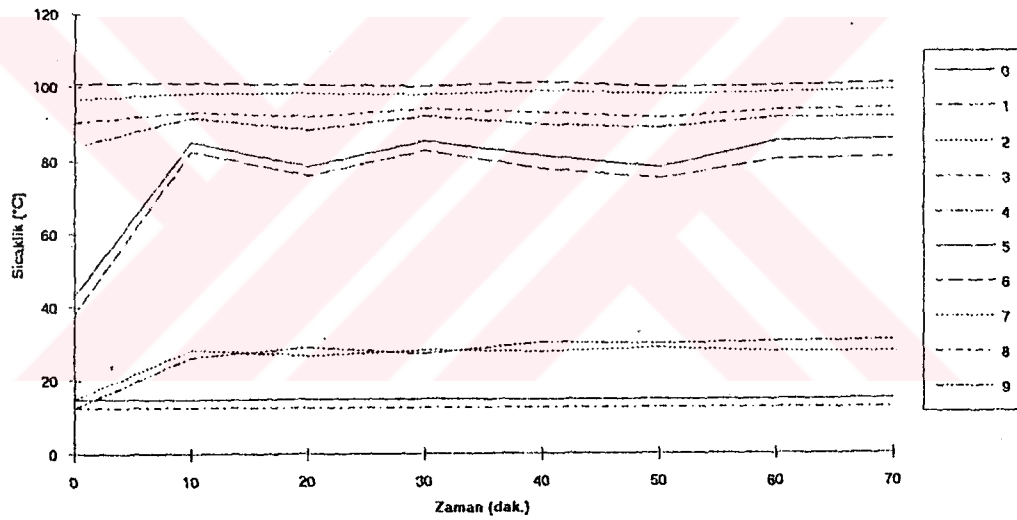
Tablo 6-25 Asit Debisi 1 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2 lt/h için Deney Koşulları

Isıtma Düzeni : 1-2-3-4 No'lu kademeler açık
Termostat 3 konumunda

Başlangıç Şarjı : 6 lt Alkol Karışımı
3 lt Glasiyel Asetik Asit
60 cm³ H₂SO₄

Riflaks Oranı (L₀/D) : 1

Kondenser Suyu Debisi (lt/dak) : 6



Şekil 6-25 Asit Debisi 1 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2 lt/h için Sıcaklık-Zaman ilişkisi

Asit Debisi 1.25 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2.5 lt/h olan deneyin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Deneyin yapılması sonucunda elde edilen bulgular Şekil 6-26'da sunulmuştur. Şeklin incelenmesi sonucunda, sistemin sıcaklık olarak dengeye gelmesi, beslemenin yapılmasından sonra 80. dakikada gerçekleştiği görülür. Ayrıca bu çalışma sonunda elde edilen baş ürün ve

Tablo 6-26 Asit Debisi 1.25 lt, Alkol Karışımı Debisi 2.5 lt/h için Deney Koşulları

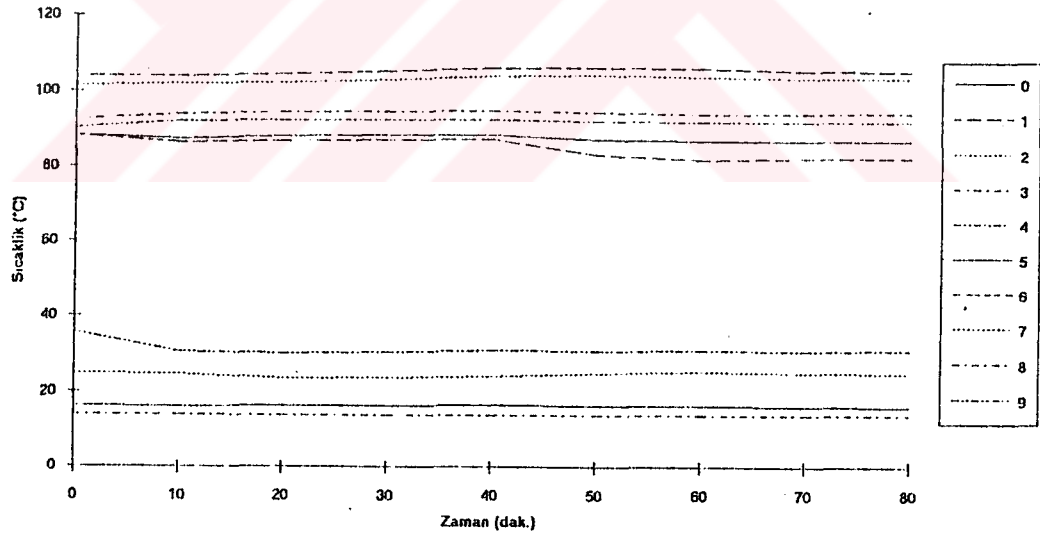
Isıtma Düzeni : 1-2-3-4 No'lu kademeler açık

