

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Baran ŞENCAN**

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimya Mühendisliği

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Baran ŞENCAN
(506001121)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Şubat 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (MÜ)
Öğr. Gör. Dr. Hikmet İSKENDER(İTÜ)**

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında beni yönlendirerek, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Dursun Ali Şaşmaz' a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇÖZÜCÜ (SOLVENT) VE GERİ KAZANIMI	3
2.1 Etil Asetat Özellikleri.....	4
2.2 Elde Edilmesi ve Kimyasal Yapısı.....	4
3. MEVCUT SİSTEMDE KULLANILAN AYIRMA PROSESİ.....	7
3.1 Kesikli(Batch) Distilasyon	7
3.1.1 Kesikli basit distilasyon	8
3.2 Kullanılmakta Olan Etil Asetat Geri Kazanım Tesisi	10
4. ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN ALTERNATİF AYIRMA YÖNTEMLERİ.....	15
4.1 Sürekli Distilasyon	15
4.2 Kademeli Kesikli Distilasyon	17
4.3 Azeotrop Karışımlar	24
4.3.1 Basınç değişimi ile azeotrop yapının kırılmasına dayalı azeotropik distilasyon.....	29
4.3.2 Çözücü katkılı azeotropik distilasyon.....	32
4.3.3 Azeotrop çözeltilerin ayrılması için kullanılan diğer ayırma yöntemleri.....	34
4.4 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon	37
4.4.1 Çözücü seçimi	39
4.4.2 İşletme koşulları	39
4.4.3 Uygulama şekilleri	40
4.4.3.1 Çapraz akış uygulaması	40
4.4.3.2 Karşılıklı akım uygulaması	41
4.4.4 Ekstraktör tipi.....	42
5. ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN ALTERNATİF AYIRMA YÖNTEMİ SEÇİMİ	45
5.1 Etil Asetat – Su Ekstraksiyon İşlemi.....	56
5.1.1 Su /Etil Asetat oranının ekstraksiyon verimine etkisi.	57
5.1.2 Ekstraksiyon işlemine pH değerinin etkisi ve etil asetat’tan asetik asit’i uzaklaştırılması	60
6. ÖNERİLEN PROSESİN EKONOMİK KAZANCI	65
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	69

KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

GC	: Gaz Kromotografi Cihazı
E.Asetat	: Etil Asetat
E.Alkol	: Etil Alkol
MDK	: Metilen Diklorür
MIBK	: Metil İzo Bütil Keton
A. Asit	: Asetik Asit
KN	: Kaynama Sıcaklığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Etil asetatın özellikleri	4
Çizelge 3.1 : Örnek bir batch(kesikli) basit distilasyon işleminde toplama tankı etil asetat ve safsızlık ağırlık yüzdeleri.....	12
Çizelge 4.1 : Etil asetat/etil alkol/su sistemi azeotropluğu	23
Çizelge 4.2 : Etil Asetat-etil alkol-su azeotropik distilasyon denemeleri	33
Çizelge 4.3 : Etil Asetat-etil alkol-su azeotropik distilasyon ayırma ajanları(entrainer) etkinlikleri	33
Çizelge 5.1 : Önerilen proses akışı sürecinde distilat toplama tankı içindeki etil asetat ve diğer safsızlıkların ağırlık yüzdeleri.....	55
Çizelge 5.2 : Ağırlıkça % 84.39 etil asetat ihtiva eden örneklerin muhtelif (Etil asetat/ su) hacimsel oranlarından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.	57
Çizelge 5.3 : Ağırlıkça % 96.3 etil asetat ihtiva eden örneklerin muhtelif (Etil asetat/ su) hacimsel oranlarından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.	58
Çizelge 5.4 : Ağırlıkça % 93.92 etil asetat ihtiva eden çözeltinin ardı ardına 2 defa (1/2) hacimsel oranda su ile ekstraksiyonu sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.....	57
Çizelge 5.5 : Değişik pH düzeylerinde yapılan ekstraksiyon denemeleri sonunda elde edilen etil asetat fazında safsızlık ağırlık yüzdelerinin değişimi.....	61
Çizelge 5.6 : Organik çözücülerde bulunan asetik asidin transfer katsayısı ve suda çözünürlüğü.....	62
Çizelge 6.1 : Önerilen proses akışı sürecinde toplama tankları distilat (baş ürün) safsızlık fraksiyonları.	66

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 : Batch(Kesikli) basit distilasyon.....	8
Şekil 3.2 : Mevcut kesikli basit distilasyon sistemi	11
Şekil 3.3 : Örnek bir batch(Kesikli) basit distilasyon işleminde toplama tankı etil asetat ve safsızlık ağırlık yüzdeleri değişimi	12
Şekil 4.1 : Sürekli distilasyon prosesi	16
Şekil 4.2 : Kademeli batch distilasyon prosesi	17
Şekil 4.3 : McCabe-Thiele yöntemi ile ikili bir karışım için kademeli batch distilasyon raf sayısı hesaplanması	18
Şekil 4.4 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş ürün içinde hafif bileşenin fraksiyon değişimi.	19
Şekil 4.5 : (Raf sayısı 4 ve bağıl uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi	20
Şekil 4.6 : (Raf sayısı 8 ve bağıl uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.	20
Şekil 4.7 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 1.4) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.	21
Şekil 4.8 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 2.4) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.	21
Şekil 4.9 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 3.6) Kademeli batch(kesikli) distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.....	22
Şekil 4.10 : Minimum kaynayan azeotropların sıvı buhar dengesi	24
Şekil 4.11 : Etil Asetat / Etil alkol sıvı- buhar denge eğrisi.....	25
Şekil 4.12 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, reflux oranı 1 ve raf sayısı 4)	26
Şekil 4.13 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, reflux oranı 8 ve raf sayısı 4)	27
Şekil 4.14 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, reflux oranı 1 ve raf sayısı 12)	27
Şekil 4.15 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, reflux oranı 8 ve raf sayısı 12)	28
Şekil 4.16 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktası karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%52 etil asetat , %48 etil alkol, reflux oranı 8 ve raf sayısı 12)	28
Şekil 4.17 : Basınç değişimi distilasyonu	30
Şekil 4.18 : Basınç değişimi distilasyonu sıvı-buhar denge eğrisi.....	30
Şekil 4.19 : Örnek azeotropik distilasyon	32
Şekil 4.20 : Etil alkol-etil asetat karışımına lityum klorür (1) ve lityum iyodür (2) tuzlarının ilavesi ile sıvı-buhar denge eğrisinin değişimi.	36

Şekil 4.21 : Tek kademeli çapraz akım ekstraksiyonu.....	40
Şekil 4.22 : Çok kademeli karşılıklı akım ekstraksiyonu.....	41
Şekil 4.23 : Ekstraktör kolon modelleri	43
Şekil 5.1 : Rafli kolon eklenmesi sonrası mevcut geri kazanım kesikli distilasyon sistemi	46
Şekil 5.2 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.7$, $\alpha_{BC} = 2$).....	50
Şekil 5.3 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.1$, $\alpha_{BC} = 2$).....	50
Şekil 5.4 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.01$, $\alpha_{BC} = 50$).....	51
Şekil 5.5 : Önerilen etil asetat geri kazanım sistemi.....	54
Şekil 5.6 : Ağırlıkça % 85 etil asetat ihtiva eden çözeltinin batch basit distilasyonu işleminde elde edilen toplama tanklarında distilat fazında bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdelerinin değişimi.....	55
Şekil 5.7 : Genel Alkol Molekül Yapısı	56
Şekil 5.8 : Ağırlıkça % 84.4 etil asetat ihtiva eden çözeltilerin ekstraksiyonları sonucu elde edilen etil asetat fazında bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdelerinin Su/EA hacim oranlarına bağlı olarak değişimi.	57
Şekil 5.9 : Ağırlıkça % 96.3 etil asetat ihtiva eden çözeltilerin ekstraksiyonları sonucu elde edilen etil asetat fazında bulunan safsızlıkların ağırlıkça yüzdelerinin Su/EA hacim oranlarına bağlı olarak değişimi.	58
Şekil 5.10 : (1/2) (Su /Etil Asetat) hacim oranından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon denemelerinde, başlangıçta yapılan pH değişimlerinin, deneme sonunda elde edilen etil asetat fazı içinde bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdeleri üzerine etkisi.	61
Şekil 5.11 : Önerilen proses akış şeması.....	63
Şekil 6.1 : Sistemde etil asetat kullanım ve geri kazanım döngüsü	65

ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda sanayinin gelişimi ile, çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerde, daha fazla çözücü kullanılmaya başlanmıştır. Çözücülerin kullanım miktarlarının artması, bunların sanayiye getirdiği ek maliyet yükünü de, doğal olarak artırmaktadır. Buna göre, çözücülerin kullanım sonrası saflaştırılarak tekrar kullanıma alması son derece önemli olmaktadır. Burada geri kazanılan çözücünün kalitesi (safsızlığı), geri kazanımın miktarı ve geri kazanımın maliyeti gibi temel parametreler kazancın büyüklüğünü belirlemektedir.

Bu çalışmada, yatırım ve işletme maliyetlerini en alt düzeyde tutacak yaklaşımla bir fabrikada halen çalışmakta olan, safsızlık olarak aseton, etil alkol , asetik asit ve uçucu olmayan bazı organik bileşikler ihtiva eden etil asetat çözücüsünün geri kazanım prosesinin iyileştirilmesi ve geri kazanım veriminin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla alternatif ayırma yöntemleri incelenmiştir. Yapılan değerlendirme ile, ilk kademede mevcut kesikli basit distilasyon sistemi içerisinde sıcaklık artışı uygulanarak safsızlık oranı uygun, daha fazla geri kazanılmış etil asetat elde edilmesi, bunun ardından geri kazanılmış etil asetatın su ile ekstraksiyonu yapılarak bazı belirli safsızlıkların(etil alkol , aseton, asetik asit) uzaklaştırması ve böylece önemli miktarda yüksek saflıkta tekrar kullanılabilir etil asetat elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sırasında, kullanılacak su miktarının ekstraksiyon verime olan etkisi yapılan deneysel çalışmalar ile incelenmiştir. Ayrıca, örnek bir etil asetat geri kazanım batch'i üzerinden, mevcut ve önerilen yeni çözücü geri kazanımı prosesi kazançları hesaplanarak, mevcut çalışan geri kazanma sistemi ile önerilen sistem, maddi açıdan karşılaştırılmıştır.

AMENDMENT OF ETHYL ACETATE RECOVERY PROCESS

SUMMARY

Recently, solvents have been used with a greater frequency in chemical or physical operations within the development of industry. The increasing amount of solvents used in industry has naturally enhanced the additional cost load onto industry. So the usage of recovery solvents has been more important. Main parameters like impurity percentage, recovery percentage and the cost of recovery define the amount of profit.

In this work, amendment of a recycling process which have been still running and recovers ethyl acetate from solution included acetone, ethyl alcohol, acetic acid and some non-volatile organic substances and increasing ethyl acetate recycling yield are aimed with an approach depends on the cost of investment being held at its lowest level. Alternative separation processes are examined. As a result of evaluation, in other to providing of an increase in the total amount of recovery ethyl acetate which has proper impurity percentage, increasing temperature level step by step in the batch simple distillation and then extraction with water for more purification of described impurities(acetone, ethyl alcohol and acidic acid) are suggested. Effect of the amount of water used in extraction process onto extraction yield is examined with experiments. Economical profit of new suggested process is calculated for a sample ethyl acetate recycling batch and compared with former recovery process.

1. GİRİŞ

Son yıllarda geri kazanım kavramı gerek sosyal hayatta, gerekse ekonomi yaşamında oldukça büyük bir önem kazanmıştır. Günümüzde geri kazanım, başlıca bilimsel araştırma konularından biri haline gelmiştir. Sahip olduğumuz doğal kaynaklar, oldukça yüksek bir hızda ve hoyratça tüketilmektedir. Kuşkusuz bu tüketim hızı gelecek nesillerin ödeyeceği sonuçlar oluşturmaktadır. Yüzyıllardır doğaya verilen zararın azaltılması için tüketimin düzenlenmesi ve gerekli yerlerde azaltılması ile birlikte, tekrar kullanılamayan atık üreten prosesler yerine geri kazanım yapılması mümkün proseslerin geliştirilmesi, en etkili ve ekonomik yöntem olarak öngörülmektedir. Bu anlamda gerek firma bazında, gerekse kişisel temelde zaman ve para harcanarak geri kazanım prosesleri geliştirilmeye ve atık materyal miktarları düşürülmeye çalışılmaktadır.

Günümüzde kimyasal üretim tesislerinde bir çok çözücü kullanılmaktadır. Çözücüler genelde bir katı yapı içerisinde bulunan değerli kimyasal madde/maddeleri çözerek bünyesine alan ve bunları, diğer çeşitli süreçler için (transfer işlemlerinde, reaksiyonlarda) taşıyan kimyasal maddelerdir. Çözücüler genelde çözdüğü kimyasal madde ile tepkimeye girmezler. Kimya endüstrisinde kullanılan çözücülerin bir kısmı, kullanımı tamamlandıktan sonra kimyasal veya fiziksel yöntemlerle saflaştırılarak tekrar kullanıma alınmaktadırlar. Çözücü seçiminde bu çözücünün tekrar kullanılabilir olması önemli bir kriterdir. Çözücü seçiminde diğer kriterler olarak, geri kazanım maliyetinin düşük olması, geri kazanım oranının yüksek olması ve geri kazanılan çözücünün kullanım yerine uygun derecede saf olması sayılabilir. Bu sayılanlardan birinin ve birkaçının önemli derece olumsuz olması, geri kazanım yapılmamasına neden olabilir. Diğer bir önemli husus da, çözücülerin uzun süre sistemde geri kazanım yapılarak (birkaç kez) kullanılmasıdır. Bazı çözücüler üretim ve/veya depolama, geri kazanım sürecinde kayıp ve bozunmaya uğrayabilmektedirler. Eser derecede bile olsa, bozuma sonucu oluşan safsızlıklar çözücünün tekrar kullanılmamasına yol açabilir.

Bir çok üretim tesisinde geri kazanım sistemleri ana üretim tesisi dışında farklı proseslerden oluşur. Geri kazanılacak çözücü miktarının az olması , çözücü fiyatının düşük olması, geri kazanım tesisinin yatırım maliyetinin, geri kazanımın sağladığı ekonomik girdiden yüksek olması, geri kazanım sürecinde işletme maliyetinin, çözücü satın alma maliyetine oranla yüksek olması gibi nedenlerle üretim tesisi içinde çözücü geri kazanımı yerine kullanılmış çözücünün, çözücü geri kazanımı yapan başka bir işletmeye satılması veya atıl olarak atık arıtma tesislerine gönderilmesi tercih edilebilir. Fakat bu durumda da, özellikle çok miktarda çözücünün ikici bir tesise nakledilmesinin yüksek bir taşıma maliyeti getireceği göz önüne alınmalıdır.

Bu çalışmada, ilaç hammaddesi üretmekte olan bir fabrikanın, kurulu ve halen çalışmakta olan kesikli basit distilasyon yapılarak çözücü geri kazanılan tesisinde, etil asetat geri kazanım prosesinin iyileştirilmesi ile geri kazanım oranı ve geri kazanılmış çözücü saflığının artırılması hedeflenmiştir. İncelenen alternatif ayırma prosesleri ile mevcut proses, yatırım maliyeti , işletme maliyeti, enerji tüketimi ve diğer açılardan kıyaslanmıştır. Optimum proses iyileştirme yöntemi olarak, önce kesikli basit distilasyon, takiben su ile ekstraksiyon yapılması önerilmiştir.

2. ÇÖZÜCÜ (SOLVENT) VE GERİ KAZANIMI

Çözücü, katı, sıvı veya gaz olabilen bir yapı içinde bulunan çözünen maddeyi çözerek, bununla bir çözelti oluşturan sıvı ya da gaz maddedir. Günlük hayatta en çok kullanılan çözücü sudur. Yaygın olarak kullanılan diğer çözücüler, organik çözücüler olarak adlandırılan organik kimyasallardır. Çözücülerin genellikle kaynama sıcaklıkları düşüktür. Bu nedenle kolaylıkla buharlaşır ve çözeltiden ayrılarak arkalarında çözünmüş maddeyi bırakırlar. Genellikle çözelti içinde çözücüler, çözünen maddeden daha fazla oranda bulunur. Çözücüler genellikle berrak ve renksiz sıvılardır ve çoğunun karakteristik bir kokusu vardır. Organik çözücüler, kuru temizleme ilacı (tetrakloroetilen gibi), boya inceltici (toluen, terebent gibi), tırnak cilası çıkarıcı ve yapıştırıcı çözücüsü (aseton, metilasetat, etil asetat gibi), leke çıkarıcı (heksan gibi), deterjan katkı maddesi, parfüm taşıyıcısı (Etil alkol) olarak ve kimyasal sentezde kullanılır.

Çözücülerin, bir kez kullanıldıktan sonra tekrar kullanılabilir hale getirilmek üzere, çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlerle saflaştırılması işlemine “Çözücü Geri Kazanımı” denilir. Distilasyon, ekstraksiyon, evaporasyon, filtrasyon, adsorbsiyon v.b. ayırma prosesleri uygulanarak çözücü geri kazanımını yapılabilmektedir.

Çözünün diğer bileşenlerden kolayca ayrılması için, söz konusu diğer bileşenlerden farklı fiziksel veya kimyasal özellikleri sahip olması gerekir. Çözücünün ve diğer bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek, en uygun ayırma yöntemi tespit edilir.

Bu çalışmada iyileştirilmesi amaçlanan geri kazanım tesisinde geri kazanılan çözücü olan etil asetat maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdadır.

2.1 Etil Asetat Özellikleri

Etil asetatın kimyasal yapısı aşağıda Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1: Etil asetatın özellikleri [1]

Bileşik	Etil asetat
Diğer isimleri	Etilester,Etil etanoat ,Asetik ester
Molekül formülü	C ₄ H ₈ O ₂
Mol Ağırlığı	88.11 g/mol
Görünüş	Temiz ve renksiz sıvı
Yoğunluk ve faz	0.897 g/cm ³ , sıvı
Erime sıcaklığı	-83.6 °C (189.55 K)
Kaynama sıcaklığı	77.1 °C (350.25 K)
Kritik sıcaklığı	250.11 °C (523.26 K)
Viskozitesi	0.426 cP (25 °C)
Temel zararlı etkileri	Tutuşabilir , tahriş edicidir.

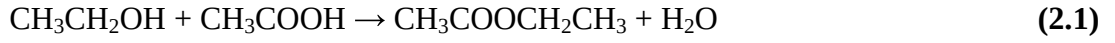
2.2 Elde Edilmesi ve Kimyasal Yapısı

Etil asetat yanıcı, renksiz ve normal koşullarda berrak bir sıvıdır. Ester yapısındaki kimyasal formülü aşağıda belirtildiği şekildedir.



Genellikle çözücü olarak yapıştırıcı ve leke temizlenmesinde, kimyasal reaksiyonlarda ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Etil asetat nonpolar yapıdadır ve suda çözünürlüğü oldukça azdır.

Etil asetat genellikle asetik asit ile etil alkolün kuvvetli asidik ortamda (Sülfürik asit) esterleşme reaksiyonu vermesiyle elde edilir. İki reaktan sülfürik asit katalizörlüğünde yaklaşık 40 dak. reflux altında ısıtılarak reaksiyon sağlanır [1].



Reaksiyon çift yönü bir denge reaksiyonudur. Bu nedenle belirli bir dönüşüm oranı ve denge bileşimi söz konusudur. Ortamdan su molekülünün uzaklaştırılması ile reaksiyon sağa kaydırılarak verim artırılır. Etil asetat kuvvetli asidik ortamlarda örnek olarak hidroklorik asit (HCl) ve su varlığında ve özellikle yüksek sıcaklıklarda ters reaksiyon ile hidroliz olur ve asetik asit ile etil alkol'e dönüşür.

3. MEVCUT SİSTEMDE KULLANILAN AYIRMA PROSESİ

Günümüzde kimya endüstrisinde çeşitli üretimler sonrası farklı safsızlıklar içeren ürünler ve yan ürünler çıkmaktadır. Genellikle kimya mühendisleri bu tip ürünlerin ayırma prosesleri ile karşı karşıya kaldıklarında, öncelikle distilasyon alternatifini değerlendirmeye alırlar. Özellikle küçük kapasiteli üretimlerde veya aynı ekipmandan yararlanılarak farklı ürünlerin ayrılacağı koşullarda kesikli distilasyon işlemi ticari olarak uygulanmaktadır[2].

İyileştirme yapılması düşünülen mevcut tesiste, içerisinde etil alkol, metilen diklorür, asetik asit, aseton ve çeşitli katı organik bileşenler içeren etil asetat karışımı kesikli basit distilasyon prosesi kullanılarak belirli bir oranda saflaştırma yapılmaktadır. Bu süreçte, evaporasyon prosesi uygulanarak etil asetat , başlangıç karışımında bulunan katı çözülmüş organik bileşenlerden, bunun yanında basit distilasyon ile belirli oranlarda diğer uçucu bileşenlerinden ayrılmaktadır.

Mevcut kullanılan ayırma yöntemi, aşağıda anlatılmaktadır.

3.1 Kesikli (Batch) Distilasyon

Sürekli besleme akışı yapılmayan, başlangıç aşamasında belirli bir bileşimde bulunan tüm karışımın tek bir defada kaynama kabına alınıp, kendi kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldığı, distilatın (baş ürün) ve kalan karışımın bileşiminin zamanın bir fonksiyonu olarak değiştiği distilasyon işlemine kesikli distilasyon denir[3].

Genellikle düşük kapasiteli, yüksek oranda safsızlık içeren karışımlarda uygulanır. Özellikle ilaç endüstrisinde ve atık su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılır[3].

Kullanım alanları [4];

- 1- Düşük kapasite nedeniyle sürekli besleme akışının uygun olmadığı durumlarda
- 2- Ayırma işleminin, sürekli olarak değil, zaman zaman yapıldığı durumlarda
- 3- Yeni bir üretim öncesi hazırlık amacıyla
- 4- Besleme akışının sürekli beslemeye uygun olmadığı durumlarda

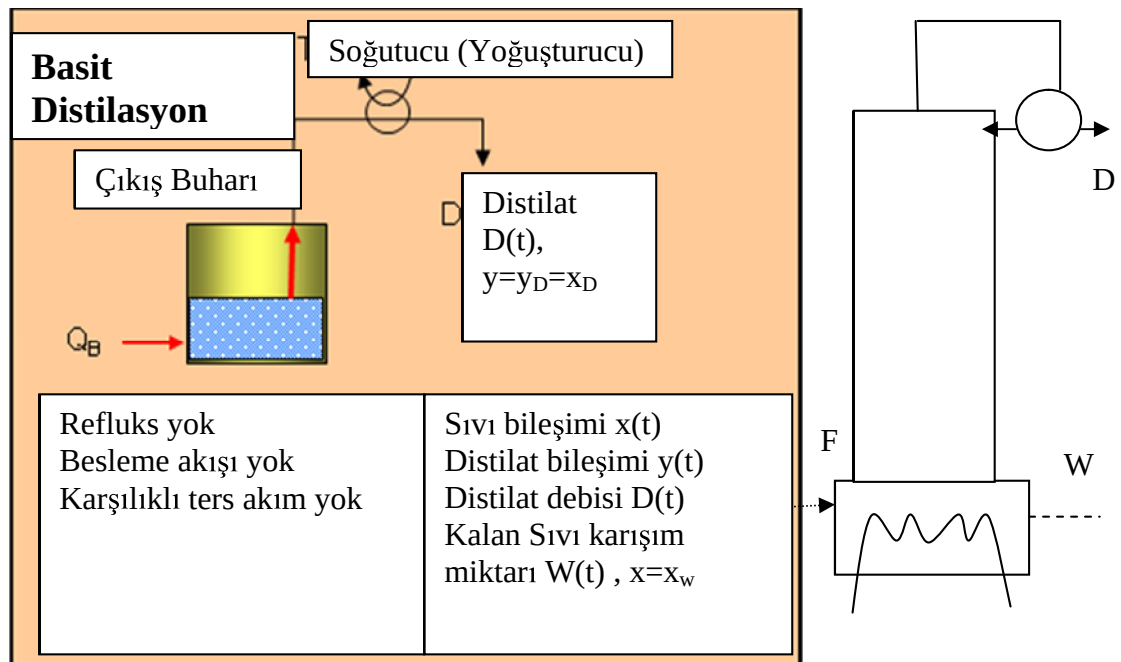
5- Ekipmanın farklı ürünlerin ayrılmasında kullanılması durumlarında

Kesikli distilasyon tek kademeli (Basit Distilasyon) yapılabildiği gibi oluşan buharın distilasyon kolonu raflarından veya dolgulu kolondan geçirilmesi ve takiben kondanse (yoğuşturma) edilerek bir bölümünün refluxs edildiği çok kademeli distilasyon olarak da uygulanabilmektedir.

Sürekli distilasyon ile kıyaslandığında batch(kesikli) distilasyonun olumsuz yönleri, karışımın istenen sıcaklığa çıkarılmasının uzun süre almasında dolayı, bileşimde bozunmaya neden olabilmesi ve genelde daha fazla enerji gereksinimidir[3].

3.1.1 Kesikli (Batch) basit distilasyon

Bir kaba alınan, içerisinde çözünmüş istenmeyen bileşikleri içeren çözücüyü kendi kaynama sıcaklığında ısı verilerek buharlaştırılması ve bir soğutucuda yoğuşturulması esasına dayanmaktadır. Sistem oldukça basittir ve bu nedenle yatırım maliyeti oldukça düşük bir düzeydedir.



Şekil 3.1 : Batch(Kesikli) basit distilasyon

Kesikli basit distilasyon işleminin matematik analizi şöyle yapılabilir.

Kap içindeki sıvı karışımında uçucu bileşenin zamanla kütesel değişme miktarı, aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{Sıvı fazda x bileşenin toplam miktar değişimi} : \frac{d}{dt}(W * x_w)$$

Sıvı fazda bileşim değişimi : $\frac{dx_w}{dt}$

Toplam sıvı faz miktarı değişimi : $\frac{dW}{dt}$

$$-\frac{d}{dt}(W * x_w) = -W * \frac{dx_w}{dt} - x_w * \frac{dW}{dt} \quad (3.1)$$

Uçucu bileşenin distilat içindeki miktarı, bu bileşenin kap içinde kalan sıvı karışımı içindeki (W) miktar değişimine eşit olmalıdır.

$$\frac{d}{dt}(W * x_w) = -W * \frac{dx_w}{dt} - x_w * \frac{dW}{dt} = D * y_D \quad (\text{Bileşenin distilat içerisinde çıkış hızı})$$

Eşitlik dt ile çarpılırsa ve distilat çıkış hızının sıvı karışımın azalma hızına eşit olduğunu biliyoruz.

$$-W * dx_w - x_w * dW = y_D * D * dt \quad \leftarrow dW = -D * dt$$

$$W * dx_w + x_w * dW = y_D * dW \quad (3.2)$$

(3.2) eşitliği düzenlenirse,

$$\frac{dx_w}{y_D - x_w} = \frac{dW}{W} \quad (3.3)$$

denklemini elde edilir. Uçucu bileşen için sıvı-buhar bileşen dengesi $y=K*x$ şeklinde ifade edilir ve entegral alınır,

$$\int_{x^*} \frac{dx}{(K-1)} = \int \frac{dW}{W} \longrightarrow \frac{1}{(K-1)} \ln \frac{x}{x_0} = \ln \frac{W}{W_0} \quad (3.4)$$

son denklemini elde edilir. (Rayleigh denklemini)

Uçucu bileşen için sıvı-buhar denge denklemini;

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} * x_A}{1 + x_A * (\alpha_{AB} - 1)} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilirse;

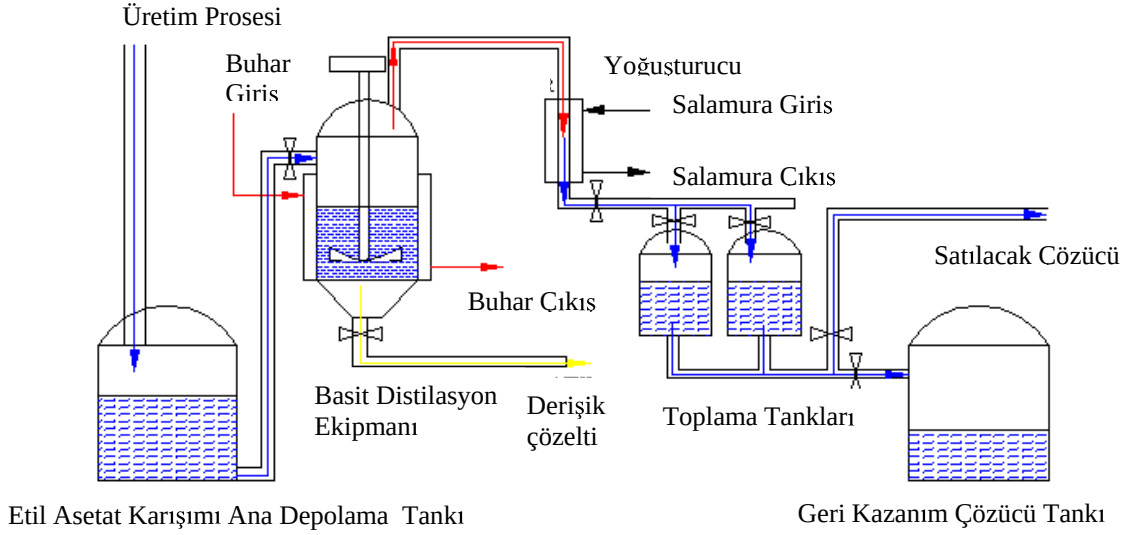
$$\frac{1}{(\alpha_{AB} - 1)} * \left[\ln \frac{x_0}{x} + \alpha_{AB} * \ln \frac{(1 - x)}{(1 - x_0)} \right] = \ln \frac{w_0}{w} \quad (3.6)$$

(3.6) denklemi elde edilir. (3.4) veya (3.6) denklemlerinin uygun olanı kullanılarak, basit distilasyon hesaplamalarını yapmak mümkün olur.