Başlangıç Şarjı : 6 lt Alkol Karışımı
3 lt Glasiyel Asetik Asit
60 cm³ H₂SO₄

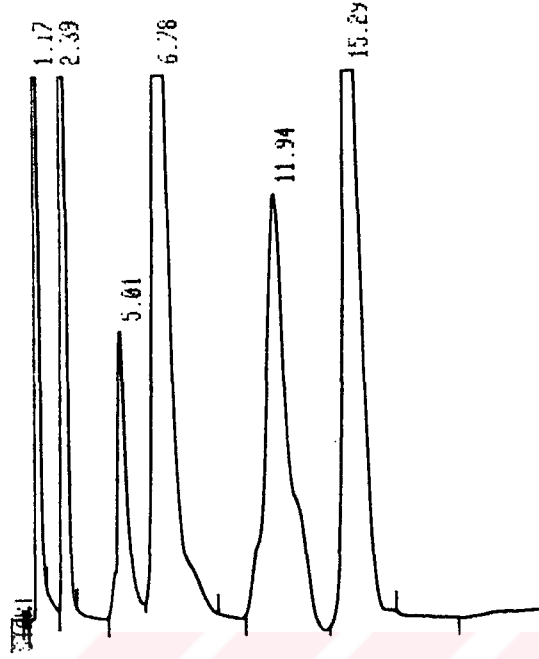
Riflaks Oranı (L₀/D) : 1

Kondenser Debisi (lt/dak) : 6

bakiye, Gaz Kromatografisinde incelenmiş ve alınan numunelerin bileşimleri tesbit edilmiştir. Gaz Kromatografisindeki ölçüm koşulları daha önceki çalışmalar ile aynıdır. Yapılan ölçüm denemelerinde elde edilen pikler ve bunlara karşı gelen bileşimleri aşağıda sunulmuştur.



Şekil 6-26 Asit Debisi 1.25 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2.5 lt/h için Sıcaklık-Zaman ilişkisi



Şekil 6-27 Asit Debisi 1.25 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2.5 lt/h İçin Baş Ürün Pikleri

Tablo 6-27 Asit Debisi 1.25 lt/h, Alkol Karışımı Debisi 2.5 lt/h İçin Baş Ürün Bileşimleri

Madde	Yüzde Bileşimi (%)
Su	23.87
EtAc	19.48
n-PrOH	5.01
n-PrAc	20.99
i-AmOH	12.76
i-AmAc	17.97

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Fusel Yağının laboratuvar ölçekte basit distilasyonunda, Fusel Yağı bileşiminde bulunan su alındıktan sonra ele geçen 2 ve 3 No'lu fraksiyonların toplamında yaklaşık %8.5 i-Bütil Alkol ve %91.5 i-Amil Alkol bulunmaktadır. Bu homojen alkol karışımı orijinal Fusel Yağının yaklaşık %65.0'lık kısmını oluşturmaktadır ve asıl değerlendirilebilecek fraksiyonudur. Bununla beraber 1 No'lu fraksiyonda heterojen fazın üst kısmı hiç su içermemektedir. Dolayısı ile %65.0'ın üzerinde i-Amil Alkol içeren bu fraksiyon da gözönüne alınırsa, Fusel Yağından alınabilecek yararlı fraksiyonların toplamı ağırlıkça %85.0'i bulmaktadır.

2) Fusel Yağına, yapısındaki suyu uzaklaştırmak üzere Benzen katkısıyla yapılan laboratuvar ölçekteki çalışmalarda, Benzen katkı miktarının artması ile ortalama ürün geliş hızının arttığı, heterojen ürün geliş süresinin değişmediği, homojen ürün geliş süresinin, dolayısı ile toplam ürün geliş süresinin logaritmik olarak azaldığı, distilasyon için harcanan toplam ısı miktarının asimptotik bir değere ulaşacak şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında, Benzen katkılı distilasyonda, katkısız distilasyona göre %10.0 civarında enerji tasarrufu, %20.0 civarında da zaman tasarrufu yapılabildiği ortaya çıkmıştır. Buna karşılık %3.0'e kadar bir verim kaybı yanında, kullanılan Fusel Yağının hacmen %20.0'si kadar Benzen sarfedilebileceği gözönüne alınmalıdır. Ayrıca, üründe az da olsa Benzen kirliliği söz konusu olabilmektedir.

3) Pilot ölçekte atmosferik basınç altında yapılan denemelerde, 19.4 lt'lik karışımdan, 3.64 lt heterojen faz (Bunun %30.77'si ağır faz, %69.23'ü hafif faz), 11.2 lt homojen faz ve 4.64 lt bakiye elde edilmiştir. Toplam ayırım süresi 10 saat 30 dakika sürmüştür. Özellikle yüksek sıcaklıklardaki fraksiyonlarda i-Amil Alkol bileşimi %95.36'ya ulaşabilmektedir. Burada, riflaks altında çalışmanın önemi büyüktür. Ancak 4.64 lt'lik bir bakiye, laboratuvar ölçekte yapılan

denemelerdeki sonuçlardan biraz daha fazladır. Bu da bakiyede değerlendirilebilecek alkol karışımı kaldığını göstermektedir.

4) Vakum altında pilot ölçekte yapılan çalışma ise, bu bakiye içinde kalan alkolleri çekebilmek üzere yapılmıştır. Burada da, 20.6 lt'lik karışımdan, 1 lt heterojen faz, 15.1 lt homojen faz ve 4.5 lt vakum bakiyesi elde edilmiş ve toplam ayırım 12 saat 50 dakika sürmüştür. Yine yüksek sıcaklıklardaki fraksiyonlarda i-Amil Alkol bileşimi %98.69'a ulaşabilmektedir.

5) Fusel Yağı alkollerinin pilot ölçekte Glasiyel Asetik Asit ile esterleştirilmesi esnasında deney parametrelerinden besleme debisinin incelenmesi denemelerinin hepsinde Alkol Karışımı debisi/Asit debisi oranı = 2 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Debi miktarı arttıkça sıcaklık bakımından dengeye gelme süresinin azaldığı gözlenmektedir. Ancak Alkol Karışımı debisi/Asit debisi = 2.5/1.25 olan çalışmadaki gibi, debi miktarları fazla yükselince ve reboylarda yeterli birikim olmayınca, ısıtma hızı buharlaşma hızının üzerine çıkmakta, yeterli buhar kolonunun üst kısmına çıkamadığı için riflaksa müdahale etme zorunluluğu doğmaktadır. Bileşim bakımından, Alkol Karışımı debisi/Asit debisi = 1.5/0.75 olan çalışma ile 2.5/1.25 olan çalışma karşılaştırılacak olursa birinci durumda baş üründe yaklaşık %11.0'lik i-Amil Alkol, ikinci durumda ise, yaklaşık %5.0'lik n-Propil Alkol ve %12.7'lik i-Amil Alkol mevcuttur. Bu da denge tepkimelerinin bir sonucu olarak hidrolizin gerçekleşebildiğini ve bunun baş üründe %17.7'lere ulaşabildiğini göstermektedir. Aynı denemelerde bakiyeler incelendiği zaman her ikisinde de n-Propil Alkol + i-Amil Alkol yüzdelerinin %21.0'i bulunduğu ortaya çıkmaktadır.

6) Deney parametrelerinde reboylar sıcaklığının incelenmesinde, reboylar hacminin 20, 18, 16, 12 ve 10 lt olması durumunda, termostat 3 konumunda iken, birim zamanda ulaşılabilen sıcaklık, ısıtıcının 5/5 (2.5 kW) konumunda olduğunda en yüksek değere ulaşmaktadır. Ancak, ısıtıcının 5/5 konumunda çalıştırılması buhar fazı da ısıtmakta ve şiddetli kaynamaya neden olmaktadır. Bundan dolayı, deneysel çalışmalar esnasında ısıtıcı konumu daha sonraki en yüksek hızı sağlayan 4/5'de (2.0 kW) sabit tutulmuştur.