3. 2 Kullanılmakta Olan Etil Asetat Geri Kazanım Tesisi

İlaç hammaddesi üreten bir fabrikada, çözücü olarak kullanılan etil asetat'ın üretim sürecinde kullanıldıktan sonra geri kazanılması, Şekil 3.2'de şematik olarak görülen çözücü geri kazanım sistemi içinde, aşağıdaki gibi yapılmaktadır.

Bünyesinde az miktarda çözünmüş katı partiküller ve uçucu olan diğer safsızlıklar içeren ve ana bileşeni etil asetat olan kullanılmış çözücü, önce bir depolama tankına alınır. Depo içinde, işletme tarafından öngörülen yeterli miktarda etil asetat çözücüsü birikmiş olduğunda ve geri kazanım ünitesi kesikli basit distilasyon ekipmanının uygun olması durumunda, etil asetat çözücüsünün yaklaşık 10 ton kadarı, çözücünün istenmeyen katı safsızlıklardan ve belirli oranlarda diğer uçucu bileşenlerinden ayrıldığı geri kazanım kesikli basit distilasyon ünitesine alınarak, ısıtma işlemine başlanır.



Şekil 3.2 : Mevcut kesikli basit distilasyon sistemi

Bu ünite içinde, yaklaşık 77 °C civarı bir sıcaklığa ulaşıldığında, buharlaşmanın yeteri kadar arttığı görülür. Oluşan buhar faz, soğutucu içinde (kondenser), -10°C civarında bir sıcaklıkta bulunan salamura çözeltisi (metil alkol su karışımı) dolaştırılarak soğutulur ve yoğusturulur. Bu şekilde elde edilen distilat (baş ürün) önce birinci toplama tankına (A1) alınır. Bu tank dolduktan sonra distilat (baş ürün) akışı ikinci toplama tankına (A2) yönlendirilir. İkinci distilat toplama tankı dolmakta iken, A1 tankında bulunan sıvı karışımının bileşimi GC cihazında analizi edilir ve elde edilen sonuçların uygun olması durumunda (Karışım içinde etil asetat ağırlık yüzdesinin $\geq \% 97$, etil alkol ağırlık yüzdesi $\leq \% 1$ ve diğer her bir safsızlığın ağırlık yüzdesi $\leq \% 2$ olması) distile etil asetat, tekrar kullanılmak üzere geri kazanım tankına, uygun olmaması durumunda ise, doğrudan doğruya satılmak üzere, başka bir tank içine alınır. İkinci tank(A2) sürekli çekilmekte olan baş ürün ile dolduğunda, distilat akışı, boşaltılmış olan birinci tanka (A1) geri çevrilerek batch (kesikli) basit distilasyon işlemine devam edilir.

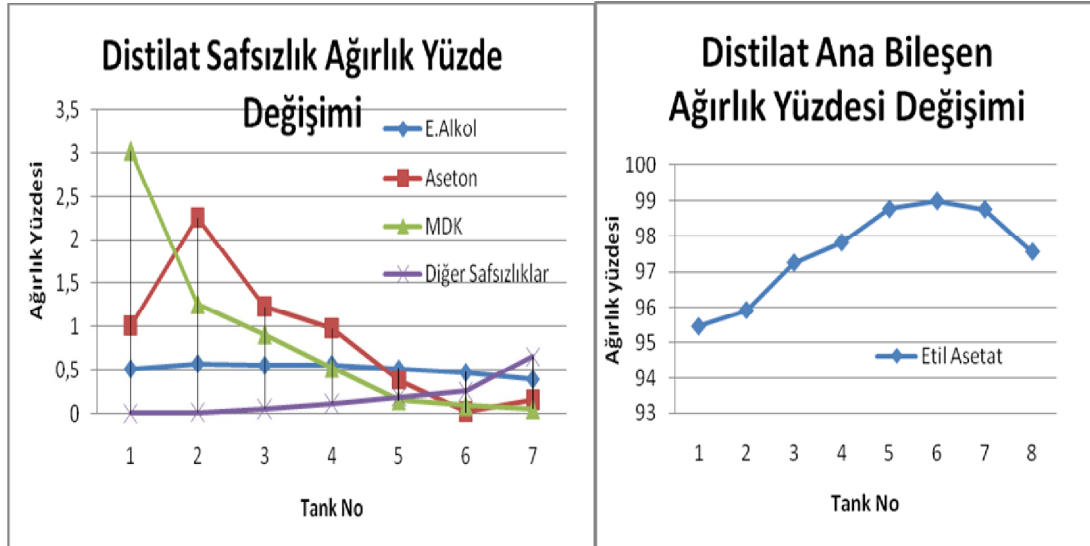
Kaynama sıcaklığı ana bileşenden daha düşük olan bileşenlerin, özellikle A1 tankında toplanan distilat içinde oranları nispeten yüksek iken, zaman ilerledikçe buhar faza geçip, kaynamakta olan sıvı faz içinde azalmaları nedeniyle, A2 ve daha sonraki tanklarda distilat içindeki oranları azalır. Bunun tersi olarak kaynama sıcaklığı etil asetat'tan daha yüksek olan bileşiklerin ise, özellikle A1 tankında

miktarları çok az iken, basit distilasyon sürecinin sonlarına yaklaşıldığında, geri kalan sıvı karışımı içerisindeki miktarları artar.

Var olan tesiste yapılan örnek bir etil asetat kesikli basit distilasyon sürecinde dolum yapılan tanklarda toplanan distilatın (baş ürün) yaklaşık bileşen ağırlık oranları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Örnek bir batch(kesikli) basit distilasyon işleminde toplama tankı etil asetat ve safsızlık ağırlık yüzdeleri

Tank No	Etil Asetat	E.Alkol	Aseton	MDK	Diğer Safsızlıklar
Başlangıç	97.57	0.50	0.90	0.86	0.18
1	95.46	0.51	1.01	3.02	0
2	95.92	0.57	2.25	1.26	0.01
3	97.26	0.55	1.23	0.91	0.05
4	97.83	0.56	0.98	0.52	0.11
5	98.77	0.51	0.38	0.15	0.19
6	98.99	0.47	0.2	0.09	0.25
7	98.76	0.39	0.15	0.05	0.65



Şekil 3.3: Örnek bir batch(Kesikli) basit distilasyon işleminde toplama tankı etil asetat ve safsızlık ağırlık yüzdeleri değişimi

Basit distilasyon sisteminde özellikle kaynama sıcaklıkları birbirine yakın olan bileşiklerin birbirinden ileri derecede ayrılmaları oldukça güçtür.

Geri kazanılan etil asetat içinde GC analizi yapılarak tespit edilen başlıca uçucu safsızlıklar aseton, etil alkol, metilen diklorür ve asetik asittir. Bunlardan aseton ve metilen diklorür bileşenleri, ilaç üretiminin belirli safhalarında çözücü olarak kullanılmakta ve esas üründen tam olarak uzaklaştırılmadıklarından, çok az miktarda ürünle beraber etil asetat fazına geçerler. Etil alkol ve asetik asit ise, üretim sürecinde hiçbir şekilde kullanılmamakta, ancak etil asetat, yüksek sıcaklık ve düşük pH dereceli ortamda (asidik ortam) kısmen hidroliz olarak etil alkol ve asetik asit'e dönüştüğü için, etil asetat çözücüsü içinde çok az da olsa bulunabilmektedirler.

Mevcut proses akışı içinde aşağıdaki olumsuzluklar görülmektedir.

- Geri kazanımı yapılacak etil asetat çözeltisi içinde etil alkol ve/veya aseton oranı yüksek olması durumunda, istenen düzeyde bir çözücü geri kazanımı sağlanamamaktadır.
- Geri kazanımı yapılacak etil asetat çözeltisi içinde ana bileşenin (etil asetat) oranının düşük olması durumunda geri kazanım doğal olarak, oldukça düşük bir değerde kalmaktadır.
- Distilat bileşimi sabit olmayıp zamanla değişmekte olduğu için, sürekli biçimde distilat bileşenleri oranlarının izlemesi gerekmektedir.
- Bütün bunların bir arada etkisi sonucu, sürekli aynı bileşimde ve yüksek saflıkta geri kazanılmış ürün elde edilmemektedir.

Sistemin olumlu yönleri ise şöyle sıralanabilir.

- Sürekli bir besleme akışı gerekmemektedir. Bu haliyle üretimden gelen az miktardaki çözelti ile bile çözücü geri kazanımı yapılabilir.
- Aynı basit distilasyon ünitesi, geri kazanım dışı çeşitli amaçlar için kullanılabilir.
- Proses basit olduğundan yatırım , işletme ve bakım maliyeti düşük düzeydedir.

Mevcut olumsuzluklara rağmen olası risklere karşın (istenmeyen tanımsız safsızlıklar) orijinal etil asetat alımı yerine geri kazanım firmalarından daha düşük fiyatta geri kazanım etil asetat alımı uygun görülmemektedir.

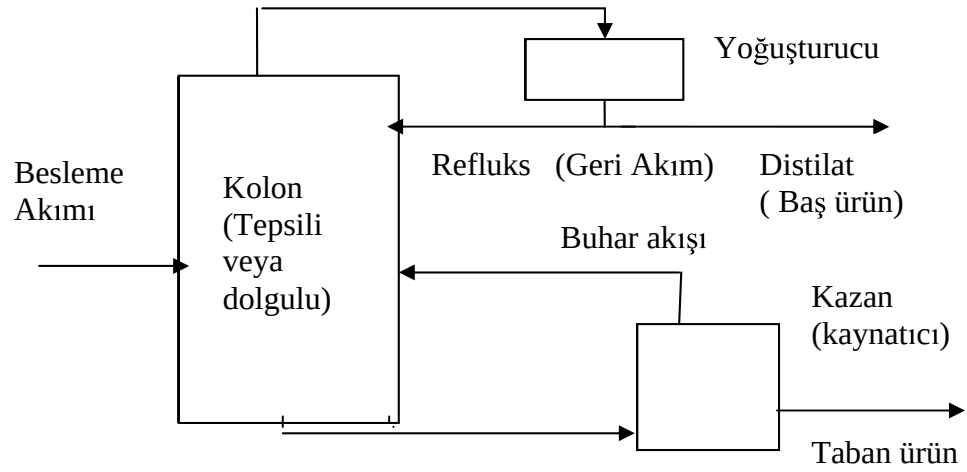
4. ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN ALTERNATİF AYIRMA YÖNTEMLERİ

Üretim sürecinde kullanılan çözücülerin düşük maliyet ile uygun saflıkta geri kazanılması, çözücünün proses içinde kullanılan miktarına bağlı olarak toplam işletme maliyetinin düşürülmesi açısından çok önemlidir.

Sürekli distilasyon işlemi, daha yüksek kalitede (burada kalitenin yüksek olması, ana bileşen olan etil asetat'ın oranının yüksek olması anlamında kullanılmaktadır.) geri kazanılmış bir ürün elde edilmesine ve ayrılan safsızlıkların da kendi aralarında yine yüksek kalitede birinden ayrılmasına olanak sağladığı için, özellikle kimyasal madde üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.1 Sürekli Distilasyon

Rafli veya dolgulu kolona, belirli bir yerinden sürekli bir besleme akışı verilir. Reboylarına (kaynatıcı) verilen ısı sonucu, oluşan buhar fazı, kolon içinde yukarı doğru hareket ederken, refluks olarak kolona geri beslenen ve aşağı doğru hareket eden sıvı faz ile karşılaşır ve bu sayede fazların birbirlerine temas etmeleri sağlanır. Kolon tabanından çıkan karışım kaynatıcı içinde tekrar kaynatılarak oluşturulan buhar faz kolona beslenirken, sıvı fazın bir bölümü taban ürün olarak ayrılır. Kolon tepesinden çıkan buhar faz bir yoğuşturucuda (kondenser) soğutularak sıvı halinde alınır. Bu sıvı fazın bir bölümü kolona sıvı akışı (refluks) sağlamak amacıyla kolon tepesinden kolona geri beslenirken kalan bölümü baş ürün olarak ayrılır.



Şekil 4.1 : Sürekli distilasyon prosesi

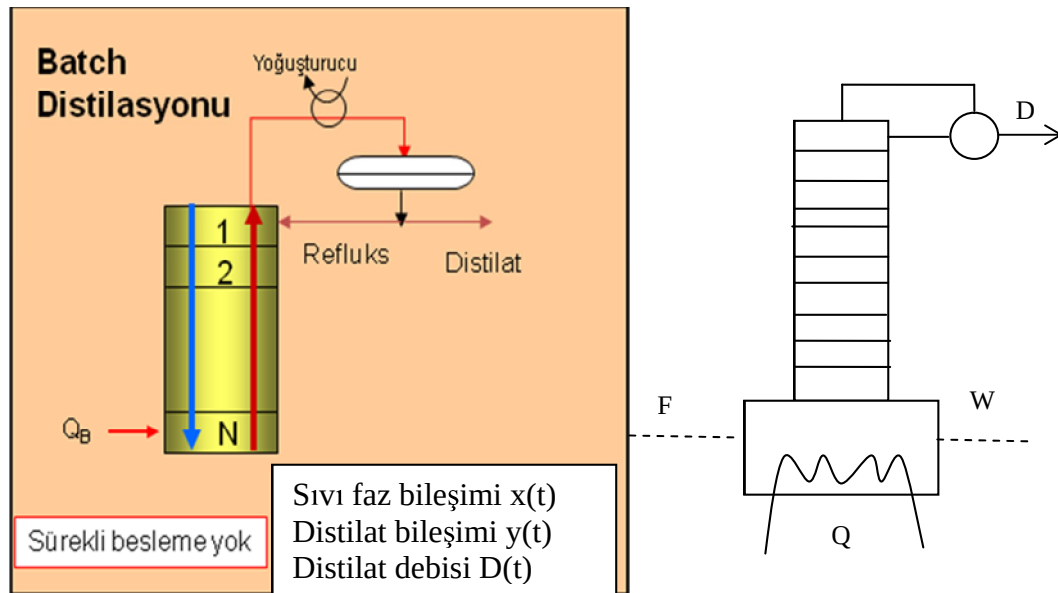
Etil asetat geri kazanım tesisinde mevcut koşullar değerlendirildiğinde;

- 1- Sürekli besleme akışı gerektirecek miktarda geri kazanılacak çözücü karışımının bulunmaması
- 2- İlave yüksek bir yatırım maliyeti getirmesi
- 3- Geri kazanım sonucu, ana bileşen bakımından (etil asetat) çok saf bir ürüne gerek duyulmaması
- 4- Geri kazanılacak çözelti karışımının bileşiminin oldukça farklılık göstermesi, bileşen oranlarının sabit olmaması ve karışımın katı bileşenler içermesi

nedenleriyle, bu fabrika için, çözücü geri kazanımına yönelik bir sürekli distilasyon prosesine geçilmesi uygun görülmemektedir. Bu durumda, çözücü geri kazanılması amacıyla, fabrikada kullanılmakta olan kesikli basit (tek kademeli) distilasyon işleminin geliştirilmesinin daha akıllıca olacağı düşünülmüştür. Mamafih, önce kademeli kesikli distilasyon incelenecek, bundan sonra alternatif bir çözücü geri kazanımı prosesi önerilecektir.

4.2 Kademeli Kesikli Distilasyon

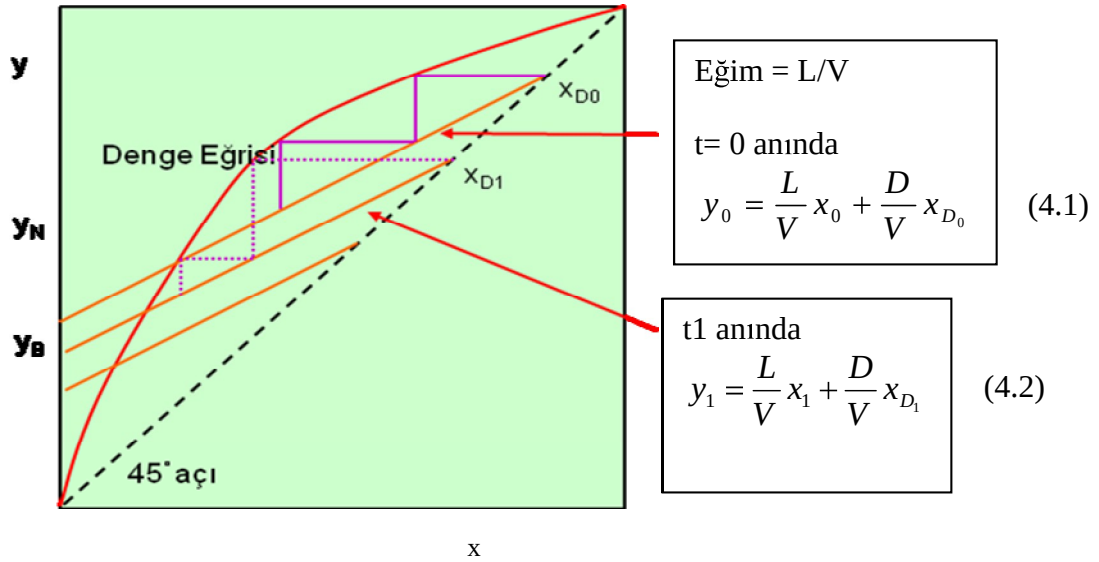
Kademeli kesikli distilasyon yönteminin basit kesikli distilasyon yönteminden birinci farkı, kullanılan kolonun birtakım denge kademeleri içermesidir. Bu denge kademelerinin hepsinin ayrı birer basit distilasyon yaptığı kabul edilebilir. (Şekil 4.2) İki yöntem arasındaki diğer fark, basit distilasyon yönteminde baş ürünün hepsinin baş ürün olarak sistemden alınmasına karşılık, kademeli kesikli distilasyon yönteminde, kondensörde(soğutucu) yoğunlaştırılan ürünün sadece bir kısmının baş ürün olarak dışarı alınması, kalanının ise kolonun tepesinden kolona geri verilmesidir. Bu geri döndürülen akıma “refluks” adı verilir ve böylece geri döndürülen sıvı faz aşağı doğru akarken yukarı doğru çıkan nisbeten sıcak buhar fazı ile temas geçerek, uçucu bileşenin bir kısmının buharlaşması sağlanır. Bu şekilde çalışılmakla buhar fazı içinde daha uçucu bileşenin oranının daha fazla artması sağlanmış olur. Bu şekil çalışmada da distilat (baş ürün) bileşimi ve kaynatılan sıvı karışımının bileşimi zamanın bir fonksiyonu olarak değişir.



Şekil 4.2 : Kademeli batch distilasyon prosesi

Fakat matematik model olarak (3.3) eşitliği kademeli kesikli distilasyon için kullanılamaz. Zira kademeli batch(kesikli) distilasyonda tek denge kademesi değil, birkaç tane denge kademesi söz konusudur. Çok kademeli kesikli distilasyon çalışması için, kuşkusuz matematik modeller mevcuttur. Ama kesikli distilasyon probleminin çözümü için grafiksel McCabe-Thiele uygulaması tercih edilmektedir. Bu yöntemde, belirli bileşenin denge halindeki x ve y sıvı ve buhar fazdaki mol

fraksiyonları eğrisinden faydalanılır ve L (geri sıvı akışı)/ V (buhar ileri akışı) değerlerinden, belirli baş ürün bileşimi için gerekli raf sayısı hesaplanır[4].



Şekil 4.3 : McCabe-Thiele yöntemi ile ikili bir karışım için kademeli batch distilasyon raf sayısı hesaplanması

Kademeli batch distilasyon sürekli besleme akışının sağlanmadığı tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Basit distilasyona oranla daha yüksek kalitede (daha yüksek saflıkta) baş ürün elde edilebilir. Fakat basit distilasyona göre, reflux akımının neden olduğu düşük bir distilasyon hızı vardır ve enerji tüketimi yüksektir. Mevcut tesise raflı bir distilasyon kolonu eklemek ve reflux ile çalışarak kesikli (batch) distilasyon yapmak suretiyle çözücü geri kazanımı yapılabileceği düşünülebilir.

Bu amaçla, başlıca iki bileşenden ibaret bir karışımın kademeli kesikli distilasyon çalışmasında, raf sayısı ve relatif (bağıl) uçuculuğun baş ürün bileşimine olan etkileri incelenmelidir.

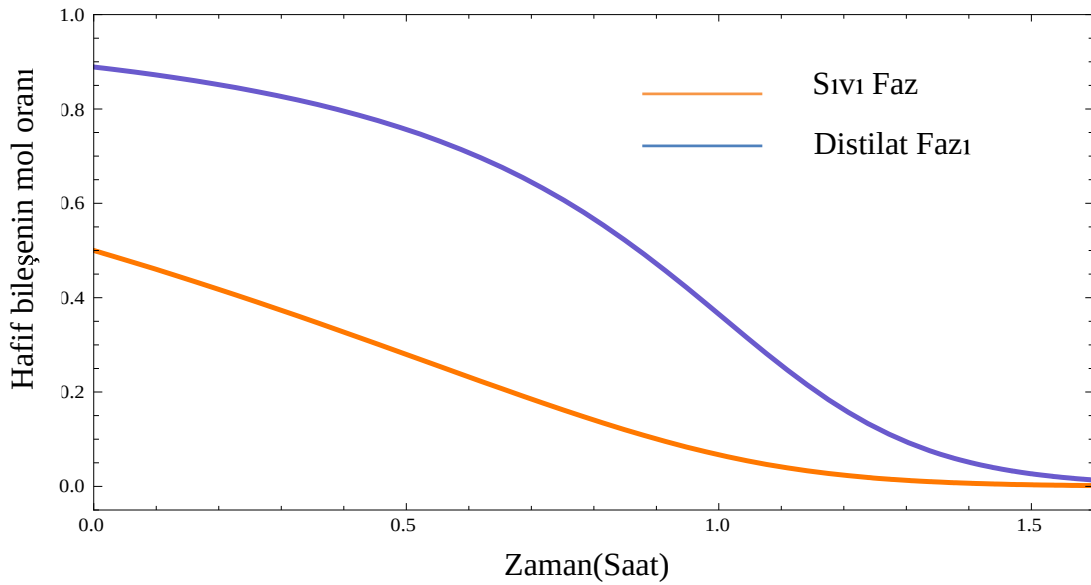
N adet raf ihtiva eden bir kolon içinde, bağıl uçuculuğu sabit ve α değerinde olan bir ikili karışımın kademeli kesikli distilasyona tabi tutulduğunu düşünelim. Belirli bir ayırma için gerekli olan minimum (en az) raf sayısı Fenske eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilir. Fenske eşitliği, tüm (total) reflux şartlarında çalışıldığını, yani yüksek bir reflux oranının gerçekleştirildiğini varsayar [5].

$$\frac{dx_B}{dt} = x_B - \frac{\alpha^{N+1} * x_B}{1 + (\alpha^{N+1} - 1) * x_B} \text{ ve } x_D = \frac{\alpha^{N+1} * x_B}{1 + (\alpha^{N+1} - 1) * x_B} \quad (4.3)$$

t = zaman, α = Bağlı uçuculuk, x_B = taban üründe daha uçucu bileşenin mol fraksiyonu, x_D = Distilat içinde daha uçucu bileşenin mol fraksiyonu

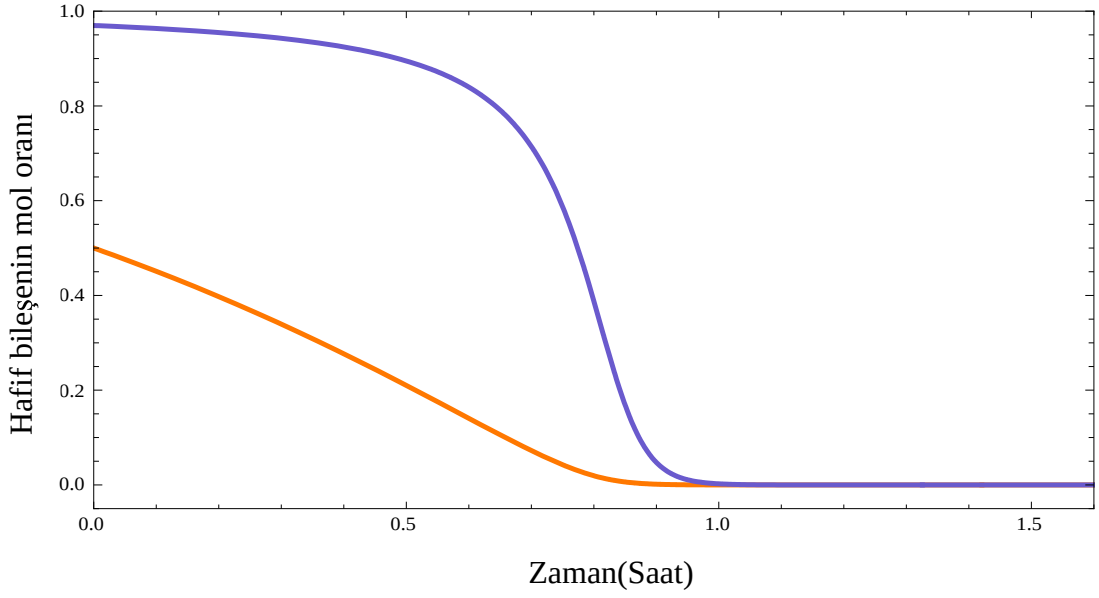
Bu eşitlikten yararlanılarak “mathematica7” hazırlanmış bir program [5] kullanılarak kademeli batch distilasyonda hafif bileşenin kalan sıvı karışımındaki ve distilat (baş ürün) içindeki mol oranının kolonun raf sayısına ve bağlı uçuculuk ile nasıl değiştiğini incelenebilir. Hesaplamalarda, hafif bileşenin (kaynama sıcaklığı düşük olan) 0.5 molar oranına sahip olduğu kabul edilmiştir. Aşağıdaki diyagramlarda turuncu renk ile sıvı fazda hafif bileşenin mol yüzdesi ve mavi renk ile de distilat içinde hafif bileşenin mol yüzdesi gösterilmektedir.

Raf sayısı N=2 ve bağlı uçuculuk $\alpha=2$ alınırsa ;



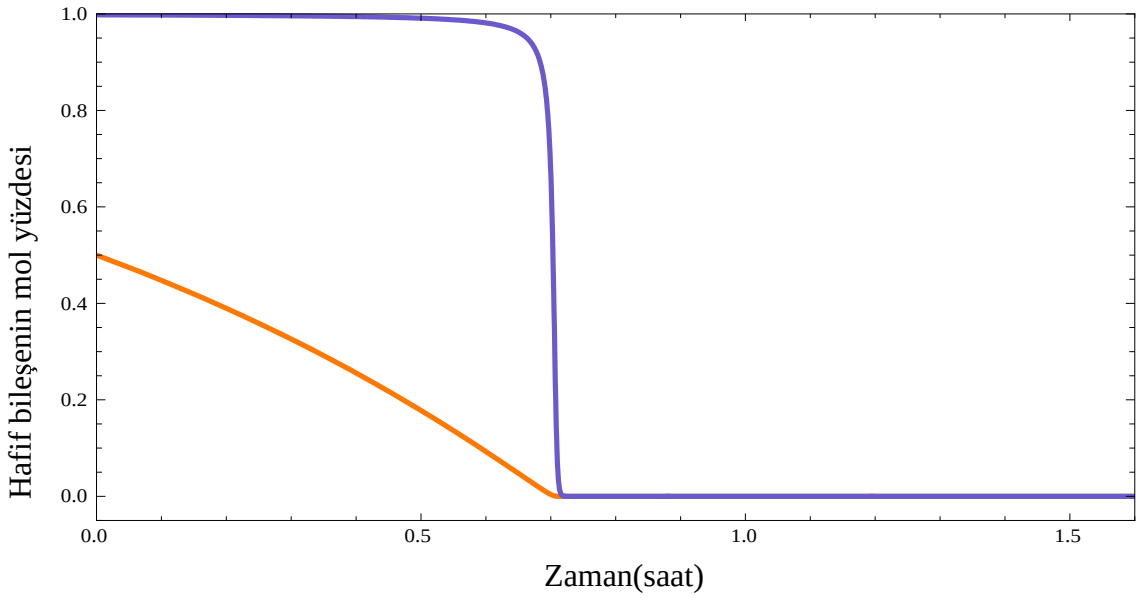
Şekil 4.4 : (Raf sayısı 2 ve bağlı uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş ürün içinde hafif bileşenin fraksiyon değişimi.

Raf sayısı $N=4$ ve bağıl uçuculuk $\alpha=2$ alınır



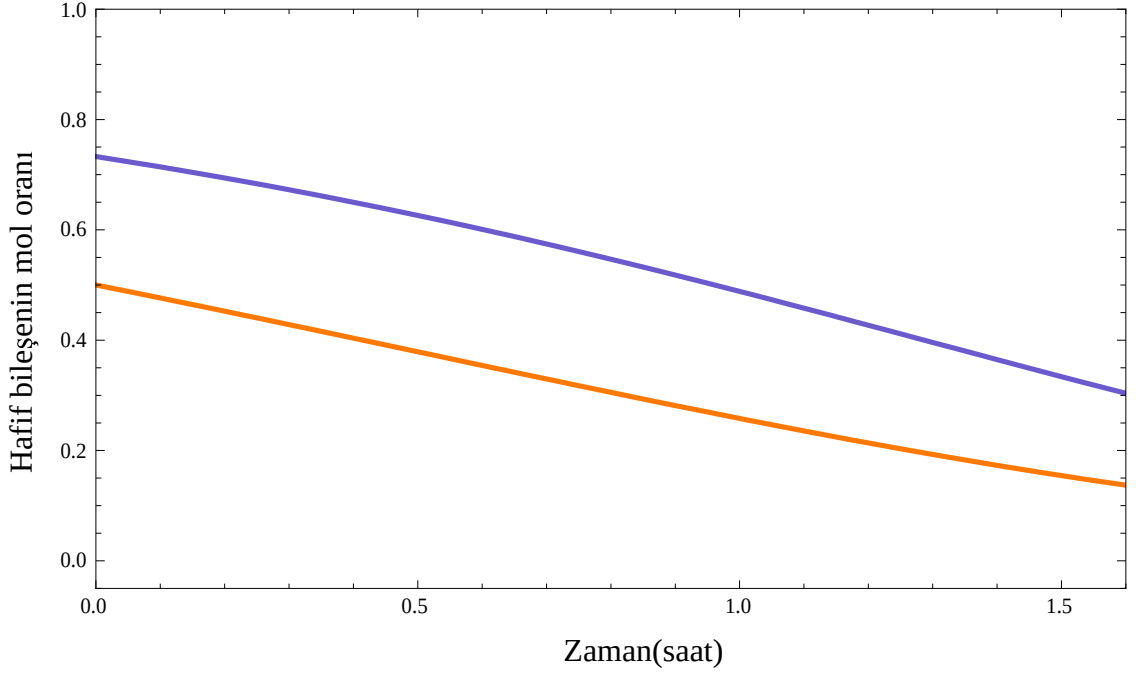
Şekil 4.5 : (Raf sayısı 4 ve bağıl uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi

Raf sayısı $N=8$ ve bağıl uçuculuk $\alpha=2$ alınır;



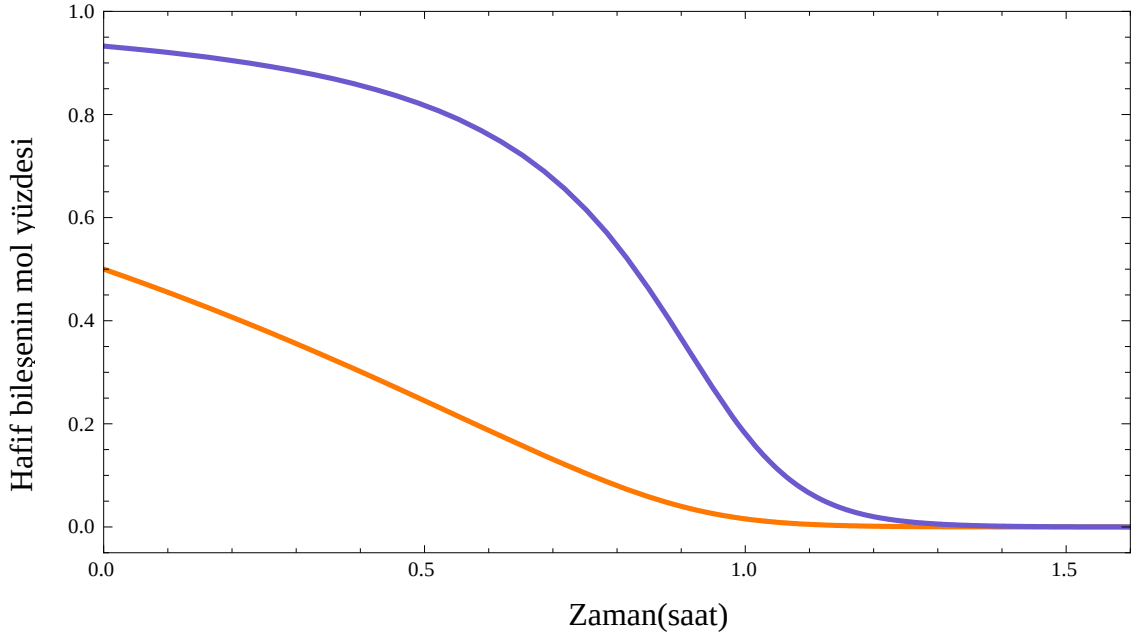
Şekil 4.6 : (Raf sayısı 8 ve bağıl uçuculuk 2) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.

Raf sayısı $N=2$ ve bağıl uçuculuk $\alpha=1.4$ alınırsa;



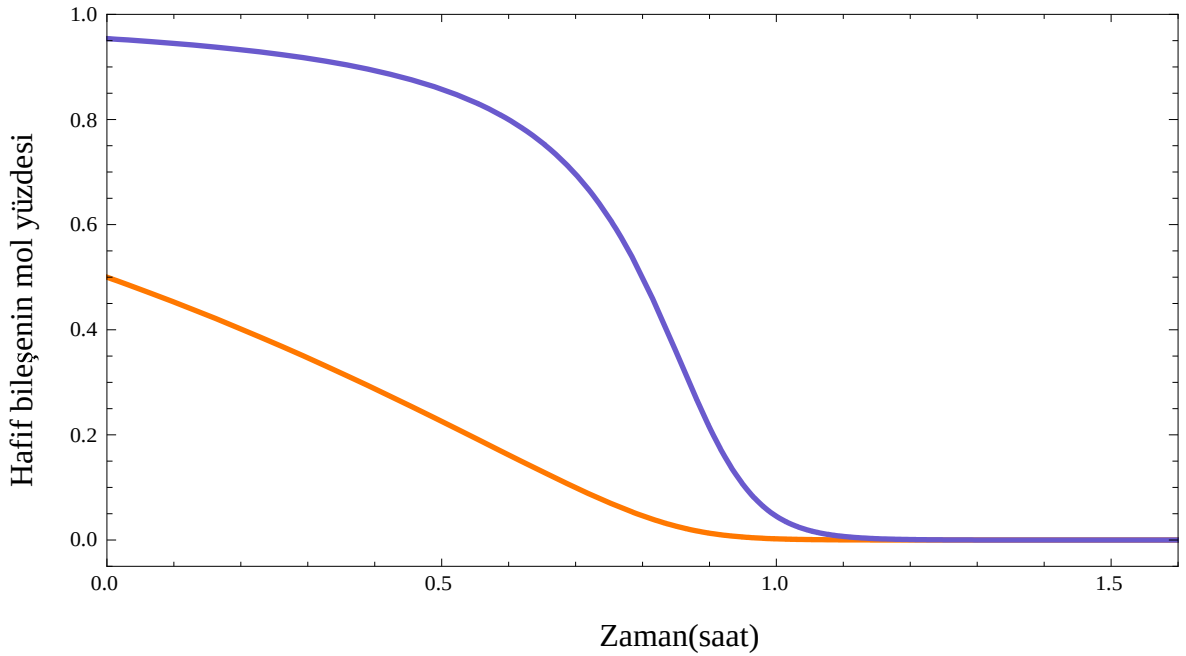
Şekil 4.7 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 1.4) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.

Raf sayısı $N=2$ ve bağıl uçuculuk $\alpha=2.4$ alınırsa;



Şekil 4.8 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 2.4) Kademeli kesikli distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.

Raf sayısı $N=2$ ve bağıl uçuculuk $\alpha=3.6$ alınır;



Şekil 4.9 : (Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuk 3.6) Kademeli batch(kesikli) distilasyonda taban ve baş üründe hafif bileşenin fraksiyon değişimi.

Bu şekiller incelendiğinde, kademeli kesikli distilasyon uygulamasında;

- (a) Raf sayısı sabit tutulup bağıl uçuculuk artarsa, ayırma oranının arttığı görülmektedir. Bu, raf sayısı belirli olan bir kolonda yüksek bağıl uçuculuğu olan bir ikili karışım distile edildiğinde, ayırma veriminin yüksek olacağını göstermektedir.
- (b) Bağıl uçuculuğu sabit ve belirli olan bir ikili karışım, değişik sayılarda raf ihtiva eden kolonlarda distile edildiğinde, kolon raf sayısı ne kadar fazla olursa ayırma oranının, yani ürün safiyetlerinin o kadar arttığı görülmektedir. Ama raf sayısının artması, ünitenin yatırım, işletme ve bakım maliyetlerini beraberce yükseltir.

Sonuç olarak şu söylenmelidir ki, bir ikili sıvı karışımının kademeli distilasyonu yapılarak belirli bir ayırma oranında ürünler elde edilmesinde, karışımın bağıl uçuculuk değeri (α) hem teknik, hem de ekonomik anlamda belirleyici bir rol oynar. Uçuculuk yüksek değerde ise az sayıda rafı olan bir kolon ile dahi kabul edilebilir bir ayırma yapılabilir. Bu durum, oldukça ucuz bir çalışma yapılacağı anlamındadır. Ama relatif uçuculuğu düşük olan bir ikili sıvı karışımının kabul edilebilir derecede

saf ürünlerine ayrılabilmesi için çok sayıda rafı olan bir kolonun kullanılması ve/veya yüksek reflüks oranı kaçınılmazdır. Bu da pahalı bir çalışma yapılması gerektiği anlamındadır.

Bu mantık ile mevcut çözücü geri kazanma tesisinde var olan şartlar göz önüne alınıp, aşağıdaki gibi bir değerlendirme yapılabilir.

Geri kazanılması düşünülen etil asetat çözeltisi içinde bulunan asetik asit , aseton ve metilen diklorür maddeleri, bunlar ile etil asetat'ın oluşturduğu ikili sıvı karışımının bağıl uçuculuğu büyük olduğundan, çok fazla rafı olmayan bir kolon kullanılsa dahi, oldukça kolay ve tatminkar bir şekilde ayrılmaları mümkün gözükmektedir. Fakat etil asetat ile etil alkol'ün oluşturduğu ikili karışımın hem bağıl (relatif) uçuculukları düşük ve hem de birbiriyle azeotrop yapıda karışımlar oluşturması nedeniyle birbirlerinden distilasyon ile ayrılması oldukça güçtür. Çizelge 4.1'de etil asetat , su ve etil alkol bileşiklerinin oluşturduğu azeotrop yapıdaki sıvı karışımların kaynama sıcaklıkları ve bileşimleri gösterilmiştir.

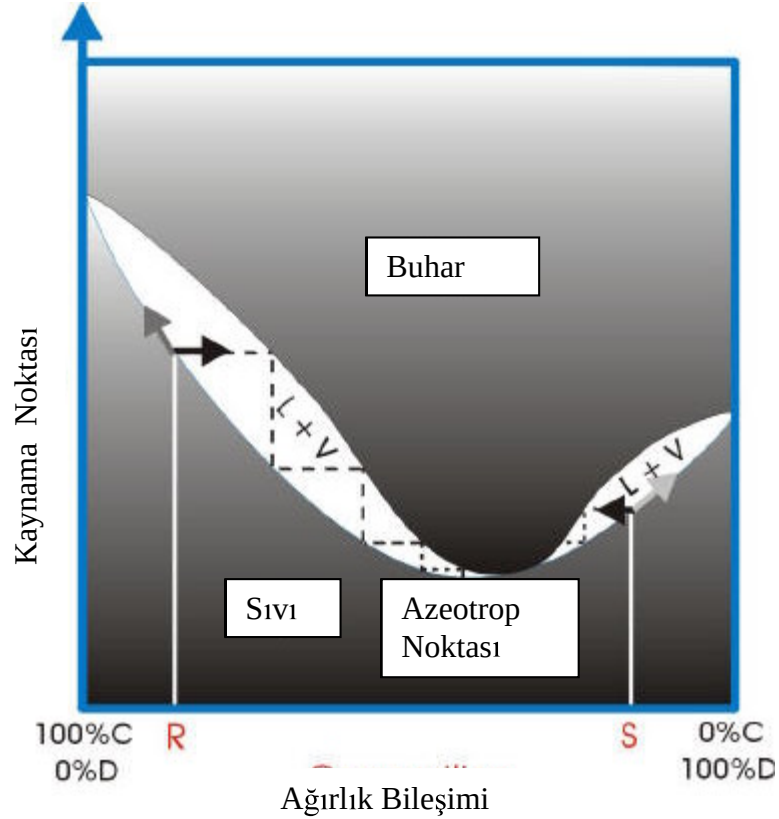
Çizelge 4.1 : Etil asetat/etil alkol/su sistemi azeotropluğu

Bileşen(ler)	Kaynama sıcaklığı - °C	Azeotrop bileşim (Ağırlıkça %)		
		Etil alkol	Etil Asetat	Su
Etil alkol	78.3			
Etil asetat	77.1			
Su	100			
Etil alkol/su	78.2	95.4		4.6
Etil asetat/Su	70.4		91.9	8.1 (2 faz)
Etil alkol/Etil Asetat	71.8	31	69	
Etil alkol/Etil asetat / su	70.2	8.4	82.6	9.0

4.3 Azeotrop Karışımlar

Sabit ve belirli bir kaynama sıcaklığında, sıvı ve buhar fazlarındaki bileşimleri aynı olan çözeltilere “Azeotrop Karışımlar” adı verilir. Azeotrop karışımları, normal distilasyon işlemi ile birbirinden, azeotrop oranından değişik bir ayırma oranında ayırmak mümkün değildir.

Azeotroplar literatürde, minimum kaynayan ve maksimum kaynayan azeotroplar olmak üzere ikiye ayrılır. Minimum kaynayan azeotroplar, azeotrop oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda, maksimum kaynayan azeotroplar ise azeotrop oluşturan sıvıların saf haldeki kaynama sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar. Bilinen azeotropların %90’ı minimum kaynama sıcaklığına sahiptir[6].



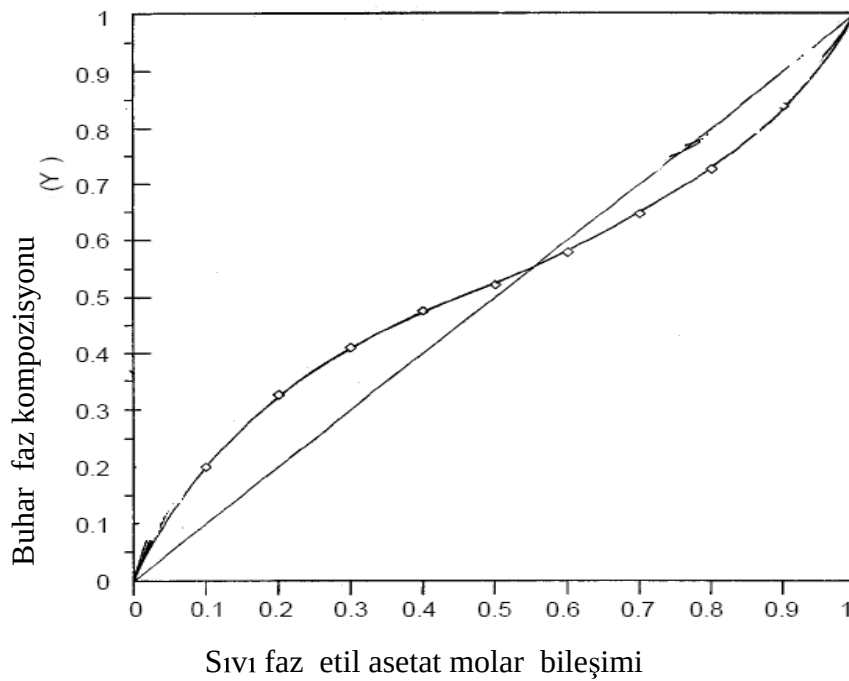
Şekil 4.10 : Minumum kaynayan azeotropların sıvı buhar dengesi [7]

Şekil 4.10’da, azeotrop yapı oluşturan C ve D bileşenlerinden oluşan ikili bir karışımda S bileşimine sahip bir karışımın distilasyonunda 2 kademe sonra D bileşenin sıvı fazda bileşimi azalarak azeotrop noktaya ulaştığı , başlangıçta R

bileşimine sahip bir karışımın distilasyonunda, yaklaşık 4 kademe sonra sıvı fazda D bileşiminin bileşimi artması ile azeotrop noktaya (bileşime) ulaşıldığı görülmektedir.

Etil asetat-etil alkol ikili karışımın denge sıvı buhar denge eğrisi incelendiğinde etil alkol ve etil asetat distilasyonun ayırma verimin düşük düzeyde olacağı öngörülebilir.

760 mmHg basınç altında etil asetat ve etil alkol karışımının sıvı-buhar denge bileşimleri eğrisi Şekil 4.11’de görülmektedir.



Şekil 4.11 : Etil Asetat / Etil alkol sıvı- buhar denge bileşimleri eğrisi.

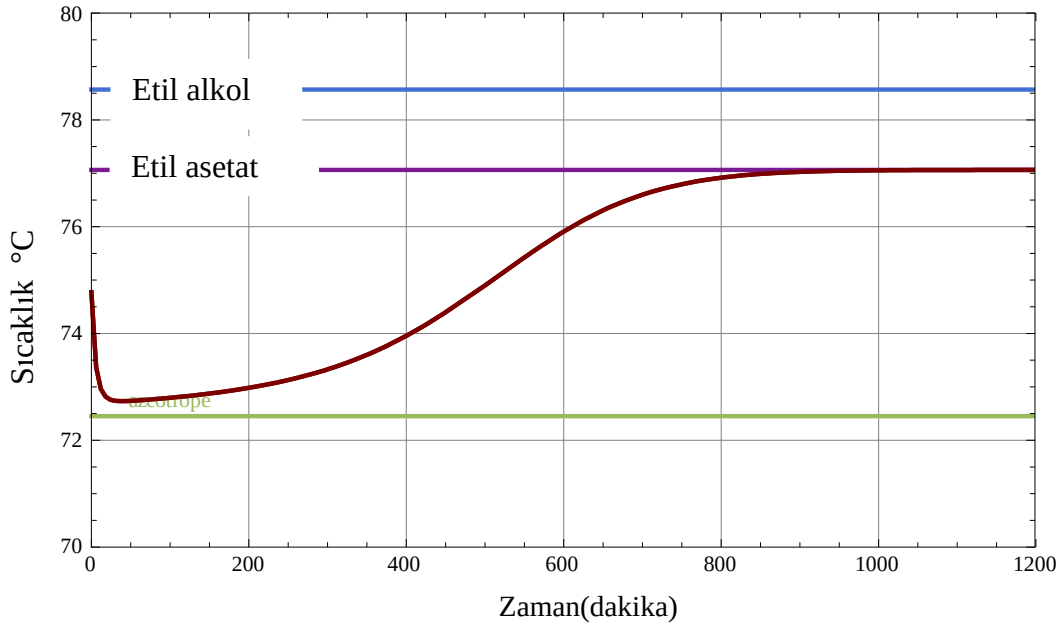
Buhar–sıvı denge eğrisine göre eğrinin 45 ° doğruyu kestiği noktada sıvı ve buhar faz molar bileşimleri birbirine eşit olur. Bu bileşimdeki bir çözeltiyi normal distilasyon ile değişik bileşimdeki çözeltilere ayırmak mümkün değildir. 0.54 etil asetat ve 0.46 etil alkol molar bileşime sahip bu bileşim, etil asetat-etil alkol karışımı için azeotrop bileşimdir.

Etil asetat ve etil alkol karışımının kademeli batch distilasyon ile ayrılması prosesini teorik olarak inceleyen bir çalışmada sistem modellenerek başlangıç bileşimi, reflüks

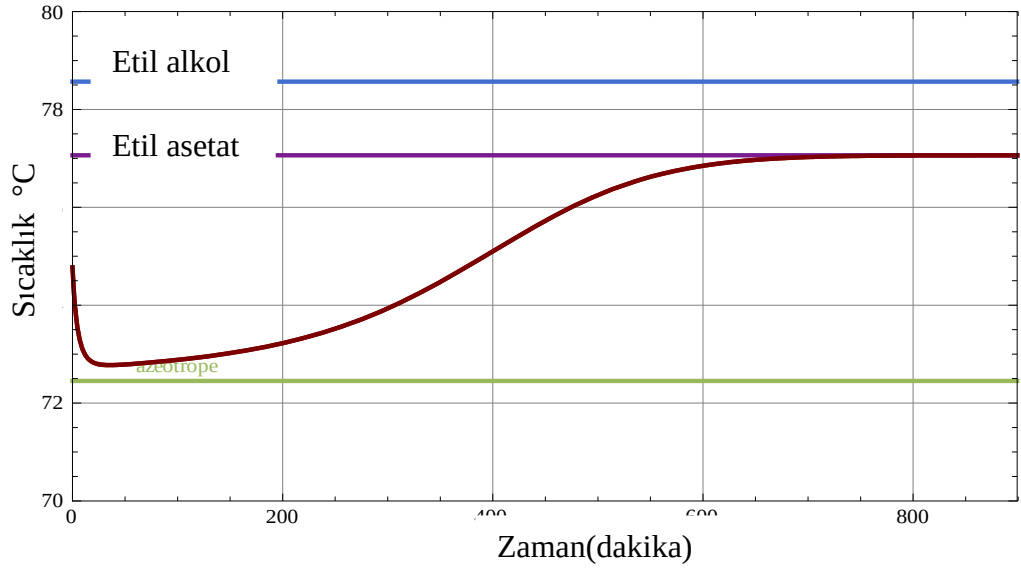
oranı ve raf sayısı değişimi ile kaynama sıcaklığı değişimin izlenmesi için “mathematica” programında bir yazılım [8] oluşturulmuştur.

Toplam 1000 kmol ürünün başlangıçta kaynama kabına alındığı ve buharlaşma hızının sabit 10 kmol/saat olduğu kabul edilmiştir.

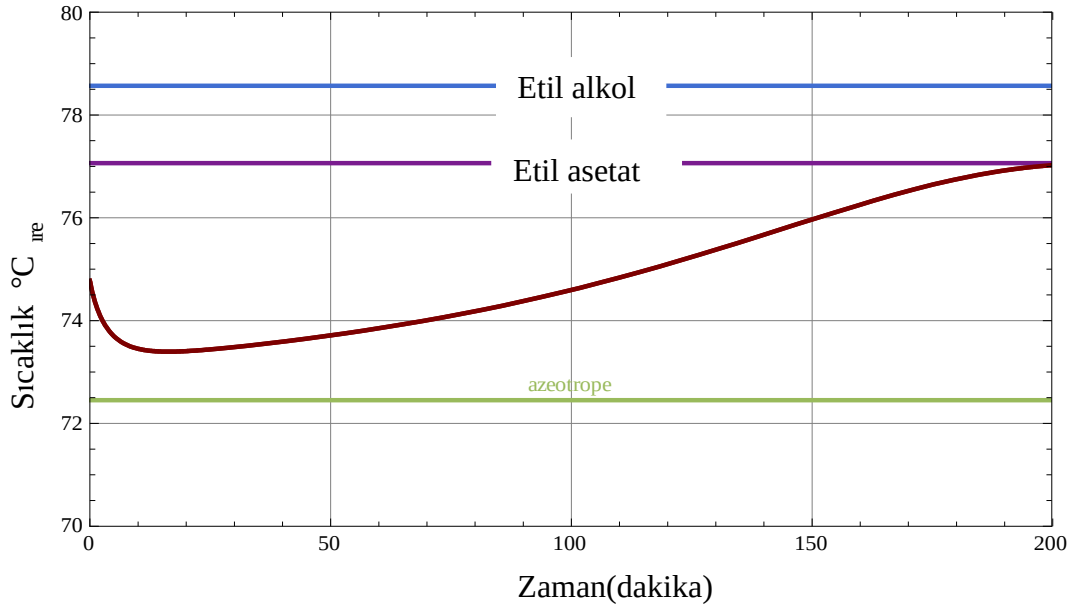
Çeşitli başlangıç molar bileşimleri, reflüks oranları ve raf sayılarından yararlanılarak yapılan distilasyon çalışmalarında, karışımın kaynama sıcaklıklarının zamanla değişimleri, Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’de görülmektedir.