7) Yine deney parametrelerinden Riflaks Oranının (L_0/D) etkisi incelenirken, tüm riflaks ve riflaks oranı = 1 değerleri için çalışma yapılmıştır. Tüm riflaks durumunda ısıtmaya başladıktan 40 dakika sonra reboylar ısı dengesine ulaşmakta, 80. dakikada ise kolon dengeye gelmektedir. Riflaks oranı = 1 için yapılan çalışmalarda ise, tüm riflaks durumunda dengedeki sistem, riflaks yapılmaya başladıktan sonra 60. dakikada henüz dengeye ulaşmadığı, bunun yanında reboylarda çok az madde kaldığı için besleme yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Sıcaklık değeri incelendiğinde, riflaks oranını artırarak uzun sürede olmakla beraber ısı dengesine ulaşılabilceği ve reboylardaki sıvı seviyesinin çabuk şekilde düşmeyeceği belirlenmiştir.

8) Deney parametrelerinden başlangıç derişiminin operasyon şartlarına etkisinin incelenmesinde ise, Alkol Karışımı/Asetik Asit = 2 oranının oldukça isabetli bir seçim olduğu ortaya çıkmıştır. Zira yapılan numune analizlerinin hiçbirinde Asetik Aside rastlanmamıştır. Dolayısı ile, alkol fazlası kullanarak çalışmanın asidi tamamen esterleştirdiği ortaya çıkmaktadır. Buna bağlı olarak besleme derişiminde de aynı oranın korunması operasyonun sağlıklı şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır.

9) Besleme rafının tesbiti ve etkisinin incelenmesinde ise, deney düzeneğinin ön ısıtıcı kullanmaya uygun olmaması nedeni ile soğuk yapılan besleme, kolonun en sıcak yerine yapılarak ortalama sıcaklığın kolon ortalamasına yaklaştırılması düşünülmüş ve 1. rafa yapılmıştır. Daha üst raflara besleme yapılması durumunda kolonun dengesinde ciddi sapmalar olacağı ve yeni denge durumuna ulaşmasının uzun süre alacağı aşikardır. Ayrıca, operasyonlar esnasında asidik karakterli katalizör olarak H_2SO_4 'ün kullanılması, reaksiyonun ilerlemesine ve ortamdaki suyun tutulmasına yardımcı olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1:510, 2:378, 2 nd Ed., (1972).
- [2] Ullmann Encyclopaedie der Technischen Chemie, 3:686, 16:115, (1969).
- [3] CHATTERJEE, ANIL, C.; DURTT, G.H., Chemical Abstracts, Fuel Oil and its problems, 86:372, No:87584, (1977).
- [4] SAYIN, I., SUNAY, M., YILMAZ, A., Fuel Yağlarının Oluşumunun ve Eskişehir İspirto Fabrikasında Elde Edilen Fuel Yağının Tanımlanması, Yayın No:135, Tübitak Kimya Araştırma Bölümü, Kocaeli, (1984).
- [5] DURUKAN, E., Fuel Yağı, Master Tezi, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul, (1979).
- [6] Ullmann Encyclopaedie der Technischen Chemie, 3:636, (1953).
- [7] Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 5:403, 4 th Ed., (1941).
- [8] The Condensed Chemical Dictionary, 403, 9 th Ed., Von Nostrand Reinhold Comp., New York, (1977).
- [9] SHIN, BYOUNG-SIK., SHIN, SEI-KUN., Hwahak Konghak, 12:237, No:4, Seoul. (1974).
- [10] NOIKOV, DIMITER V., Chemical Abstracts, Motor Vehicle Fuel, 86:159, No:158133, (1977).
- [11] ZHAN, XIAOLING, Chemical Abstracts, Mixed Diesel Fuel-Alcohol-Based Diesel Fuel, 110:219, No. 118326, (1989).
- [12] PERRY, R.H., GREEN, D., Perry's Chemical Engineers Handbook, 6 th Ed., Mc Graw Hill Book Co., Singapore, (1984).
- [13] International Critical Tables, Mc Graw Hill Book Co., New York, (1929).
- [14] WEAST, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, D1-D21, 45 th Ed., Chemical Rubber Publishing Company, Ohio, (1970).
- [15] Türkiye Sınai Kalkırma Bankası Yıllık Raporları, (1987).
- [16] BEKAROĞLU, Ö., GÖL, A., TAN, N., Analitik Kimya Teori ve Problemler, 463, Bursa Üniversitesi Basımevi, (1980).