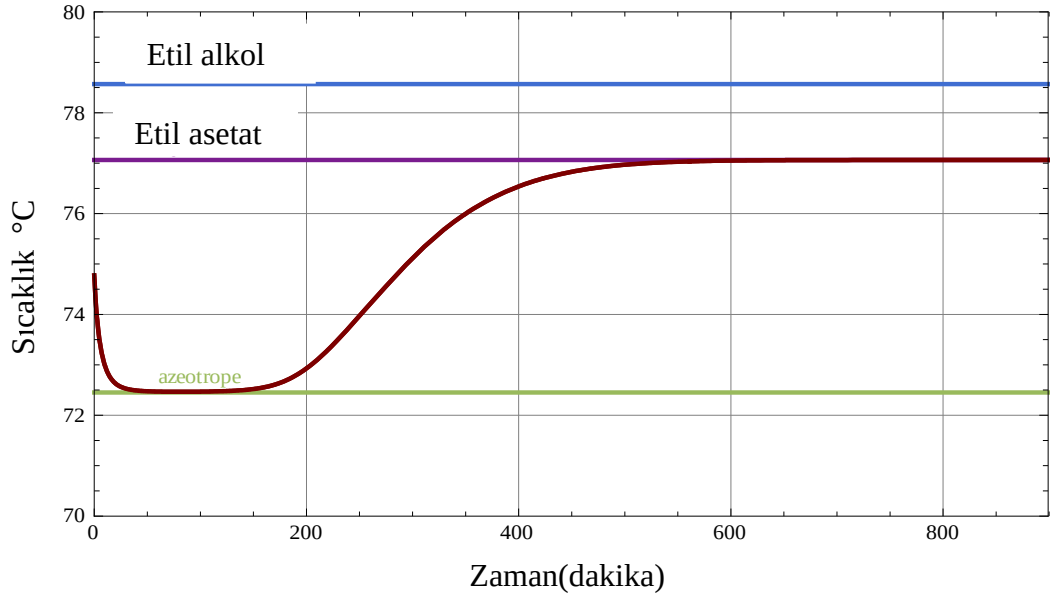
Şekil 4.12 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karışımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, reflüks oranı 1 ve raf sayısı 4)



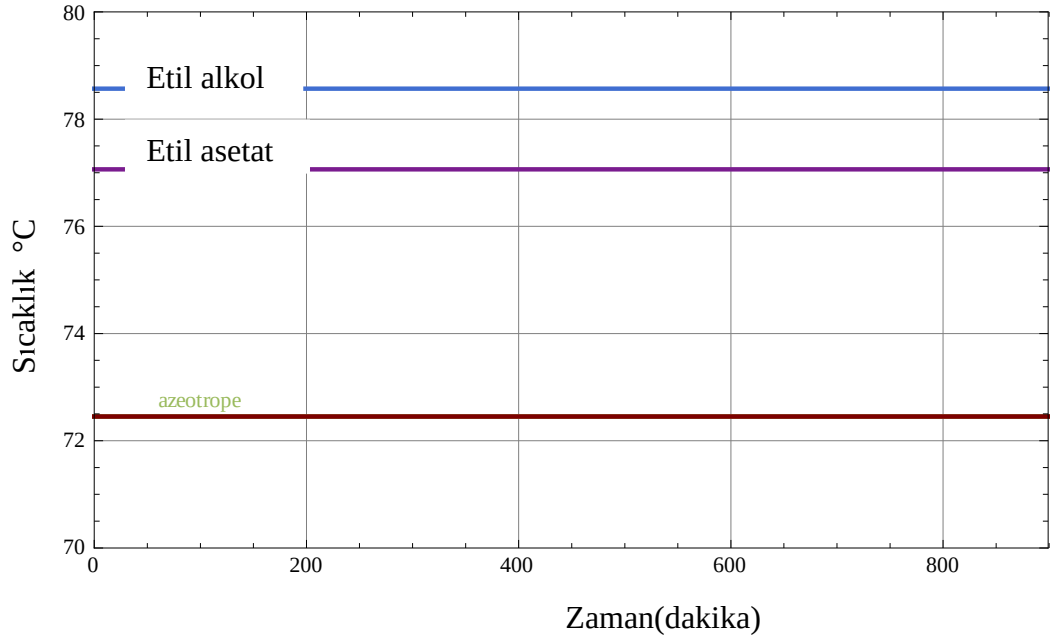
Şekil 4.13 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, refluks oranı 8 ve raf sayısı 4)



Şekil 4.14 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat , %10 etil alkol, refluks oranı 1 ve raf sayısı 12)



Şekil 4.15 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktasının karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%90 etil asetat ,%10 etil alkol, reflux oranı 8 ve raf sayısı 12)



Şekil 4.16 : Etil alkol - etil asetat karışım kaynama noktası karşımın bileşim değişimine göre değişimi (%52 etil asetat , %48 etil alkol, reflux oranı 8 ve raf sayısı 12)

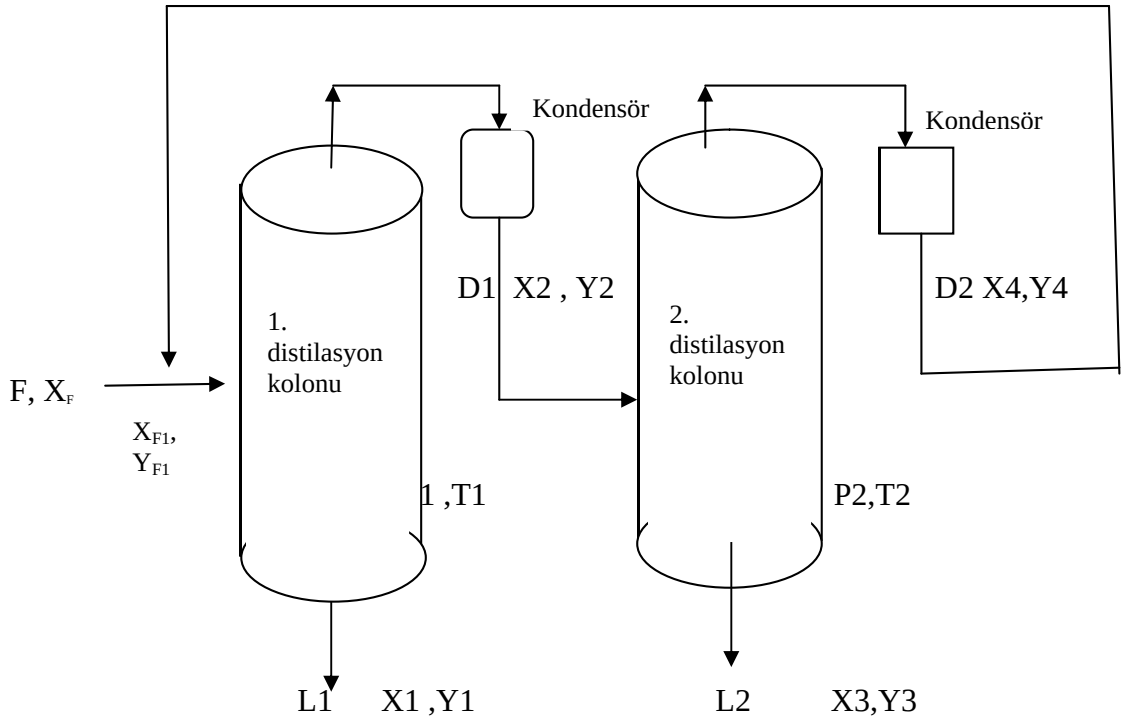
Bu şekiller incelendiğinde raf sayısının artması veya reflüks oranının artması ile ayırma veriminin arttığı açıkça görülür. Fakat yine görülür ki, reflüks oranının artması ile distilasyon hızı azaldığından belirli bir oranda ayırma sağlamak için gerekli distilasyon süresi ve sonuç olarak operasyondaki enerji harcaması artar. Çok rafli kolon ile çalışıldığında ise ayırma verimi artıp kısa sürede kalan çözeltide etil alkol oranı düştüğünden, bu çözeltinin kaynama sıcaklığı etil asetat kaynama sıcaklığına doğru yükselmeye başlar. Fakat başlama bileşimi azeotrop bileşime eşit veya yakın olması durumunda ise kaynama sıcaklığı azeotrop bileşimin kaynama sıcaklığına ulaşmakta ve distilasyon işlemi süresince bu sıcaklıkta sabit kalmaktadır. Reflüks oranının veya raf sayısının artırılması bu durumu değiştirmemektedir.

Azeotrop karışımların distilasyon prosesi ile ayrılması için azeotrop yapının herhangi bir şekilde bozulması (kırılması) gerekmektedir. Bu aşamada, azeotrop yapının kırılması yöntemleri ve bunların mevcut tesise uygunluğu değerlendirilecektir.

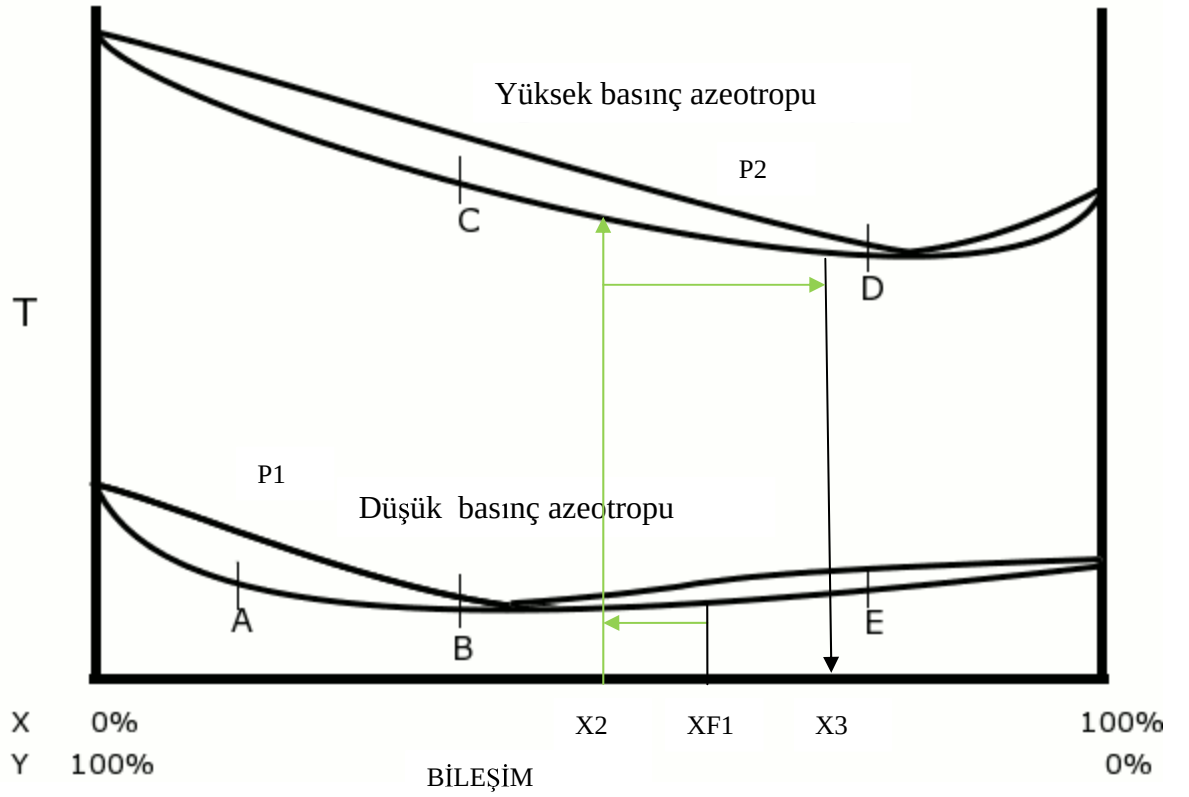
4.3.1 Basınç değişimi ile azeotrop yapının kırılmasına dayalı azeotropik distilasyon

Ortam basıncı değiştirilerek azeotrop yapının kırılması mümkündür. Bunun için genel olarak, farklı basınçlarda çalışan iki ayrı distilasyon kolonu kullanılır ve bileşenler bu kolonlar arasında değiştirilir.

Azeotrop bileşimde veya bunun yakını sayılan bir bileşimde bulunan karışım birinci kolona beslenir ve burada karışım, düşük basınç altında distile edilir. Kolonun tabanından, hemen hemen saf X bileşeninden ibaret olan bir taban ürünü (L1) alınır. Distilat (D1) ise, diğer yüksek basınç kolonuna verilerek, buradan da gene hemen hemen saf Y bileşeninden ibaret olan bir taban ürünü (L2) alınır. Bu yüksek basınç kolonundan alınan ve azeotrop bileşimine yakın bir bileşime sahip distilat (D2), düşük basınç kolonuna beslenen akım ile birleştirilerek tekrar işleme sokulur.



Şekil 4.17 : Basınç değişimi distilasyonu



Şekil 4.18 : Basınç değişimi distilasyonunda sıvı-buhar denge bileşimi eğrileri.

XF1 1. kolon besleme bileşimidir. Birinci kolon sonrası distilat bileşimi X2 olur. X2 bileşime sahip besleme akışı ikinci kolona beslenir. İkinci kolon sonrası distilat bileşimi X4 olur.

Etil alkolden etil asetat üretilen bir tesiste, ürün etil asetatın saflaştırılması prosesinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, bu yöntem incelenmektedir [9]. Bu çalışmada, ana ürün etil asetat'ın, birlikte bulunduğu izopropil alkol ve asetaldehit yan ürünleri ile reaksiyona girmemiş etil alkolden ayrılması için 3 adet kolondan yararlanan bir distilasyon sistemi önerilmektedir. Burada birinci kolonda kaynama sıcaklığı düşük olan asetaldehit ayrılırken, düşük basınçta çalıştırılan ikinci kolonda etil asetat-etil alkol azeotropu ve etil alkol-izopropil alkol karışımı ayrılır. Bunu izleyen yüksek basınç (10 bar) kolonunda ise, etil alkol-etil asetat azeotrop bileşimi bozularak, bileşenler % 99 saflıkta ayrılabilirler[9].

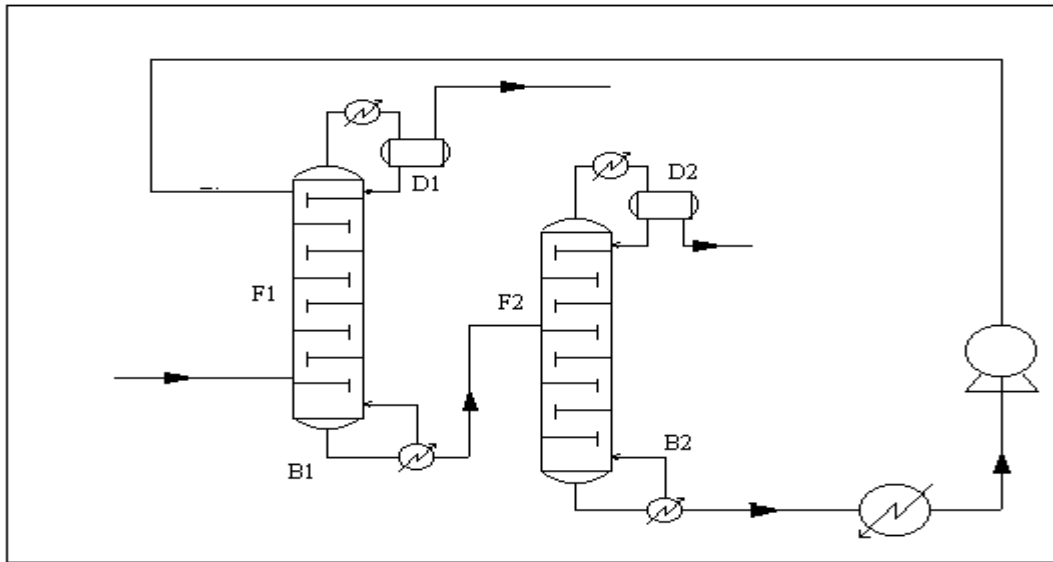
Çalışmada, yüksek basınç distilasyonunda transfer (pompalama) maliyeti, yatırım maliyeti ve yüksek basınç ve sıcaklık için enerji (utility) maliyetinin yüksek düzeyde olacağı, ayrıca yüksek basınçta çalışılacağından iş güvenliğinin sağlanması için ilave güvenlik tedbirleri alması gerektiği ve bunun da yatırım ve işletme maliyetini artıracığı önemle vurgulanmaktadır.

4.3.2 Çözücü katkılı azeotropik distilasyon

Azeotropik bileşimin kırılarak distilasyonun gerçekleşmesi için, diğer bir yöntem, azeotropik bileşimdeki karışıma, “entrainer (ayırma ajanı)” adı verilen bir başka çözücü ilave etmektir. Böyle yapıldığında ayırmada kullanılan çözücünün etkisiyle karışımın bileşimi ve bağıl uçuculuğu değişir. Genelde, azeotropu oluşturan esas bileşenlerin uçuculuğu daha yüksektir. Bu nedenle distilasyon yapıldığında, kolondan baş ürün olarak alınırlar. Sisteme ilave edilen ayırma ajanı ise, bileşenlerden iki şekilde ayrılabilir. Bazı ayırıcı bileşenler, çözelti içinde ayrı bir faz oluşturabilirler ve böylece sistemden ayrılabilirler. Bu mümkün olmadığında ise ayırıcı ajanı ayırmak amacıyla, genellikle basınç altında olmak üzere çözücü ekstraksiyonu ve/veya distilasyon yöntemleri uygulanabilir. [6].

Ayırma ajanı seçiminde önemli olan hususlar şöyle özetlenebilir.

- Hidrokarbonlar içinde çözünebilmeli.
- Azeotrop içinden kolayca ayrılabilmesi.
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalı.
- Distilasyon süresince kararlı olmalı.



Şekil 4.19 : Örnek azeotropik distilasyon

Şekil 4.19 de örnek bir azeotrop distilasyon prosesi görülmektedir. F1 kolonuna karışım ile birlikte ayırma ajanı beslenir ve kolondan hafif bileşen distilat (baş ürün) ayrılır. F2 kolonunda ise, ağır bileşen distilat (baş ürün) olarak ayrılır. F2

kolonundan ayırma ajanı bileşimi yüksek taban ürün ilk kolona geri beslenir. Böylece ayırma ajanının uzun süre sistemde kullanılabilir.

Yapılan bir çalışmada etil asetat, etil alkol ve su üçlü karışımında farklı olası entrainerler (ayırma ajanı) kullanılarak Çizelge 4.2 ve 4.3 'de belirtilen sonuçlar elde edilmiştir[10]. Bu çalışmada kesikli distilasyon 3 inch (=7.6 cm) çapında ve 5 raftan oluşan kolunda uygulanmıştır. Tüm deneysel çalışmaların atmosferik şartlar altında gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Çizelge 4.2 : Etil Asetat-etil alkol-su azeotropik distilasyon denemeleri

Ayırma	Etil alkol ve su karışımından etil asetatın ayrılması
Metot	Azeotrop Distilasyon
Bağıl Uçuculuk- ayırma ajanı yok	1,00 (azeotrop) yakın
Bulunan ayırma ajanları	~50, farklı kompozisyon
Bulunan ayırma ajanları kullanılması ile bağıl uçuculuk değişim aralığı	1,6 - 3,7
Etkin ayırma ajanları sınıfları	Glikollar , oksijenlenmiş bileşikler, sülfür veya nitrojen içeren organik bileşikler

Çizelge 4.3 : Etil Asetat-etil alkol-su azeotropik distilasyon ayırma ajanları(entrainer) etkinlikleri

Ajan	Bağıl Uçuculuk	Açıklama
1:1:1 Gliserin /etilen glikol /1,4-bütandiol	3,7	Etil asetat baş ürün
1:1 Gliserin /dietilen glikol	3,4	Etil asetat baş ürün
1,4-Bütandiol	3,2	Etil asetat baş ürün
1:1:1:1 Gliserin / etilen glikol / tetraetilen glikol/1,5-pentandiol	2,9	Etil asetat baş ürün
1:1 Etilen glikol/dimetilformamid	2,6	Etil asetat baş ürün
Propilen glikol	2,4	Etil asetat baş ürün
1:1:1 Gliserin /etilen glikol /adiponitril	2,1	Etil asetat baş ürün

Etil asetat'tan etil alkol'ün ayrılması için önerilen ayırıcı ajanlarının hiçbirisi, iyileştirmenin yapılmak istendiği üretim tesisinde kullanılmamaktadır. Bu ayırıcı ajanlardan herhangi biri kullanılarak etil asetat ekonomik bir şekilde geri kazanılsa dahi, bu geri kazanma önerilmemeli ve yapılmamalıdır. Çünkü yukarıda sayılan ayırıcı ajanların eser miktarları dahi geri kazanılan etil asetat içinde bulunursa, hem üretimde söz konusu olan reaksiyonların verimlerini etkiler, hem de yan reaksiyonlara neden olabilirler. Buna göre, son ürün üzerindeki olası olumsuz etkileri değerlendirildiğinde, ilave ayırma ajanı kullanmak mevcut tesis şartlarında sağlıklı görülmemektedir. Ayrıca ayırma ajanının bizzat kendisi ve geri kazanımı ilave yatırım ve işletme maliyeti gerektirmektedir.

4.3.3 Azeotrop çözeltilerin ayrılması için kullanılan diğer ayırma yöntemleri

Moleküler elek yöntemi: Azeotrop çözelti, içinde moleküler elek görevi yapan gözenekli yapıya sahip bir malzeme bulunan bir yatak içinden geçilir. Uygulanan ısı ve basınç etkisiyle bileşenlerden birinin moleküler elek malzeme tarafından absorbe edilerek karışımdan ayrılması sağlanır. Takiben, basınç ve/veya ısı değişimi ile absorbe edilen bileşen moleküler elekten alınır ve moleküler elek tekrar kullanılabilir.

Kimyasal bağlama yöntemi: Bu yöntemde çözeltiye, bileşenlerinden biri ile reaksiyona girerek, uçucu olmayan veya daha az uçucu olan yeni bir bileşik oluşturan üçüncü bir madde (ayırma ajanı gibi) ilave edilir. Sonra klasik distilasyon ile bileşenler birbirlerinden ayrılabilir. Etil alkol-su azeotrop çözeltisine kalsiyum oksit (CaO) ilave edilir ve kuvvetle karıştırılırsa, CaO ile su reaksiyona girerek, uçucu olmayan ve etil alkol içinde çözünmeyen kalsiyum hidroksit oluşur. Filtreleme ile kalsiyum hidroksitin tamamı etil alkol'den ayrılarak, hemen hemen saf etil alkol elde edilir [11].

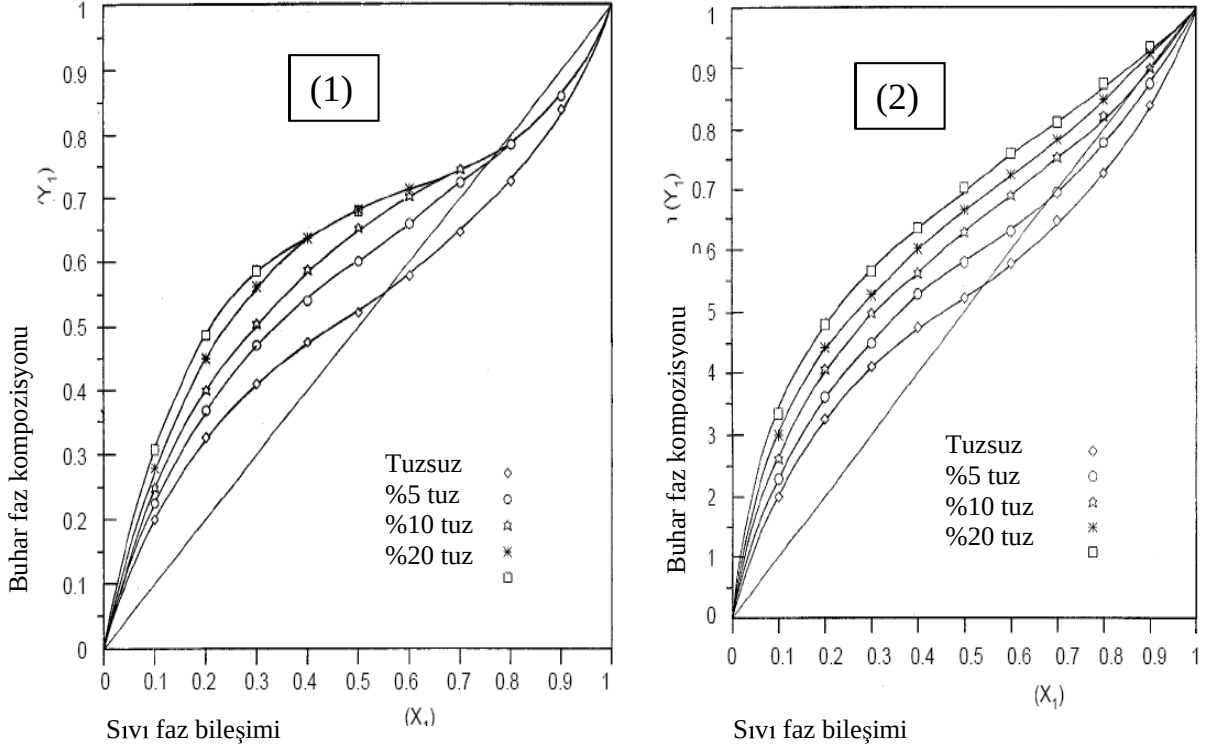
Ekstraksiyon distilasyonunda yaygın olarak kullanılan diğer bir ayırma yöntemidir. Azeotrop distilasyon benzer olarak bileşenlerden biri ile çözünürlüğü düşük olan farklı bir ayırma ajanı kullanılır. Faz oluşturan distilat içinde, ayırma ajanının çözüldüğü faz ayrılarak diğer bileşenden ayrılır. Örnek olarak %20 aseton , %80 kloroform azeotrop karışımına su eklenerek azeotropluk kırılır. Distilasyon sonrası

distilat karışımında, aseton içeren su fazı kloroform fazından ayrılır. İçinde aseton içeren su fazı reflüks olarak kolona geri beslenebilir[11].

Membran ayırma: Bir membranın, azeotrop karışımı oluşturan bileşenlerden birini diğer bileşenden daha fazla geçirmesi esasına dayanır. Yapılan bir çalışmada [12] etil asetat-etil alkol karışımının ayrılması için pervaporasyon yöntemi ile 100-130°C’de %1, %5, %10 ve %30 etil alkol içeren etil alkol-etil asetat buhar karışımının NaY zeolit mebrandan geçirilerek endüstriyel boyutta (2,9 kg etil alkol/saat) ayrıştırılabileceği belirtilmektedir [12]. Bu yöntemin yalnız başına kullanılması yerine distilasyon sonrası azeotrop bileşimdeki karışımın ayrılması için kullanılması düşünülebilir. Fakat yüksek kapasiteli üretimler geniş yüzey alanları ve buna bağlı olarak yüksek yatırım maliyeti gerektirecektir.

Oldukça başarılı sonuçların alındığı diğer bir yöntem ise iyonik tuz kullanımıdır. Azeotrop karışıma tuz ilavesi yapılarak karışımın azeotropik bileşimi ve kaynama sıcaklığı değiştirilebilmektedir.

Atmosferik basınç altında etil alkol-etil asetat denge eğrisi üzerine tuz etkisinin incelenmesi için yapılan bir çalışmada [13] oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada etil asetat-etil alkol karışımına uçuculuğu çok az olan lityum klorür, lityum bromür ve lityum iyodür ilave edilerek buharlaştırılmış ve şu sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 4.20 : Etil alkol-etil asetat karışımına lityum klorür (1) ve lityum iyodür (2) tuzlarının ilavesi ile sıvı–buhar denge eğrisinin değişimi.

Çalışma sonucu olarak özellikle lityum bromür ve lityum iyodür ilaveleri ile oldukça başarılı sonuç elde edilmiştir. % 15 lityum bromür veya % 20 lityum iyodür ilavesi ile etil asetat-etil alkol azeotrop bileşimi tamamen kırılmakta ve distilasyon ile %100'e yakın ayırma yapılabileceği görülmektedir.

Fakat etil alkol içinde kalan tuzun tekrar kullanımı konusunda bir bilgi verilmemiştir. Geri kazanım yapılamaz ise yüksek miktarlarda harcanacak tuz miktarları ilave işletme maliyeti doğuracaktır. Diğer yönden eğer etil alkol içindeki tuzun geri kazanılması için evaporasyon uygulanacak olursa, bu da büyük bir enerji tüketimi gerektirir.

Mevcut geri kazanım tesisinde başlangıç karışım içinde zaten var olan çözünmüş katı bileşiklerden ilave edilecek tuzun daha sonra ayırmak neredeyse mümkün değildir veya çok fazla işletme ve yatırım maliyeti gerektirecektir. Tuz ilavesi ile kaynama sıcaklığı yükseleceğinden distilasyon sürecinde harcanacak enerji miktarı da nispeten artacaktır. Tuz ilavesi ile iyileştirme yapılması ekonomik açıdan uygun görülmediği için, uygun bir proses olarak değerlendirilmemiştir.

4.4 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon

Distilasyon dışında kullanılan diğer önemli bir temel ayırma yöntemi de ekstraksiyon işlemidir. Başarılı ekstraksiyon proseslerinde işletme ve enerji maliyeti açısından oldukça büyük kazançlar sağlanabilmektedir.

Ekstraksiyon işlemi, diğer ayırma yöntemlerine nazaran oldukça basit bir prosesdir. Eğer kullanılan çözücülerin fiyatları düşük ise, maliyeti oldukça düşük bir ayırma yöntemi kabul edilebilir. Enerji tüketimi sadece karıştırma ve fazların transfer sürecinde harcanmaktadır. Bu da oldukça düşük bir enerji tüketimidir. Önemli bir konu ise, çözünen maddenin daha sonraki süreçte çözücü veya su fazından arındırılması işlemidir. Örnek olarak eğer bir sonraki süreçte distilasyon uygulanacaksa çözücünün kaynama sıcaklığının ve buharlaşma ısısının düşük olması istenir. Eğer istenmeyen safsızlık diğer faza geçiriliyorsa ve bu faz atık durumuna çıkıyorsa, atık fazın (çözüntünün) geri kazanılma veya atık olarak uzaklaştırılma maliyetleri de önemlidir.

Bir çözüntünün, içindeki belirli bir maddeyi daha fazla çözen ve aynı zamanda çözüntünün diğer bileşeni ile karışmayan (bunun içinde çözünmeye veya çok az çözünen) bir diğer çözücü ile temas geçirilerek, çözünen maddenin az çözündüğü fazdan diğer faza (çözücüye) kütle transferinin sağlanması prosesine ekstraksiyon adı verilir.

Faz değiştiren bileşenin iki ayrı faz içinde transfer oranı belirleyen dağılım transfer katsayısı K, aşağıdaki gibi tanımlanır[14];

$$K = \frac{[A]_1}{[A]_2} \quad (4.4)$$

[A]₁; Çözünün maddenin birinci çözücü içinde denge derişimi.

[A]₂; Çözünün maddenin ikinci çözücü içinde denge derişimi.

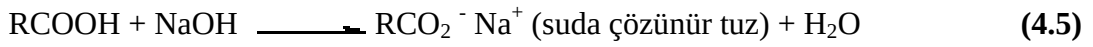
Eksraksiyon işleminde K değerini belirleyen başlıca parametreler, (a) Çözücülerin polarite dereceleri, (b) Çözücüler ve bileşenlerin moleküler yapısı, (c) Ortamın pH değeri ve (d) Sıcaklık olarak sıralanabilir.