- [17] GÖRKER, F., Gaz Kromatografisi, I.T.O. Kimya Fak. Seminer Notları, (1973).
- [18] NEALE, M.E., Chemical Abstracts, Rapid High-Performance Liquid Chromatography Method For Determination of Ethanol and Fusel Oil in The Alcoholic Beverage Industry, 109: 565, No: 188666, (1988).
- [19] KOVACINA, RADE, Chemical Abstracts, Gas-Chromatographic Determination of Higher Alcohol, Methanol and Ethyl Acetate in Distillates, 91:470, No:106556, (1979).
- [20] MESUDA, MASAHIRO; YAMANO MASASHI; ASAKURA YASIVA, Chemical Abstracts, Direct Gas Chromatographic Analysis of Fusel Alcohols, Fatty Acids and Esters of Distilled Alcoholic Beverages, 102:540, No:111364, (1985).
- [21] LIAO, CHENGHUA, LI, DACHUN, Chemical Abstracts, Gas Chromatographic Determination of Methanol and Fusel Oil in Spirits, 103:497, No: 103382, (1985).
- [22] LI YUANGIAN; ZENG YONGCHAG, Chemical Abstracts, Gas Chromatographic Analysis for Methanol And Fusel Oil in Potable Spirits, 105:526, No:22958, (1986).
- [23] KAHN, JOHN H.; TRENT, F.M., SHIPLEY, P.A., VORDENBERG, R.A., Chemical Abstracts, Gas Chromatography of Fusel Oils in Alcoholic Distillates, 70:156, No:10358, (1969).
- [24] NAKANISHI, TAKEO; ARAI IKICHI, Chemical Abstracts, Analysis of The Higher Alcohol Components by Gas Chromatography, 75:315, No:18550, (1971).
- [25] SEYFORTH, WOLFENG; WESENBERG JOACHIM, Chemical Abstracts, Determination of Low-Molecular-Weight Alcohols and Esters in Grain Distillate by Gas Chromatography 79:270, No:124665, (1973).
- [26] BURGETT, CHARLES A., Chemical Abstracts, Automated System for Gas-Liquid Chromatographic Determination of Acetaldehyde, Ethyl Acetate and Fusel Oils in Alcoholic Beverages, 81:412, No:167756, (1974).
- [27] ARBETOVA DAGMAR; HRIVNOK JAN, Chemical Abstracts, Gas-Chromatographic Study of Methanol and Fusel Oil Contents in Products of Fermentation Processes, 86:316, No:3504, (1977).
- [28] OTVOS, IRMA; SZEP, IVEN, BIKGALVI, ISTVAN; PASZTOR, LASZLO; PALYI, GYULA, Chemical Abstracts, Determination of The Composition of Fusel Oils by Gas Chromatography, 86: 425, No:187582, (1977).

- [29] BACHMAN, BOLESŁAW; KOKUZKO, ZDISŁAW; NIELEPKOWICZ ANNA, Chemical Abstracts, Analysis of Fusel Oils by Paper Chromatography, 75:126, No:117113, (1971).
- [30] BACHMAN, BOLESŁAW, CHARCZUK ANNA, KOKUZKO ZDISŁAW, Chemical Abstracts, Determination of Higher Alcohols in Fusel Oils by Paper Chromatography, 76:331, No:138990, (1972).
- [31] XU, XUELI, Chemical Abstracts, Comparison of Chromatographic and Colorimetric Method for Determination of Methanol and Fusel Oil, 104:573, No:107799, (1986).
- [32] MARTIN, G.E.; CORESS E.A., Chemical Abstracts, Ethyl Acetate and Fusel Oil Determination in Distilled Spirits by Gas-Liquid Chromatography and Confirmation by Mass Spectrometry, 76:321, No:97879, (1972).
- [33] ARTYUKHOV, V.G.; SEVACHENKO B.M.; BEREZNIKOVA D.S.; Chemical Abstracts, Indexes of The Composition of Fusel Oil, 75:199, No:150207, (1971).
- [34] DEREZNIKOVA, D.S.; SEVACHENKO B.M.; ARTYUKHOV V.G.; Chemical Abstracts, Determination of The Quality of Higher Alcohols from Fusel Oil by An Interferometric Method, 78:250, No:146285, (1973).
- [35] ÇATALTAŞ, İ.A., Kimya Mühendisliğine Giriş 1, 2. Baskı, İnkılap ve Aka Kitapevi Koll. Şti., İstanbul, (1975).
- [36] HOLLAND, C.D., Fundamentals and Modeling of Separation Processes, Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1975).
- [37] ROBINSON, C.S., GILLILAND, E.R., Elements of Fractional Distillation, 4 th Ed., Mc Graw Hill Book Co., New York, (1950).
- [38] HENGSTEBECK, R.I., Distillation, Reinhold Book Co., New York, (1961).
- [39] KING, C.J., Separation Processes, 2 nd Ed., Mc Graw Hill Inc., India, (1982).
- [40] AUGUSTYNOWICZ, IRENEUNSZ, SZURZEC, JERZY, Chemical Abstracts, Isolation of Primary Isomanyl Alcohol from Fusel Oils, 97:670, No:127034, (1982).
- [41] BREMISCH, WERNER; KIESSLING WOLF; MEISSNER LOTHAR; OBERENDER HERMANN, Chemical Abstracts, Recovery of Fermentation Amyl Alcohol, 88:448, No:20535, (1978).
- [42] ZELENTSKIĬ N.N.; MAZUROVA, G.A., Chemical Abstracts, Dehydration of Fusel Oil, 69:617, No:66144, (1968).

- [43] ARTYUKHOV V.G.; OSIPENKO A.A.; KISELEV N.P.; EGOROV A.S.; BEREZNIKOVA D.S.; KOLANDO V.V.; KIVASHCHIIH B.I.; KARAVAEV M.YA.; TOLMACHEV A.N., Chemical Abstracts, Separation of Alcohols from A Fusel Oil, 79:235, No:113980, (1973).
- [44] ARTYUKHOV V.G.; EGOROV A.S.; OSIPENKO A.A.; BEREZNIKOVA D.S., Chemical Abstracts, Separation of Higher Alcohols from Fusel Oil, 72:224, No:131112, (1970).
- [45] BEREZNIKOVA D.S.; GRIGOREVSKAYA L.G.; ARTYUKHOV V.G.; OSIPENKO A.A., Chemical Abstracts, Fractionation of Fusel Oil, 85:382, No:175575, P.256, (1976).
- [46] ARTYUKHOV V.G.; OSIPENKO A.A.; BEREZNIKOVA D.S.; BEZSONOVA N.L.; GRIGORASKAYA L.G.; USENKO V.A., Chemical Abstracts, Study of Fusel Oil Components During Fractional Distillation, 86:256, No:24447a, (1977).
- [47] ARTYUKHOV V.G.; OSIPENKO A.A.; BEREZNIKOVA D.S.; EGOROV A.S.; ARSEVA L.I., Chemical Abstracts, Continuous Fractionation of Fusel Oil with The Preparation of Technically Pure High Alcohols, 78:429, No:123917, (1973).
- [48] ZELENETSKIY N.N.; MAZUROVA G.A.; Chemical Abstracts, Continuous Fractional Distillation of Fusel Oil, 70:273, No:96085, (1969).
- [49] KOVALCHUK V.P.; ARTYUKHOV V.G.; DROGOVOZ G.K.; BEZSONOVA N.I., Chemical Abstracts, Efficiency of Methods for Separation of Fusel Oil in Fractionation Units for Fermented Liquors, 102:95, No:222462, (1985).
- [50] ARTYUKHOV V.G.; KOVALCHUK V.P.; SAKO YA.A.; Chemical Abstracts, Separating Ethyl Alcohol from The Fusel Oil Fraction Obtained in The Rectification Process, 91: 520, No: 209369, (1979).
- [51] KIENINGER, HELMUT; MAIMERLI JOSEPH, Chemical Abstracts, Production of Low-Alcohol Beer by Vacuum Distillation, 95: 500, No:5076, (1981).
- [52] STEINBRECHER MARTIN; ECKE, JUERGEN; HOLM, RAINER; WEHNER, KLAUS; WRACKMEYER TOLE; SCHALLER ROLF; BEGER INGE, Chemical Abstracts, Process for The Distillative Separation of Iso-Amyl Alcohol from Fusel Oil Using A Rotating Thin-Film Evaporator, 110:131, No:59927, (1989).
- [53] NAKAYAMA TAKASHI, SAGORA HIROSHI, Chemical Abstracts, Separation of Alcohols, 107:109, No:61005, (1987).
- [54] OSKAY, E., Organik Kimya, 203, Hacettepe Universitesi Yayınları, Ankara, (1975).
- [55] AKAR, A., Deneyse1 Organik Kimya, 33, I.T.Ü. Fen-Ed. Fak. Yayınları, İstanbul, (1984).