Genel olarak polar maddeler polar çözücülerde, nonpolar maddeler nonpolar çözücülerde daha fazla çözünürler. Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken

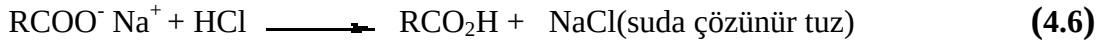
hususlar çözücülerin birbirleriye karışmaması, birbiri içindeki çözünürlüklerinin çok az olması, işlemiden sonra çözünen maddeden kolay ayrıştırılabilmesi, dinlendirme sürecinde fazların hızlı ve net bir şekilde ayrılması , çözünen madde veya diğer çözücü ile herhangi bir reaksiyona girmemesidir.

pH derecesi, özellikle karboksilik asit, amin ve fenol grubu taşıyan bileşiklerinin ekstraksiyon işlemlerinde önemli olur[14,15].

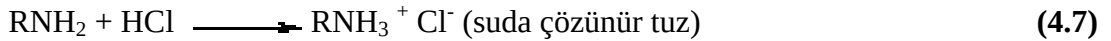
- Karboksilik asit gurubu taşıyan organik bileşiklerin su fazında çözünürlükleri oldukça düşüktür. Fakat alkali ortamda (Sodyum karbonat, Sodyum hidroksit) pH değeri yükseltildiğinde çözünürlükleri artar.



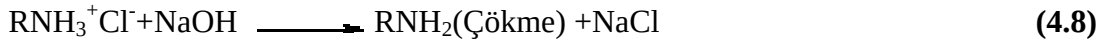
Su fazında çözünen organik molekülün tuz yapısı, pH değeri düşürülerek asidik ortamda değiştirilir ve çözünürlüğü azaltılır. Bu yöntem ile ekstraksiyon işleminde organik asit molekülünün organik çözücü fazına geçmesi veya çözücü olmadığı durumda kristalize halde çöktürülmesi sağlanabilir.



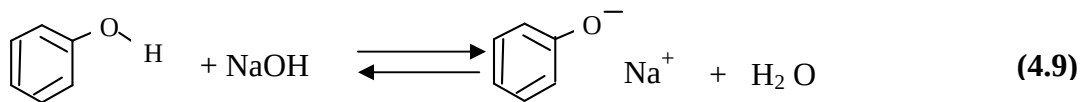
- Amin grubu taşıyan organik bileşikler su fazında çözünürlükleri oldukça düşüktür. Hidroklorik asit ile pH değeri düşürüldüğünde çözünürlüklerini artar.



Tersi durumda sodyum hidroksit ile pH değeri yükseltildiğinde amin grubu taşıyan bileşik suda çöker.



- Fenol grubu taşıyan organik bileşikler karboksilik grubu taşıyan bileşiklere benzer olarak pH değeri yükselttilerek su fazında çözünürlükleri artırılabilir.



Fenollerin suda çözünmesi işleminde sodyum hidroksit gibi kuvvetli alkaliler kullanılır. Ancak pH değerinin değiştirilmesi sürecinde molekül yapısının değişmediğinden, yani herhangi bir şekilde bozunma olmadığından emin olunmalıdır. Eğer bozunma söz konusu ise, bozunmanın olmadığı pH aralığı belirlenmeli ve ekstraksiyon işlemi bu aralıkta yapılmalıdır.

Ekstraksiyonda sıcaklığın sınırlı bir etkisi vardır. Örneğin fazların ayrılma hızı üzerinde etkilidir. İki fazın ayrılma hızına, ayırma kabının geometrisi de önemli derecede etkili olur. Çok yayvan kaplar çözücü ile su arasındaki ara yüzeyi çok fazla artırır ve ayrılma mesafesi kısalır. Fakat fazların ayırma sürecinde olumsuzluk yaratabilir. Özellikle ayırma sürecinde fazların kısmen karışmasına neden olabilir. Fazla dikey kaplar ise ayrılma mesafesini artıracığından ayrılma süresini uzamasına neden olacaktır. Özellikle yavaş ayrılan ekstraksiyon işlemlerinde olumsuzluk yaratabilir [16].

Ekstraksiyon işleminin tasarım ve işletme optimizasyonunda dikkatli olarak değerlendirilmesi gereken hususlar, (a) Çözücü seçimi, (b) İşletme koşulları, (c) İşlem tipi, (d) Ekstraktör tipi, (e) Tasarım kriteri olarak sıralanabilir[17].

4.4.1 Çözücü seçimi

Çözücünün kütle transfer katsayısı (K) büyük ve seçiciliği yüksek olmalı, yani sadece istenen bileşeni ekstrakte etmelidir. Ayrıca diğer fazı oluşturacak çözücü içinde çözünürlüğünün düşük olması gerekir. Kolay ve ekonomik bir şekilde geri kazanılabilmelidir. Diğer önemli faktörler ise kaynama sıcaklığı, yoğunluğu, yüzey gerilimi, viskozitesi, aşındırıcılığı, yanıcılığı, zehirli olup olmaması, kararlılığı, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesidir.

4.4.2 İşletme koşulları

Ekstraksiyon işleminde sıcaklık, pH ve faz ayrılma zamanı, verim ve seçicilik üzerine önemli derecede etkili olurlar. Basıncın etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Sıcaklık genelde seçiciliği artırmak için yararlanılan bir değişkendir. Sıcaklığın artması ile viskozite düşürülerek kütle transferine olan direnç azaltılır. Sıcaklığın, kristallenme , seçicilik ve karşılıklı çözünürlük üzerine etkileri de dikkate alınmalıdır.

pH değeri, kütle transfer katsayısının artırılmasında ve olası bozunmaların engellenmesinde yararlı olur.

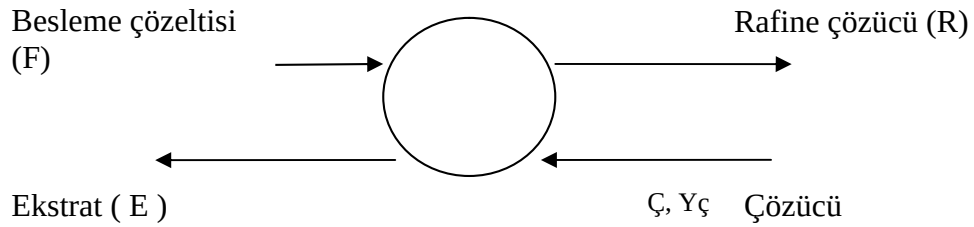
Ayrılma zamanı, özellikle kısa süre içinde bozunabilen bileşenlerle çalışılıyorsa, önem arz eder. Ayrılma süresinin uzaması toplam ekstraksiyon süresini uzatacağından kapasitenin düşmesine neden olur.

4.4.3 Uygulama şekilleri

Ekstraksiyon işlemi, iki farklı biçimde uygulanabilir.

4.4.3.1 Çapraz akış uygulaması

Genelde kesikli proseslerde uygulanır. Batch ekstraktörler genelde düşük ve birbirinden farklı üretimlerin yapıldığı ilaç ve tarım ilaçları gibi endüstri kollarında yaygın olarak kullanılır. Çok az aşamanın gerektiği yıkama ve nötralizasyon işlemlerinde çapraz akış ekstraksiyon uygulaması ekonomik ve esneklik açısından uygunluğu nedeniyle tercih edilir. Genelde reaksiyon işlemlerinde de kullanılan karıştırmalı tank ekstraksiyon işlemi için kullanılır. Karışım ve çözücü sırayla cihaza alınır, belli bir süre karıştırılır ve sonra dinlendirilerek fazların ayrılmasına müsaade edilir. Prosesin esnek olmasına karşılık yüksek çözücü gereksinimi ile genelde düşük bir ekstraksiyon verimi söz konusudur.



Şekil 4.21 : Tek kademeli çapraz akım ekstraksiyonu

X_F , X_R , Y_C , and Y_E sırayla çözünen katı bileşenin besleme çözeltisi, rafine sıvı, çözücü ve ekstrat içindeki ağırlık fraksiyonudur. Toplam kütle dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$F \cdot X_F + C \cdot Y_C = R \cdot X_R + E \cdot Y_E \quad (4.10)$$

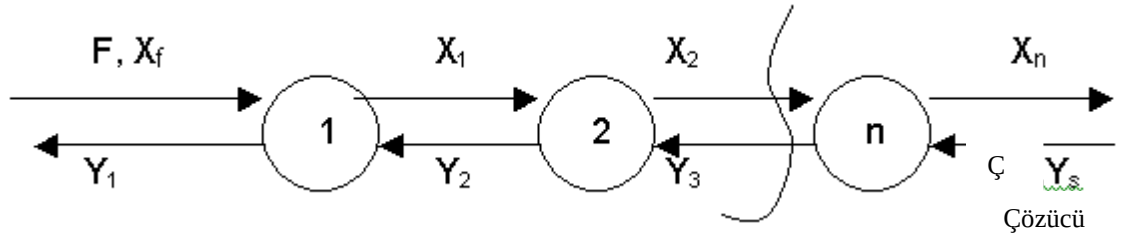
Besleme çözücüsü ve ekstrat çözücüsü birbirleri içerisinde hiç çözünürlüğünün olmadığını ve başlangıçta ekstrat çözücü içinde çözünen olmadığı kabul edilirse ;

$$F \cdot X_F = R \cdot X_R + E \cdot Y_E \quad (4.11)$$

denklemleri elde edilir.

4.4.3.2 Karşılıklı akım uygulaması

Çapraz akım uygulaması genelde düşük kapasiteli batch(kesikli) tesislerde yer bulmaktadır. Fakat yüksek kapasiteli ve çözücü verimin yüksek olması istenen durumlar için karşılıklı akım mikserleri veya kolonları geliştirilmiştir. Karşılıklı akım uygulaması kütle transfer gücünü koruyarak optimum performansı sağlar.



Şekil 4.22 : Çok kademeli karşılıklı akım ekstraksiyonu

n no'lu kademe için kütle denklemi şu şekilde verilmiştir[17].

$$X_r = X_f * (K*Ç/F - 1) / ([K* Ç/F]^{n+1} - 1) \quad (4.12)$$

K : Dağılım transfer katsayısı

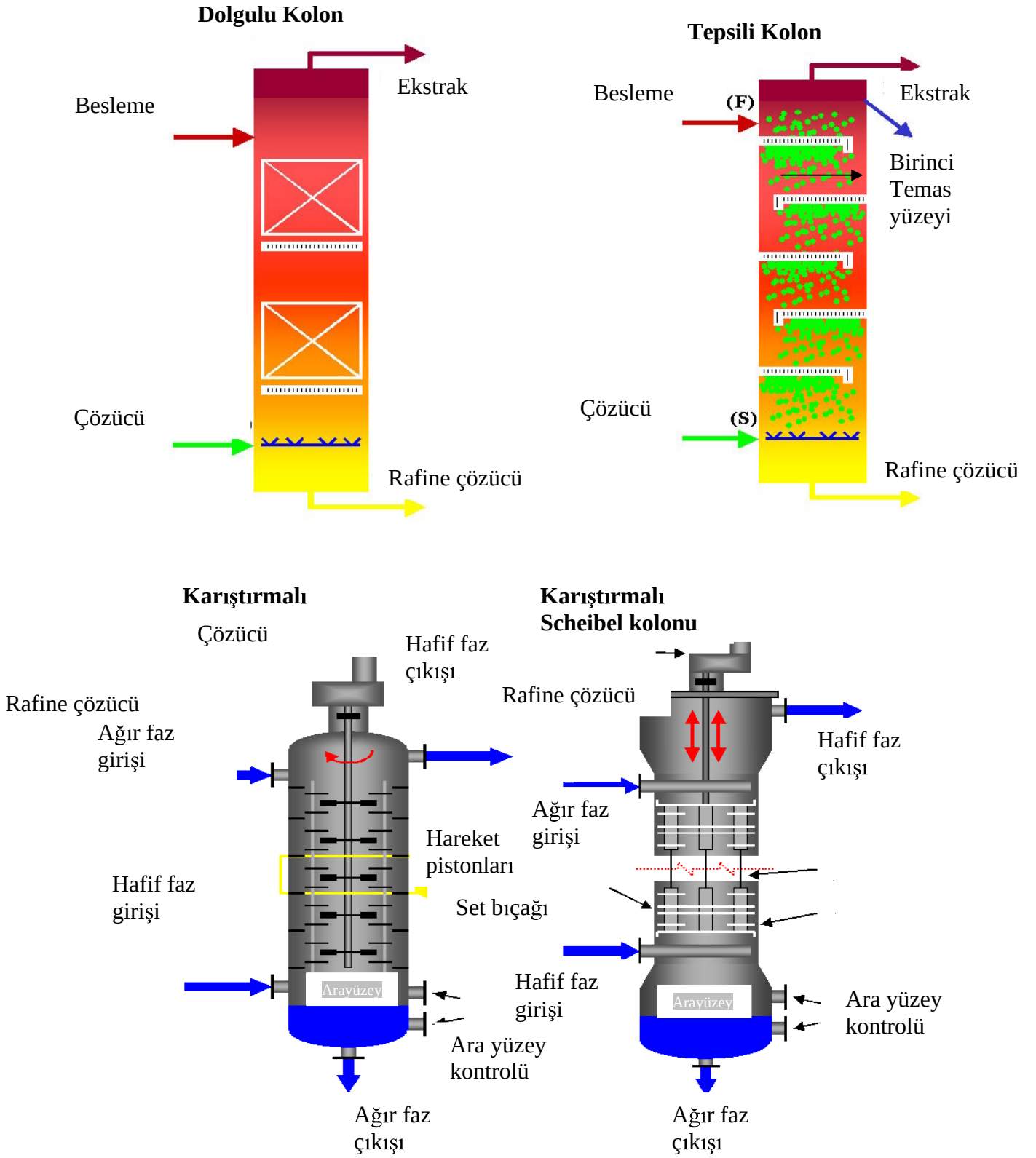
Ç : Çözücü miktarı

F: İçinde ekstrakte edilecek çözünen maddeyi içeren çözelti miktarı

4.4.4 Ekstraktör tipi

Ticari olarak önemli ekstraktör tipleri aşağıda sıralanmıştır[17].

- Mikser grubu : Sıralı mikser grubundan oluşur. Genelde yüksek karıştırma ve uzun dinlendirme süresi gereken ekstraksiyon işlemlerinde kullanılır. Basit kesikli proses kaplarında besleme ve çözücü karıştırılır ve dinlendirilerek ayrılır.
- Santrifüj Ekstraktörü : Yüksek hızda dairesel dönen makine ile fazların ayrılma süresi kısaltılır.
- Kolon kontaktörü – Karşılıklı akım ekstraksiyon uygulamasına kullanılan kolonlar kimya sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda örnek ekstraksiyon kolon tipleri verilmiştir.



Şekil 4.23 : Ekstraktör kolon modelleri

Ekstraktör seçiminde aşama sayısı gereksinimi, sıvı özellikleri(viskozitesi, yoğunluk, ayrılma hızı ,yüzey gerilimi v.b) ve proses koşulları(akış debisi, katı bileşen olması, güvenlik ve bakım) dikkate alınmalıdır.

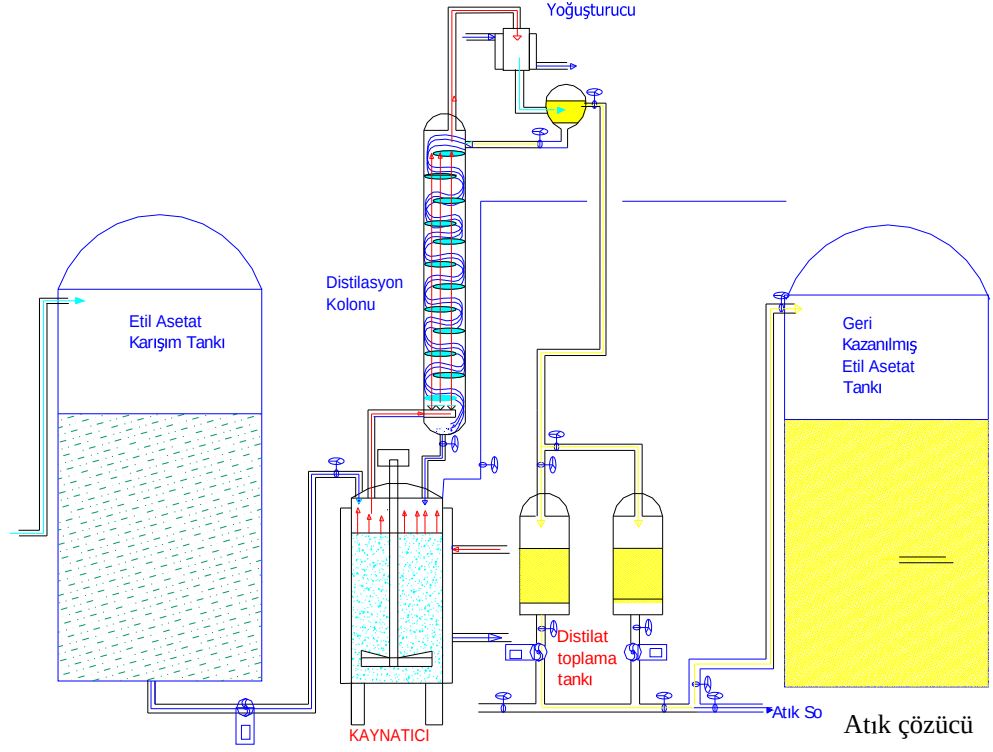
5. ETİL ASETAT GERİ KAZANIM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN ALTERNATİF AYIRMA YÖNTEMİ SEÇİMİ

Ana bileşimi etil asetat olan ve içerisinde değişik oranlarda etil alkol, aseton, metilen diklorür ve asetik asit uçucu safsızlıkları ve değişik uçucu olmayan çözünmüş katı organik bileşikler içeren karışımdan etil asetatın öncelikli olarak uçucu olmayan çözünmüş katı organik bileşiklerden ve diğer uçucu safsızlıklardan yüksek ayırma verimi ile ayrılması hedeflenmektedir. Geri kazanılan etil asetatın en az % 97 ağırlık yüzdesine sahip olarak ayrılması istenmektedir. Önerilecek yeni proseste belirtilen hedeflerin sağlanmasının yanında en az yatırım ve işletme maliyeti getirmesi amaçlanmıştır.

Karışımda çözünmüş uçucu olmayan katı bileşenlerden ayrılması için mevcut tesiste kesikli basit distilasyon işlemiyle eş zamanlı gerçekleşen evaporasyon yöntemi uygulanmaktadır. Evaporasyon işlemine kalan karışımın ekipmandan transfer edilebilecek viskoziteye kadar devam edilebilir. Genel işletme prensibi olarak en fazla % 95 hacim yüzdesi değişimine kadar evaporasyon işlemine devam edilmektedir.

Proses oldukça basit olduğundan işletme maliyeti oldukça düşüktür. Uçucu olmayan organik bileşenler için ayırma hızı oldukça yüksektir. Fakat evaporasyon süreci ile aynı proses kapsamında yapılan kesikli basit distilasyon ile etil asetatın uçucu diğer safsızlıklardan istenen düzeyde ayrılmamakta ve ayırma verimi düşmektedir.

Mevcut sistemde bulunan kesikli basit distilasyondan çıkan buharın yoğunlaştırılması yerine rafli distilasyon kolonuna verilerek ayırma verimin artırılması amaçlanabilir. Böylece proses kademeli kesikli distilasyon prosesi şeklini alacaktır.



Şekil 5.1 : Rafly kolon eklenmesi sonrası mevcut geri kazanım batch (kesikli) distilasyon sistemi

Distilasyon işlemi kaynama sıcaklıkları arasında oldukça fark bulunan bileşenlerin ayrılmasında oldukça etkili bir ayırma yöntemidir. Fakat kaynama sıcaklıkları birbirine yakın , başka ve daha doğru bir söylemle birbirlerine göre bağıl (relatif) uçuculukları düşük olan (1'e yakın) bileşenleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılması oldukça güçtür. Yüksek raf sayısı ve/veya yüksek reflüks oranı gerektirir , sonucu olarak yatırım ve işletme maliyetinin yüksek düzeylere çıkmasına neden olur.

Başlangıç karışım bileşenlerinin atmosfer basıncı altında kaynama sıcaklıkları:

Metilen Diklorür : 40 °C , Etil Alkol : 78 °C , Aseton : 56.3 °C,

Asetik asit : 118 °C, Etil asetat : 77 °C

Ayırma prosesinde amaç ana bileşen olan etil asetatın geri kazanım oranının artırılmasıdır. Diğer bileşenlerin birbirinden ayrılması bu çalışmada önemli olmadığı için incelenmesine gerek görülmemektedir.

Diğer muhtemel uçucu bileşenlerin kaynama sıcaklıkları ile ana bileşen (etil asetat) kaynama sıcaklığı kıyaslanarak distilasyon verimi öngörülebilir.

Etil asetat KN – Metilen Diklorür KN = 37 °C

Etil asetat KN – Aseton KN = 20.7 °C

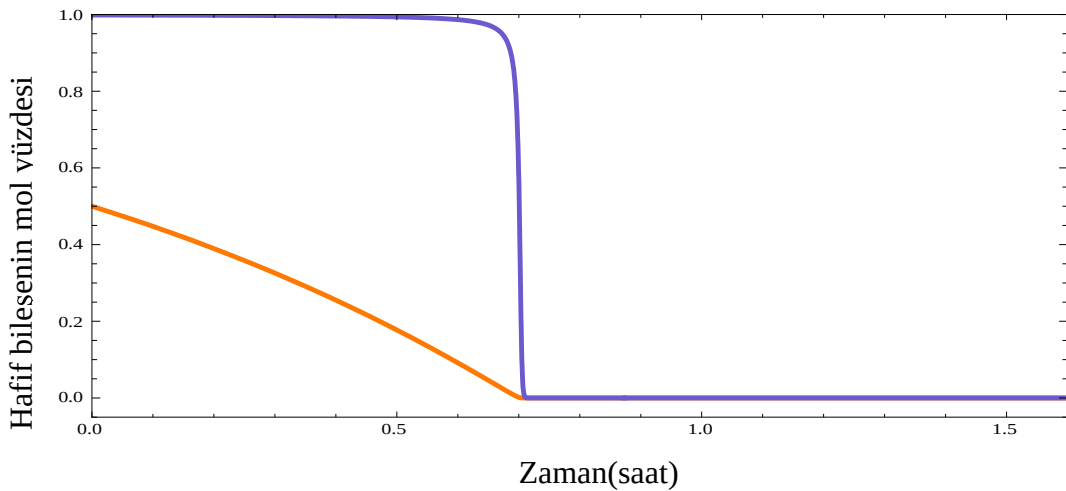
Etil asetat KN – Asetik asit KN = 41 °C

Görüldüğü gibi, bu maddelerin kaynama sıcaklıkları birbirinden oldukça farklı olduğundan, batch basit distilasyon ile ayrılmaları kolaydır ve ayırma verimi yüksek düzeyde olur.

Buna karşılık etil asetat'ın kaynama sıcaklığı ile etil alkol'ün kaynama sıcaklığı arasındaki fark sadece 1°C olduğu, etil alkol ile etil asetat arasındaki bağıl uçuculuk değeri 1'e yakın olduğu ve ayrıca iki bileşen karışımı azeotrop yapı oluşturduğu için, gerek basit distilasyon , gerekse kademeli batch distilasyon ile bunların birbirinden ayrılması oldukça güçtür. Atmosfer basıncı altında bağıl uçuculuk 1'e yakın olduğunda distilasyon veriminin artırılması için distilasyon kolonu raf sayısının veya refluks oranının çok yüksek düzeyde tutulması gerekecektir.

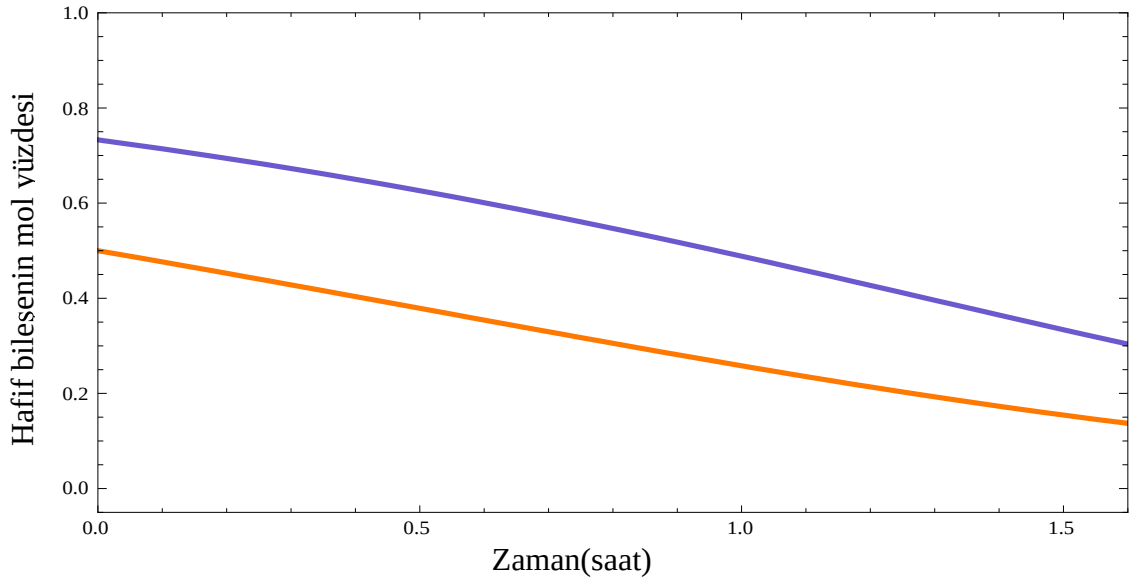
Örnek bir sistem 4.2 Kademeli Kesikli Distilasyon başlığı altında ele alınmıştı ve bağıl uçuculuğun düşük olması durumunda distilasyon veriminin düşük olduğu gösterilmiştir(Şekil 4.6 , Şekil 4.7).

Raf sayısı 8 ve bağıl uçuculuğu 2 alırsak ;



Bağıl uçuculuk yüksek iken ayırma verimi oldukça yüksektir. Tersı durumda;

Raf sayısı 2 ve bağıl uçuculuğu 1.4 alırsak ;



Distilasyon veriminin bağıl uçuculuk değeri düşük olan (1 e yakın) etil alkol etil asetat karışımı için oldukça düşük düzeyde kalacağı öngörülmüştür.

Mevcut şartlar değerlendirilirse;

- Her batch için başlangıç bileşiminin az-çok değişiyor olması,
- Her batch içinde muhtemelen 5 adet farklı uçucu bileşenin bulunması,
- Her batch için başlangıç uçucu olmayan çözünmüş katı bileşenlerin miktarının değişmesi ve diğer uçucu bileşenlerin bağıl uçuculukları üzerindeki etkisinin hesaplanamaması,

nedenleriyle, bu geri kazanım çalışması için bir distilasyon kolonu tasarımı yapmak ve raf sayısı belirlemek oldukça güç olacaktır.

Azeotropluğu kırılması için alternatif ayırma yöntemleri 4.3 Azeotropluk başlığı altında ele alınmıştır. Azeotrop distilasyon yöntemi sisteme katılacak ayırma ajanının bir bölümünün etil asetat'tan tam olarak ayrılamaması olası görülmüştür. Fabrikanın çalışma alanı olan ilaç üretim prosesinde çözücü olarak kullanılacak etil asetat bünyesinde, üretim prosesi ve bitmiş ürün üzerindeki etkileri bilinmeyen eser miktarda yeni bir safsızlık bulunması, bilinmeyen olası sonuçları nedeniyle hiç arzu edilmez. Bu nedenle azeotrop distilasyon çalışması da değerlendirme dışına alınmıştır. Ayrıca daha sonra ayırma ajanının geri kazanım süreci ilave yüksek işletme ve yatırım maliyeti getirecektir. Diğer bir azeotropluk kırma yöntemi olan

değişen basınç distilasyonu aynı başlık altında ele alınmıştır ve yüksek basınç altında çalışma nedeniyle getireceği yüksek işletme maliyeti ve iş güvenliği riski nedeniyle bu yönteme de olumlu bakılmamıştır. İyonik tuz ilavesi ile azeotropluğun kırılması yöntemi ile çalışmanın da, kullanılan tuzun geri kazanımın çok fazla işletme maliyeti doğuracağı öngörülerek ve mevcut işletme şartları değerlendirilerek, alternatif bir ayırma yöntemi olamayacağına kanaatine varılmıştır. Alternatif bir ayırma yöntemi olarak sunulan mebran kullanımının da büyük akış debileri karşılayamayacağından endüstriyel bir yöntem olamayacağına kanaat getirilmiştir.