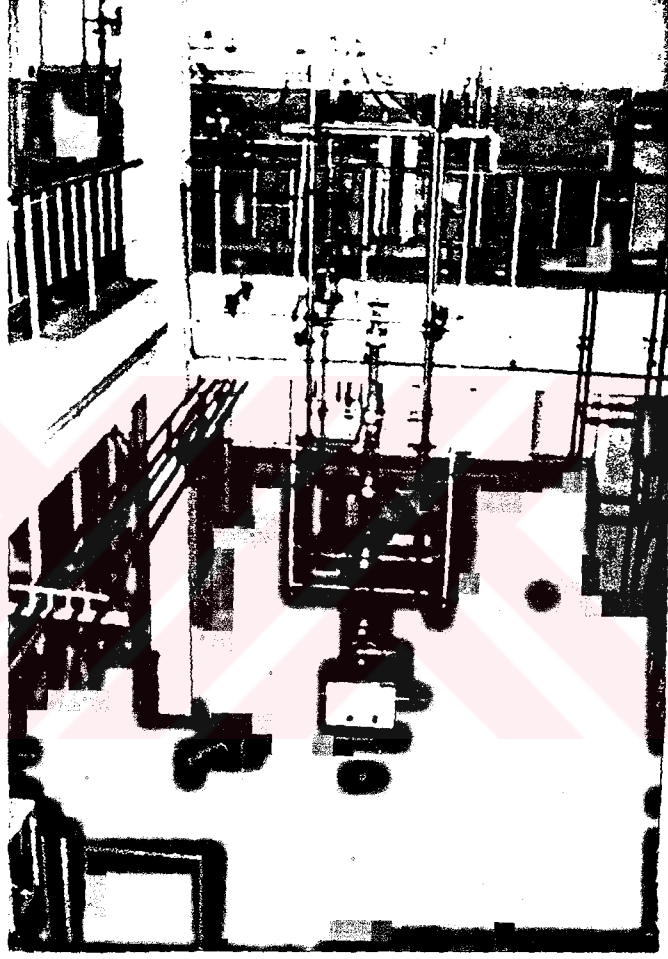
- [56] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 8:313, 2 nd Ed., (1972).
- [57] CATALTAŞ, İ. A., Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2, 779, İnkilap ve Aka Kitabevi Koll. Şti., İstanbul, (1980).
- [58] TRIPATHI S. R.; SINGH, BHARAT; KRISHNA, BAL, Chemical Abstracts, Kinetics and Mechanism of Esterification of Acetic Acid with n-Propanol, i-Propanol and n-Butanol in Carbontetrachloride with Hydrochloric Acid As Catalyst, 70:252, No:109505, (1969).
- [59] YERAMIAN AYEDIS; GOTTIFREDI J. C.; CUNNINGHAM ROBERT E., Chemical Abstracts, Vapor-Phase Reactions Catalyzed by Ion Exchange Resin. Isopropanol-Acetic Acid Esterification, 70:249, No:46631, (1969).
- [60] NAMBA S.; WAKUSHIMA Y.; SHIMIZU T.; MASUMOTO H. YUSHIHA, T.; Chemical Abstracts, Catalytic Application of Hydrophobic Properties of High-Silica Zeolites. Esterifications of Acetic Acid with Butanols, 103:558, No:104207, (1985).
- [61] MOCHIDA, ISAO; ANJU YASUhide; KATO AKIO; SEIYAMA TETSURO, Chemical Abstracts, Elimination Reactions On Solid Acid Catalysts. Esterifications of Ethanol with Acetic Acid, 75:415, No:4954, (1971).
- [62] KURIA COSE, J. C.; JEWUR S. S., Chemical Abstracts, Esterifications of Alcohols with Acetic Acid Over Ferric Oxide, 87:517, No:84081, (1977).
- [63] HINO, MAKATO; ARATA KAZASHI, Chemical Abstracts, Synthesis of Esters from Acetic Acid with Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol and i-Butyl Alcohol Catalyzed by Solid Super Acid, 96:573, No:51780, (1982).
- [64] PILAVAKIS, P. A.; SAWISTOWSKI, H., Distillation with Chemical Reaction in A Packed Column, 4.2/49, No:56, I. Chem. E. Symposium Series, (1986).
- [65] SUZUKI, I., YAGI, H., KOMATSU, H., HIRATA, M., Calculation of Multi-component Distillation Accompanied by A Chemical Reaction, Journal of Chemical Eng. of Japan, 4:26, No:1, (1971).
- [66] KOMATSU, H., Application of The Relaxation Method For Solving Reacting Distillation Problems, Journal of Chemical Eng. of Japan, 10:200, No:3, (1977).
- [67] SUZUKI, I., KOMATSU, H., HIRATA, M., Formulation and Prediction of Quaternary Vapor-Liquid Equilibria Accompanied by Esterification, Journal of Chemical Eng. of Japan, 3:152, No:2, (1970).

- [68] TIERNY, J.W., RIQUELME, G.D., Calculation Methods For Distillation Systems with Reaction, Chem. Eng. Commun., 16:91, Gordon and Breach Science Publishers Inc., Ingiltere, (1982).
- [69] KINOSHITA, M., HASHIMOTO, I., TAKAMATSU, T., A New Simulation Procedure for Multicomponent Distillation Column Processing Nonideal Solutions or Reactive Solutions, Journal of Chem. Eng. of Japan, 16:370, No:5, (1983).
- [70] KAIBEL, G., MAYER, H.H., SEID, B., Reactionen in Destillationskolonnen, Chem. Ing. Tech., 50:586, (1978).
- [71] BLOCK, U., HEGNER, B., Simulationsmethode für Homogene Flüssigphasenreaktionen mit Überlagerter Destillation, Verfahrenstechnik, 11:101, No:2, (1977).
- [72] IZARRARAZ, A., BENTZEN, G.W., ANTONY, R.G., HOLLAND, C.D., Solve More Distillation Problems. When Chemical Reactions Occur, Hydrocarbon Processing, 55:195, No:4, (1980).
- [73] MOMMESSIN, P.E., BENTZEN, G.W., Solve More Distillation Problems. Another Way To Handle Reactions, Hydrocarbon Processing, 59:144, No:7, (1980).
- [74] JELÍNEK, J., HLAVACEK, V., Steady State Countercurrent Equilibrium Stage Separation With Chemical Reaction By Relaxation Method, Chem. Eng. Commun., 2:79, Gordon and Breach Science Publishers Inc., Ingiltere, (1976).
- [75] MORI, H., YAMADA, I., HIRAOKA, S., TSUIKI, T., MORIYA, A., A Relaxation Algorithm For Solving Operation Type of Distillation Problems With Chemical Reactions, Sekiyu Gakkaishi, 30:181, No:13, (1987).
- [76] NEUMANN RONNY; SASSEN YOEL, Chemical Abstracts, Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in A Packed Chemorectification Column, 101:114, No:113062, (1987).
- [77] KUBICA J.; POREBSKA A., STELMASZEK, J., Chemical Abstracts, Permeation Method in The Manufacture of Esters, 81:274, No:12766, (1974).
- [78] ALFS, HELMUT, BOEXKES-WERNER; VAN GERMAN ERWIH, Chemical Abstracts, Esterification of Acetic Acid by Alcohols with 2-5 Carbon Atoms, 98:557, No:106791, (1983).
- [79] ALFS. HELMUT; BOEXKES WERNER; VANGERMAN ERWIH, Chemical Abstracts, Esterification of Acetic Acid With Alcohols Containing Four or More Carbon Atoms and With Glycol Ethers, 101:557, No:22993, (1984).
- [80] OBERHOLZ ALFRED; BOEXKES WERNER, Chemical Abstracts, High Boiling Acetic Acid Esters With Alcohols, 103:651, No:195828, (1985).

- [81] PAPE, RICHARD F.; BAUER LEONHARD; DIMITRIU IONAN; DAN LUDMIB;
PAR, BUJOR; COANDA, LILIANA; ILIES MIRCEA; BUESCH AUGUSTIN;
HOLACSEK, ALEXANDRU; MARTINESCU, TIBERIH, Chemical Abstracts,
Continuous Manufacture of Acetic Esters, 80:321,
No:59489, (1974).



EK.A



Şekil A.1. Esterleştirme Reaksiyonunun Gerçekleştirildiği Kolon.

ÖZGEÇMİŞ

26.3.1964 yılında Erzincan'da doğdu. İlk öğrenimini Kırklareli, Orta öğrenimini Çanakkale'de tamamladıktan sonra 1981 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesi'ne girdi. 1985 yılında, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun olduktan sonra, aynı yıl hem İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine hem de, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başladı. 1987 yılında, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu ve aynı yıl bu Enstitü'de Doktora öğrenimine başladı. 1990 yılında, Araştırma Görevlisi görevinden ayrılarak halen çalışmakta olduğu özel firmaya girdi.