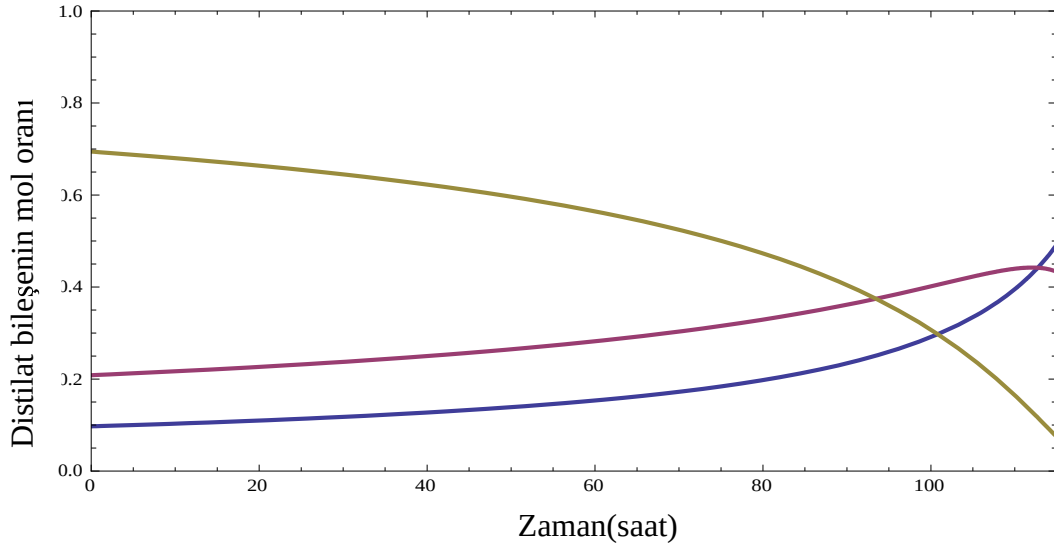
Mevcut batch basit distilasyon sisteminde çoklu karışımların ayrılmasında ayırma verimini etkileyecek en önemli parametre bağıl uçuculuktur.

Bağıl uçuculuğun, 3 bileşenden oluşan bir karışımın kesikli basit distilasyon üzerindeki etkisi “mathematica” programında hazırlanan bir yazılım kullanarak incelenebilir[18].

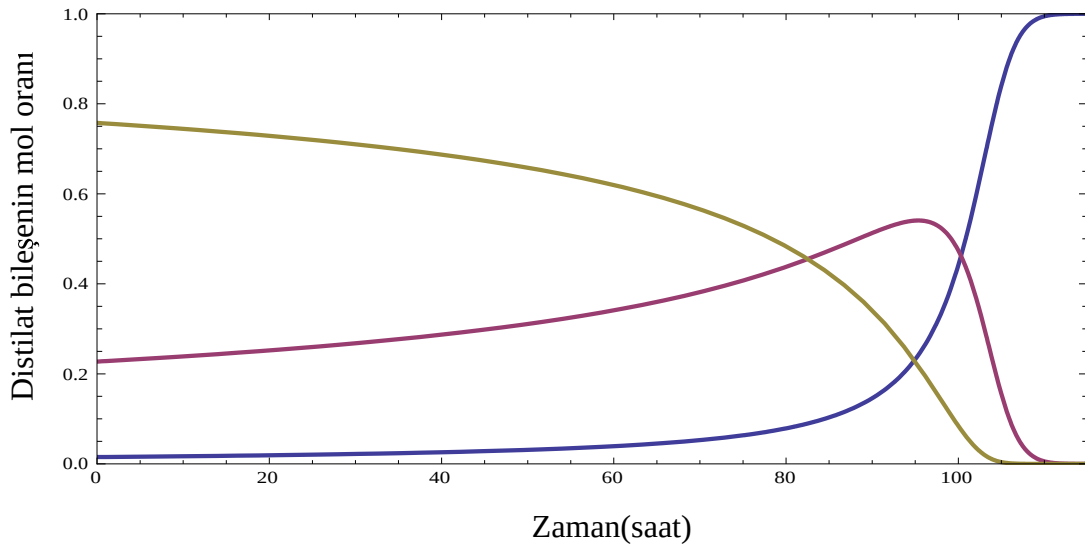
Ağır bileşeni C, hafif bileşeni A olarak tanımlanan, molar bileşimi sırasıyla %20, %30, %50 olan 3 bileşen ibaret 120 kmol başlangıç karışımı, buharlaşma hızının sabit ve 1 kmol/saat olduğu batch basit distilasyon işlemine tabi tutulduğunda bağıl uçuculuğa bağlı olarak distilasyon verimin zamanla değiştiği aşağıda çeşitli grafik çizimleri ile gösterilmiştir.

Grafikte mavi renk ağır bileşeni (C) , yeşil renk hafif bileşeni (A) ve bordo renk de orta bileşeni (B) karakterize etmektedir.

α_{BA} (B bileşenin A bileşene göre bağıl uçuculuğu) = 0.7 , $\alpha_{BC} = 2$ alınırsa;

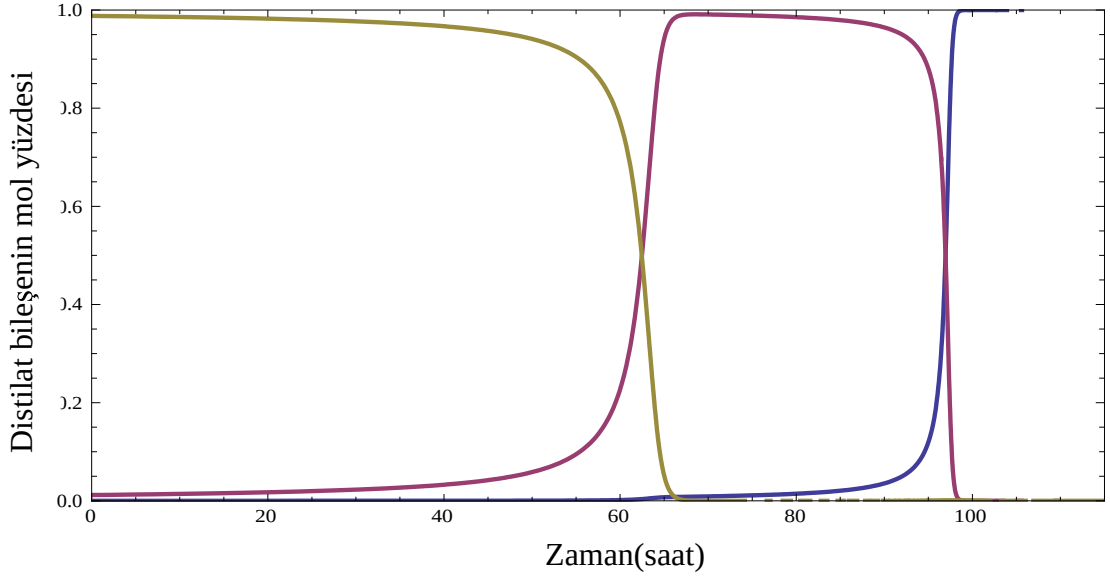


Şekil 5.2 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.7$, $\alpha_{BC} = 2$)



Şekil 5.3 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.1$, $\alpha_{BC} = 2$)

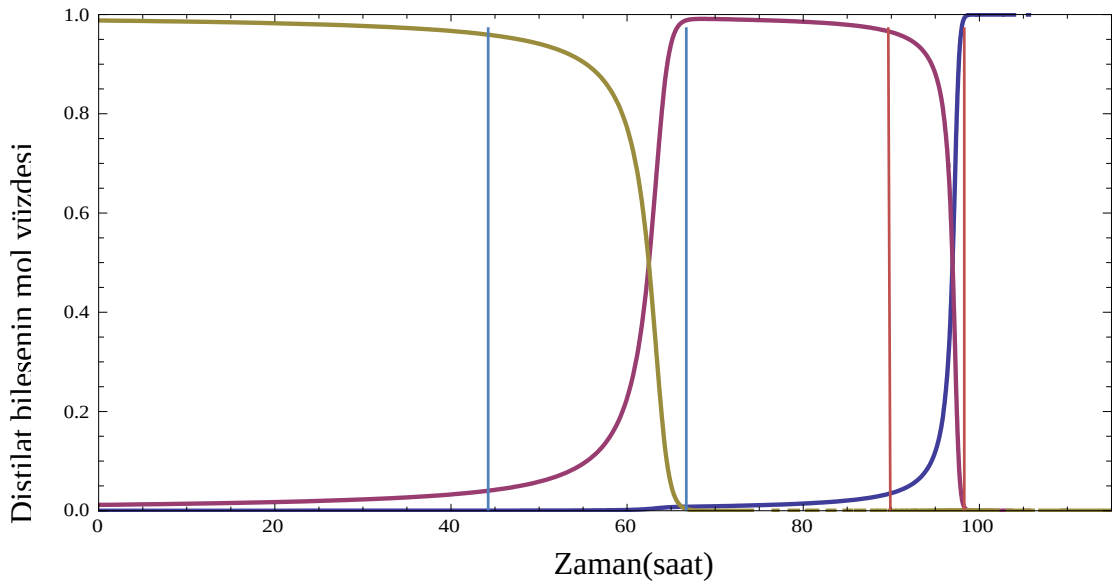
$\alpha_{BA} = 0.01$, $\alpha_{BC} = 50$ alınırsa;



Şekil 5.4 : Üçlü bir karışımın batch basit distilasyon sürecinde distilat bileşenleri molar fraksiyonlarının zamanla değişimi ($\alpha_{BA} = 0.01$, $\alpha_{BC} = 50$)

Çoklu karışımlarda kesikli basit distilasyon işleminde bileşenlerin birbirlerine bağlı bağıl uçuculukları arasındaki fark fazla olması durumunda distilasyon verimi aynı düzeyde yükselmektedir.

Bileşenlerin daha iyi ayrılması için geçiş bölgeleri sürecinde distilat akışı ikinci bir tanka yönlendirilebilir. Böylece nispeten iki bileşenin birbirine yakın bileşime sahip olduğu karışımlar (distilat) ayrılmış olunacaktır.



İlk dikey mavi iki çizginin arasında kalan bölge birinci geçiş bölgesi , sonraki iki kırmızı dikey çizgi arasında kalan bölge ikinci geçiş bölgesi olarak ele alınabilir. İkinci geçiş bölgesi sonrası çok düşük safsızlık yüzdesine sahip isten C bileşeni elde edilebilir.

Etil asetat içindeki metilen diklorür bağıl uçuculuğun yüksek olmasında dolayı mevcut batch basit distilasyon sistemi ile büyük oranda ayrılabilir.

Aseton ve asetik asit'in ayrılması için kademeli batch distilasyon kullanımı yüksek yatırım maliyeti getirmesinin yanında , enerji maliyetini oldukça yükseltecektir. Ayrılma veriminin artırılması için reflüksün artırılması durumunda distilasyon hızı oldukça düşecektir. Etil alkolün etil asetatın distilasyon ile ayrılması bağıl uçuculuğun 1'e yakın olmasında dolayı mümkün görülmemiştir.

Distilat içerisinde metilen diklorür dışında kalan etil alkol, aseton ve asetik asidin uzaklaştırılması için bu çalışmada su ile ekstraksiyon önerilmektedir. Etil alkol ve asetonun su içinde çözünürlükleri yüksektir. Metilen diklorürün su içerisinde çözünürlüğü çok düşük ve etil asetat içerisinde çok yüksek olduğundan su ile ekstraksiyon edilerek uzaklaştırılması mümkün değildir.

Su ile kesikli sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi oldukça düşük enerji, işgücü , zaman ve mevcut ekipmanlarda sağlandığından öncelikli olarak önerilmektedir.

Bu sistem için önerilen proses akışı şöyle özetlenebilir. (1) İlk aşamada mevcut batch basit distilasyon ile ayırma prosesine başlanır. (2) Elde edilen distilatın bileşime göre su ile basit ekstraksiyon işlemine yapılır. (3) Su ile ekstraksiyon sonrası su fazından ayrılan etil asetatın neminin giderilmesi için sodyum sülfat ilavesi ve su moleküllerini bağlamış sodyum sülfat'ın da, etil asetat fazından filtre edilerek ayrılması gerçekleştirilir.

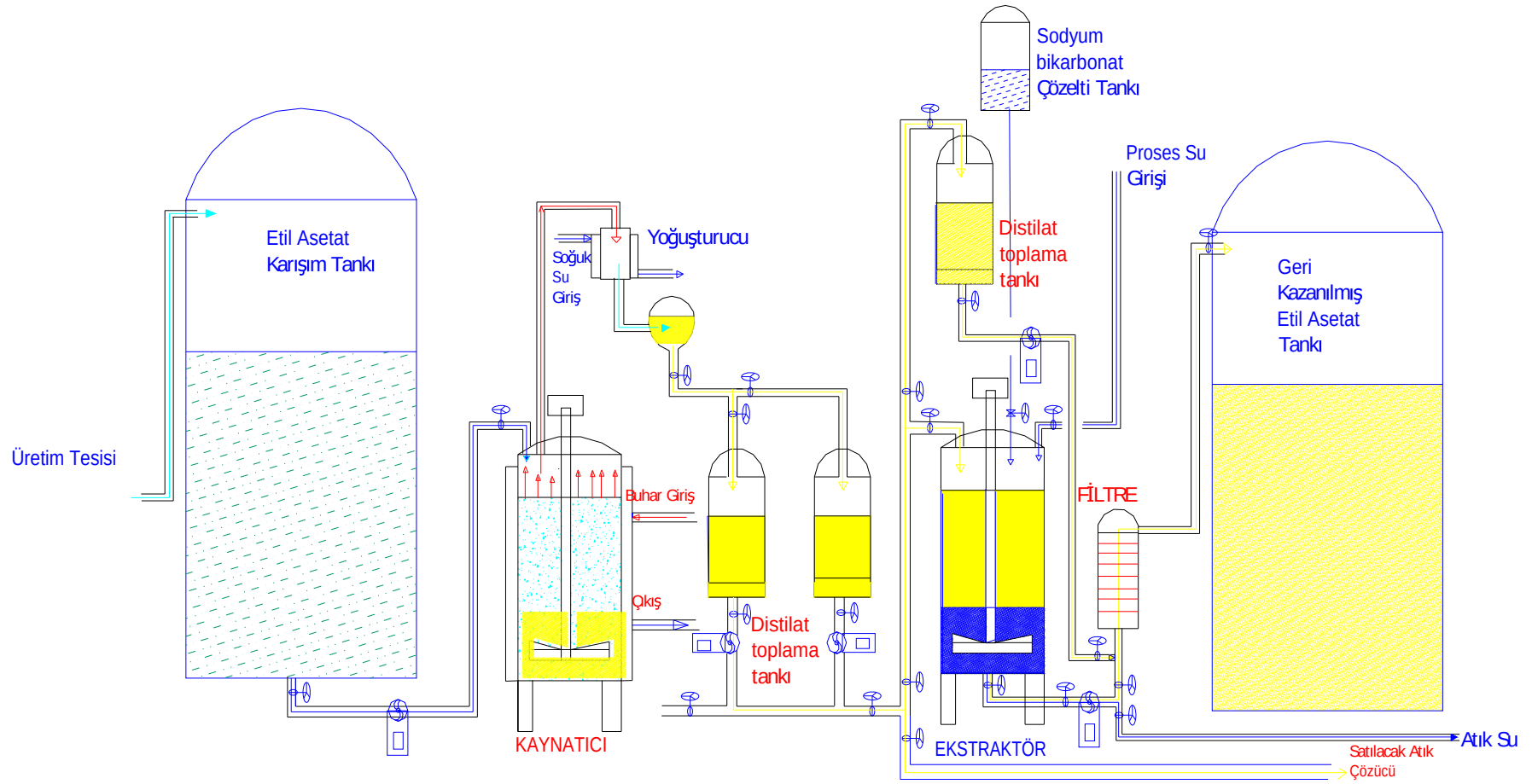
Önerilen proses kapsamında üretim prosesinden çıkan etil asetat, ana karışım toplama tankında toplanacak ve daha sonra batch basit distilasyon ekipmanına alınarak, ısıtılmaya başlanacak, yoğunlaştırıcı cihazın gözetleme camında yoğun akış görülene kadar (karışımın kaynama sıcaklığına kadar) distilasyon işlemine tabi tutulacaktır Yoğuşmuş akışı devam ederken kalan karışımında metilen diklorür ve asetonun bileşiminin, başlangıç karışıma oranla düşmesi nedeniyle karışımın kaynama sıcaklığı yükselerek etil asetat kaynama sıcaklığına doğru yükselmesi beklenir. Elde edilen distilat akımı, birinci ve ikinci distilat toplama tanklarına

transfer edilecektir. Birinci tankta toplanan distilat bileşiminde, kaynama sıcaklığı etil asetata oranla çok düşük olan metilen diklorür oranı nispeten yüksek olacaktır. Kaynama sıcaklığı etil asetata oranla düşük, fakat metilen diklorür'e göre yüksek olan aseton maddesinin oranı ise, ikinci toplama tankında nisbeten daha yüksek düzeyde olacaktır. Metilen diklorür ve aseton oranları yüksek olan ilk iki toplama tankını dolduran distilat satılacak çözücü karışımı olarak ayrılacaktır.

Batch basit distilasyon işlemine başlangıç karışımı hacim olarak yaklaşık % 95 azalana kadar devam edilir. Etil asetat ağırlık yüzdesi %97'in altında , etil alkol ağırlık yüzdesinin %1 üzerinde ve/veya metilen diklorür dışında diğer safsızlıklardan birinin ağırlık yüzdeleri %2 üzerinde olan çözücü karışımları (distilat) önerilen proses akışı dahilinde su ile ekstraksiyon işlemine alınacaktır.

Metilen diklorür ağırlık yüzdesi %2 üzerinde olan çözücü karışımları bir sonraki batch basit distilasyona geri beslenebileceği gibi metilen diklorür oranı çok düşük düzeyde olan distilat çözücü karışımları ile karıştırılarak metilen diklorür ağırlık yüzdesinin %2 altına düşmesi sağlanabilir.

Önerilen proses akışı şekil 5.5 de görülmektedir.

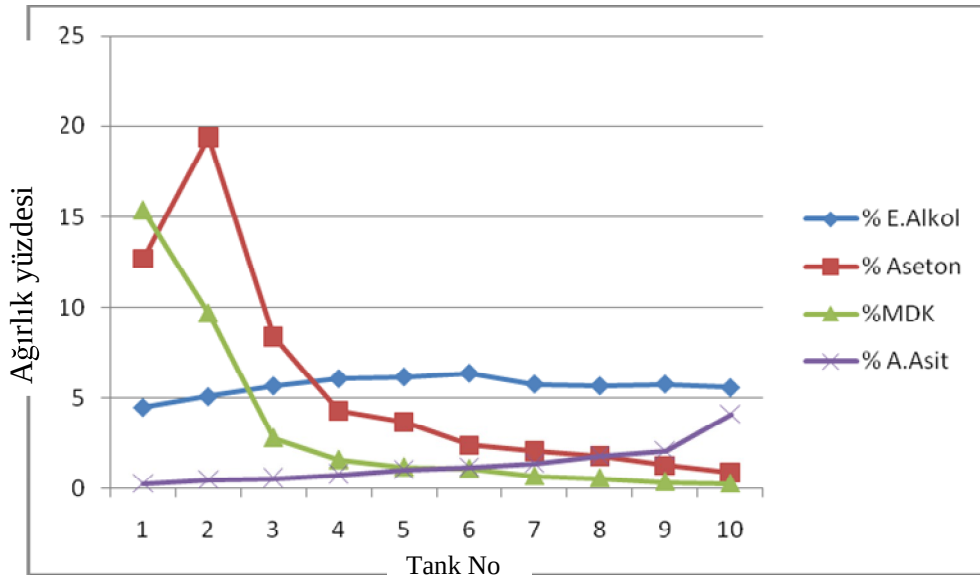


Şekil 5.5 : Önerilen etil asetat geri kazanım sistemi

Önerilen proses ile, ağırlıkça % 85.0 etil asetat ihtiva eden bir çözeltinin batch basit distilasyon işlemi süreci sonunda elde edilen bileşimleri, tank numaralarına göre düzenlenmiş olarak Çizelge 5.1’ de görülmektedir.

Çizelge 5.1 : Önerilen proses akışı sürecinde distilat toplama tankı içindeki etil asetat ve diğer safsızlıkların ağırlık yüzdeleri

Tank	Miktar ton	%E.A	% E.Alkol	% Aseton	%MDK	% A.Asit
Başlangıç	10	85	6.1	4.1	1.6	3.2
1	0.2	67.1	4.5	12.7	15.4	0.3
2	0.4	65.3	5.1	19.4	9.7	0.5
3	1.0	82.5	5.7	8.4	2.8	0.6
4	1.0	87.2	6.1	4.3	1.6	0.8
5	1.0	87.9	6.2	3.7	1.2	1.1
6	1.0	88.9	6.4	2.4	1.1	1.2
7	1.0	90	5.8	2.1	0.7	1.4
8	1.0	90.1	5.7	1.8	0.6	1.8
9	1.0	90.4	5.8	1.3	0.4	2.1
10	1.0	89.1	5.6	0.9	0.3	4.1
11	0.7	85.7	5.3	0.7	0.1	8.2

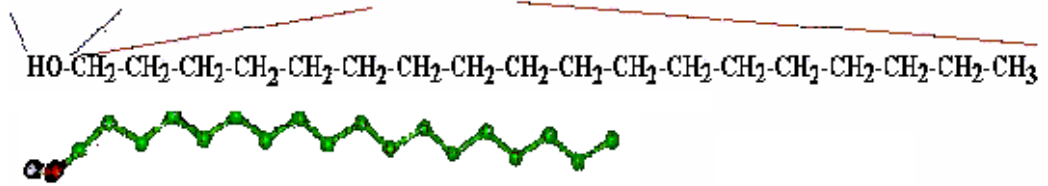


Şekil 5.6 : Ağırlıkça % 85 etil asetat ihtiva eden çözeltinin batch basit distilasyonu işleminde elde edilen toplama tanklarında distilat fazında bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdelerinin değişimi.

Etil alkolün suda çözünürlüğünün nedeni alkollerin suda çözünme özellikleri incelenerek daha iyi anlaşılabilir. Alkol molekülünü 2 temel bölümden oluşmaktadır. Bunlar şekil 5.7’de belirtildiği gibi hidrofilik (su seven), hidrofobik (suyu sevmeyen) bölümlerdir [20].

Hidrofilik

Hidrofobik



Şekil 5.7 : Genel Alkol Molekül Yapısı

Burada -OH grubu polar olduğundan suda çözünmeyi sağlarken, karbon zinciri nonpolar yapıda olduğundan suda çözünmeyi önleyici etkisi vardır. Karbon zincirleri uzadıkça suda çözünme özelliği azalır. 100 gr suda mol olarak metil alkol, etil alkol, propil alkol’ün suda çözünürlüğü sonsuz iken bütül alkol’ün 0.11 , pentil alkolün 0.030, hekzil alkolün 0.0058, heptil alkolün ise 0.0008’dir. Etil alkolün suda çözünürlüğü yüksek iken hidrofobik özeliğinde olan mevcut karbon zinciri etkisi ile etil asetat içerisinde çözünürlüğü sağlanmaktadır.

5.1 Etil Asetat – Su Ekstraksiyon İşlemi

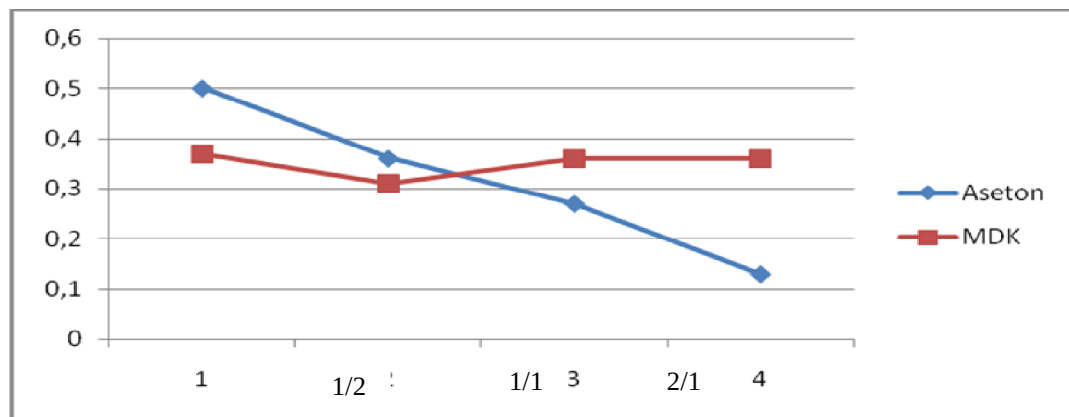
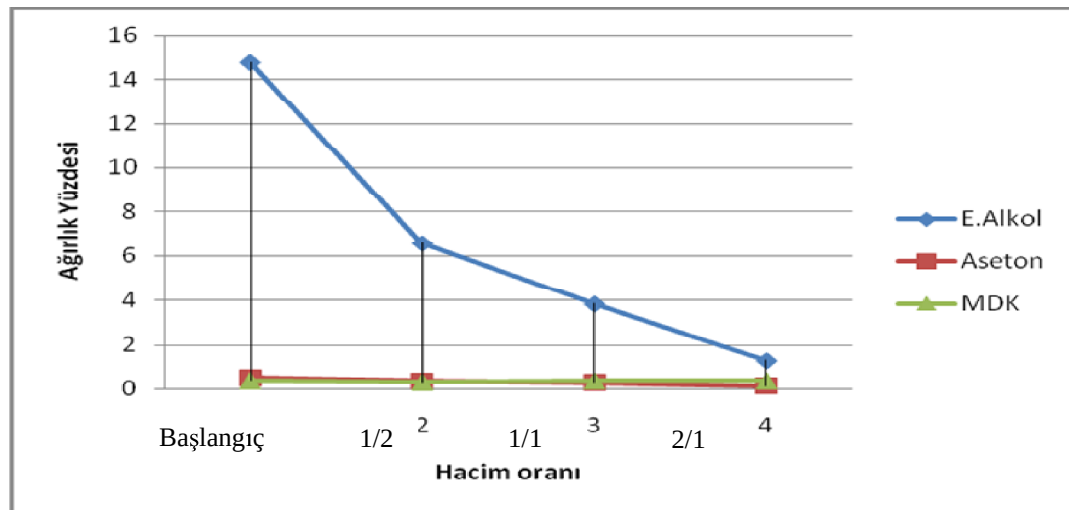
Ekstraksiyon işleminde minimum düzeyde su kullanımı, enerji tüketimi, iş ve zaman, diğer yandan maksimum düzeyde çözünen maddenin transferi optimize edilmesi gereken hususlardır.

5.1.1 Su /Etil Asetat oranının ekstraksiyon verimine etkisi.

(1/1) ,(1/2) ve (2/1) su/ etil asetat(%84.39) çözeltisi hacimsel oranlarından yararlanılarak yapılan 3 ekstraksiyon denemesi sonuçları aşağıda görülmektedir. (pH:4.5)

Çizelge 5.2 : Ağırlıkça % 84.39 etil asetat ihtiva eden örneklerin muhtelif (Etil asetat /su) hacimsel oranlarından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.

(Su /Etil Asetat) oranı	E.Alkol	Aseton	MDK	Etil Asetat
Başlangıç	14.74	0.50	0.37	84.39
1 /2	6.57	0.36	0.31	92.76
1/1	3.83	0.27	0.36	95.54
2/1	1.29	0.13	0.36	98.22

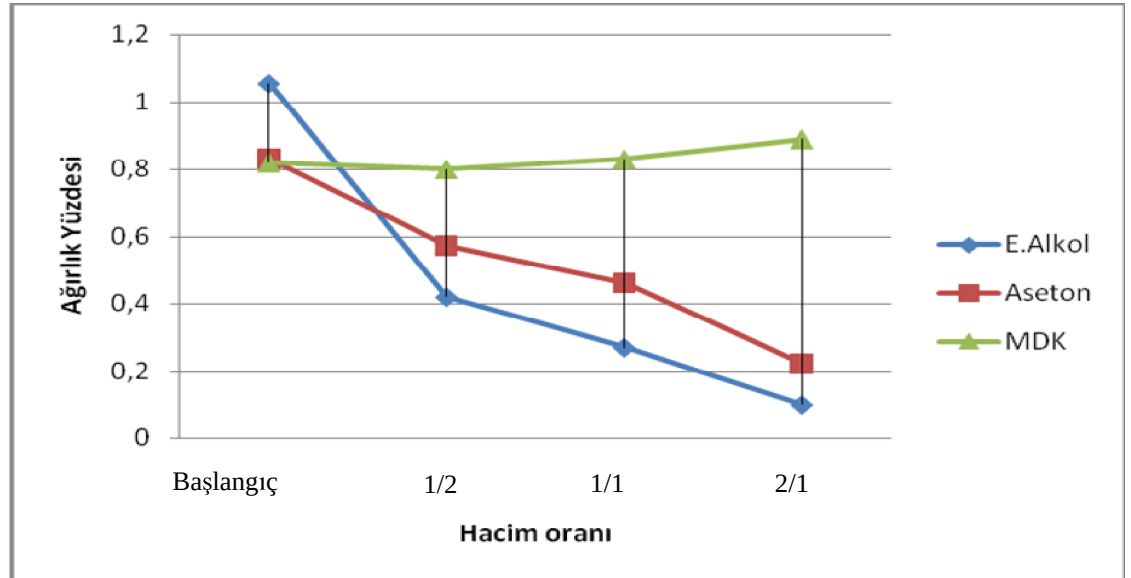


Şekil 5.8 : Ağırlıkça % 84.4 etil asetat ihtiva eden çözeltilerin ekstraksiyonları sonucu elde edilen etil asetat fazında bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdelерinin Su/EA hacim oranlarına bağlı olarak değişimi.

İkinci grup denemelerde, başlangıçta etil asetat ağırlık yüzdesi %96.3 olan etil asetat çözeltileri, hacmen (1/1) , (1/2) ve (2/1) oranında su ilave edilerek ekstrakte edilmiştir. Bu grup denemelerin sonuçları da Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3 : Ağırlıkça % 96.3 etil asetat ihtiva eden örneklerin muhtelif (su /Etil asetat) hacimsel oranlarından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.

(Su/Etil Asetat) oranı	E.Alkol	Aseton	MDK	Etil Asetat
Başlangıç bileşimi	1.05	0.83	0.82	96.3
1 /2	0.42	0.57	0.80	97.32
1/1	0.27	0.46	0.83	97.41
2 / 1	0.10	0.22	0.89	97.74



Şekil 5.9 : Ağırlıkça % 96.3 etil asetat ihtiva eden çözeltilerin ekstraksiyonları sonucu elde edilen etil asetat fazında bulunan safsızlıkların ağırlıkça yüzdelerinin Su/EA hacim oranlarına bağlı olarak değişimi.

Üçüncü grup denemelerde, başlangıçta etil asetat ağırlık yüzdesi %93.92 olan etil asetat çözeltisi, (1/2) hacimsel oranında su ilave edilerek ekstrakte edilmiştir. Akabinde tekrar aynı oranda su(1/2) ile ikinci bir ekstraksiyon yapılmıştır. Bu grup denemelerin sonuçları da Çizelge 5.4’de görülmektedir.

Çizelge 5.4 : Ağırlıkça % 93.92 etil asetat ihtiva eden çözeltinin ardı ardına 2 defa (1/2) hacimsel oranda su ile ekstraksiyonu sonrası etil asetat fazı bileşim değişimleri.

(Su/Etil Asetat) oranı	E.Alkol	Aseton	MDK	Etil Asetat
Başlangıç bileşimi	3.08	1.18	1.67	93.92
1. yıkama sonrası	1.93	1.11	2.07	94.78
2. yıkama sonrası	0.81	0.71	1.86	96.46

Sonuçlar incelendiğinde su ile ekstraksiyon işleminin etil asetat’tan etil alkol’ün ve (daha az verimle bile olsa) aseton’un uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu, buna karşılık su fazında çözünürlüğü çok düşük olan metilen diklorür’ün uzaklaştırılmasında etkili olmadığı görülmektedir.

Ekstraksiyon işleminde tek aşamada ne kadar su kullanılacağı başlangıç aşamasında bulunan aseton, etil alkol , asetik asit ve metilen diklorür oranlarına bağlıdır. Fakat ekstraksiyon işleminde birden fazla çözünenin faz geçişi yapması nedeniyle teorik bir dağılım katsayısı (K) hesaplamak oldukça güçtür. Çünkü faz transferi yapan bileşenlerin birbirleri üzerindeki etkileri olacaktır.

Kademeli çapraz ekstraksiyon işlemi uygulanarak istenen bileşime ulaşana dek kademe sayısının artırılabilir. Etil asetat oranla (1/2) su alınarak ekstraksiyon işlemi uygulanır. Su fazı ayrıldıktan sonra kalan etil asetat içindeki aseton , etil alkol yüzdeleri limit dışı olması durumunda tekrar aynı oranda su alınarak işlem tekrarlanır. Sürece etil alkol yüzdesinin limit değer (%1) ve aseton yüzdesinin limit değer (%2) altında oluncaya kadar devam edilir.

Yüksek oranda etil alkol, aseton içeren su fazı, daha sonra vakumlu basit distilasyon işlemine tabi tutularak etil alkol ve aseton’dan büyük oranda ayrıştırılarak tekrar sonraki ekstraksiyon batch’lerinde kullanılabilir. Daha sonra istenirse vakumlu batch basit distilasyon ile ayrılan belirli oranda su içeren etil alkol, aseton distilatı “ Pressure Swing Adsorption (PSA)” yöntemi veya daha farklı yöntemlerle uygulanarak dehidrasyonu sağlanabilir. Böylece etil alkol- aseton karışımı kazanımı da mümkün olacaktır [21]. Ayrılan su tekrar sistemde kullanılabilir.

5.1.2 Ekstraksiyon işlemine pH değerinin etkisi ve etil asetat'tan asetik asit'in uzaklaştırılması

pH değişiminin ekstraksiyon işlemi üzerine nasıl etki yaratabileceği konusu bileşenlerin moleküler yapısı incelenerek değerlendirilebilir.

Etil alkol ve asetonun molekül yapısına bakıldığında;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ - Etil alkol

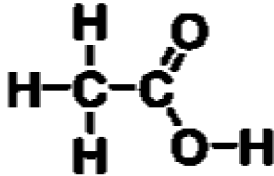
Aseton ;



4.4 paragrafında değinildiği gibi pH değeri değişiminin düz zincire bağlı OH ve = O grupları üzerinde etkisi yoktur. Bu nedenle pH değişimin etil alkol,aseton çözünürlüğü üzerinde etkili olamayacağı görülmüştür.

Asetik asit incelenirse;

Asetik asit:

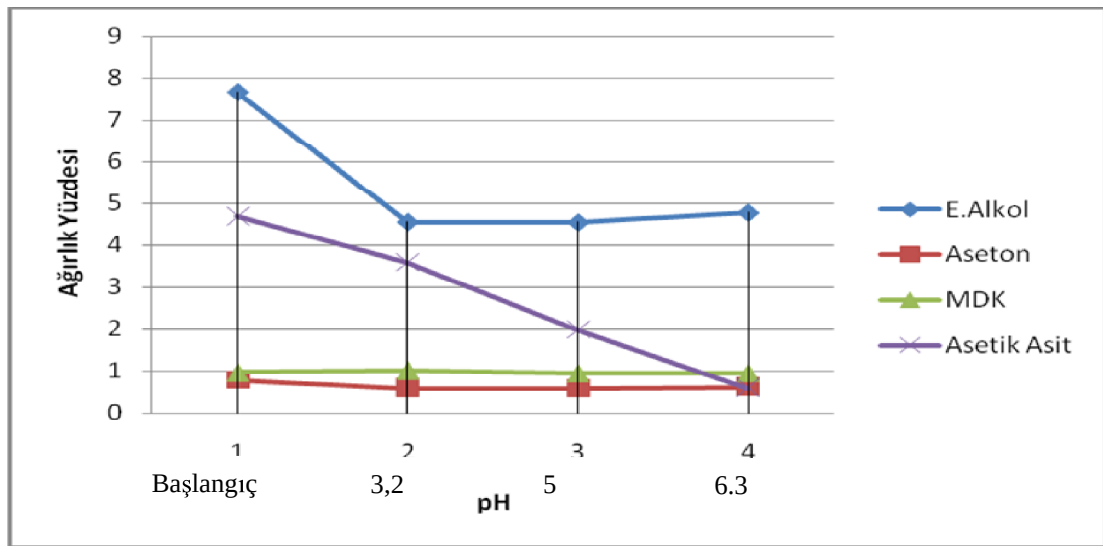


pH değişiminin asetik asit çözünürlüğü üzerinde etkili olması olası görülmüştür. Yine 4.4 paragrafında belirtildiği gibi karboksilik asit grubu taşıyan organik bileşikler, baz ilavesi ile nötralizasyon reaksiyonu sonucu tuz formatına dönüştürülebilir. Bu sayede su fazında çözünmeleri sağlanır.

Bu amaçla sabit (1/2) (su/etil asetat) hacim oranında pH değerleri 3.2 , 5.0 ve 6.3 olacak şekilde ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları Çizelge 5.5'de görülmektedir. pH değişimi, çözeltiye Sodyum bikarbonat(NaHCO_3) ilave edilerek sağlanmıştır.

Çizelge 5.5 : Değişik pH düzeylerinde yapılan ekstraksiyon denemeleri sonunda elde edilen etil asetat fazında safsızlık ağırlık yüzdelerinin değişimi.

pH	E.Alkol ol %	Aseton %	MDK %	Asetik Asit %	Etil Asetat %
Başlangıç bileşimi	7.67	0.78	0.96	4.69	85.88
3,2	4.56	0.60	1.01	3.58	90.22
5	4.55	0.59	0.94	1.98	91.91
6,3	4.78	0.63	0.95	0.59	93.03



Şekil 5.10 : (1/2) (Su /Etil Asetat) hacim oranından yararlanılarak yapılan ekstraksiyon denemelerinde, başlangıçta yapılan pH değişimlerinin, deneme sonunda elde edilen etil asetat fazı içinde bulunan safsızlıkların ağırlık yüzdeleri üzerine etkisi.

Yüksek pH değerinde yapılan ekstraksiyon denemelerinde, özellikle asetik asidin tuz (Sodyum Asetat) oluşturarak su fazında çözünmesi sonunda asidik asidin yüksek oranda su fazına geçtiği görülmektedir. Fakat etil alkol ve aseton bu pH aralığında transfer oranında büyük bir değişim gözlenmemiştir.

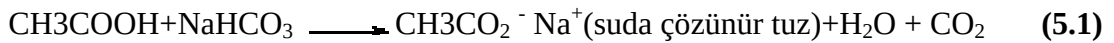
pH değerinin yükseltilmesi ile asetik asit ile sodyum bikarbonat arasında nötralizasyon tepkimesi sonrası oluşan organik tuz yapısı, su fazına geçirilir ve bu şekilde asetik asit, etil asetat fazından uzaklaştırılmış olur. Çizelge 5.6'de su fazında bulunan asetik asidin etil asetat ve diğer bazı çözücülerde transfer oranı verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Organik çözücülerde bulunan asetik asidin transfer katsayısı ve suda çözünürlüğü

Çözücü	Transfer Katsayısı 20°C	Suda çözünürlüğü 20°C
n-Butanol	1.6	>10
Etil Asetat	0.9	10
MIBK	0.7	2.0
Toluen	0.06	0.05
n-Hekzan	0.01	0.015

Çizelgede görüldüğü üzere asetik asidin etil asetat fazından su fazına geçiş kat sayısı oldukça yüksektir.

pH değerinin yükseltilmesi ile aşağıdaki tepkime meydana gelmektedir.

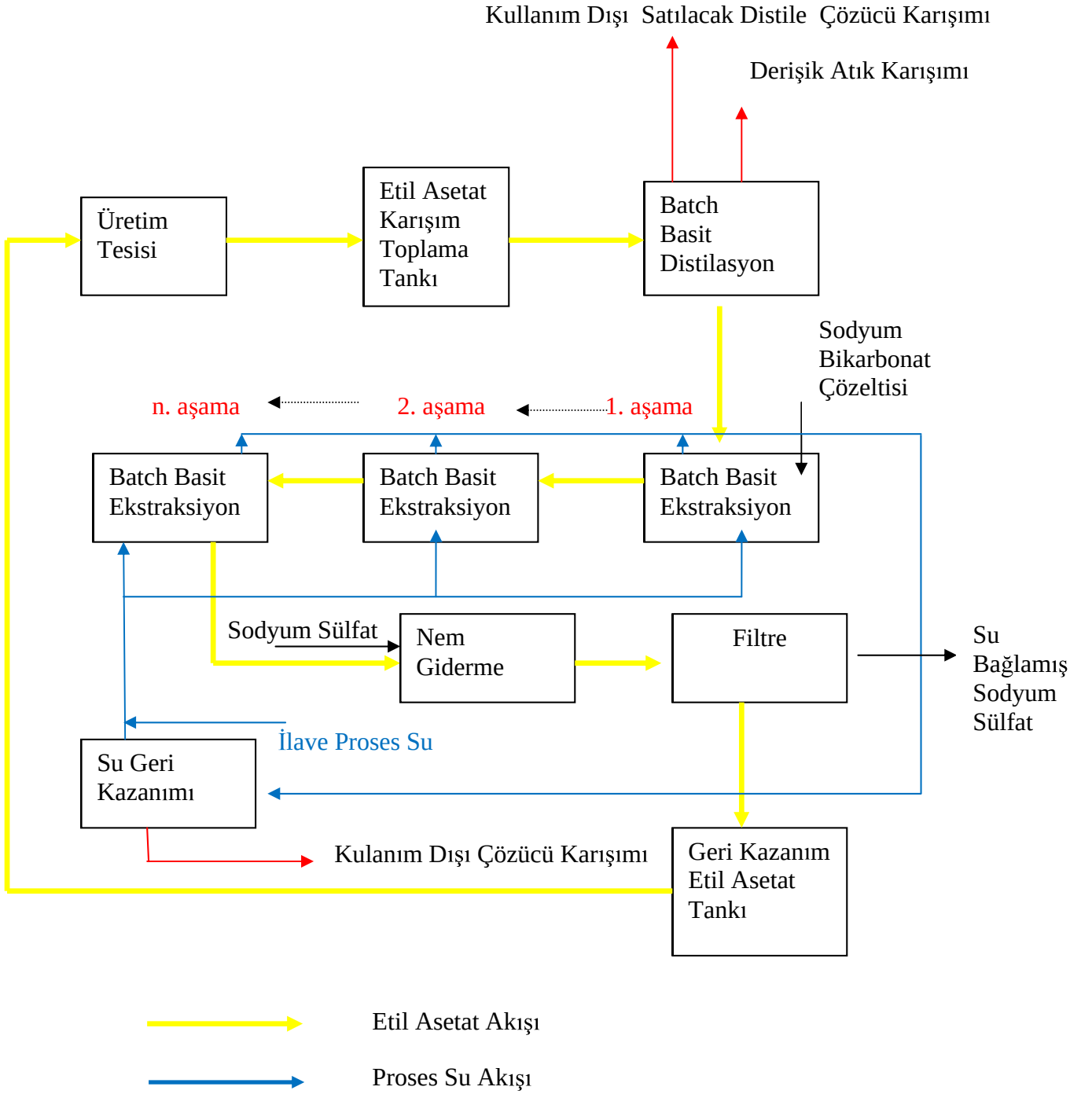


Bu şekilde asetik asidin su fazına geçirilmesi sağlanır.

Su fazı ayrıldıktan sonra su fazı suda çözünürlüğü çok düşük olan çok az miktarda başka bir organik çözücü ile ekstraksiyon işlemine alınarak ve pH değeri tekrar düşürülerek asidik asittin su fazından çözünürlüğü olmayan az miktarda başka bir organik çözücüye alınması mümkündür. Reaksiyon aşağıdaki şekilde olacaktır.



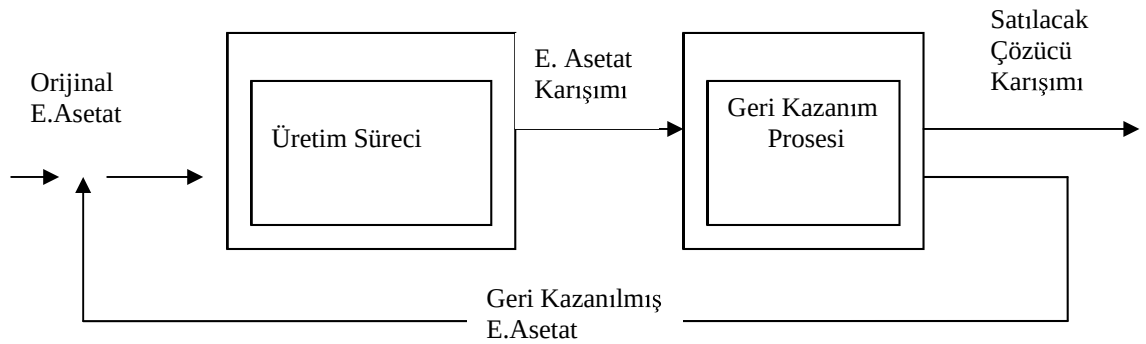
Sonuç olarak önerilen proses akışı Şekil 5.11' de belirtildiği şekilde olacaktır.



Şekil 5.11 : Önerilen proses akış şeması

6. ÖNERİLEN PROSESİN EKONOMİK KAZANCI

Genel olarak üretim koşulların sabit olmayışı, bekleme koşulları ve sürelerin farklılıkları nedenleriyle başlangıç çözücü karışımının sabit bir safsızlık yüzdesi olmamaktadır. Bu nedenle önerilen geri kazanım sürecinde tam olarak belirli bir periyotta geri kazanılabilecek etil asetat miktarı, bileşimi, ekstraksiyon işleminde kullanılacak su miktarı gibi bir çok parametre sabit değildir. Ayrıca etil asetatın kullanım miktarı üretimi miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenlerle, önerilen geri kazanım yöntemi uygulandığında kesin bir biçimde ekonomik kazanç hesabı yapmak ve iddialı konuşmak mümkün değildir. Mamafih, belirli ve sınırlı koşullarda geçerli olmak üzere, önerilen yöntem ve sistem ile elde edilen kazanım hakkında, kaba bir ön tahmin şu şekilde yapılabilir.



Şekil 6.1 : Sistemde etil asetat kullanım ve geri kazanım döngüsü

Ekonomik kazancı örnek bir batch üzerinde incelenebilir. Çizelge 6.1’de belirtildiği gibi, ağırlıkça % 85 etil asetat ihtiva eden bir çözeltinin mevcut sistemde geri kazanımı mümkün olmadığı halde, önerilen yöntem ile belirli bir miktarının geri kazanılması mümkündür. Birinci aşamada çözeltiye kesikli basit distilasyon uygulandığında, Çizelge 6.1’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.1 : Önerilen proses akışı sürecinde toplama tankları distilat (baş ürün) safsızlık fraksiyonları.

Tank	Miktar ton	%E.A	% E.Alkol	% Aseton	%MDK	A.Asit
Başlangıç	10	85	6.1	4.1	1.6	3.2
1	0.2	67.1	4.5	12.7	15.4	0.3
2	0.4	65.3	5.1	19.4	9.7	0.5
3	1.0	82.5	5.7	8.4	2.8	0.6
4	1.0	87.2	6.1	4.3	1.6	0.8
5	1.0	87.85	6.2	3.7	1.2	1.05
6	1.0	88.9	6.4	2.4	1.1	1.2
7	1.0	90	5.8	2.1	0.7	1.4
8	1.0	90.1	5.7	1.8	0.6	1.8
9	1.0	90.4	5.8	1.3	0.4	2.1
10	1.0	89.1	5.6	0.9	0.3	4.1
11	0.7	85.7	5.3	0.7	0.1	8.2

Geri kazanım etil asetatın, ağırlıkça bileşim olarak tekrar kullanım limitleri, etil asetat için en az %97, etil alkol safsızlığı için en çok %1 ve diğer safsızlıkların her biri için en fazla %2 olarak belirlenmiştir. Bu Çizelgedan batch basit distilasyon sonunda hiç bir tankın kabul kriterlerini sağlamadığı görülür. İlk 3 tank içinde toplanan etil asetat çözeltisi içinde metilen diklorür ağırlık bileşiminin yeteri kadar düşürülemediği açıkça görülmektedir. Bu 3 tank içinde bulunan $(0.4+0.2+1.0)=1.6$ ton etil asetat çözeltisi, su ile ekstraksiyon işlemi yapılsa dahi metilen diklorür oranı düşürülemeyeceği için daha fazla işlenerek sistemde kullanılabilir hale getirilmesi mümkün değildir ve bu nedenle piyasaya satılmak durumundadır.

Buna karşılık , 4 - 11. tanklara alınan ve toplam ağırlıkları $(7*1.0+0.7)=7.7$ ton ve etil asetat bileşimi açısından yeterli saflıkta olan etil asetat çözeltileri, pH 6.2’de su ile ekstraksiyona uğratarak, diğer safsızlıklar açısından da istenen (bileşim kısıtlamaları dahilinde) etil alkol ,aseton ve asetik asit safsızlık bileşimlerine getirilebilir.

Bu örnek için kazanç şu şekilde hesaplanabilir.

Önerilen geri kazanım ünitesi çalıştırıldığında, proses çözücü ihtiyacını karşılamak amacıyla 10 ton orijinal etil asetat çözeltisi satın alınacağı ve kullanılacağı yerde,

sistemde kullanılabilecek kalitede 7.7 ton etil asetat çözeltisi geri kazanılacak, buna karşılık eski sistemde 9.3 ton satılacak distile etil asetat çözeltisi elde ediliyorken, önerilen sistem ile çalışıldığında satılacak işlenmemiş etil asetat çözeltisi 1.6 ton olacaktır. Satın alınması gereken orijinal etil asetat çözeltisi fiyatının yaklaşık 1000 TL/ton ve daha fazla işlenmeden piyasaya satılacak distile etil asetat çözeltisinin satış fiyatının da yaklaşık 400 TL/ton olduğu kabul edilirse, bu durumda kazanç, batch başına

Kazanç = (Alınan orijinal çözücü miktarında azalma * Çözücü birim fiyatı) – (Satılacak çözücü miktarındaki azalma* Satılacak çözücü birim fiyatı)

Kazanç = (10 – 2.3) Ton * 1000 TL/Ton – (9.3 – 1.6)*400 TL/Ton =
4620 TL/1 batch olarak hesaplanır.

Ekstraksiyon işleminde kullanılan su, pH derecesini arttırmak için kullanılan sodyum bikarbonat , nem giderimi için kullanılan sodyum sülfat, sıvı faz transfer (pompalama) enerji tüketimi ve ekstraksiyon çözücü kayıpları gibi maliyetlerin kazanca etkisi düşük oluşu nedeniyle kazanç hesabına katılmamıştır.

Yapılan çalışma sonucu üretim sisteminde kullanılabilecek kalitede geri kazanım etil asetat oranı artırılarak, proses için satın alınan orijinal etil asetat miktarının düşülmesi ile ekonomik anlamda önemli bir kazanç sağlanabilmektedir. Sistemde yeni önerilen proses dahilinde büyük ekonomik yatırım maliyeti oluşmamaktadır. Önerilen sistemin karlılık içerdiği görülmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde kimya endüstrisinde çözücü kullanımı oldukça yüksek boyutlardadır. Buda bu hammadde maliyetine büyük yük getirmektedir. Günümüz dünyasında üretilen ürünün düşük maliyet ile üretilmesi pazar rekabeti açısından son derece önemli bir konudur. Bu nedenle kullanılan hammadde miktarının düşürülmesi maliyeti önemli derecede azaltacak etkenler arasındadır. Kullanılan hammadde miktarının azaltılması için, bu maddelerin üretim sürecinde veya sonrasında geri kazanılmaları, özellikle proseste çok kullanılan çözücüler söz konusu olduğunda büyük bir önem taşır. Buna paralel olarak, genelde çözücü seçiminde, çözücünün geri kazanılabilmesi, yapılacak geri kazanım işleminin maliyeti ve geri kazanılan çözücünün kalitesi gibi noktalar ön planda tutulmaktadır. Kimya endüstrisinde kullanılabilecek geri kazanılan çözücünün safiyeti gereksinimi karşılıyor ve çözücü geri kazanmak yüksek işletme ve yatırım maliyeti getirmemekte ise, çözücü geri kazanımı yapılması teknik, ekonomik ve ekolojik açıdan bir zorunluluk olarak göz önüne alınmalıdır.

Bu çalışmada aktif ilaç hammaddesi üretimi yapan bir kimyasal işletmede var olan etil asetat geri kazanım prosesi dahilinde, yüksek yatırım maliyeti ve işletme maliyeti getirmeyecek şekilde prosessin iyileştirilmesi için ne yapılabileceği incelenmiştir. Öncelikli olarak kullanılmış etil asetat içersinde var olan safsızlıklar incelenmiş ve bu safsızlıkların giderim yöntemleri ele alınmıştır. Özellikle etil asetat ve etil alkolün azeotrop yapı oluşturması dikkatte alınarak bu konuda literatürde var olan çalışmalar incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Etil asetat ve etil alkol azeotropunun kırılması için literatürde önerilen yöntemlerin mevcut tesisi şartları kapsamında yüksek yatırım ve işletme maliyeti getirmesi, iş güvenliği ve/veya kalitesel risk oluşturması nedenleriyle uygun bulunmamıştır.

Etil alkol ve etil asetat ayrıştırılması için bu çalışmada basit batch distilasyon sonrası su ile ekstraksiyon önerilmiştir. Su ile ekstraksiyon yöntemi ile aynı zamanda aseton ve asetik asit safsızlıklarının da giderilebildiği örneklerle gösterilmiştir.

Son olarak su ile ekstraksiyon sonrası etil asetat içerisinde kalan nemin giderimi için sodyum sülfat katılması ve filtre edilmesi ile nem giderimi önerilmiştir.

Önerilen proses ile üretim sürecinde kullanılabilecek geri kazanım etil asetat yüzdesini arttırılması ile satın alınan orijinal etil asetat miktarının düşürülmesi sağlamış ve önemli bir kazanç sağlanmış olacaktır. Önerilen yeni proseste yatırım ve işletme maliyetinin oldukça düşük düzeyde tutulması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] < <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/ethyl+acetate> > , Alındığı tarih 05.03.2009.
- [2] < http://www.che.ufl.edu/courses/ech4404L/Batch_Distillation/BD%20Thory%20Handout.pdf > , Alındığı tarih 01.04.2009
- [3] < http://en.wikipedia.org/wiki/Batch_distillation> , Alındığı tarih 15.03.2009.
- [4] < www.ssrsl.org/Onsite/PDFbin/Lecture15-Batchdist.ppt > , Alındığı tarih 03.04.2009.
- [5] < <http://demonstrations.wolfram.com/DistillateAndStillCompositionsForBatchRectificationOfABinary/>, Distillate and Still Compositions for Batch Rectification of a Binary Mixture at a Very Large Reflux Ratio , Alındığı tarih 12.04.2009.
- [6] < <http://www.odeysel.com/genel-kultur/37/azeotropik-distilasyon.html> > Azeotropik-distilasyon> , Alındığı tarih 12.04.2009.
- [7] < www.ozuocu--recycling.com/fractional%20distillation.html Fractional > Distilasyon ve Buhar Sıvı Dengesi , Alındığı tarih 14.04.2009.
- [8] < <http://demonstrations.wolfram.com/BatchRectificationOfAnEthanolEthylAcetateBinaryMixture> > , Alındığı tarih 15.04.2009 .
- [9] **Leonidas Kalli** (2004) , Validation of Method 1 ,2004, University of Newcastle, Retrieved 15.04 .2009 from <http://www.angelfire.com/ultran/traceability>.
- [10] < <http://www.brix-berg.com/study4.htm> > Separation of alcohols from the acetate/ alcohol/water ternary by extractive distillation > , Alındığı tarih 12.04.2009.
- [11] < <http://www.absoluteastronomy.com/topics/Azeotrope> > , Alındığı tarih 15.04.2009
- [12] **Kiminori Sato, Kazunori Sugimoto^a and Takashi Nakane (2008)**, Separation of ethanol/ethyl acetate mixture by pervaporation at 100–130 °C through NaY zeolite membrane for industrial purpose ,Retrieved 18.03 .2009 from <http://www.sciencedirect.com>
- [13] **Dr P Rath,Member Dr S C Naik, Fellow**, Prediction of Salt Effect In Vapour liquid Equilibria of System Ethyl Acetate-ethanol at Atmospheric Pressure, Retrieved 15.04 .2009 from <http://www.iindia.org/publish/ch/0304/mar04ch6.pdf>

- [14] < http://www.chem.csus.edu/forkey/Extraction/Forkeys_extraction.html > , Alındığı tarih 08.03.2009.
- [15] < <http://oak.cats.ohiou.edu/~mccord/unit2.doc> > , Alındığı tarih 10.03.2009.
- [16] < http://www.koch-glitsch.com/koch/applications/other_liquid.asp > , Liquid-Liquid Extraction , Alındığı tarih 08.03.2009.
- [17] < <http://www.cheresources.com/extraction.shtml> > , Alındığı tarih 08.03.2009.
- [18] < <http://demonstrations.wolfram.com/MulticomponentSimpleBatchDistillation> > , Alındığı tarih 15.04.2009
- [19] **S. Deveci (2004)** , Heterojen Azetropik Distilasyon YTU, Kimya Mühendisliği Proje Çalışması
- [20] **Hart , H. and Hart, D., 1995.** Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company , Boston
- [21] **Dr. Peter Strasser December 2006** , University of Houston, Pressure Swing Distillation Analysis and Design
- [22] **Şencan, B.,Hasanoğlu, A. (2000)**, Ayırma Proseslerinde Enerji Tasarrufu, YTU, Kimya Mühendisliği Proje Çalışması
- [23] **C.judson King, 1982**, Separation Processes 2. Ed., University of California, McGraw -Hill Book Company.
- [24] **Peters M.S , Timmerhaus K.D., 1968**, Plant Design and Economics For Chemical Engineers 2. Ed., McGraw -Hill Book Company

EKLER

EK A : Programlar

EK B : Kromotgramlar

EK A

A.1 : Yüksek refluxs akışı olan distilasyon işleminde ikili bir karışım için distilat ve kalan karışım kompozisyon değişimi hesaplayan “Mathematica” programı

```
Manipulate[Module[{sol, plt1, plt2},

  sol = NDSolve[{D[xB[ξ], {ξ, 1}] = xB[ξ] -  $\frac{\alpha^{n+1} xB[\xi]}{1 + (\alpha^{n+1} - 1) xB[\xi]}$ , xB[0] = 0.5},

    {xB[ξ]}, {ξ, 0, 1.6}];

  plt1 = Plot[xB[ξ] /. sol, {ξ, 0, 1.6}, Frame → True,
    PlotRange → {{0, 1.6}, {-0.05, 1}},
    FrameLabel → {"warped time", "mole fraction of light component"},
    PlotStyle → {Thickness[.005], RGBColor[1, 0.47, 0]}, ImageSize → {500, 400},
    AxesOrigin → {0, -0.1}];

  plt2 = Plot[ $\frac{\alpha^{n+1} xB[\xi]}{1 + (\alpha^{n+1} - 1) xB[\xi]}$  /. sol, {ξ, 0, 1.6}, Frame → True,

    PlotRange → {{0, 1.6}, {-0.05, 1}},
    FrameLabel → {"warped time", "mole fraction of light component"},
    PlotStyle → {Thickness[.005], ColorData["HTML", "SlateBlue"]},
    ImageSize → {500, 400}]; Show[plt1, plt2];

  {{n, 2, "number of theoretical stages"}, 2, 8, 1, Appearance → "Labeled"},
  {{α, 2, "relative volatility"}, 1.4, 3.6, 0.2, Appearance → "Labeled"},
  TrackedSymbols → {n, α} ]
```

A.2 : Etil alkol – etil asetat karışımı batch basit distilasyonunda karışımın kaynama noktası değişimini hesaplayan “Mathematica” programı

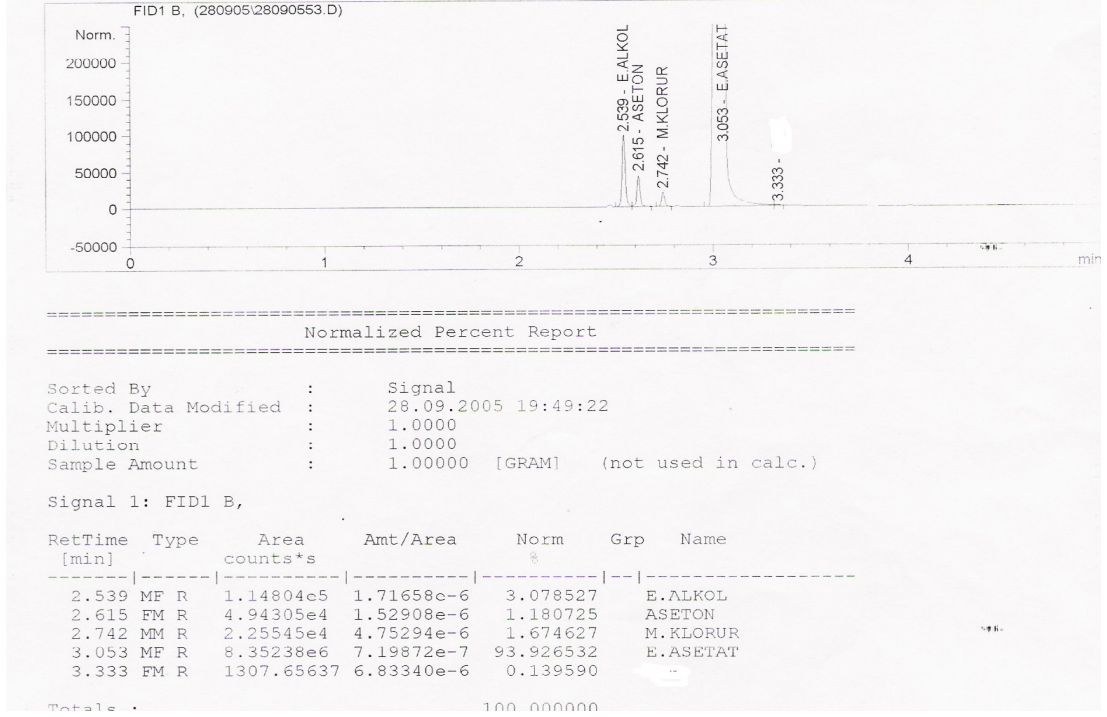
```
Manipulate[
Module[{sol, plt1, x, M1, V, L, Di},
V = 10;
L =  $\frac{\text{RefluxRatio } V}{1 + \text{RefluxRatio}}$ ;
Di =  $\frac{V}{1 + \text{RefluxRatio}}$ ;
sol =
Quiet[
NDSolve[Flatten[{D[M1[t], {t, 1}] == - Di,
D[M1[t] x1[t], {t, 1}] == - V xy[x1[t]] + L x2[t],
x1[0] == x0, M1[0] == 1000,
Table[{5 D[x1[t], {t, 1}] == - V (xy[x1[t]] - xy[x1-1[t]]) + L (x1-1[t] - x1[t]),
x1[0] == x0}, {1, 2, Np}],
20 D[xNp+1[t], {t, 1}] == V xy[xNp[t]] - (L + Di) xNp+1[t], xNp+1[0] == x0}],
Flatten[{M1[t], Table[x1[t], {1, 1, Np + 1}]}], {t, 0, 999/Di}]]];
plt1 = Plot[First[Tx[xNp+1[t] /. sol]], {t, 0, 999/Di},
PlotRange -> {{0, 999/Di}, {70, 80}}, ImageSize -> {500, 350},
PlotStyle -> {RGBColor[.49, 0, 0], Thick}, Frame -> True, GridLines -> Automatic,
FrameLabel -> {"time", "temperature"}];
Show[plt1,
Graphics[{Thick, RGBColor[.25, .43, .82],
Line[{{0, 78.56964034290516`}, {999/Di, 78.56964034290516`}}],
RGBColor[.48, .11, .56],
Line[{{0, 77.06284231176134`}, {999/Di, 77.06284231176134`}}],
RGBColor[.6, .73, .36],
Line[{{0, 72.45237952657162`}, {999/Di, 72.45237952657162`}}]}],
Graphics[{RGBColor[.6, .73, .36], Text["azeotrope", {100, 72.75}],
RGBColor[.25, .43, .82], Text["ethanol", {100, 78.86}], RGBColor[.48, .11, .56],
Text["ethyl acetate", {100, 77.36}]}], plt1, ImagePadding -> 35]],
{{x0, 0.7, "initial composition"}, 0.2, 0.9, 0.01, Appearance -> "Labeled"},
{{RefluxRatio, 9, "reflux ratio"}, 1, 15, 1, Appearance -> "Labeled"},
{{Np, 7, "number of theoretical stages"}, 4, 15, 1, Appearance -> "Labeled"},
TrackedSymbols -> {Np, x0, RefluxRatio}, SynchronousUpdating -> False,
Initialization -> {
Clear[xa];
Aa1 = 7.10179; Ba1 = 1244.951; Ca1 = 217.881;
Aa2 = 7.58670; Ba2 = 1231.590; Ca2 = 193.768;
Psat1 = 10^(Aa1 - Ba1/(T + Ca1));
Psat2 = 10^(Aa2 - Ba2/(T + Ca2));
A12 = 0.8552; A21 = 0.7326;
Gam1 = Exp[A12 (A21 (1 - xa) / (A12 xa + A21 (1 - xa)))^2];
Gam2 = Exp[A21 (A12 xa / (A21 (1 - xa) + A12 xa))^2];
i = 0;
P = 760;
While[i < 101, {xa = i 0.01,
sol = FindRoot[Psat1 xa Gam1 + Psat2 (1 - xa) Gam2 == P, {T, 77, 78}];
xe[i] = xa, ye[i] = Psat1 xa Gam1 / P /. sol,
Te[i] = T /. sol, i++}];
Tb11 = Table[{xe[i], Te[i]}, {i, 1, 100}];
Tb12 = Table[{ye[i], Te[i]}, {i, 1, 100}];
Tb13 = Table[{xe[i], ye[i]}, {i, 1, 100}];
Tx = Interpolation[Tb11, InterpolationOrder -> 1];
Ty = Interpolation[Tb12, InterpolationOrder -> 1];
xy = Interpolation[Tb13, InterpolationOrder -> 1];
}]
]
```

A.3 : Çok bileşenli bir karışımın batch basit distilasyonunda distilat kompozisyon değişimini hesaplayan “Mathematica” programı

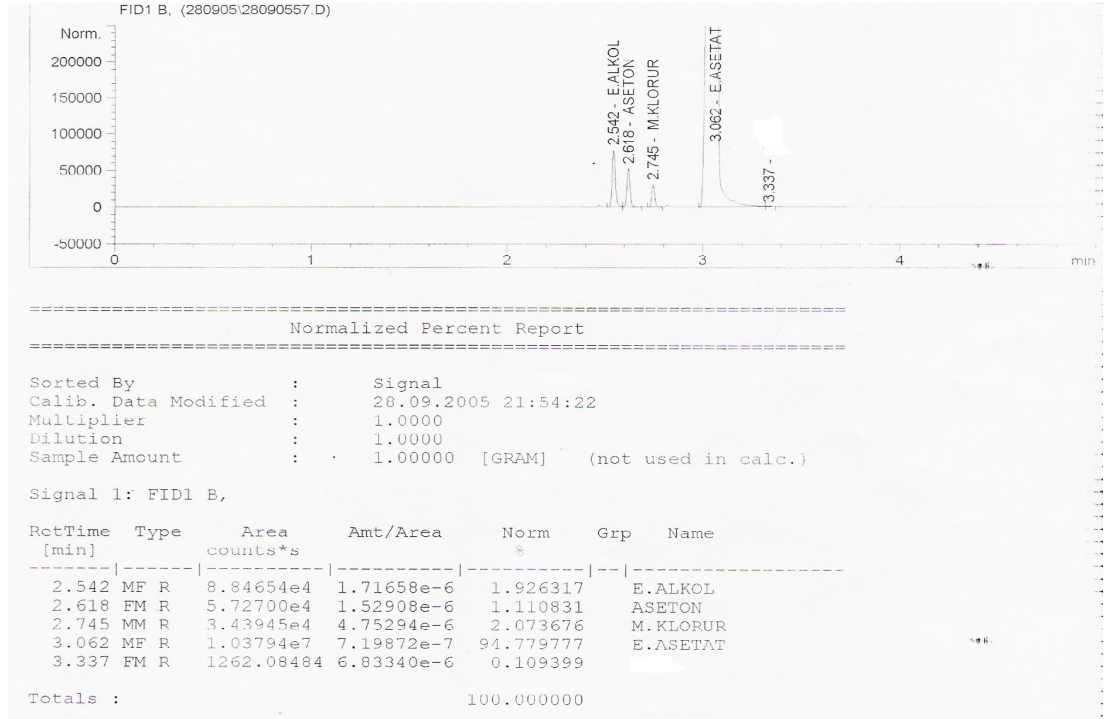
```
Manipulate[
Module[{sol, pt},
sol =
Quiet[NDSolve[{V[t] == 1, S'[t] == -V[t], Di'[t] == V[t],
D[S[t] x1[t], {t, 1}] == -V[t] y1[t], D[S[t] x2[t], {t, 1}] == -V[t] y2[t],
y1[t] == a21 x1[t] / {a21 x1[t] + x2[t] + a23 x3[t]},
y2[t] == x2[t] / {a21 x1[t] + x2[t] + a23 x3[t]}, y1[t] + y2[t] + y3[t] == 1,
x1[t] + x2[t] + x3[t] == 1, x1[0] == 0.2, x2[0] == 0.3, x3[0] == 0.5,
Di[0] == 0, V[0] == 10, y1[0] == 0., y2[0] == 0., y3[0] == 0., S[0] == 120},
{x1[t], x2[t], x3[t], y2[t], y1[t], y3[t], S[t], Di[t], V[t]}, {t, 0, 120}]];
pt = Plot[{First[y1[t] /. sol], First[y2[t] /. sol], First[y3[t] /. sol]},
{t, 0, 115}, Frame -> True, FrameLabel -> {"time", "distillate composition"},
ImageSize -> {500, 350}, PlotRange -> {{0, 115}, {0, 1}}, PlotStyle -> Thick]],
{{a21, 0.2, "relative volatility a21 between B and A"}, 0.01, 0.7, 0.01,
Appearance -> "Labeled"},
{{a23, 4, "relative volatility a23 between B and C"}, 2, 50, 0.1,
Appearance -> "Labeled"},
SynchronousUpdating -> False, TrackedSymbols -> {a21, a23}]
```

EK B

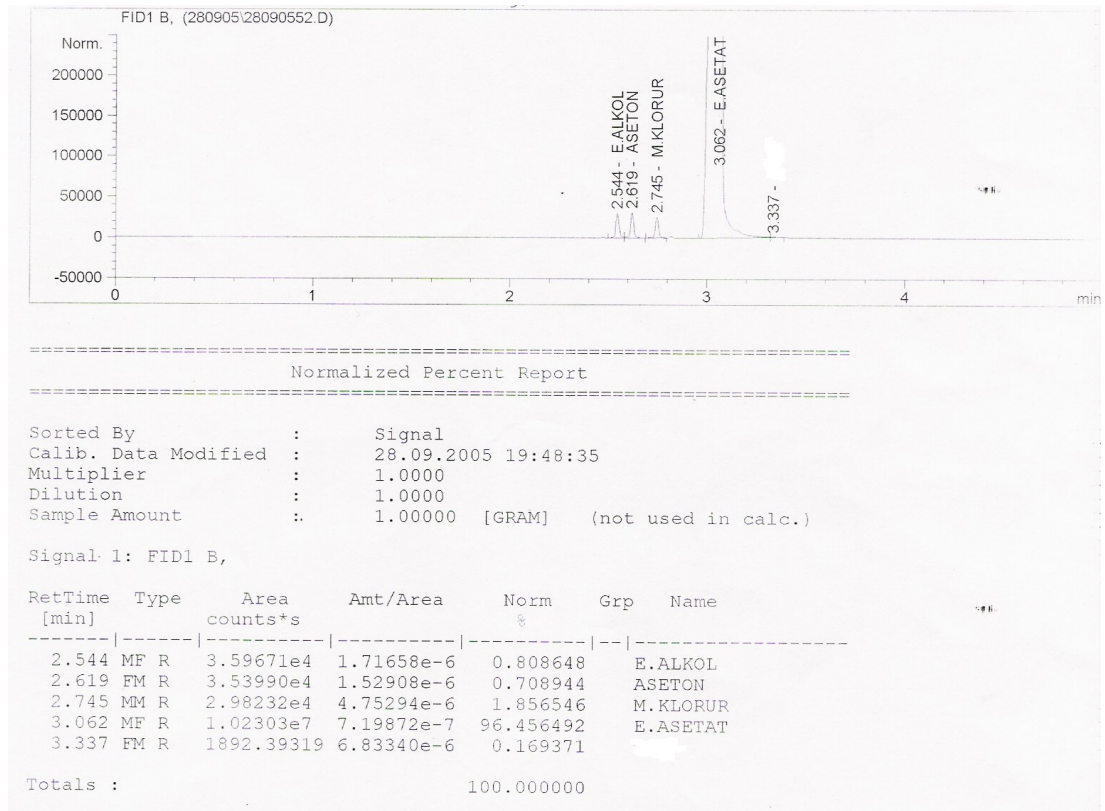
B.1 : %93.92 Etil asetat çözeltisi başlangıç kompozisyonu



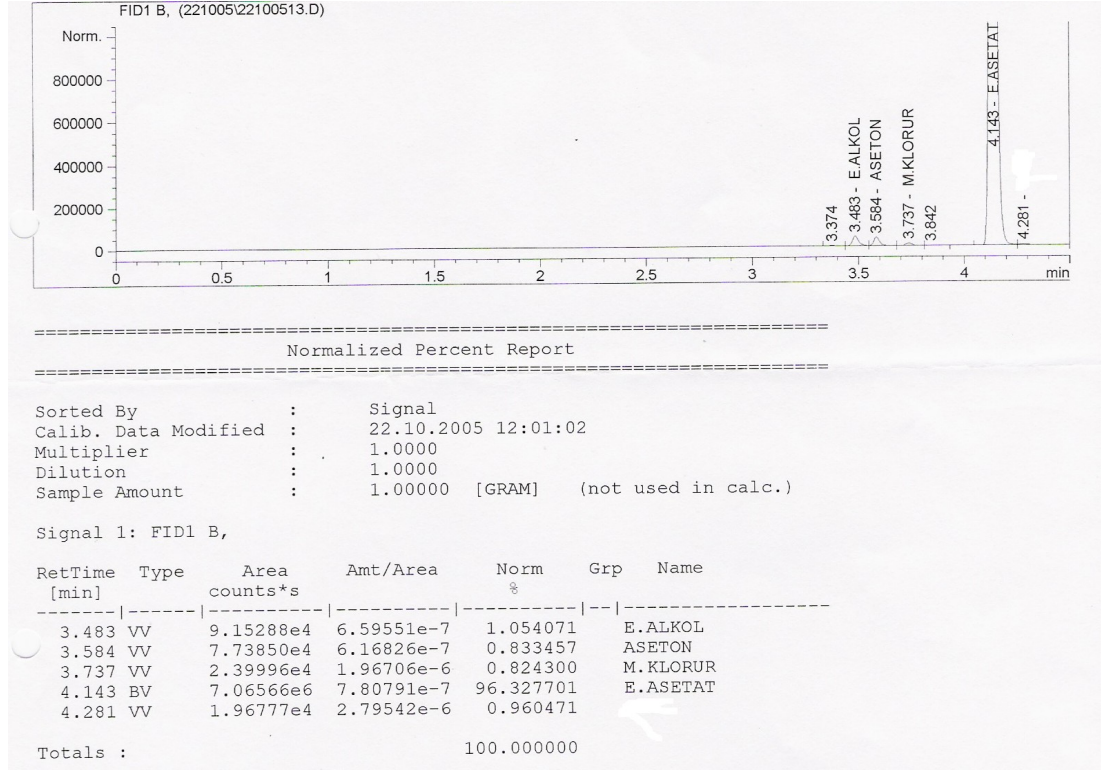
B.2 : %93.92 Etil asetat çözeltisinin ½ Su/ Etil asetat çözeltisi hacimsel oranında ekstraksiyonu sonrası etil asetat çözelti fazı kompozisyonu



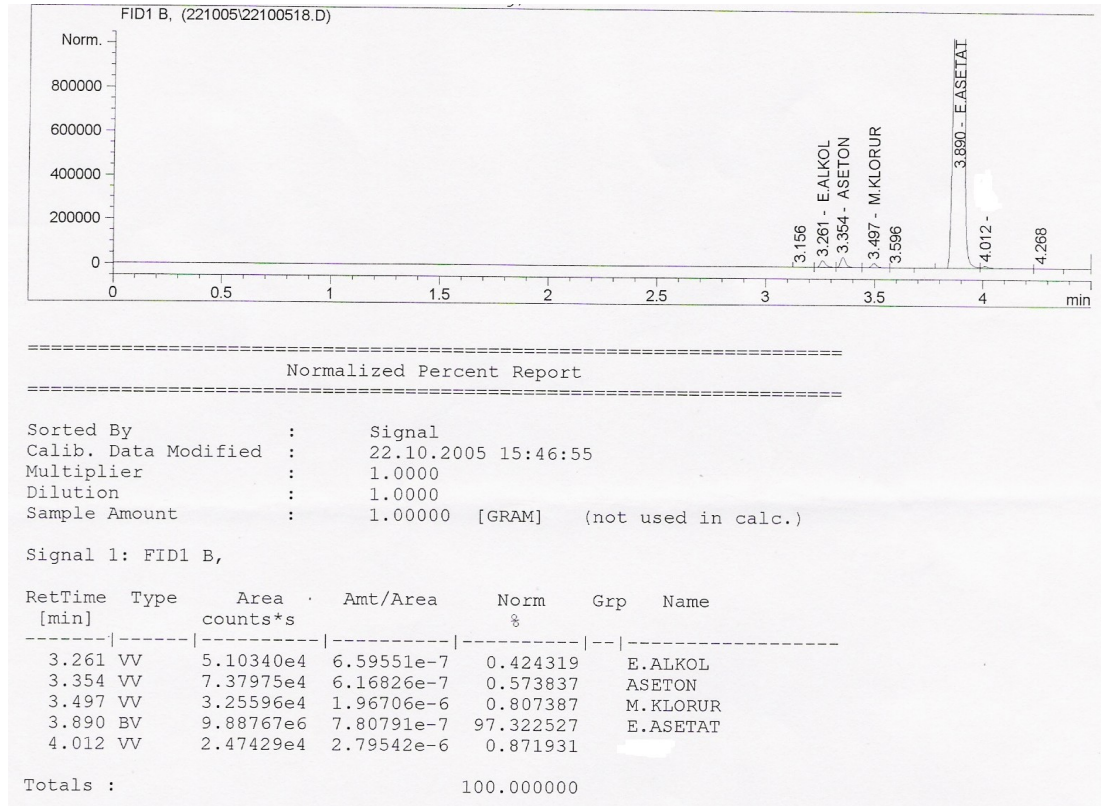
B.3 : %93.92 Etil asetat çözeltisinin ½ Su/ Etil asetat çözeltisi hacimsel oranında ardı sıra 2 defa ekstraksiyonu sonrası etil asetat çözelti fazı kompozisyonu



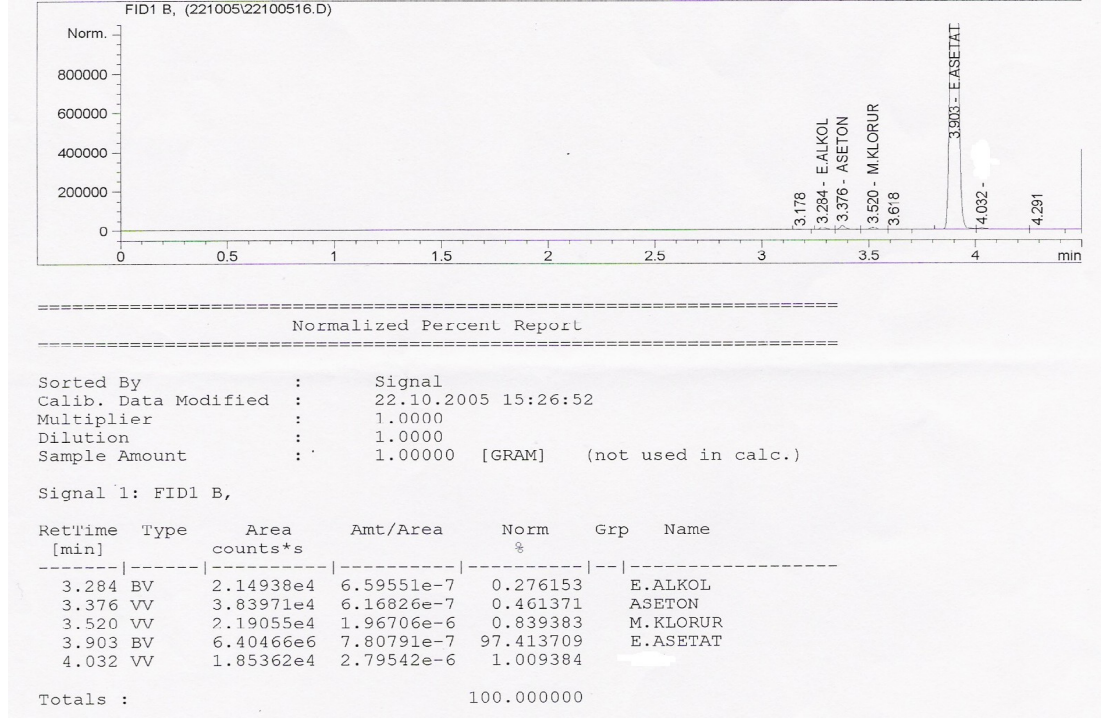
B.4 : %96.33 Etil asetat çözeltisi başlangıç kompozisyonu



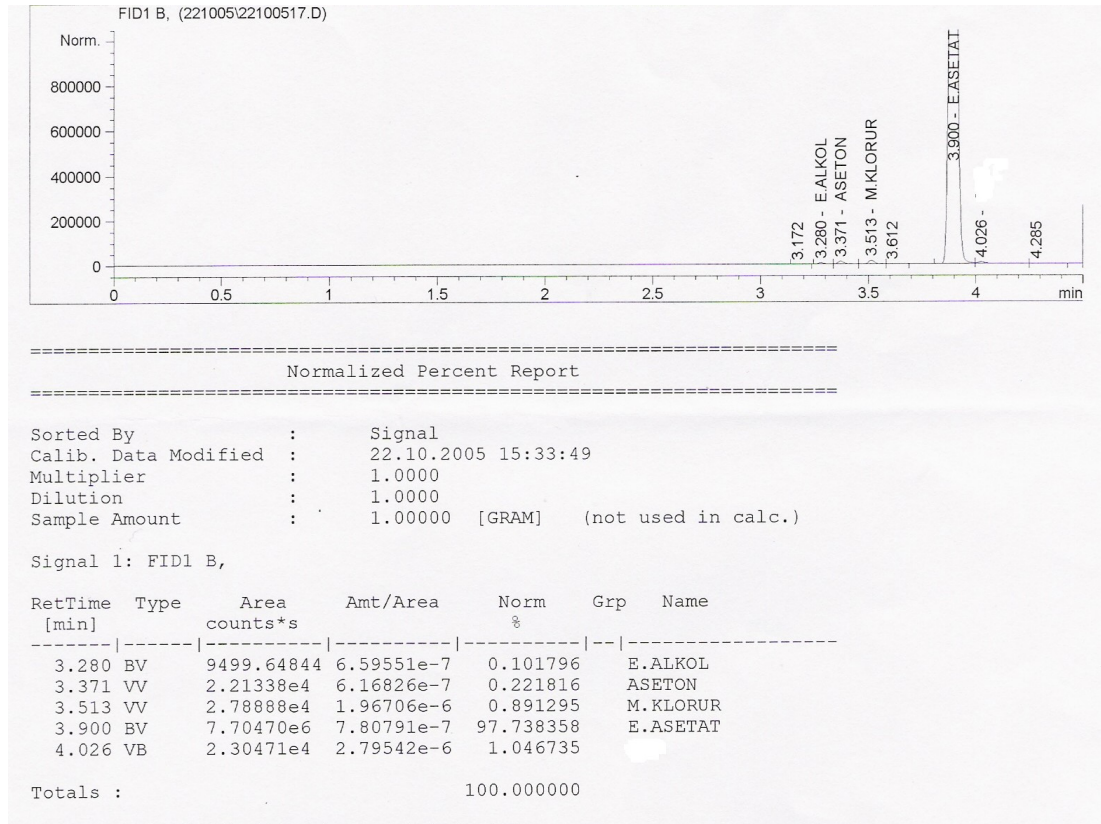
B.5 : %96.33 Etil asetat çözeltisinin ½ Su/ Etil asetat çözeltisi hacimsel oranında ekstraksiyonu sonrası etil asetat çözelti fazı kompozisyonu



B.6 %96.33 Etil asetat çözeltisinin 1/1 Su/ Etil asetat çözeltisi hacimsel oranında ekstraksiyonu sonrası etil asetat çözelti fazı kompozisyonu



B.7 %96.33 Etil asetat çözeltisinin 2/1 Su/ Etil asetat çözeltisi hacimsel oranında ekstraksiyonu sonrası etil asetat çözelti fazı kompozisyonu



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Baran Şencan

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit - 1979

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi