

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT (CO₂)
ORTAMINDA ÜÇLÜ FAZ
DİYAGRAMLARININ İNCELENMESİ

Nilgün SEYİTOĞLU KOCABAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT (CO₂)
ORTAMINDA ÜÇLÜ FAZ
DİYAGRAMLARININ İNCELENMESİ

Nilgün SEYİTOĞLU KOCABAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL

GEBZE
2008

Kabul ve Onay Sayfası

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Süperkritik Karbondioksit (CO₂) Ortamında Üçlü faz Diyagramlarının İncelenmesi

YAZAR ADI: Nilgün SEYİTOĞLU KOCABAŞ

Süperkritik karbondioksitin (CO₂) çözücü olarak kullanılması son zamanlarda oldukça fazla araştırılan konuların arasında gelmektedir. Öte yandan kimyasal prosesleri tasarlamadan önce proste kullanılacak maddelerin faz davranışlarının bilinmesi gereklidir. İlaç ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan PEG ve MePEG polimerleri tek başlarına süperkritik CO₂ içerisinde çözünmezler. Polimeri süperkritik CO₂ içerisinde çözünebilecek hale getirmek için sisteme ikinci bir kosolvent eklenmelidir. Bu çalışmada da kosolvent olarak etanol kullanılmış ve PEG (ve MePEG) polimeri + etanol + süperkritik CO₂ üçlü sistemi faz davranışları incelenmiştir. Metoksi polietilen glikol (MePEG) polimerleri literatürde daha önce hiç çalışılmamıştır. Bu çalışmada, iki tür polimerin sahip oldukları –OH ve –CH₃ son gruplarının varlığının sistemin faz davranışları üzerindeki etkileri yorumlanmıştır.

Sisteme etanol ilavesi ile bulanma basıncında da bir düşüş gözlemlenmiştir. Etanol ilavesi ile sistemin polarlığı PEG polimerininkine yaklaşır ve polimer sistem içerisinde daha kolay çözünür hale gelir. PEG polimerleri' nin bulanma basınçları MePEG polimerlerine göre daha yüksektir. PEG polimeri sahip olduğu –OH gruplarından dolayı MePEG polimerine göre kendi zincirleri arasında daha güçlü hidrojen bağları yapar ve bu nedenle bulanma basıncını arttırarak sistemin tek faza geçmesini güçleştirir.

Faz denemelerinden sonra PEG ve MePEG polimerleri kullanılarak süperkritik CO₂ ve etanol varlığında RESS-N (Rapid Expansion of Supercritical Fluid with a Nonsolvent) prosesi ile küresel ve aglomere olmamış polimerik partikül elde edilmeye çalışılmıştır. Polimer molekül ağırlığı azaldıkça, püskürtme mesafesi arttıkça, meme (nozzle) çapı azaldıkça ve çözelti sıcaklığı yükseldikçe daha küresel ve aglomere olmamaş polimer partikülleri elde edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Investigation of Ternary Phase Diagrams in Supercritical Carbon Dioxide (CO₂) Medium

AUTHOR : Nilgün SEYİTOĞLU KOCABAŞ

Recently, supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) has been attracting much attention to be used in polymer processes. In order to design a chemical process, it is necessary to know the phase behavior of the used chemicals with each other in the sc-CO₂ technology. Polyethyleneglycols (PEG's) and methoxy polyethylene glycols (MePEG's) are widely used polymers in pharmaceutical and cosmetic industries. These polymers are not soluble in supercritical CO₂ when used alone. A cosolvent is added to the system to solubilize these polymers in supercritical CO₂. In this work, ethanol was used as a cosolvent and the ternary phase behavior of PEG (and MePEG) polymers + ethanol + supercritical CO₂ was investigated. MePEG polymers have not been studied in the literature before. The effect of polymer end groups (-OH and -CH₃) on the triple phase behavior of the system was determined.

A decrease in the cloud pressure of the system was observed by adding ethanol. The polarity of ethanol is close to the PEG polarity so the polymer becomes more soluble in the ternary system. The cloud point pressures of PEG polymers were higher than the MePEG's. PEG polymers form higher hydrogen bonding between chains than MePEG polymers because of their double number of -OH end groups, so the cloud pressure of the system increases and showing that it becomes difficult to pass the single phase.

After obtaining the phase diagrams, PEG and MePEG polymers in supercritical CO₂ and ethanol were used to achieve spherical polymeric particles by spraying. RESS-N (Rapid Expansion of Supercritical Fluid with a Non-solvent) process was used to produce spherical and non-agglomerated particles. The sphericity of the particles was increased by decreasing molecular weight of the polymer and nozzle radius and by increasing the spray distance and the solution temperature.

TEŞEKKÜR

Çalıştığım tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, gerektiğinde laboratuvar denemelerimde beni yalnız bırakmayan, bana yol gösteren, bitmek tükenmek bilmeyen çalışma azmi ile her zaman önüme ılık tutan sayın hocam Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Çalışmalarım boyunca her zaman bilgilerini benimle paylaşan, bana kimyayı sevdiren, zorluklar karşısında yılmamayı ve hedeflere ulaşana dek direnmeyi öğreten, değerli arkadaşlarım Nevin Atalay Gengeç ve Uğur Cengiz'e,

Ve çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman sonsuz sevgi ve desteklerini hissettiğim, verdiğim tüm kararlara daima saygı duyan değerli eşim, annem, babam ve kardeşime gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR	4
2.1. Süperkritik Akışkan Özellikleri	4
2.2. Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Tarihçesi	4
2.3. Karbondioksit' in Kullanım Alanları	6
2.4. Süperkritik Karbondioksit	6
2.4.1. Süperkritik CO ₂ Gazının Avantaj ve Dezavantajları:	8
2.5. Süperkritik CO ₂ ' nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.6. CO ₂ 'nin Çözücü Özellikleri	9
2.7. Moleküller Arası Etkileşimler ve Çözünürlük	10
2.7.1. Dpersiyon Kuvvetleri	11
2.7.2. Dipol Moment	12
2.7.3. Kuadropol Etkileşimler	13
2.7.4. Hidrojen Bağları	14
3. FAZ DİYAGRAMLARI ve ÇÖZÜNÜRLÜK	16
3.1. Faz Diyagramlarının Önemi	16
3.2. Bulanma Noktası Tayini	16
3.2.1. Faz Dengesinin Ölçülmesi	17
3.3. İkili Faz Diyagramları	19
3.4. Üçlü Faz Diyagramları	19
3.5. Süperkritik CO ₂ ve Çözünürlük	20

3.5.1. Sıcaklık ve Basınç Etkisi	20
3.5.2. Süperkritik CO ₂ 'in Polimerler ile Etkileşimleri	21
3.5.3. Ko-solvent (2. Çözücü) Etkisi	22
3.5.4. Polimer Molekül Ağırlığı Etkisi	23
3.5.5. Polimer Son Gruplarının Etkisi	24
4. POLİETİLEN GLİKOL (PEG) ve METOKSİ-POLİETİLEN GLİKOL POLİMERLERİ (MePEG)	27
4.1. Polietilen Glikol' ün Yapısı	27
4.2. Metoksi-Polietilen Glikol'ün Yapısı	28
4.3. Polietilen Glikol' ün Kullanım Alanları	28
5. PARTİKÜL ELDESİ	30
5.1. Partikül Eldesi' nin Önemi	30
5.2. Partikül Eldesi Prosesleri	31
5.3. RESS – N(Rapid Expansion of Supercritical Fluid with a Nonsolvent) Prosesi ile Partikül Eldesi	33
5.4. Partikül Eldesine Etki Eden Etmenler	34
5.4.1. Meme (Nozzle) Çapı Etkisi	34
5.4.2. Sıcaklık ve Basınç Etkisi	34
5.4.3. Polimer Konsantrasyonunun Etkisi	35
5.4.4. Polimer Molekül Ağırlığı Etkisi	36
5.4.5. Ko-solvent Etkisi	36
6. MATERYAL – METOT	37
6.1. Materyal	37
6.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	37
6.1.1.1. Polimer	37
6.1.1.2. Çözücüler	38
6.1.2. Deney Sistemi	39
6.1.2.1. Sistemin Genel Tanımı	40
6.1.2.2. Güvenlik Önlemleri	40
6.2. Metot	41
6.2.1. Sistem Kalibrasyonu' nun Yapılması	41
6.2.1.1. Denge Kalibrasyonu	42

6.2.1.2. Dengede Olmayan Şartlarda Kalibrasyon	44
6.2.2. Etanol - Süperkritik CO ₂ Denemeleri ve Literatür ile Kıyaslama	48
6.2.3. Süperkritik CO ₂ + PEG + Etanol Faz İncelemeleri	48
6.2.4. Partikül Eldesi	50
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	54
7.1. Sk-CO ₂ + Etanol İkili Sistemi	54
7.2. Sk-CO ₂ + Polietilen glikol + Etanol Üçlü Sistemleri	56
7.2.1. Maddelerin Hansen Çözünürlük Parametreleri	56
7.2.2. Sk-CO ₂ + PEG6000 + Etanol Sisteminin Sabit Ağırlıkça % CO ₂ (w _{CO2}) de Sıcaklık Değişimine Karşı Bulanma Basıncı Değişimi	57
7.2.3. Sk-CO ₂ + PEG6000 + Etanol Sisteminin Sabit Sıcaklık ve Sabit Basıncıta Faz Diyagramları	59
7.3. Polimerlerin Farklı Kompozisyon ve Sıcaklıklardaki Bulanma Basıncıları Sonuçları	62
7.3.1. PEG 2000	62
7.3.2. PEG 4600	65
7.3.3. PEG 6000	68
7.3.4. MePEG 2000	71
7.3.5. MePEG 5000	74
7.4. Polimer Moleküler Ağırlığının Faz Diyagramlarına Olan Etkisi	77
7.4.1. Sıcaklığa Bağlı Bulanma Basıncı Grafiği	77
7.4.2. Farklı Sıcaklıklar için Polimerin Molekül Ağırlığına Bağlı Basıncı Grafiği	78
7.5. PEG ve MePEG Polimerlerinin üçlü Faz diyagramlarının Karşılaştırılması	79
7.5.1. PEG 2000 ve MePEG 2000 Karşılaştırılması	79
7.5.2. PEG 4600 ve MePEG 5000 Karşılaştırılması	84
7.6. Partikül Eldesi Sonuçları	89
7.6.1. P _{Bulanma} Üzerinde (Tek Fazda) Partikül Eldesi	89
7.6.2. P _{Bulanma} Altındaki Basıncılarda Partikül Eldesi	90
7.6.3. Polimer Türü ve Sıcaklığın Etkisi	92
7.6.4. Meme (nozzle) Çapının Etkisi	97
7.6.5. Püskürtme Mesafesinin Etkisi	98

8. SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	CO ₂ faz ayrımı görüntüleri	7
2.2	CO ₂ ' nin faz değişim grafiği	8
2.3	T=313,15K ve T=393,15K arasında izotermal basınç-özkütle değişim grafiği	10
2.4	Çeşitli moleküler etkileşimlerin yük dağılımları	11
2.5	Dispersiyon kuvvetlerinin gösterimi [Ref.31]	12
2.6	Çekici dipol-dipol etkileşimleri	13
3.1	Bulanma noktası tayininde kullanılan sistemin genel şekli, 91. Yüksek basınç hücresi, 2. safir pencere, 3. Değişebilen hacimli el pompası	17
3.2	CO ₂ (1) + etanol sisteminin deneysel sonuçları. ★, 373.2K'de bu çalışma, ■, 373.0K'de Galicia-Luna, △, 373.2K'de Pfohl. [Wu, 2006]	19
3.3	PEG 6000 polimerinin CO ₂ ve etanol karışımındaki çözünürlüğü, 16MPa ve 313.15K, (○), deneysel veriler, (—), düzenli çözelti modeli (regular solution model, (---), genişletilmiş sıvı EOS modeli. [Mishima, 1999]	20
3.4	Farklı moleküler ağırlıklara sahip polietilen glikol moleküllerinin sıcaklık ve basınç grafiği. [Byun, 2006]	24
3.5	Hidroksi ve metoksi son grubuna sahip polietilen oksit homopolimerlerinin farklı moleküler ağırlık ve konsantrasyonda karbondioksit içerisindeki davranışları [O'Neill, 1998]	25
3.6	Fonksiyonel grupların çözünürlüğe etkisi Kumarinin süperkritik CO ₂ içerisinde çözünürlüğü Kumarin(○), hidroksi kumarin (■), metoksi kumarin (□), metil kumarin (●). a)35° C, b)40° C, c)50°C	26
5.1	Oluşturulan filmde partikül boyutunun ve şeklinin etkisi a) Geniş dağılım aralığına sahip büyük partiküller ile oluşturulmuş film, b) Dar dağılım aralığına sahip küçük partiküller ile oluşturulmuş film. [Nalawade, 2006]	30
5.2	RESS – N yöntemi ile partikül eldesinin genel şeması	33

5.3	50° C ve 11MPa’da farklı nozzle çapları ile yapılan püskürtme görüntüleri	34
5.4	Sıcaklık ve basıncın partikül boyutu üzerindeki etkisi: a)50° C, 31MPa; b)60° C, 31MPa; c)70° C, 31MPa; d) 50° C, 20,7MPa; e) 50° C, 11MPa; f)60° C, 11MPa; g)70° C, 11MPa.	35
5.5	Sk-CO ₂ + PEG + Aseton sisteminde PEG konsantrasyonunun etkisi a) 20mg/mL PEG, b) 80mg/mL PEG	36
6.1	PEG molekülü	38
6.2	MePEG molekülü	38
6.3	Etanol molekülü	38
6.4	CO ₂ molekülü	39
6.5	Yüksek basınca dayanıklı reaktörün açık hali ve karıştırıcı görüntüsü	40
6.6	Yüksek basınca dayanıklı reaktörün kapalı hali ve deneme sırasındaki safir pencereden görünen faz değişimi	40
6.7	Süperkritik CO ₂ sistemi	41
6.8	DeneySEL Sistemin akış diyagramı. P1-Isco şiringa Pompası; V1-V8-CO ₂ taşıyan vanalar, S-Karıştırıcı; HPC-Yüksek Basınç Hücresi; SW-Safir Pencere; P2-Sıkıştırılabilir pompa; TP Kontrolü-Yüksek basınç hücresindeki sıcaklık ve basıncı okuyucu	42
6.9	Süperkritik CO ₂ sisteminin basit çizimi	45
6.10	20-60 bar arası kalibrasyon grafiği	49
6.11	1*60 bar – 7*60 bar stroke arası kalibrasyon grafiği	51
6.12	Püskürtme reaktörü	53
6.13	Püskürtmenin yapıldığı kelebek ve kelebeğe takılı meme(nozzle) ucu	54
6.14	1 stroke 20bar – 2*60 + 40 bar arası boru reaktör kalibrasyon grafiği	55
6.15	Partikül fotoğraflarında kullanılan optik mikroskop	56
7.1	Sk-CO ₂ + Etanol ikili sisteminin 40° C’deki faz diyagramı	58
7.2	Sk-CO ₂ + Etanol ikili sisteminin 50° C’deki faz diyagramı	58
7.3	Sk-CO ₂ + PEG6000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında farklı karbondioksit ağırlık yüzdeleri ile sıcaklık değişimine karşılık çizilen bulanma basıncı grafiği	61
7.4	Sk-CO ₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz	62

	diyagramı, $T=40^{\circ}\text{C}$ ve $P = 100\text{bar}$.	
7.5	Sk- CO_2 + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz diyagramı, $T=40^{\circ}\text{C}$ ve $P = 150\text{bar}$.	63
7.6	Sk- CO_2 + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz diyagramı, $T=40^{\circ}\text{C}$ ve $P = 200\text{bar}$	64
7.7	Sk- CO_2 + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.	65
7.8	Sk- CO_2 + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	66
7.9	Sk- CO_2 + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}}/w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.	67
7.10	Sk- CO_2 + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	68
7.11	Sk- CO_2 + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	69
7.12	Sk- CO_2 + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}}/w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	70
7.13	Sk- CO_2 + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	71
7.14	Sk- CO_2 + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	72
7.15	Sk- CO_2 + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}}/w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	73
7.16	Sk- CO_2 + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit	74

	oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	
7.17	Sk- CO_2 + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	75
7.18	Sk- CO_2 + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH}/w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	76
7.19	Sk- CO_2 + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	77
7.20	Sk- CO_2 + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	78
7.21	Sk- CO_2 + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH}/w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi	79
7.22	$w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ve $w_{CO_2} = 0,723$ iken farklı moleküler ağırlığa sahip PEG polimerlerinin, sıcaklığa karşı basınç grafiği	80
7.23	$w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ve $w_{CO_2} = 0,723$ iken PEG polimerlerinin, sabit ağırlık oranlarında molekül ağırlığı değişimine karşı basınç değişim grafiği	81
7.24	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında, $T=40^\circ C$ 'deki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği	82
7.25	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında $T=40^\circ C$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği	82
7.26	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve $T=40^\circ C$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği	83
7.27	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve farklı sıcaklıklardaki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.	84
7.28	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit	85

	oranında farklı sıcaklıklardaki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği	
7.29	PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği	86
7.30	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği	87
7.31	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği	87
7.32	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında, $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği	88
7.33	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve farklı sıcaklıklardaki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği	89
7.34	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği	90
7.35	PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği	91
7.36	PEG 4600 polimeri ile bulanma basıncı üzerinde tek fazda yapılan püskürtme denemesi, 100x büyütmede	92
7.37	3g PEG 4600 + 1g etanol ile yapılan püskürtme çalışması	94
7.38	1g PEG 4600 + 2g etanol ile yapılan püskürtme çalışması	94
7.39	0.5g PEG 4600 + 0,5g etanol ile yapılan püskürtme çalışması	95
7.40	PEG 4600 polimeri ile $40^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	95
7.41	PEG 4600 polimeri ile $50^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	96
7.42	PEG 4600 polimeri ile $70^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	96
7.43	PEG 2000 polimeri ile $40^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	97
7.44	PEG 2000 polimeri ile $50^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	97
7.45	PEG 2000 polimeri ile $70^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	98
7.46	MePEG 2000 polimeri ile $40^{\circ}C$ 'de yapılan püskürtme denemesi	98

7.47	MePEG 2000 polimeri ile 50°C’de yapılan püskürtme denemesi	99
7.48	MePEG 2000 polimeri ile 70°C’de yapılan püskürtme denemesi	99
7.49	PEG 4600 ile 0,78mm’lik meme ucu kullanılarak yapılan püskürtme denemesi	100
7.50	PEG 4600 ile 0,38mm’lik meme ucu kullanılarak yapılan püskürtme denemesi	101
7.51	PEG 4600 ile 10cm’ lik püskürtme mesafesinden yapılan püskürtme çalışması	102
7.52	PEG 4600 ile 50cm’ lik püskürtme mesafesinden yapılan püskürtme çalışması	102

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Süperkritik akışkan olarak kullanılan bazı maddelerin kritik sıcaklık ve basınçları	4
2.2 Süperkritik akışkan üzerine derleme yayınları	5
2.3 CO ₂ gazının farklı fazlardaki özellikleri	7
2.4 Bazı moleküllerin polarize olma güçleri, dipol ve kuadropol moment değerleri	14
3.1 PEG polimerinin etanol ve etanol + süperkritik CO ₂ 'de ölçülmüş çözünürlük değerleri, T = 35°C, P = 160 bar [Mishima, 2000; Matsuyama, 2002]	23
4.1 PEG polimerlerinin moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görüntüleri [Ref. 48]	27
4.2 Me PEG polimerlerinin moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görüntüleri [Ref. 49]	28
5.1 Süperkritik CO ₂ kullanılan partikül eldesi proseslerinin genel özellikleri [Knez, 2003]	32
5.2 PEG partikül eldesi çalışmaları	32
6.1 PEG ve MePEG polimerlerinin teknik özellikleri	37
6.2 Etanolün fiziksel özellikleri	38
6.3 Karbondioksitin fiziksel özellikleri	39
6.4 Sistem bileşenlerinin hacim tablosu	47
6.5 20 - 60 bar arası tekli strokeler ile kalibrasyon	49
6.6 Çoklu strokeler ile elde edilen mol sayıları	50
6.7 Boru reaktör kalibrasyon sonuçları	55
7.1 Sk-CO ₂ + Etanol denemelerinde kullanılan molar kompozisyonların, T = 40°C ve T = 50°C'deki bulanma noktası basınçları	57
7.2 Denemelerde kullanılan maddelerin çözünürlük parametreleri	59
7.3 Sk-CO ₂ + PEG6000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ' daki deneysel veriler	60
7.4 Sk-CO ₂ + PEG6000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ' daki verileri [Matsuyama, 2006]	61

7.5	T = 40° C ve P = 100 bar'da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler	62
7.6	T = 40° C ve P = 150 bar'da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler	63
7.7	T = 40° C ve P = 200 bar'da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler	64
7.8	Sk-CO ₂ + PEG 2000 + etanol üçlü sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ oranı sabit iken farklı sıcaklıklarda, w_{CO_2} artışı için bulanma noktası basınçları değişimi	65
7.9	Sk-CO ₂ + PEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları	66
7.10	Sk-CO ₂ + PEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları	67
7.11	Sk-CO ₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları	68
7.12	Sk-CO ₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları	69
7.13	Sk-CO ₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları	70
7.14	Sk-CO ₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları	71
7.15	Sk-CO ₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları	72
7.16	Sk-CO ₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları	73
7.17	Sk-CO ₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları	74
7.18	Sk-CO ₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları	75
7.19	Sk-CO ₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları	76
7.20	Sk-CO ₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları	77

7.21	Sk-CO ₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ’ de bulanma noktası basınçları	78
7.22	Sk-CO ₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ’ de bulanma noktası basınçları	79
7.23	PEG 4600 ile sabit CO ₂ miktarı kullanılarak, bulanma basıncı altında yapılan püskürtme çalışmaları kompozisyonları	80

1. GİRİŞ

Polimer işlemede geleneksel metotlarda polimerler genelde bir organik solvent içinde çözünürler. Ancak bu solventler genellikle toksik veya çevreye zararlıdır ve proseste güvenliği sağlamak için yüksek maliyet gerektiren maddelerdir.

Dünyadaki çevre kirliliğinin hızla artması ve ülkelerin çevre korunmasına karşılık koydukları yasalar, bilim adamlarını çevre ile dost yeni teknolojiler araştırmaya yöneltmiştir. Süperkritik akışkan teknolojisi bu yeni teknolojilerden biridir. Süperkritik akışkan teknolojisinde en çok kullanılan madde ise karbondioksittir (CO_2) çünkü bu gazla diğer akışkanlara göre daha düşük sıcaklık ve basınçlarda çalışılabilir. Proseste CO_2 kullanmanın avantajları aşağıda sıralanmıştır:

1. Düşük sıcaklıklarda yüksek çözme gücü,
2. Basıncıdaki az miktarda değişimlere karşılık çözme gücünde yüksek değişim,
3. Toksik olmaması,
4. Basıncın düşürülmesi ile karbondioksitin sistemden kolayca gaz halinde ayrılıp uzaklaştırılabilmesi,
5. Kullanılan organik solventlerden daha ucuz olması,
6. Çevre kirliliğine neden olmaması,
7. Doğada kolayca bulunabilmesi.

Bu avantajlar yüzünden geçen iki onyılda süperkritik akışkan teknolojisi ile ekstraksiyon, polimerizasyon, kromatografi, partikül eldesi ve mikroenkapsülasyon işlemleri en çok araştırılan konular arasında yer almıştır.

Polimerlerin süperkritik akışkanların içindeki çözünürlüğünün bilinmesi ve bu alanlardaki kullanımlarını daha iyi tasarlayabilmek için faz diyagramlarının çıkarılması gereklidir. Süperkritik akışkanların ve içinde çözünen maddelerin yüksek basınçlardaki faz davranışları birçok araştırmacı tarafından son 50 senede yoğun olarak çalışılmıştır. Polimerlerin süperkritik akışkan içerisindeki çözünürlükleri genellikle kısıtlıdır ve bu çözünürlüğü arttırabilmek için sisteme bir ikinci çözücü

(cosolvent) veya çözücü olmayan başka bir sıvı (anti-solvent) eklenmelidir. [Kemere, 2005, Taylor, 1996, DeSimone, 2003].

Polietilen glikol (PEG) polimerleri birçok endüstriyel işlemde kullanılmaktadırlar. PEG biyolojik olarak bozunabilen bir polimerdir, bu nedenle çevreye zarar vermeyen polimerler grubuna girerler. Ayrıca PEG polimerleri suda çözünebilen polimerlerdir ve bu özelliklerinden dolayı da ilaç, kozmetik ve gıda sektöründe tercih edilen polimerlerin başında gelirler. [Wiesmet, 2000] PEG polimerinin genel formülü $H(OCH_2CH_2)_nOH$ şeklindedir. Formüldeki 'n' yani etilen oksit grup sayısı değiştirildikçe farklı moleküler ağırlıklara sahip PEG polimer türleri elde edilir. PEG polimerine metoksi grubunun ilavesi ile polimere yeni bir fonksiyonellik eklenmiş olur ve metoksi polietilen glikol polimerleri elde edilir. Metoksi polietilen glikol polimerinin kimyasal formülü $H(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ şeklindedir. [Haris, 1992, Powell 1980]

PEG-CO₂ ve PEG-CO₂-Etanol (EtOH) faz çalışmaları son dönemde önem kazanmıştır. Literatürde 1990 - 2008 yılları arasında PEG-CO₂ için 8 adet yayın, PEG-CO₂-Etanol üçlü sistemi için 5 adet yayın yapılmıştır. PEG polimerinin CO₂ ile faz çalışmalarında molekül ağırlığına bağlı olarak çok yüksek sıcaklık ve basınçlarda tek faza geçtiği bilinmektedir. Ancak (polimer + CO₂) sistemine etanol ilavesi, sistemin tek faza geçtiği noktayı düşürmektedir. Etanol sistemde kosolvent olarak kullanılmaktadır. [Aionicesei, 2008; Nalawade, 2007; Byun, 2006; Matsuyama, 2006; Matsuyama, 2001; Mishima, 2000; Mishima, 1999; Mishima, 1998; Weidner, 1997; Daneshvar 1990] PEG polimerleri genellikle ilaç sektöründe katı ilaç partiküllerinin enkapsülasyonunda kullanılmaktadır. Süperkritik CO₂ kullanılarak farklı özelliklerde PEG partikülleri elde etmek mümkündür. Bu işlemin en önemli avantajı ise organik solvent kullanılmamasıdır.

Bu çalışmanın ilk kısmında farklı moleküller ağırlıklara sahip polietilen glikol (PEG) polimerlerinin ve metoksi polietilen glikol (MePEG) polimerlerinin etanol ve süperkritik CO₂ karışımındaki, 40-60° C ve 300 bar'a kadar olan faz davranışları incelenmiştir. Polietilen glikol polimerine metoksi grubu takılmasının sistemin faz davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, üçlü (PEG + CO₂ + EtOH) faz davranışından önce süperkritik CO₂ ve etanol ile süperkritik CO₂ ve polimer ikili faz

diyagramları literatür verileri üzerinden karşılaştırılmıştır. Polimerin üçlü sistem içerisindeki çözünürlüğü bulanma noktası üzerinden yorumlanmıştır. Yüksek basınca dayanıklı hücre devamlı sabit hızda karıştırılmış ve sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Tek fazda bulunan sistemin, bu hücreye bağlı değişebilir hacme sahip el pompası ile basıncı düşürülerek bulanma noktası gözlemlenmiştir.

Tezin ikinci aşamasında ise muhtelif molekül ağırlığına sahip PEG ve MePEG polimerlerinden küresel ve homojen dağılıma sahip mikro partiküller elde edilmeye çalışılmış ve partikül büyüklüğüne farklı sistem parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

2.1. Süperkritik Akışkan Özellikleri

Süperkritik bir akışkan, sıcaklığı ve basıncı kritik değerlerin üzerinde olan bir akışkan olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanlarda gaz ve sıvı fazı birbirinden ayıran menüsküs çizgisi yoktur. Bu nedenle de süperkritik akışkanlar hem sıvı hem de gaz özellikleri gösterirler. Tablo 2.1’ de süperkritik akışkan olarak kullanılan bazı maddelerin kritik özellikleri verilmiştir. [Kemere, 2005]

Tablo 2.1 Süperkritik akışkan olarak kullanılan bazı maddelerin kritik sıcaklık ve basınçları

Çözücü	T _c (K)	P _c (MPa)
Etilen	282,4	5,04
Karbon dioksit	304,1	7,38
Amonyak	405,6	11,3
n-hekzan	507,5	3,01
Aseton	508,1	4,7
Metanol	512,6	9,09
Toluen	591,8	41,1
Su	647,3	22,1

2.2. Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Tarihçesi

Süperkritik davranış 19. yüzyıldan beri bilinen bir kavramdır. Baron Carniard de la Tour süperkritik fazı ilk gözlemleyen kişidir. Baron Carniard’a göre kapalı bir cam kap içerisindeki belirli maddelerin sıcaklıkları arttıkça sıvı ve gaz faz arasındaki sınır çizgi kaybolur. Bu şekilde o maddelerin kritik noktaları belirlenmiş olur. 19. yüzyılın sonlarına doğru süperkritik etanolün çözme gücü kobalt (II) klorür, demir

(III) klorür, potasyum bromür ve potasyum iyodür sistemlerinde Hannay ve Hogan tarafından çalışılmıştır [Taylor, 1996]. Basınç artışı ile maddelerin çözünürlüğünün arttığı ve basınç düşüşü ile de maddelerin kar gibi dibe çöktüğü rapor edilmiştir [Taylor, 1996].

Dünyada enerji fiyatları arttıktan ve ülkeler tarafından çevre kirlenmesine yönelik yeni yasalar koyulduktan sonra, süperkritik akışkan teknolojisine, dolayısıyla da yüksek basınç altındaki faz davranışlarına olan ilgi artmıştır ve çalışmalar hız kazanmıştır. Türkiye’de ise süperkritik akışkan teknolojisi kullanan ilk tesis Set Tarım Ürünleri Ltd. Şti. tarafından buğdaydan ruşeym elde etmek amacı ile Aydın’da kurulmuştur. [Ref. 17]

Süperkritik akışkan teknoloji araştırmaları laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde günden güne artmaktadır. Fakat bu teknolojilerin hayata geçirilmesi oldukça güçtür. Bunun temel nedeni bulanma noktası ve fazların ayrıldığı noktaya yakın yerlerdeki faz geçişlerinin hızlı olması ve sistem kontrolünün zorluğudur. Bundan dolayı moleküler yapı, faz davranışı, solvent ve kosolvent etkisi, süperkritik akışkanların aktarım özellikleri konularında çalışmalar artmıştır. [Başkaya, 2005] Literatürde süperkritik akışkanlarda maddelerin çözünürlüklerini ve faz davranışlarını bulabileceğimiz birçok derleme makale yayınlanmıştır. Bu makalelerden önemli olanları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Süperkritik akışkan üzerine derleme yayınları

Yazarlar	Yayınlandığı yıl	Kapsadığı yıllar
Knapp	1981	1900 - 1980
Fornari	1990	1978 - 1987
Brunner and Dohrn	1995	1988 - 1993
Christov and Dohrn	2002	1994 - 1999

[Ref. 20 - 23]

2.3. Karbondioksit' in Kullanım Alanları

CO₂ yaygın kullanılan bir kimyasaldır. Özellikle gıda, yağ ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ucuz, yanıcı olmayan ve oda sıcaklığında yüksek basınç altında gaz halden sıvı hale geçebilen bir madde olduğu için birçok üründe kullanımı diğer gazlara oranla daha fazla tercih edilmektedir. Soda üretiminde ve basınçlı teneke kutularda, yangın söndürücü olarak, petrol eldesinde, dondurulmuş gıdalarda (dondurma gibi) birçok kullanım alanına sahiptir. [Pierantozzi, 2001]

Sıvı CO₂ 'in alevleri söndürme gibi bir özelliği olduğu için özellikle elektrik kaynaklı yangınlarda yangın söndürücü olarak kullanılmaktadır. Cankurtaran yelekleri, havalı silahlar, içleri boya ile dolu toplar, bisiklet lastikleri ve petrol eldesi diğer kullanım alanlarıdır.

2.4. Süperkritik Karbondioksit

Süperkritik CO₂ ise son zamanlarda tehlikeli solventlerin yerini alarak ilaç ve kozmetik sektöründe partikül eldesi ve mikroenkapsülasyonda [Ginty, 2005], kahvenin kafeinsizleştirilmesi gibi birçok ekstraksiyonda kullanılır. [Brunner, 2005] Parfüm yapımında kullanılan esans yağları da süperkritik CO₂ ile ekstrakte edilebilir. Kuru temizlemede tehlikeli solventlerin yerini almıştır. [Ref.26]

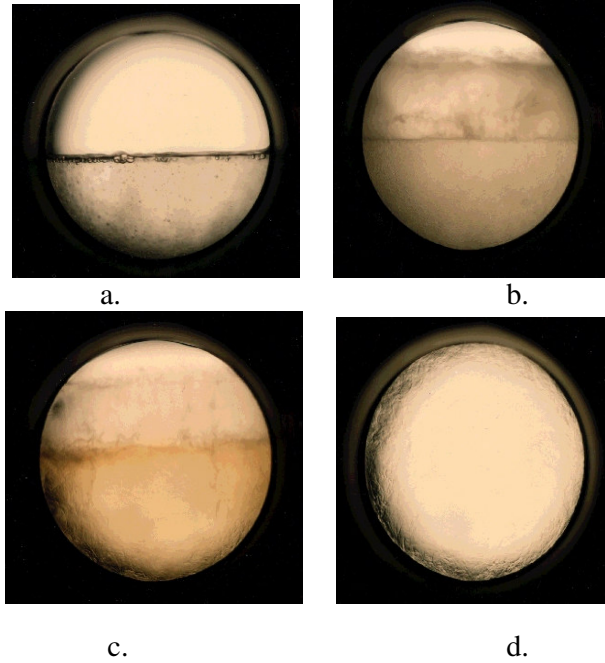
Süperkritik CO₂ zehirli ve yanıcı olmayan bir çözücüdür. Aynı zamanda düşük vizkosite ve yüksek difüzyon hızına sahiptir ve yüzey gerilimi olmayan bir maddedir. Kritik noktada, dengedeki sıvı fazın ve doymuş gaz fazın yoğunlukları eşit hale gelir ve süperkritik faz oluşur. Aşağıdaki tabloda CO₂ gazının farklı fazlardaki özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3 CO₂ gazının farklı fazlardaki özellikleri.

Özellik	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk, ρ (g/mL)	10^{-3}	0,2 – 0,9	0,8 - 1
Vizkozite η (poise)	0,5–3,5 ($\times 10^{-4}$)	0,2 – 1,0 ($\times 10^{-3}$)	0,3–2,4($\times 10^{-2}$)
Difüzyon Sabiti D (cm ² /s)	0,01 – 1,0	0,1 – 3,3 ($\times 10^{-4}$)	0,5–2,0 ($\times 10^{-5}$)

[Ref.27]

CO₂ gazının faz değişimi aşağıdaki şekillerde de gösterilmiştir. Kritik noktada dangedeki sıvı faz ile yoğunlaşmış gaz fazın yoğunlukları eşit hale gelmiştir ve sonuç olarak süperkritik fazı oluşturmuştur. CO₂ gazının sıvı fazdan süperkritik faza geçişi şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 a.) Burada CO₂’nin ayrı fazları ve aradaki menisküs görülüyor, b.) Sıcaklık artışı ile menisküs kaybolmaya başlıyor, c.) Sıcaklığın artırılması ile gaz ve sıvı özkütleleri daha benzer hale geliyor. Aradaki menisküs kaybolmaya başlıyor, d.) Kritik sıcaklık ve basınca ulaşıldıktan sonra sıvı ve gaz fazları arasındaki menisküs tamamen kaybolur. Hem sıvı hem gaz özelliklerinin görüldüğü tek bir homojen faz (süperkritik faz) oluşur.

2.4.1. Süperkritik CO₂ Gazının Avantaj ve Dezavantajları:

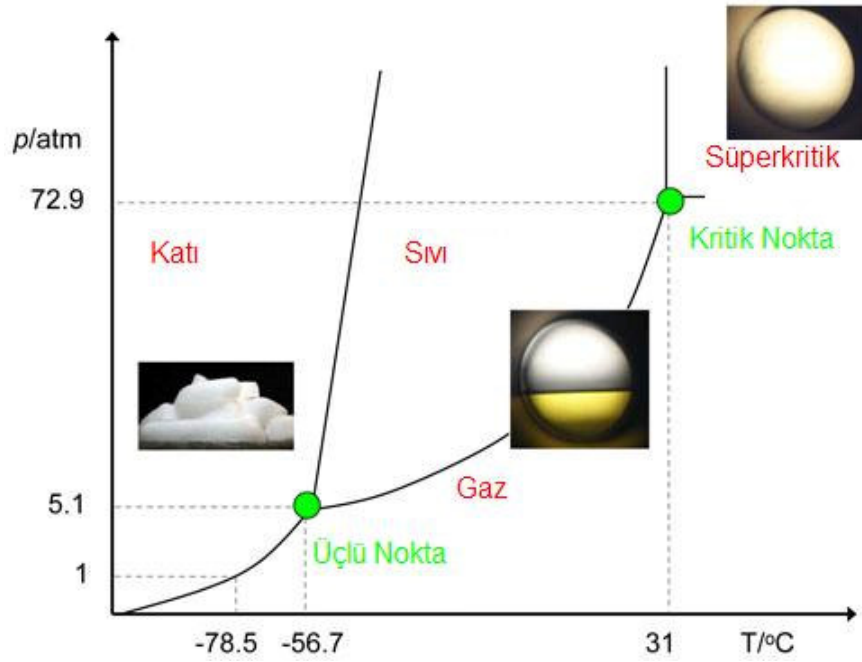
CO₂ gazının kimyasal etkileşimi düşüktür, kritik noktası kolayca ulaşılabilir değerdedir, mükemmel ıslatma özelliklerine sahiptir, ayarlanabilir çözücü özelliği ve ortamdan kolay ayrılabilme özelliği vardır. Proseslerde bu şekilde uçucu maddelerin kullanılması prodesteki ayırma basamağını kolay hale getirmektedir. Bu sayede polimerizasyon prosesi kapalı bir döngü içerisinde gerçekleştirilebilir. CO₂ apolardır, ancak kuadropole momentten gelen düşük polarizite ve düşük dielektrik sabitine sahip olduğu için de uçucu ve non-polar birçok bileşiği çözebilir.

Bununla beraber, süperkritik akışkan kullanılmasının faydalarının yanı sıra süperkritik teknolojinin zor yanları da bulunmaktadır. CO₂ gazının polimerizasyonda kullanılması kolay bir işlem değildir. Bunun öncelikli nedeni CO₂'nin polimerlerin büyük kısmı için iyi bir çözücü olmamasıdır. Ayrıca yüksek basınca dayanıklı aletlerin gerekmesi, karışık faz davranışları göstermesi, yeni ölçüm tekniklerini gerektirmesi süperkritik CO₂ kullanımını güçleştiren diğer zorluklardandır. Diğer taraftan yeni bir prosesin gelişim aşaması laboratuardan pilot ölçekteki boyutlara ve onun ardından üretim aşamasına kadar oldukça uzun zaman ve maliyet getiren aşamalardan oluşur.

2.5. Süperkritik CO₂ 'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CO₂ bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşmuş lineer bir moleküldür. Normal şartlar altında CO₂ gazı renksiz ve kokusuz bir gazdır. Basınç altında ve -56° C ile 31° C arasında gaz sıvı hale dönüştürülebilir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınç altında CO₂ katı hale gelir ve 'kuru buz' adıyla bilinir. 31° C'nin ve 73,8 bar'ın üzerinde CO₂ gazı süperkritik akışkan haline dönüşür. Bu nedenle süperkritik CO₂ oluşturmak için gerekli enerji miktarı çok düşüktür. Bu durumu gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküsün yok olması şeklinde tanımlayabiliriz. Fazların yoğunlukları eşit hale gelir ve her iki fazı tek bir faz olarak görürüz.

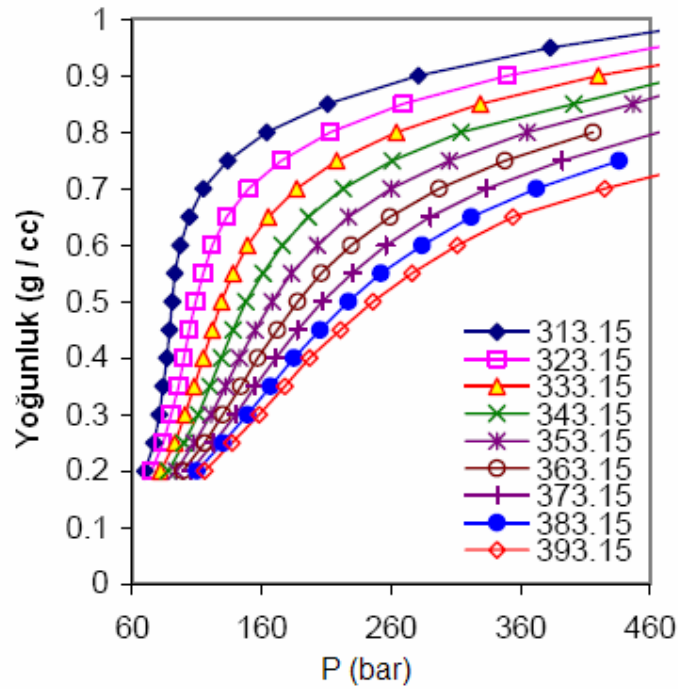
CO_2 süperkritik şartlar altında katılarda gaz gibi difüze olurken, bazı materyalleri sıvı gibi çözme özelliğine sahiptir. Ayrıca karbondioksit gazı zehirli ve yanıcı olmayan, kimyasal olarak birçok madde ile tepkimeye girmeyen bir maddedir. CO_2 'nin faz grafiği şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 CO_2 'nin faz değişim grafiği

2.6. CO_2 'nin Çözücü Özellikleri

Süperkritik CO_2 'in çözücü gücü yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Sistemin sıcaklığının ve basıncının kontrolü ile süperkritik CO_2 'in çözebilme gücü kontrol edilebilir. [Dean, 1993] Aşağıdaki grafikte CO_2 'in sabit sıcaklıkta basınç artışı ile yoğunluk değişim grafiği verilmiştir.

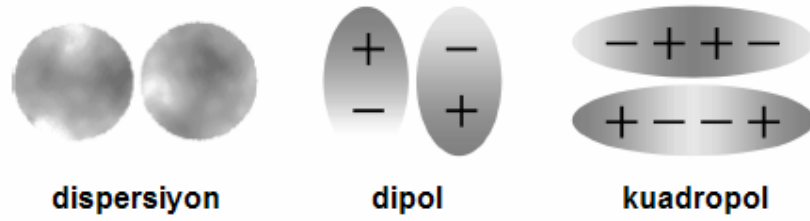


Şekil 2.3 T=313,15K ve T=393,15K arasında izotermal basınç-özkütle değişim grafiği

Belirli bir sıcaklıkta, basıncın artırılması ile yoğunluk da artış gösterir. Böylece CO₂' in çözücü gücü de artar. Buna karşılık sabit basınçta sıcaklık artışı ile yoğunluk azalır. CO₂' in yoğunluğu düşük sıcaklık ve basınç değişimlerinden de çok fazla etkilenir. Polimer işlemlerinde ise CO₂ genellikle monomerler için solvent, polimerler için ise non-solvent özelliğini gösterir. Bu sayede polimerden kolayca ayrılabilir.

2.7. Moleküller Arası Etkileşimler ve Çözünürlük

Bir karışımdaki moleküller arası etkileşimlerin bilinmesi ile karışımın çözünürlük davranışı tahmin edilebilir. Moleküller arasında en çok etkili olan etkileşimler dispersiyon, dipol-dipol, dipol-kuadrupol ve kuadrupol-kuadrupol etkileşimleridir. Bu etkileşimler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. [Kemere, 2005]



Şekil 2.4 Çeşitli moleküler etkileşimlerin yük dağılımları

CO₂ molekülünde sürekli bir dipol moment yoktur, fakat büyük bir kuadropol momente sahiptir, kuadropol-kuadropol ve kuadropol-dipol etkileşimleri zayıf olup bunlar için büyüklük tahmini yapmak güçtür. Bu nedenle de CO₂ molekülünün diğer hidrokarbonlarla olan etkileşimlerinin tahmin etmek zordur.

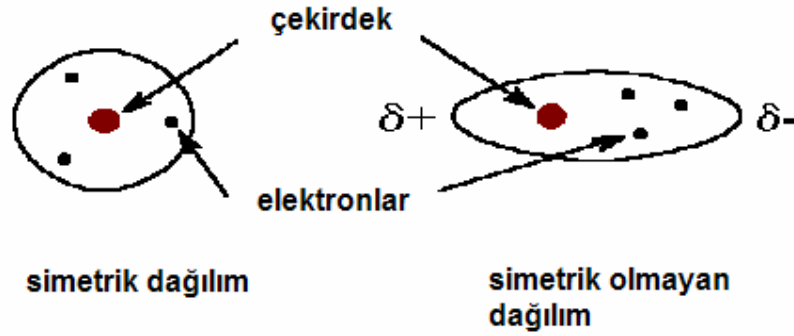
Charles M. Hansen 1966 yılında moleküller arası etkileşimlerin çözünürlüğe olan etkisini aşağıdaki formül ile tanımlamıştır.

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.1.)$$

Bu formülden de görüldüğü gibi çözünürlük dispersiyon kuvvetler, polar etkileşimler ve hidrojen bağlarına bağlıdır. [Hansen, 1999]

2.7.1. Dipersiyon Kuvvetleri

Dispersiyon kuvvetleri moleküller arasındaki en önemli kuvvetlerdir. Moleküllerdeki elektronlar serbestçe hareket ederler. Bu hareketler sırasında elektronların orbitallerdeki farklı pozisyonlarından dolayı yük dağılımları oluşur. İki molekül bir araya geldiğinde moleküller içerisindeki elektron hareketlerinin değişimine bağlı olarak oluşan bu geçici kuvvetler ile moleküller arasında bir çekim oluşur bu çekime dispersiyon kuvvetleri denir. (şekil 2.5) Bu kuvvetler polar veya apolar olsun herhangi iki molekül arasında görülür. [Erbil, 2006]



Şekil 2.5 Dispersiyon kuvvetlerinin gösterimi [Ref.31]

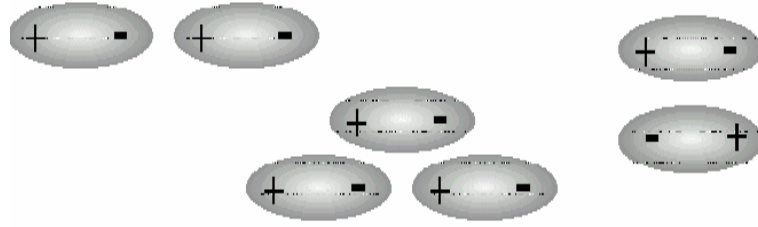
2.7.2. Dipol Moment

CO₂ molekülünün dipol momentini yoktur. Bunun nedeni CO₂ molekülü üç atomlu bir moleküldür ve yüksek simetriye sahip bir moleküldür, bu yüzden de bağlar arası dipol kuvvetleri birbirinin etkisini yok eder dipol momentini sıfır olan apolar bir molekül oluşmasına sebep olur. Birden çok atoma sahip bir molekülün dipol momentini aşağıdaki formül yardımı ile bulunabilir.

$$\mu_{\text{molekül}} = 2\mu_{\text{bağ}} \cos(\theta_b/2) \quad (2.2.)$$

Burada $\mu_{\text{bağ}}$ moleküldeki çeşitli bağların momentini, θ_b bağ açısını simgeliyor. CO₂ molekülünde iki adet C = O bağı bulunmaktadır ve bu bağın dipol momentini 2,3 – 2,7 arasındadır. CO₂ molekülü için bağları arasındaki açı 180 ‘dir ve formüldeki $\cos(\theta_b/2)$ değeri 0 olacağı için CO₂’ in dipol momentini 0 olarak bulunur. [Erbil, 2006]

Moleküller arasında oluşan dipol-dipol etkileşimleri şekil 2.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Çekici dipol-dipol etkileşimleri

2.7.3. Kuadropol Etkileşimler

Moleküllerin sürekli dipol momentleri, μ , moleküllerin davranışları bakımından önemlidir, çünkü molekülün kısmi yükleri iyonların yükleri veya diğer polar moleküllerin kısmi yükleri ile etkileşime girebilir. İyonlarla etkileşme molekülün oryantasyonu ve çözme gücü bakımından önemliyken, polar moleküller ile etkileşme sonucu moleküler oryantasyonu ve kohezyonu etkiler. Dipolar moleküllerin sürekli dipol momentleri, asimetrik olan ve iki eşit δ^+ ile δ^- artan yük dağılımının birinci momentini ifade eder. Daha yüksek dipol olarak multidipol ve kuadropol olarak adlandırılan momentler de bulunur ve ilgili yük dağılım fonksiyonları kuadropollerin ikinci momenti olarak tanımlanır. Kuadropoller ayrıca asimetrik yük dağılımına sahiplerdir. Buradaki yük dağılımı iki pozitif ve iki negatif olmak üzere 4 nokta yükü olarak tanımlanır.

CO_2 molekülü sahip olduğu ikinci moment (kuadropol momenti) ile iyonik bir yük olduğunda etkileşime girmeye eğilimlidir. Buradaki kuadropol moment karbon atomu üzerindeki $2\delta^+$ yükü ve her bir oksijen atomu üzerindeki δ^- yükü ifade eder. [Erbil, 2006]

CO_2 'nin polimerler için çözücü gücü düşük polarize olma yeteneği ve güçlü kuadropol momenti ile yönetilmektedir. [Rindfleish, 1996] Aşağıdaki çizelgede bazı maddelerin polarize olma güçleri ve kuadropol momentleri verilmiştir.

Tablo 2.4 Bazı moleküllerin polarize olma güçleri, dipol ve kuadropol moment değerleri

Çözücü	$\alpha \cdot 10^{25} (\text{cm}^3)$	$\mu (\text{D})$	$Q \times 10^{35/2} (\text{j}^{1/2} \text{m})$
Metan	26	0.0	
Etan	45	0.0	-0.7
Karbon dioksit	27.6	0.0	-4.3*
Hekzafloroetan	47.6	0.0	-0.7
Metanol	32.3	1.7	
Aseton	63.3	2.9	

* [Harries, 1970; Itikawa, 2002]

CO₂' in sahip olduğu kuadropol moment PEG polimeri karşısında CO₂ 'i polar hale getirmektedir. Böylece polimer CO₂ içerisinde çözünür hale gelmektedir. [DiNoa, 1997]

2.7.4. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları aslında dipol-dipol kuvvetleri içerisine giren özel bir bağ yapısıdır. [Ref. 37] Fakat bazı özel moleküller arası kuvvetler arasında etkisi en güçlü olan bağlar hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağı etkileşimleri hidrojen atomlarını içeren bir tür alıcı verici etkileşimleridir. Hidrojen atomunun tek elektronu daha elektronegatif olan O, N, F, Cl gibi atomlara doğru ilerler ve bu durumda pozitif hidrojen atomu diğer moleküllerin elektronları üzerinde büyük bir güç sarf ederek protonlara bağlı bir köprü oluşturur. Bu köprü diğer tüm bağlara oranla çözünürlük üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Moleküller içerisinde de H, -OH (su, alkol gibi), -NH, HF ve HCl gibi gruplarla bu bağlar meydana gelir. Sıcaklık artışı ile hidrojen bağlarının gücü de azalır, belli bir noktadan sonra ise tamamen etkisiz hale gelir. [Erbil, 2006]

Hidrojen bağları diğer bağlara göre süperkritik CO₂ ve polimer sisteminin çözünürlüğü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Süperkritik CO₂ sistemine kosolvent

olarak ilave edilen etanol molekülü de kendi kendine hidrojen bağları oluşturur. [Kirby, 1999] Ayrıca etanol PEG polimerindeki hidroksil grupları ile güçlü hidrojen bağları yapmaktadır. [DiNoia, 1997] Süperkritik CO₂ içerisinde polietilen oksit polimeri ile yapılan bir çalışmada ise polimerin sonundaki –OH grubunun –CH₃ grubuna göre daha güçlü hidrojen bağı oluşturduğu söylenmiştir. [O'Neill, 1998]

3. FAZ DİYAGRAMLARI ve ÇÖZÜNÜRLÜK

3.1. Faz Diyagramlarının Önemi

Katı bir maddenin yüksek basınç altındaki süperkritik CO₂ içerisinde davranışı biraz karmaşıktır. Saf katı maddelerin süperkritik CO₂ içindeki faz davranışları geniş olarak incelenmiştir. Yüksek basınç altında az miktarda katı içeren bir CO₂ sıvı fazı oluşabileceği gibi, katı-içeren süperkritik tek faz veya sıvılar için sıvı-gaz fazı içeren kompozisyonlar da oluşabilir. Gaz fazın kompozisyonu daha çok yoğunlaşmış fazın durumuna bağlıdır. Bu nedenle katı bir madde ile süperkritik akışkan ikili sisteminin fazının bilinmesi çoklu bileşene sahip sistemlerin incelenmesinde ve yorumlanmasında önemlidir.

Süperkritik CO₂ ortamındaki bir polimerin faz davranışının bilinmesi kurulacak olan prosesin verimli halde çalışmasında çok önemlidir. Faz davranışını etkileyen parametreler aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Çözücü-polimer etkileşmesi,
- 2) Polimer moleküler ağırlığı,
- 3) Polimer zincir dallanması,
- 4) Polimerin kimyasal yapısı,
- 5) Polimer zincirindeki son gruplar,
- 6) Sisteme anti veya ikinci çözücü ilavesi

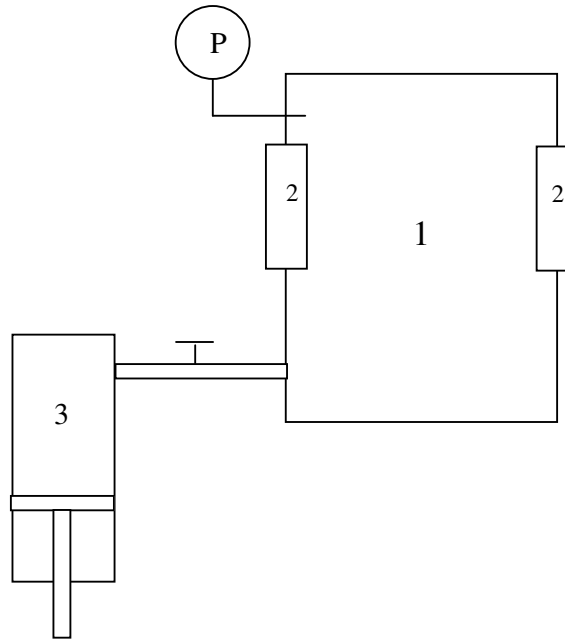
3.2. Bulanma Noktası Tayini

Süperkritik CO₂ içerisindeki karışımın faz dengesi tayininde bulanma noktası (cloud point) tayini önemlidir. Karışımların bulanma noktaları sabit ve değişen hacimli yüksek basınç hücreleri kullanılarak görsel olarak ölçülebilir. Bulanma basıncı sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bir karışımın bulanma

basıncı ölçülürken, sabit sıcaklıktaki yüksek basınç hücresine karışım homojen bir faza geçinceye kadar bilenen miktarlarda madde koyulur. Daha sonra hücrenin hacmi arttırılarak hücre üzerindeki pencerelerden gözlem yapılır ve karışımın tek fazdan iki faza geçtiği basınç bulunur. Bu değer sabit sıcaklıktaki bulanma noktasıdır. [Kemere, 2005; Matsuyama, 2002]

3.2.1. Faz Dengesinin Ölçülmesi

Süperkritik akışkanların faz dengesinin ölçüm metotları da statik ve dinamik yöntemler olarak iki ana başlık altında toplanır. Bu başlıklar da analitik ve analitik olmayan (sentetik) yöntemler olarak ikiye ayrılır. Analitik yöntemlerde direkt olarak numune analiz edilirken, sentetik yöntemlerde sisteme ilk başta koyulan madde miktarlarından yola çıkılarak bileşen kompozisyonları hesaplanır. Bizim çalışmalarımızda aşağıdaki şekilde gösterilen statik ve analitik olmayan yöntem kullanılmıştır. [Arai, 2002]



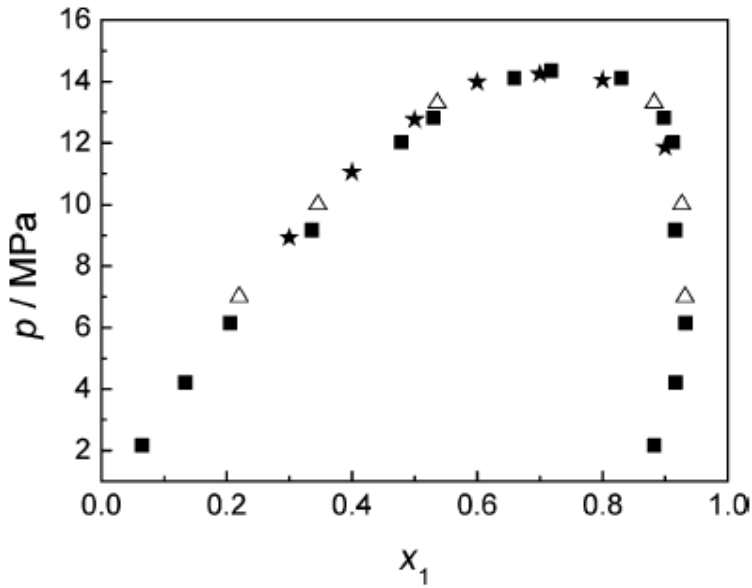
Şekil 3.1 Bulanma noktası tayininde kullanılan sistemin genel şekli, 1. Yüksek basınç hücresi, 2. safir pencere, 3. Değişebilen hacimli el pompası

Bu şekilde iki bileşen vardır. 1 nolu hücre safir pencerelere (2) sahip yüksek basınç hücresidir. Alt kısmından hacmin değiştirilebildiği bir el pompasına (3) bağlıdır ve içerisindeki basınç bağlı olduğu manometre (P) ile kontrol edilir. Pencereli denge hücresine bilinen oranlarda karışım konur ve sabit sıcaklıkta karışım homojen bir faz oluşturuncaya kadar karıştırılır ve gaz ilave edilerek basınç verilir. Homojen faz elde edilince her bir bileşenin miktarı kullanarak karışımın ağırlıkça oranları hesaplanabilir. Örneğin deneysel basınç ve sıcaklığı sabitlenince denge hücresinin hacmi artırılır ve basınç düşmeye başlar. Bir süre sonra homojen karışımda buhar ve sıvı fazlar ayrılmaya başlar ve ayrıldığı andaki sıcaklık ve basınç değerleri kaydedilir. Bu yöntemin avantajları diğerlerine göre daha basit ve kolay uygulanabilir olması, herhangi bir analize gerek olmaması ve kritik durumun ölçülebilmesidir. Buna karşılık yöntemin dezavantajları, çoklu sistemlerde ölçümlerin kritik durumdan uzak olması ve gözlemin güç olmasıdır. [Reid, 1988]

Statik analitik olmayan yöntemde yüksek basınç hücresi, değişebilir hacim hücresi, kompresör, ısıtıcı/soğutucu sistem ve karıştırıcı sistemin ana bileşenlerini oluşturur. Yöntemde oda sıcaklığındaki CO₂ yüksek basınçlı pompaya gönderilir ve burada ısıtılarak süperkritik şartlara getirilir ve çözücünün olduğu yüksek basınç hücresine gönderilir. Sabit sıcaklıkta çalışan bu hücrede çözünen madde ve süperkritik akışkan karışımı piston yardımı ile sıkıştırılarak hacmi değiştirilir ve gözlem yapılır, faz değişiminin olduğu nokta kaydedilir. Bu yöntemde sistem içerisindeki bileşenlerin kompozisyonları önceden bilinir. Yöntemin avantajlarından bahsederek: aynı sistem içerisinde sisteme ekstra bir ilave yapılmadan sistem sıcaklığı değiştirilerek farklı veriler elde edilebilir. Bu yöntemde gözlem yapılarak sonuçlar bulunduğu için numune analizi gerektirmez. Maddeler minimum orada kullanılır. Diğer yandan yöntemin bazı dezavantajları da vardır, bunlardan birisi yöntemde oranlamanın zor yapılması ve sabit sıcaklık ve sabit basınçta aynı anda çalışılamaması, diğeri ise çok yüksek basınçlarda sistemin ekipmanlarının zarar görebilecek olmasıdır.

3.3. İkili Faz Diyagramları

İkili faz diyagramları sistemde iki bileşenin olduğu durumlarda çizilir. Şekil 3.2 'de de bu ikili faz diyagramına bir örnek verilmiştir. Buradaki faz diyagramında karbondioksit – etanol ikili sisteminde karbon dioksit mol kesrine karşılık bulanma basıncı değişimini gösteren grafik örnek olarak alınmıştır.

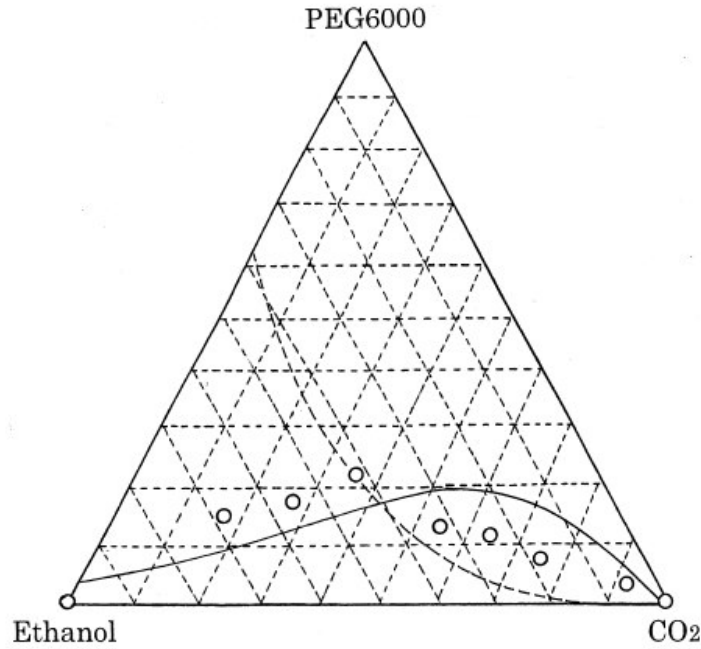


Şekil 3.2 CO₂ (1) + etanol sisteminin deneysel sonuçları. ★, 373.2K'de bu çalışma, ■, 373.0K'de Galicia-Luna, △, 373.2K'de Pfohl. [Wu, 2006]

3.4. Üçlü Faz Diyagramları

Üçlü faz diyagramları ikili faz diyagramlarına göre daha kompleks diyagramlardır. Şekil 3.3'de Sk-CO₂ + PEG + etanol üçlü sistemine ait örnek bir faz diyagramı gösterilmiştir. Üçgen tipindeki bu faz diyagramları sabit sıcaklık ve sabit basınçta farklı kompozisyon değerleri için çizilebilir. Bu grafikleri çizilebilmek için kullanılan programlardan birisi Sigma-Plot Grafik Programıdır. Bu program excelle benzeyen ve ikiden çok bileşenli karışımlar için kullanılan bir programdır. Grafiğin çizilebilmesi için ise ortam sıcaklık ve basıncının sabit olması gereklidir. Üç bileşene

ait ağırlık oranlarının toplamı 1 olacak şekilde programa girildiğinde bu faz diyagramları elde edilir.



Şekil 3.3 PEG 6000 polimerinin CO₂ ve etanol karışımındaki çözünürlüğü, 16MPa ve 313.15K, (○), deneysel veriler, (—), düzenli çözelti modeli (regular solution model), (---), genişletilmiş sıvı EOS modeli. [Mishima, 1999]

3.5. Süperkritik CO₂ ve Çözünürlük

3.5.1. Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Faz incelemelerinde tek faza geçmede sıcaklık ve basıncın etkisi vardır. Sıcaklık arttıkça tek faza geçme basıncı da artmaktadır. Bunun da temel nedeni, sıcaklık artışı ile beraber çözücünün düzenli olarak genleşmesi ve böylece çözücü özelliklerinin azalmasıdır. Basınç artışı sistemin tek faza geçmesini kolaylaştırmaktadır. Çünkü basınç artışı ile birlikte ise çözücünün yoğunluğu ve katı maddeyi çözme gücü artmaktadır. [Matsuyama, 2006]

3.5.2. Süperkritik CO₂'in Polimerler ile Etkileşimleri

Moleküllerin dipolar ve kuadropolar etkileşimleri sıcaklık değişiminden etkilenir ve yüksek sıcaklıklarda polar olan moleküller polar olmayan molekül gibi davranabilir. Eğer sıcaklık CO₂ – CO₂ molekülleri arasındaki kuadropol etkileşimleri azaltacak kadar yüksek ise polar olmayan bir polimeri CO₂ içerisinde çözmek mümkün hale gelebilir. Özellikle polar kuvvetlerin etkili olduğu düşük sıcaklıklarda CO₂ polar polimerler üzerinde zayıf bir çözücüdür, çünkü dipol etkileşimler kuadropol etkileşimlerden daha kuvvetlidir. Bu nedenle CO₂ içerisinde çözünmesi istenen bir polimerin polarlık derecesinin bilinmesi önemlidir. [DeSimone, 2003]

Sıcaklığa karşı duyarlı, kompleks bağ veya hidrojen bağı gibi belirli etkileşimler çekme potansiyeli üzerinde etkilidirler. Karbonil grubu gibi elektron veren gruplar içeren polimerler CO₂ ile etkileşime girerler. Burada CO₂ elektron alan gruptur. Polimer çözünürlüğü ayrıca serbest hacme veya polimer ve çözücü arasındaki termal genişlemeye de bağlıdır.

Polimerin serbest hacmi arttığı zaman çözünmesi de kolaylaşmaktadır. Polimerin serbest hacmini arttırmak ise polimer yapısına yan gruplar ekleyerek mümkün olabilmektedir. [Kirby, 1999; Jeffrey, 1997] Polimerlerin CO₂ içerisindeki çözünürlükleri şu şekilde özetlenebilir; CO₂ ile polimer arasındaki polarlık farkı arttıkça polimeri çözmek güçleşir. Eğer polimer kendi kendine toplanıyorsa, bu polimeri CO₂ içerisinde çözmek daha da zorlaşır.

Küçük moleküller için polarize olma yeteneği α , dipol moment μ , kuadropol moment Q ve bazı durumlarda H-bağlarının kompleks yapısının moleküller arasındaki potansiyel enerjiye, $\Gamma_{ij}(r,T)$, bir katılımı vardır. Etkileşimler farklı mesafelerde etkili olurlar, en uzun alanda etkili olanları dispersiyon ve dipol etkileşimleridir. Sonuç olarak süperkritik akışkanın polarize olma yeteneği artırılır ise apolar bir çözünen veya polimeri çözmesi için gerekli basıncın da azalacağı beklenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, yönlü etkileşimlerin dipol ve kuadropol gibi etkileşimleri termal enerji ile bozulmaktadır ve yapıyı apolar haline getirmektedir.

Böylece polar olan süperkritik bir akışkan içerisinde apolar olan bir polimeri çözmek mümkün hale gelmektedir. Bununla birlikte polimeri çözmek için gerekli yoğunluğa ulaşabilmek için çok yüksek basınçlara çıkmak gerekmektedir. Hidrojen bağı oluşunu da süperkritik akışkanın çözücü gücünü arttıran bir parametredir. Bu etkileşimlerde sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) da süperkritik CO_2 içerisinde tek faza geçmelerinde etkilidir. Karışımlarda bulanma noktasının gözlemlendiği nokta polimer molekül ağırlığı arttıkça yükselmektedir. CO_2 içerisinde kolay çözünebilen polimerlerin zincir yapısı esnektir ve serbest hacimleri çoktur, dolayısıyla da camsı geçiş sıcaklıkları düşüktür.

3.5.3. Ko-solvent (2. Çözücü) Etkisi

Sistem içerisinde çözünürlüğü arttıran madde olarak kullanılırlar. Sistem içerisine az miktarda uçucu olan bir kosolvent ilavesi ile çözünecek olan maddenin çözünürlüğü artar ve polimerler daha düşük sıcaklık ve basınçlarda çözünür hale gelirler. Sistemde çözünürlüğün düşmesinin temel nedeni ise çözünen madde ve kosolvent arasındaki etkileşimdir. Sisteme yüksek polarlığa sahip bir kosolvent ilavesi ile çözünürlük 3 ile 7 kat arasında artabilir. Bunun nedeni kosolvent ve çözünen madde arasındaki hidrojen bağları olarak gösterilebilir. Kosolvent ayrıca karışım içerisindeki bileşenin seçiciliğini de artırır. [Dobbs, 1987]

İlaç sektöründe kullanılan bazı aktif maddeler süperkritik CO_2 içerisinde çözünmezler ancak alkoller içerisinde çözünürler. Bu nedenle süperkritik CO_2 + polimer sistemlerine alkol ilavesi sistem çözünürlüğü artırılabilir. Örneğin PEG polimerinin çözünürlüğü incelendiğinde CO_2 'nin polarlığı PEG polimerine göre çok düşük olduğu için, sadece süperkritik CO_2 içerisinde çözünürlüğün oldukça düşük olduğu görülmüştür. Moleküler ağırlığı 2000 olan polietilen glikol polimerinin $63,6^\circ C$ ve 2363,1bar'ın altında süperkritik CO_2 içerisinde tek faza geçmesi oldukça güçtür. [Byun, 2006] Etanolün polarlığı yüksektir. Bu nedenle süperkritik CO_2 içerisine etanol ilave edildiğinde sistemin polarlığı PEG polimerininkine yaklaşır ve

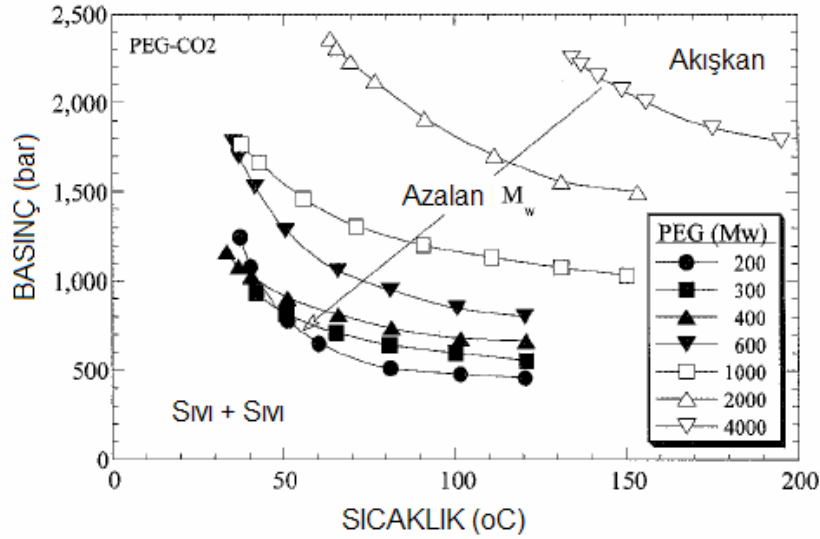
polimer sistem içerisinde daha kolay çözünür hale gelir. Ayrıca etanolün kendi kendine birleşebilen (self association) özelliği de seyreltilmiş olur ve PEG üzerindeki hidrojen bağları zayıflatılır. [Mishima, 1999] Tablo 3.1’de farklı moleküler ağırlıklara sahip PEG polimerinin etanol ve süperkritik CO₂ + etanol karışımlarındaki çözünürlükleri gösterilmiştir.

Tablo 3.1 PEG polimerinin etanol ve etanol + süperkritik CO₂’de ölçülmüş çözünürlük değerleri, T = 35°C, P = 160 bar [Mishima, 2000; Matsuyama, 2002]

Polimer	Ölçülmüş Polimer Çözünürlüğü (w %)		
	Saf Etanol	%25 etanol içeren Sk-CO ₂ çözeltisi	%35 etanol içeren Sk-CO ₂ çözeltisi
PEG 4000	2,5	11,2	12,9
PEG 6000	0,42	13	13,2
PEG 20000	0,23	11,1	3,13

3.5.4. Polimer Molekül Ağırlığı Etkisi

Bu bölümde konu ile alakası olan ve daha önceden literatürde çalışılmış bulunan PEG polimeri örnek olarak kullanılmıştır. Polietilen glikol moleküllerinin moleküler ağırlıklarının süperkritik CO₂ + PEG sistemindeki faz davranışı etkisi aşağıdaki grafikte de gösterilmiştir.

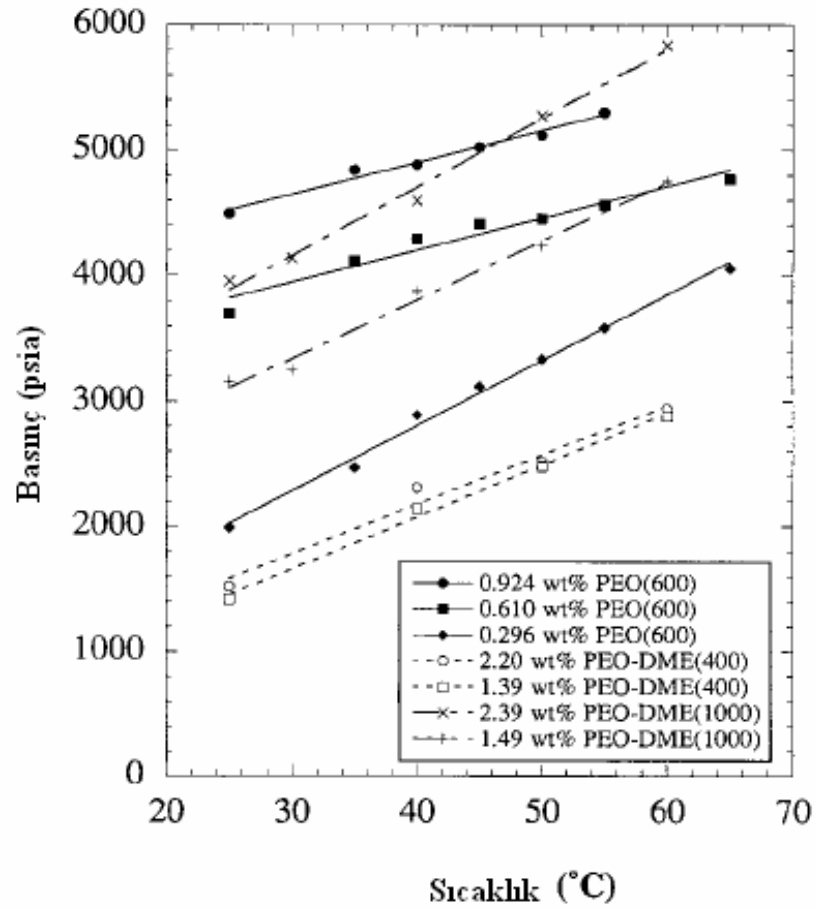


Şekil 3.4 Farklı moleküler ağırlıklara sahip polietilen glikol moleküllerinin sıcaklık ve basınç grafiği. [Byun, 2006]

Grafikten de görüldüğü Polimer + süperkritik CO₂ ikili sistemlerinde sabit sıcaklıkta ve polimer moleküler ağırlığı arttıkça bulanma noktası basıncı da artmaktadır. [Matsuyama, 2006]

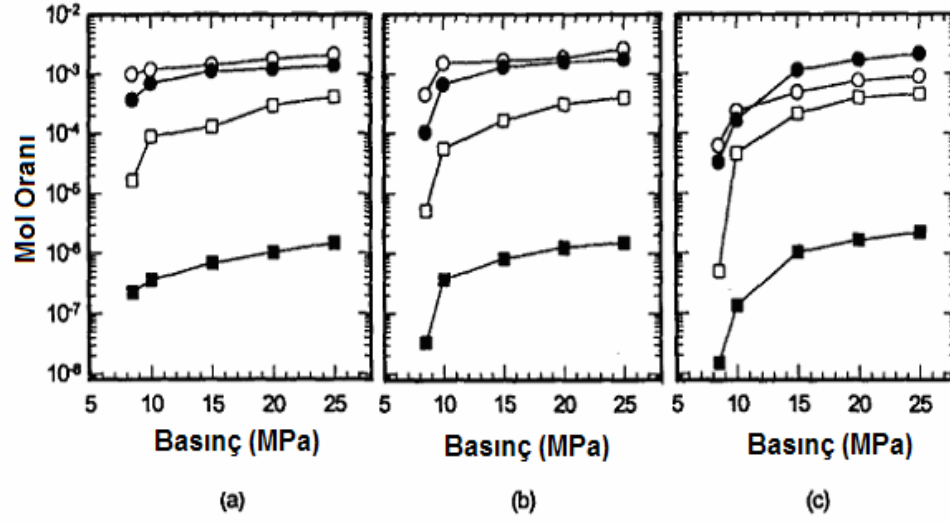
3.5.5. Polimer Son Gruplarının Etkisi

Moleküller ağırlıkları 100.000'in üzerinde olan polimerlerde son grupların etkisi ihmal edilebilir. Süper kritik CO₂ ve polietilen oksit ile yapılan çalışmalarda daha kısa polimerlerde son grupların polimer çözünürlüğü üzerinde az da olsa bir etkisinin olduğu görülmüştür. Polietilen oksit polimerindeki hidrojen bağları bulanma noktasının yükselmesine sebep olmaktadır. Bu durum şekil 3.5' de gösterilmiştir. Polimer sonundaki -OH gruplarının yerine -CH₃ grupları aldığında yüzey gerilimi 42,9' dan 37,5mN/m 'ye düşer. Böylece sistemde bulanma noktası daha düşük sıcaklık ve basınçlarda gözlemlenir. [O'Neill, 1998]



Şekil 3.5 Hidroksi ve metoksi son grubuna sahip polietilen oksit homopolimerlerinin farklı moleküler ağırlık ve konsantrasyonda karbondioksit içerisindeki davranışları [O'Neill, 1998]

Farklı bir madde (kumarin) ile karbondioksit içerisinde yapılan bir başka çalışmanın sonuçları şekil 3.6' da gösterilmiştir. Fonksiyonel grupların çözünürlük üzerindeki etkisi şöyle bulunmuştur metil > metoksi > hidroksi şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçtan da fonksiyonel grupların polaritesi arttıkça maddeler süperkritik içerisinde daha az çözünür hale gelir yorumu yapılmıştır. [Choi, 1998]



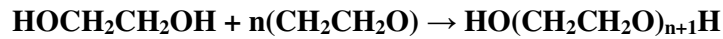
Şekil 3.6 Fonksiyonel grupların çözünürlüğe etkisi Kumarinin süperkritik CO₂ içerisinde çözünürlüğü Kumarin (○), hidroksi kumarin (■), metoksi kumarin (□), metil kumarin (●). a)35° C, b)40° C, c)50°C

Camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g) bakıldığında ise hidroksi (-OH) son grubuna sahip polimerlerin metoksi (-CH₃) son grubuna sahip polimerlere göre daha yüksek T_g değerlerine sahiplerdir. [Yoon, 1997] T_g değerleri yüksek olan polimerlerin süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri daha zordur.

4. POLİETİLEN GLİKOL (PEG) ve METOKSİ-POLİETİLEN GLİKOL POLİMERLERİ (MePEG)

4.1. Polietilen Glikol' ün Yapısı

PEG polimeri etilen oksitin polimerizasyonu ile oluşmuştur. PEG polimerinin genel formülü $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ şeklindedir. Formüldeki (n) yani etilen oksit grup sayısı değiştirildikçe farklı moleküler ağırlıklara sahip PEG polimer türleri elde edilebilir. PEG molekülü kendiliğinden birleşen bir moleküldür. Çünkü molekülün sonundaki hidroksi son grubu polimerin gövdesindeki oksijen atomlarıyla veya komşu molekülün polar son grupları ile etkileşime girer. Oksijen atomları polimerin gövdesinde gömülü olduğu sürece ise sadece hidroksi son gruplarının etkisi göz önünde bulundurulur. [Wiesmet, 2000] Molekül ağırlığı 300 g/mol ile 10.000.000 g/mol arasında değişebilmektedir. Moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görüntüleri tablo 4.1' de gösterilmiştir. PEG polimerleri etilen oksitin su ile etkileşmesi veya etilen glikol oligomerlerinin etkileşmesi sonucu oluşur. [Brandrup, 1989] Polimer zincirinin uzunluğu ise reaksiyona giren maddelerin oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Polietilen glikol polimerinin polimerizasyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Tablo 4.1 PEG polimerlerinin moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görüntüleri [Ref. 48]

Fiziksel şekli	Mw(g / mol)	Erime Noktası (°C)	μ (cSt) 99°C'ta
Liquid	200	-65	4,3
Koyu sıvı	285 - 315	-15 - 8	5,8
Koyu sıvı	380 - 420	4 - 8	7,3
Nemli balmumu kıvamı	570 - 630	20 - 25	10,5
Balmumu kıvamında katı	950 - 1050	39	17,4

Balmumu kıvamında katı	1305 - 1595	43 - 46	28
Kırıntı	1900 - 2200	52 - 54	
Toz	3015 - 3685	54 - 58	90
İnce parça	4400 - 4800	57 - 61	180
Toz (kristal)	7000 - 9000	60 - 63	800
İnce parçalar	8500 - 11500	63 - 65	
Balmumu kıvamında katı	14000	62 - 67	

4.2. Metoksi-Polietilen Glikol'ün Yapısı

MePEG polimerleri etilen oksitte metanol ilavesi ile sentezlenilir. PEG polimerine son grup olarak metoksi grubunun ilavesi ile polimere bir fonksiyonellik eklenmiş olur ve metoksi polietilen glikol (MePEG) polimerleri elde edilir. Genel formülü $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OCH_3$ şeklindedir. Moleküler ağırlıkları 350 ile 5000 g/mol arasındadır. MePEG polimerlerinin moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görünüşleri tablo 4.2'da gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Me PEG polimerlerinin moleküler ağırlıklarına göre fiziksel görüntüleri

[Ref. 49]

Fiziksel şekli	Mw (g / mol)
Berrak yüksek viskoziteli sıvı (25° C)	350 - 500
Berrak yüksek viskoziteli sıvı (40° C)	750 - 1000
Beyaz balmumu kıvamında katı	2000, 3000, 5000

4.3 Polietilen Glikol' ün Kullanım Alanları

PEG' in kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. PEG diş macunlarında dağıtıcı olarak kullanılır, su ile kolay bağlandığı için diş macunu içerisinde yapışkan maddenin düzenli dağılmasını sağlar. [Ref. 50]
2. PEG polimeri ayrıca gaz kromatografisinde sabit faz ve elektronik deneylerde ısı transfer akışkanı olarak kullanılır. [Huang, 2007]
3. Cilt kremlerinde kullanılır.
4. Alkolsüz içeceklerin formülasyonlarında köpüklenmeyi önleyici madde olarak kullanılır. [Ref. 52]
5. Suyun altından kurtarılan nesneleri korumada kullanılır. Tahtadan olan maddelerde su ile yer değiştirerek tahtanın eğilmesini önler. [Kvarning, 1998]
6. Göz damlalarında yağlayıcı madde olarak kullanılır. [Ref. 54]

Ayrıca sıvı PEG polimerleri kompresörlerde yağlayıcı olarak kullanılır, aynı zamanda gazlar ile temizlemede emici olarak kullanılırlar. Her iki işlemde de yüksek basınç gereklidir. [Weidner, 1997]

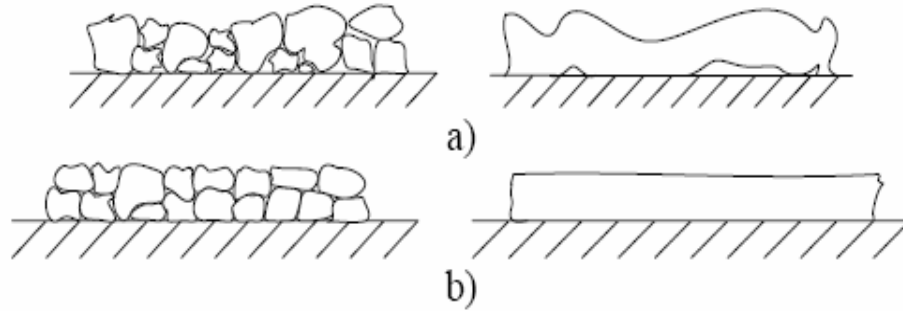
PEG polimerleri suda çözünebilen polimerler olduğu için ilaç ve kozmetik sektöründe de geniş bir kullanım alanına sahiptir. [Wiesmet, 2000]

5. PARTİKÜL ELDESİ

5.1. Partikül Eldesi' nin Önemi

Mikron boyutta partikül eldesi işlemleri kimyasal proseslerde oldukça önemlidir. Polimerlerden partikül elde etmek için genellikle organik çözücüler kullanılır. Ancak son dönemlerde artan çevre kirliliği bazı çözücülerin kullanımını kısıtlamaya başlamış ve yeni yöntem arayışı içerisine girilmiştir. Bu yöntemlerden birisi de süperkritik karbondioksit kullanımıdır. Bu yöntemle partikül eldesi işlemi ilaç, gıda ve kozmetik sektörlerinde kullanılan büyük bir gelişmedir. [Jung, 2000]

Partikül eldesi işlemlerinde temel amaç küresel, homojen dağılıma sahip küçük partiküller elde etmektir. Bunun nedeni partikül şekli ve boyutunun bunlardan oluşan film yüzeyler üzerinde önemli etkiye sahip olmasıdır. Şekil 5.1' de gösterildiği gibi partiküllerin şekli filmin yapısını ve yüzeye yapışma gücünü belirlemede önemlidir.



Şekil 5.1 Oluşturulan filmde partikül boyutunun ve şeklinin etkisi a) Geniş dağılım aralığına sahip büyük partiküller ile oluşturulmuş film, b) Dar dağılım aralığına sahip küçük partiküller ile oluşturulmuş film. [Nalawade, 2006]

5.2. Partikül Eldesi Prosesleri

Süperkritik karbondioksit ortamında partikül eldesi amacı ile kullanılan farklı birkaç yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler şunlardır:

- 1) Süperkritik çözeltinin hızlı genişlemesi (RESS): Bu işlemde katı ürün akışkanın içerisinde çözünür ve uygun bir meme (nozzle) içinden püskürtülür. Bu proseste partikül elde edilecek olan maddenin (polimerin) süperkritik akışkan içerisinde çözünmesi gerekmektedir.
- 2) Süperkritik anti çözücü yöntemleri (GAS/SAS/ASES): Organik solventin süperkritik CO₂ ile doyurularak katı polimeri çözme gücünün azalmasına ve polimer partiküllerin dibe çökmesine dayanır. Birkaç türü vardır.
 GAS veya SAS: Bu proseste solvent içerisinde çözünmüş olan katı maddenin süperkritik CO₂ ilavesi ile yeniden kristallenmesi yöntemidir. Süperkritik akışkanın basınç değişim hızına göre partikül boyutları ayarlanır.
 ASES: Bu isim mikro ve nano boyutta partikül eldesinde kullanılır. Bu proseste katı madde çözeltisi süperkritik CO₂ ile şişmiş bir organik solvent içerisine gönderilir.
- 3) SEDS: ASES işleminin özel bir uygulamasıdır, katı madde çözeltisinin ve süperkritik karbondioksitin aynı anda özel nozzlelar kullanılarak püskürtülmesidir.
- 4) Gaz ile doyurulmuş çözeltiden partikül eldesi (PGSS): Bu proseste partiküler hale getirilecek olan maddeler süperkritik CO₂ içerisinde çözünmezler ancak basıncın etkisi ile viskoziteleri düşürülerek püskürtülür ve partikül elde edilir. Bu proseslerin özellikleri genel olarak tablo 5.1' de gösterilmiştir. [Knez, 2003; Jung, 2001]

Tablo 5.1 Süperkritik CO₂ kullanılan partikül eldesi proseslerinin genel özellikleri
[Knez, 2003]

	RESS	GAS/SAS/ASES	SEDS	PGSS
Yöntem	Sürekli	Yarı sürekli	Sürekli	Sürekli
Gaz miktarı	Yüksek	Orta	Orta	Düşük
Organik çözücü	Yok	Var	Var	Yok
Basınç	Yüksek	Düşük / Orta	Düşük / Orta	Düşük / Orta
Gaz/katı ayrılması	Zor	Kolay	Kolay	Kolay
Gaz/solvent ayrılması	-	Zor	Zor	-
Basınç hücresinin hacmi	Büyük	Orta / Büyük	Orta / Büyük	Küçük

Partikül eldesi yöntemlerinden hangisinin kullanılacağını seçimi CO₂'nin polimer veya solvent içerisindeki çözünürlüğü ile polimerin CO₂ veya solvent içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Literatürde PEG kullanılarak çalışılmış makaleler tablo 5.2'de özetlenmiştir.

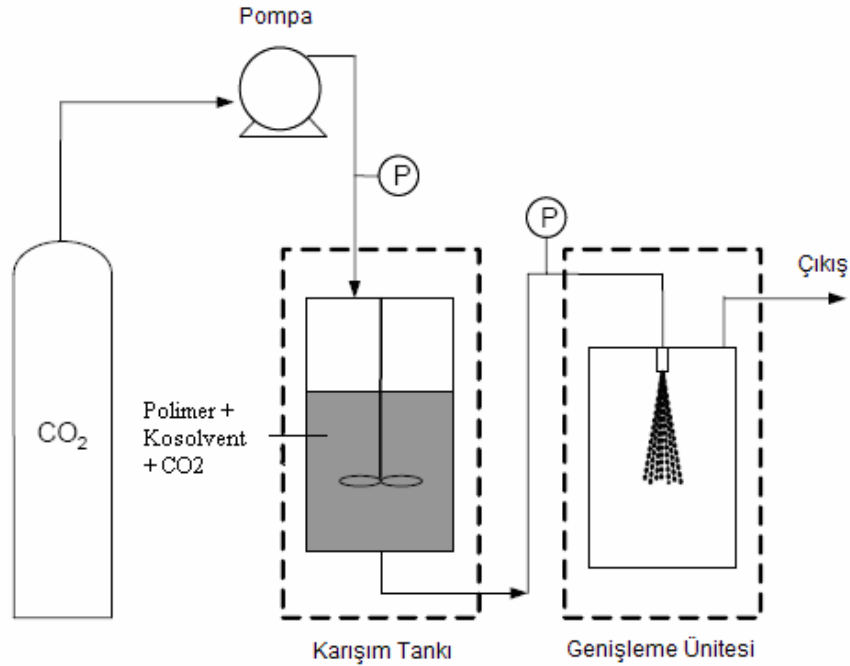
Tablo 5.2 PEG partikül eldesi çalışmaları

Makale	Yöntem	Polimer	Solvent	Sıcaklık ve Basınç
2007Zhao	SAS	PEG 6000	Aseton	50C, 40 - 120bar
2007Nalawade	PGSS	PEG 6000 PEG 10000	-	55 – 75C, 120 – 220bar
2005Hao	PGSS	PEG 5000	-	70C – 110bar
2001Matsuyama	RESS - N	PEG 4000	Etanol	35C, 200bar

Organik çözücülerin kullanıldığı işlemler partikül eldesinde genellikle tercih edilmezler. RESS ve PGSS ise partikül eldesinde en çok tercih edilen iki yöntemdir. İki yöntem arasındaki temel fark ise, çözünürlüktür. RESS prosesinde polimer

süperkritik akışkan içerisinde çözünürken, PGSS prosesinde süperkritik akışkan polimerin erimesine sebep olur. PGSS prosesinde ise polimerin düşük sıcaklıklarda erimesi güç bir işlemdir. CO₂'nin süperkritik akışkan olarak kullanıldığı düşünülürse RESS prosenin uygulanabilirliği daha azdır. Çünkü çok az sayıda polimer süperkritik CO₂ içerisinde çözünebilir. Ancak bu yöntemde polimerin süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlüğü artırılarak uygulanabilir.

5.3. RESS – N (Rapid Expansion of Supercritical Fluid with a Nonsolvent) Prosesi ile Partikül Eldesi



Şekil 5.2 RESS – N yöntemi ile partikül eldesinin genel şeması

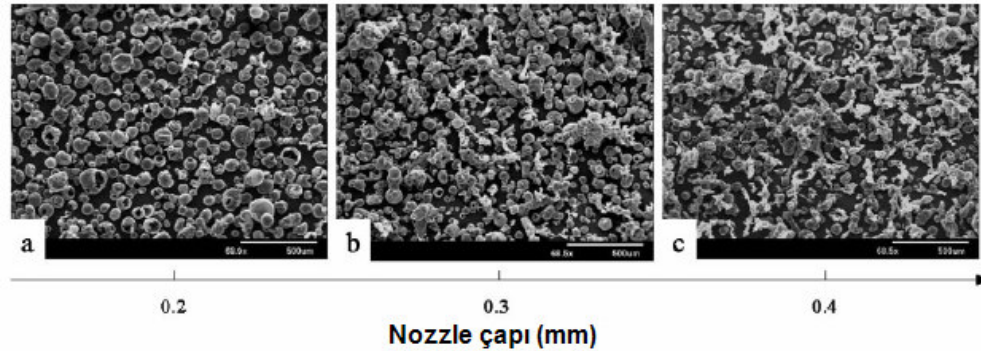
Polimerlerin düşük sıcaklık ve basınçlarda süperkritik CO₂ içerisindeki çözünürlükleri sınırlıdır. Ancak sıcaklık ve basınç artışı ile çözünürlükler de artabilir. [Lele, 1992; O'Neill, 1998] Tüm bu proseslere alternatif olarak birçok araştırmacı tarafından yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de RESS-N, Süperkritik

çözeltinin bir (nonsolvent) ile hızlı genişlemesi prosesidir. Bu prosesteki amaç bir araya toplanmamış (aglomere olmamış) mikron boyutta polimer partiküller elde etmektir. [Mishima, 2000]

5.4. Partikül Eldesine Etki Eden Etmenler

5.4.1. Meme (Nozzle) Çapı Etkisi

Püskürme memesi (nozzle) çapının azalması ile daha küçük partiküller elde edilmektedir. [Nalawade, 2007] Küçük çaptaki nozzle ile daha az miktarda polimer püskürtülür bu durumda polimer üzerindeki soğuma etkisi daha yavaş olur. Bunun da etkisi ile küresel partikül miktarı artar. Bu durum şekil 5.3'te gösterilmiştir. [Hao, 2005]



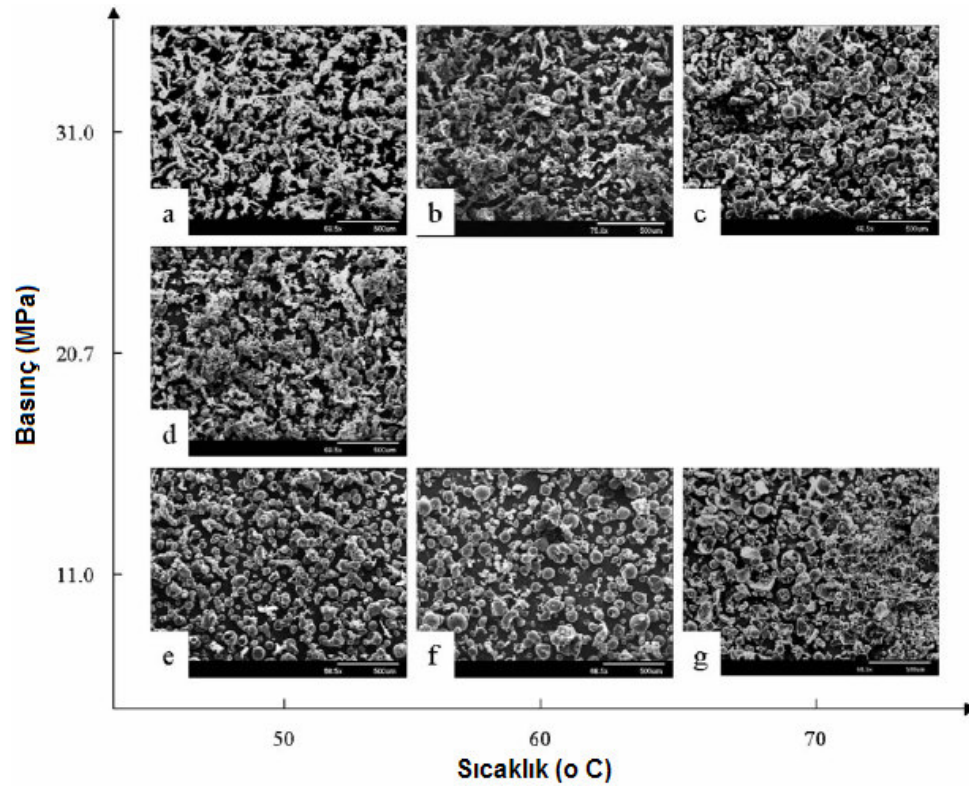
Şekil 5.3 50° C ve 11MPa'da farklı nozzle çapları ile yapılan püskürtme görüntüleri.

5.4.2. Sıcaklık ve Basınç Etkisi

PEG polimerinin süperkritik şartlarda partikül eldesi birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. [Zhao, 2007; Nalawade, 2007; Münüklü, 2006; Hao, 2005] Bu çalışmalarda püskürme basıncı önemli bir parametredir. Zhao, 2007 makalesinde basınç düştükçe elde edilen partiküllerin küreselliğinin de arttığı görülmüştür.

Yüksek basınçlarda ise birbirine yapışmış ve düzensiz partiküller elde edilmiştir. Bu çalışmada basınç artışının sistem üzerindeki etkisi olumsuz olmuştur.

Sıcaklık artışı PEG polimerinden partikül eldesinde olumlu olmuştur. [Hao, 2005] Şekil 5.4'te sıcaklık ve basıncın partikül üzerindeki etkisi grafik üzerinde gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta daha küresel partiküller elde edilmiştir.

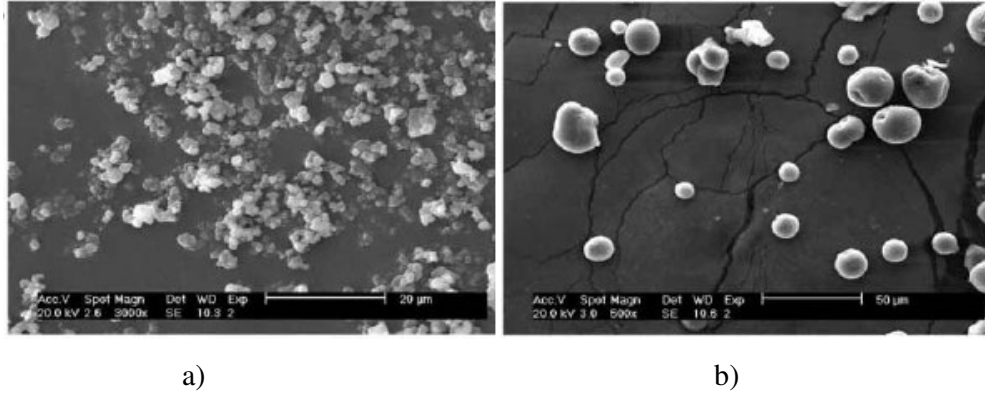


Şekil 5.4 Sıcaklık ve basıncın partikül boyutu üzerindeki etkisi: a)50° C, 31MPa; b)60° C, 31MPa; c)70° C, 31MPa; d) 50° C, 20,7MPa; e) 50° C, 11MPa; f)60° C, 11MPa; g)70° C, 11MPa.

5.4.3. Polimer Konsantrasyonunun Etkisi

Asetonun kosolvent olarak kullanıldığı Sk-CO₂ + PEG +Aseton sisteminde PEG + Aseton karışımında PEG miktarı arttıkça bir araya toplamayan küresel

partiküller elde edilmiştir. Özellikle belli bir konsantrasyondan sonra partikül boyutunda artış meydana gelmiştir. [Zhao, 2007] Şekil 5.5'te bu durum görülmektedir.



Şekil 5.5 Sk-CO₂ + PEG + Aseton sisteminde PEG konsantrasyonunun etkisi a) 20mg/mL PEG, b) 80mg/mL PEG

5.4.4. Polimer Molekül Ağırlığı Etkisi

Polimer viskozitesi partikül eldesinde önemlidir. Viskozitede polimer molekül ağırlığına bağlıdır. Moleküler ağırlık arttıkça viskozite de artış gösterir. Polimer viskozitesi düştükçe çözeltiyi küçük partiküllere ayırmak daha kolay hale gelmektedir. [Nalawade, 2007]

5.4.5. Ko-solvent Etkisi

Süperkritik CO₂ çalışmalarında kosolvent kullanımı ile polimerler süperkritik CO₂ içerisinde daha kolay çözünür hale gelir. RESS-N yönteminde kosolvent kullanımı olumlu bir etkiye sahiptir. Solventsiz süperkritik CO₂ ortamında %2.5 olan çözünürlük, ortama kosolvent ilavesi ile % 12,9'a çıkar. PEG 4000 ile yapılan bir çalışmada etanolün kosolvent olarak kullanılması ile daha küçük ve 1,5µm çapında küresel partiküller elde edilmiştir. [Matsuyama, 2001]

6. MATERYAL – METOT

6.1. Materyal

6.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Deneylerde kullanılan ana malzemeler karbondioksit gazı, farklı moleküler ağırlıklara sahip polimerler ve polimerleri çözmek için kullanılan çözücüdür.

6.1.1.1. Polimer

Deneylerde kullanılan ana polimer polietilen glikoldür. Fluka marka polietilen glikol (PEG) polimerinin 2000 ve 6000 moleküler ağırlıklarına sahip türleri, Sigma Aldrich marka PEG 4600 türü ve yine Fluka marka metoksi polietilen glikol (MePEG) polimerlerinin 2000 ve 5000 molekül ağırlığına sahip olanları satın alındıkları halde kullanılmıştır. Tablo 6.1’ de kullanılan tüm polimerlerin teknik özellikleri verilmektedir. Şekil 6.1 ve şekil 6.2’ de de bu polimerlerin kimyasal formülleri gösterilmektedir.

Tablo 6.1. PEG ve MePEG polimerlerinin teknik özellikleri.

Polimerin adı	Markası	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn) –g/mol	Erime Noktası (°C)
PEG 2000	Fluka	1900 - 2200	50 - 53
PEG 4600	Aldrich	4600	57 - 61
PEG 6000	Fluka	5000 - 7000	60 - 63
MPEG 2000	Fluka	2000	52 - 56
MPEG 5000	Fluka	5000	60 - 64

[Ref. 61 -65]



Şekil.6.1. PEG molekülü



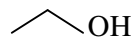
Şekil.6.2. MePEG molekülü

6.1.1.2. Çözücüler

Denemelerde iki tür çözücü kullanılmıştır. Bunlardan birincisi Riedel marka etanol diğeri ise Linde Gaz A.Ş.’den alınan karbondioksit gazıdır. Tablo 6.2’ de kullanılan etanolün teknik özellikleri, şekil 6.3’ te ise etanol molekülü gösterilmektedir.

Tablo 6.2. Etanolün fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşimi	C ₂ H ₆ O
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	46.07
Yoğunluk, (g/cm ³) , (20°C /4°C)	0.789
Kaynama Noktası Aralığı, (°C)	78,4
Safılık Oranı, (%)	99
Görünüş	Renksiz sıvı



Şekil.6.3. Etanol molekülü

Denemelerde kullanılan CO₂ gazı Linde Gaz firmasından alınmış ve tablo 6.3'te kullanılan CO₂ gazına ait teknik özellikler gösterilmiştir. Şekil 6.4' te ise CO₂ molekülünün kimyasal formülü görülmektedir.



Şekil.6.4. CO₂ molekülü

Tablo 6.3. Karbondioksitin fiziksel özellikleri.

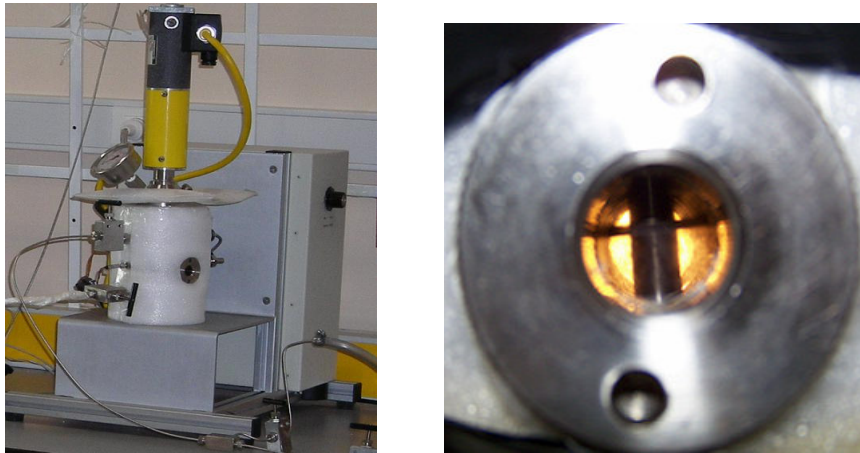
Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	44.01 g/mol
Özgül Ağırlık	1.53kg/m ³ at 21 °C
Kritik Özkütle	468 kg/m ³
Havadaki Konsantrasyon	370,3 * 10 ⁷ ppm
Stabilitesi	Yüksek
Sıvı hali	Basınç < 415.8 kPa
Katı hali	Sıcaklık < -78 °C
Çözünürlük için Henry sabiti	298.15
Sudaki çözünürlük	0.9 vol/vol 20 °C

6.1.2. Deney Sistemi

Kullanılan deney düzeneği süperkritik CO₂ sistemidir ve şekil 6.5, 6.6 ve 6.7' de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Yüksek basınca dayanıklı reaktörün açık hali ve karıştırıcı görüntüsü



Şekil 6.6. Yüksek basınca dayanıklı reaktörün kapalı hali ve deneme sırasındaki safir pencereden görünen faz değişimi

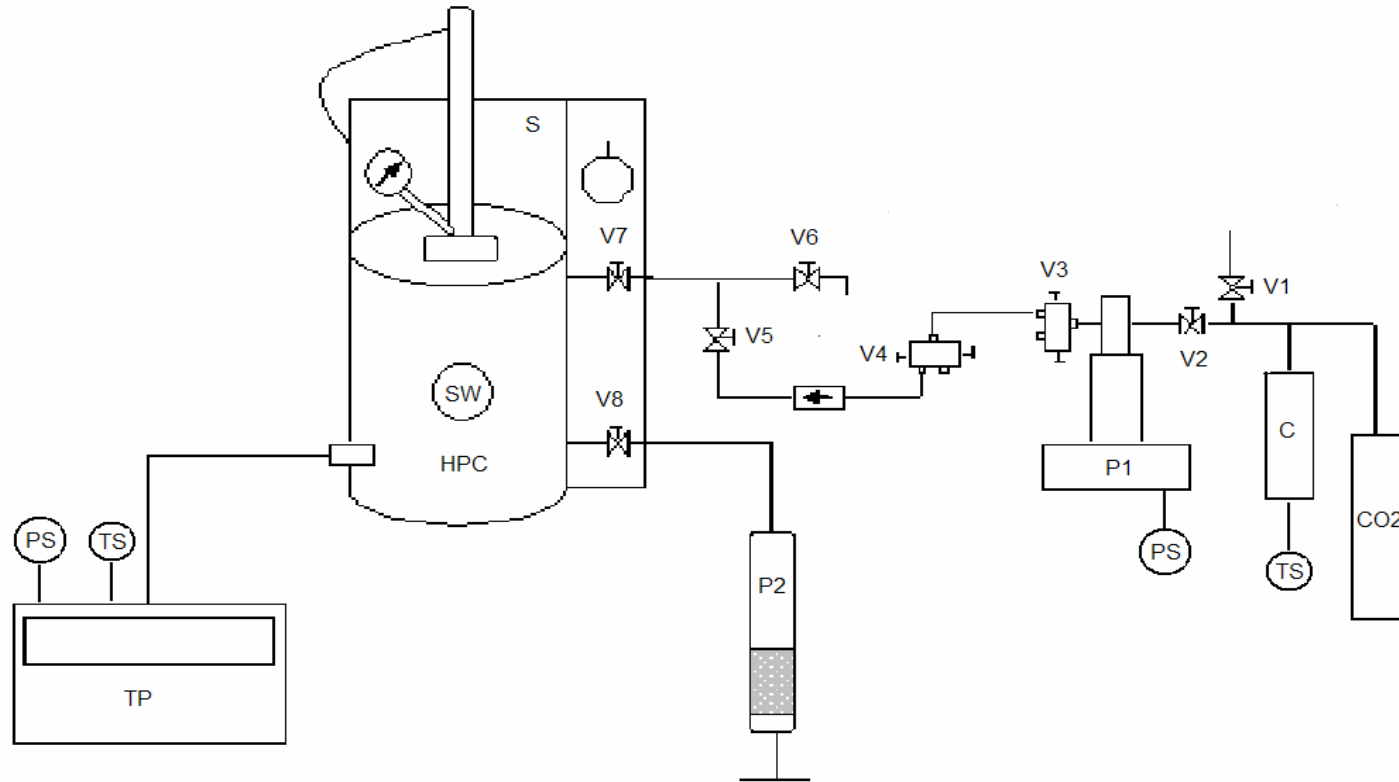


Şekil 6.7. Süperkritik CO₂ sistemi

Süperkritik CO₂ sistemi,

1. Karbondioksit tüpü,
2. Karbondioksiti istenilen basınçta ve sıcaklıkta basmaya yarayan şırınga pompası ve buna bağlı su sirkülatörü,
3. Şırınga pompası pistonundaki karbondioksiti kontrolü ısıtmak için kullanılan su banyosu,
4. Yüksek basınca dayanıklı safir pencereli reaktör,
5. Reaktör içerisinde karıştırıcı ve kontrol paneli,
6. Reaktör içindeki basıncı ölçen manometre, sıcaklığı ölçen termometre,
7. Reaktöre dijital olarak bağlı sıcaklık kontrolü sağlayan ısı denetleyici,
8. Reaktör hacmini değişebilir hale getiren el pistonu,
9. Yüksek basınca dayanıklı vanalar ve boru hattı,

Bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu sistemin ayrıntılı çizimi şekil 6.8' de yapılmıştır.



Şekil 6.8. Deneysel Sistemin akış diyagramı. P1-Isco şiringa Pompası; V1-V8- CO₂ taşıyan vanalar, S-Karıştırıcı; HPC-Yüksek Basınç Hücresi; SW-Safir Pencere; P2-Sıkıştırılabilir pompa; TP Kontrolü-Yüksek basınç hücresindeki sıcaklık ve basıncı okuyucu

6.1.2.1. Sistemin Genel Tanımı

266 mL piston hacmine sahip şırınga pompası kullanılmıştır. Şırınga pompasına, (P1) tüpünden oda sıcaklığında çekilen CO₂ gazı, ısıtıcı (C) yardımı ile 50° C'ye ısıtılarak şırınga pompası içinde süperkritik şartlara gelmesi sağlanmıştır. Dana sonra bu gaz V1 ve V2 vanaları yardımı ile istenilen basınca getirilerek reaktöre gönderilebilir hale getirilmektedir.

Sistemde yüksek basınca dayanıklı bir hücre (reaktör) bulunmaktadır. Bu hücre karıştırıcı (S), ve sıcaklık kontrolünün yapıldığı bir kontrol paneline (TP) bağlıdır. Kullanıcı tarafından sistemin olması istenilen sıcaklık kontrol paneli ile ayarlanabilir ve karıştırıcı yardımı ile hücrede sabit hızda karıştırma sağlanabilir. Ayrıca V8 vanası yardımı ile bu hücre değişebilir hacme sahip elle sıkıştırılabilen bir piston (P2) bağlıdır. Bu pistonun hareketi ile sistemin hacmi ve dolayısı ile de basıncı değiştirilebilir. Sistemde bulanma noktasının gözlemlendiği safir pencereler (SW) karşılıklı olarak yüksek basınç hücresi üzerinde yerleştirilmiştir.

Sistemde kullanılan yüksek basınç hücresi, karıştırıcı ve kontrol paneli Thar Teknoloji'den alınmıştır. Şırınga pompası ISCO 260D modelidir. Sistemde kullanılan vanalar ve borular da HIP marka yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelik vana ve borulardır.

6.1.2.2. Güvenlik Önlemleri

Sistemin daha sağlıklı çalışabilmesi için şırınga pompasının basabildiği maximum basınç 350 bar ve yüksek basınç hücresinin maximum çalışma basıncı 300 bar, çalışma sıcaklığı ise 35° C - 60° C olarak belirlenmiş ve denemeler bu sınırlar göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Yüksek basınç hücresi 300 bar'ı geçtiği anda kontrol paneli üzerinde kırmızı ışık yanmaya başlar. Ayrıca yüksek basınç hücresi üzerinde bulunan sigorta sayesinde sistemin zarar görmesi önlenmiş olur. Sistemin sızdırmazlığının sağlanması için yüksek karıştırıcı ayağı üzerine yüksek basınca dayanıklı olan özel bir o-ring kullanılmıştır.

Deney sonunda sistem boşaltılırken V6 vanasının ağız kısmına bir hortum bağlanarak gazın dış atmosfere çıkması sağlanır.

6.2. Metot

Süperkritik CO₂ sisteminde denemeler aşağıdaki sıra ile gerçekleştirilmiştir.

1. Sistem kalibrasyonunun yapılması
2. Etanol-Süperkritik CO₂ denemeleri ve literatür ile kıyaslama
3. PEG + Etanol + Süperkritik CO₂'in üçlü faz incelemeleri
4. Püskürtme ile partikül eldesi

6.2.1. Sistem Kalibrasyonu' nun Yapılması:

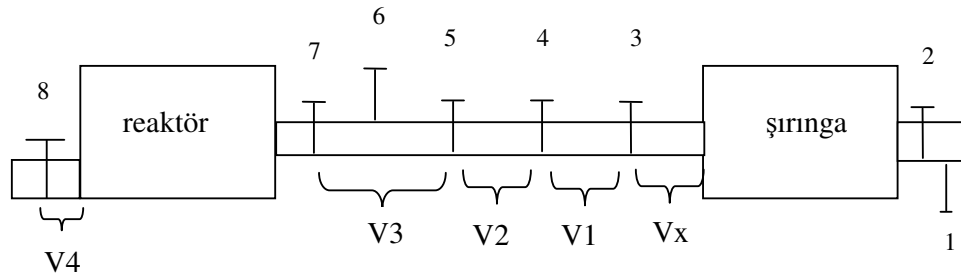
Denemelerde kullanılan CO₂ miktarını bulabilmek amacı ile sistem kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyonda ilk önce şırınga pompasının 266 mL hacmine CO₂ doldurulmuş ve CO₂' in süperkritik şartlarda olduğundan emin olabilmek için şırınganın içerisindeki gaz 50° C' ta kadar ısıtılmıştır. Daha sonra şırınga pompası istenilen basınçlara ayarlanarak içerisindeki CO₂, 50° C' ta reaktör sistemine gönderilmiştir. Reaktör içerisindeki karıştırıcı 6 nolu karıştırma konumunda sabit tutulmuştur. Tüm bu işlemlerde sistemdeki bileşenlerin hacmini bulmak amacı ile ilk önce denge kalibrasyonu yapılmış ardından denemelerde kullanılan, dengede olmayan kalibrasyon yapılmıştır.

Denge kalibrasyonu sırasında sisteme verilen basınç ve sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Gerçek gaz denklemindeki ' $P V = z n R T$ ' formülündeki z değeri sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur. Literatürde z katsayılarını deneysel olarak çalışan 3 makale vardır bunlar Lee-Kesler [Lee-Kesler, 1975], Kendall [Kendall, 1951] ve Span [Span, 1996] makaleleridir. Çalışma aralığının uyumluluğu bakımından Span makalesindeki z katsayıları bizim sistemimize daha uygun olduğu için hesaplamalarda bu makaledeki değerler kullanılmıştır.

6.2.1.1. Denge Kalibrasyonu

Bu kalibrasyon sistem üzerinde bulunan tüm bileşenlerin (vana, kontrol valfi, reaktör, boru) hacimlerini bulabilmek amacı ile yapılmıştır. Sistem sıcaklığı 50°C 'de sabit tutulmuştur. Sistem şekil 6.9'da da gösterildiği gibi tek bir kapalı sistem gibi düşünülmüştür.

Şırınga hacmi 266mL'ye ayarlanıp CO_2 ile doldurulmuştur. Ardından şırınga basıncı istenen değere boşaltma vanası(1nolu) yardımı ile ayarlanmıştır ve 2 nolu vana kapatılarak kalibrasyona başlanmıştır. İlk önce sistemdeki tüm vanalar açılarak sistemin dengeye gelmesi beklenmiştir. Reaktör ve şırıngada okunan basınç değerleri aynı olduğunda sistemin dengede olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra da aşağıda anlatılan adımlar takip edilerek kalibrasyona devam edilmiştir.



Şekil 6.9. Süperkritik CO_2 sisteminin basit çizimi

Birinci Adım:

Bu adımda reaktör ve şırınga pompası arasındaki hat bileşenlerinin tek tek hacimleri hesaplanmıştır. Bunun için dengede bulunan sistemde sırası ile vanalar kapatılmış ve her bir vana kapatıldığında hattaki CO_2 , şırınga hacmi 50mL oluncaya kadar şırıngaya geri çekilmiştir. Şırınga hacmi 50mL iken şırıngadan basınç değeri okunmuş ve z katsayısı hesaplandıktan sonra [Span, 1996 makalesi ile] mol sayısı denklemlerinde (n) yerine konmuştur. Daha sonra şırıngadaki 50mL'lik CO_2 tekrar

hatta geri verilerek denge basınç değeri ile ikinci bir mol sayısı denklemi (n') yazılmıştır. Çalışılan sistem kapalı bir sistem olduğu ve CO₂ mol sayısı şırınga hacmi 50mL ve 0mL iken aynı olduğu için elde edilen iki denklem birbirine eşitlenmiş ve hacim hesabı için yeniden düzenlenmiştir. Bu adımlar aşağıdaki sıra ile yapılmıştır.

3 nolu vana kapalı:

$$V_{\text{ş}} = 50\text{mL iken } n_1 = \frac{P^* (50\text{mL} + V_x)}{z^* R^* T} \quad (6.1.)$$

$$V_{\text{ş}} = 0\text{mL iken } n'_1 = \frac{P'^* (0\text{mL} + V_x)}{z'^* R^* T}$$

$$n_1 = n'_1 \text{ ise } \frac{P^* (50\text{mL} + V_x)}{z^* R^* T} = \frac{P'^* (0\text{mL} + V_x)}{z'^* R^* T} \text{ ile}$$

$$V_x = \frac{50\text{mL} * P}{(z^* P' - z' P)} \quad (6.2.)$$

ile V_x hacmi hesaplanmıştır.

4 nolu vana kapalı:

$$n_2 = \frac{P^* (V_{\text{ş}} + V_x + V_1)}{z^* R^* T}$$

$$V_1 = \frac{P' V_x z - (50\text{mL}) P z' - P V_x z'}{P z' - P' z}$$

5 nolu vana kapalı:

$$n_3 = \frac{P^* (V_{\text{ş}} + V_x + V_1 + V_2)}{z^* R^* T}$$

$$V_2 = \frac{P' z (V_x + V_1) - P z' (50\text{mL} + V_x + V_1)}{P z' - P' z}$$

7 nolu vana kapalı:

$$n_4 = \frac{P^* (V_{\text{ş}} + V_x + V_1 + V_2 + V_3)}{z^* R^* T}$$

$$V_3 = \frac{P' z (V_x + V_1 + V_2) - P z' (50\text{mL} + V_x + V_1 + V_2)}{P z' - P' z}$$

İkinci Adım:

8 nolu vananın kapatılması ve tekrar açılması ile yapılan bu adımın diğerlerinden farkı reaktör ve şırınga hacimleri birbirine yakın olduğu için şırınga pompasına geri çekilen CO₂ hacminin 50mL yerine 266mL olmasıdır. Buradaki mol sayısı ve hacim denklemleri de aşağıda verilmiştir.

8 nolu vana kapalı:

$$n_5 = \frac{P^*(V_{\text{ş}} + V_x + V_1 + V_2 + V_3 + V_r)}{z^* R^* T}$$

$$V_r = \frac{P'V_x z + P'V_1 z + P'V_2 z + P'V_3 z - (266\text{mL})Pz' - PV_x z' - PV_1 z' - PV_2 z' - PV_3 z'}{Pz' - P'z}$$

$$V_r = \frac{P'z(V_x + V_1 + V_2 + V_3) - Pz'(266\text{mL} + V_x + V_1 + V_2 + V_3)}{Pz' - P'z}$$

8 nolu vana açık:

$$n_6 = \frac{P^*(V_{\text{ş}} + V_x + V_1 + V_2 + V_3 + V_r + V_4)}{z^* R^* T}$$

$$V_4 = \frac{P'z(V_x + V_1 + V_2 + V_3 + V_r) - Pz'(266\text{mL} + V_x + V_1 + V_2 + V_3 + V_r)}{Pz' - P'z}$$

Tüm bu işlemler 20, 30, 40, 50 ve 60 bar'lık şırınga basınçları için tekrarlanmıştır ve elde edilen denklemler ile bilinmeyen hacimler hesaplanmıştır. Buna göre sistem hacimleri her bir basınç için aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Tablo 6.4 Sistem bileşenlerinin hacim tablosu

V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V _x	V _ş	V _r
3mL	5,9mL	0,8mL	12mL	4mL	266mL	280mL

6.2.1.2. Dengede Olmayan Şartlarda Kalibrasyon

Dengede olan kalibrasyonda şırınga pompasındaki tüm CO₂ reaktöre gönderildikten sonra reaktör vanası açık bırakılarak reaktör ve şırınga değerleri kaydedilmiştir. Bu durumda reaktördeki CO₂ 'nin bir kısmı vanadan sisteme geri gitmektedir. Denemelerde ise reaktör içerisindeki maddenin hatta taşmasını önlemek amacı ile şırınga hacmi sıfırlandığı anda reaktör vanası kapatılmıştır. Bu nedenle kalibrasyon reaktör vanasını kapatarak dengede olmayan kalibrasyon şeklinde tekrarlanmıştır.

Bu kalibrasyonda 1 stroke 266 mL'lik CO₂ şırıngadan reaktöre gönderildikten sonra reaktör giriş vanası kapatılmış ve sistemin (reaktör içinin) dengeye gelmesi beklenmiştir. Sistem dengeye geldiğinde reaktöre bağlı sıcaklık ve basınç okuyucudan değerler kaydedilmiştir. Kaydedilen basınç ve sıcaklık değerlerine göre Span makalesindeki 'z' katsayıları hesaplanarak $P V = z n R T$ denkleminde yerine konmuştur.

Span z değerleri kullanılarak interpolasyon yöntemi ile bize uygun z değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıdaki örnekte açıklanmıştır. Şırınga 1 stroke, 266 mL, 50° C ve 60 bar'a ayarlanmıştır. Şırınga hacmi ilk önce 266 mL'de tutularak şırınga çıkış ve reaktör giriş vanaları açılmıştır. Daha sonra şırıngadaki CO₂ gazı sıkıştırılarak reaktöre gönderilmiştir. Şırınga hacmi sıfırlandığında reaktör giriş vanası kapatılarak denge sonrası reaktörde ve şırıngada aşağıdaki değerler kaydedilmiştir:

$$T_s = 50^\circ \text{C},$$

$$T_r = 50^\circ \text{C}$$

$$P_s = 56 \text{ bar}$$

$$P_r = 56,2 \text{ bar}$$

$$V_s = 0 \text{ mL}$$

$$n_{\text{toplam}} \text{ için } z = f(T, P) = f(50^\circ \text{C}; 56,2 \text{ bar})$$

Span makalesinde; $T = 50^\circ \text{C}$ için; $P = 55 \text{ bar}$ 'da $z = 0,754661$

$P = 60 \text{ bar}$ 'da $z = 0,726883$ verilmiştir.

$$P = 56,2 \text{ bar için } z = 0,754661 - ((0,754661 - 0,72688) / 5 * (56,2 - 55)) = \underline{0,747994}$$

$$P * V = z * n * R * T$$

(6. 3.)

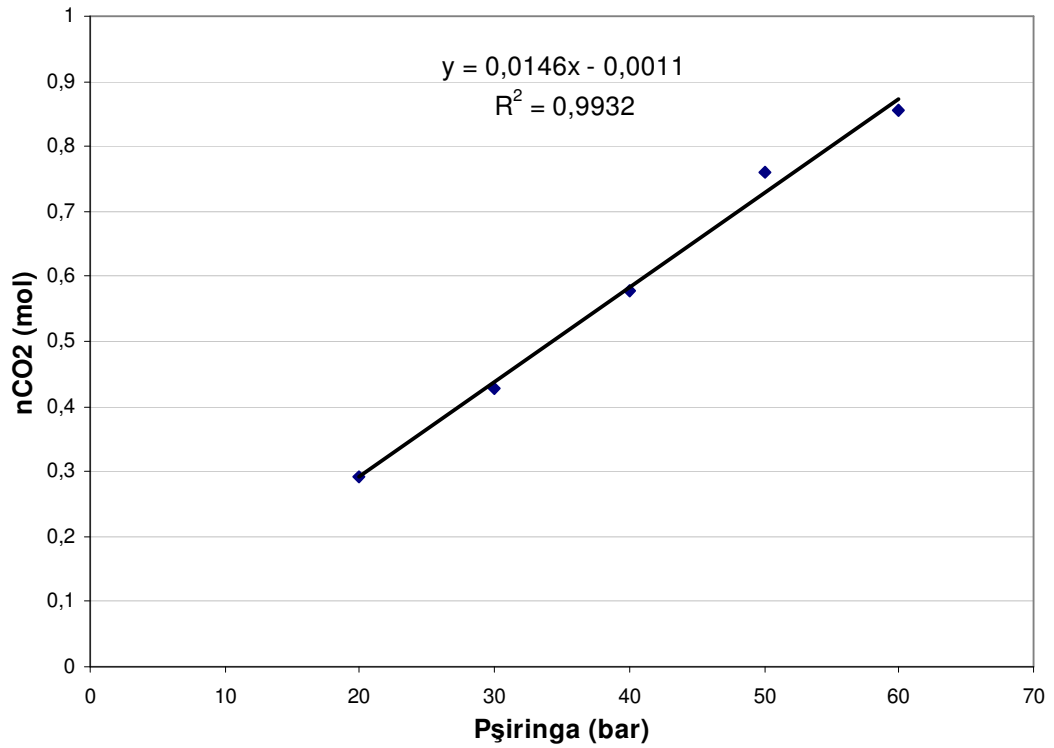
denkleminde yerine koyarsak:

$$n_{\text{toplam}} = ((56,2 * 0,3057) / (0,747994 * 0,083144 * 323,15)) = \underline{0,854867 \text{ mol}} \text{ bulunur.}$$

Bu hesaplamalar kullanılan tüm basınçlar için tekrarlanmış ve bir kalibrasyon eğrisi bulunmuştur. Buradaki kalibrasyon iki kısma ayrılmıştır. İlk kısımda 20-60bar arası çalışılmıştır ve sonuçlar.

Tablo 6.5 20 - 60 bar arası tekli strokeler ile kalibrasyon

Basınç (bar)	n _{CO2} (mol)
20	0,291
30	0,429
40	0,577
50	0,76
60	0,855

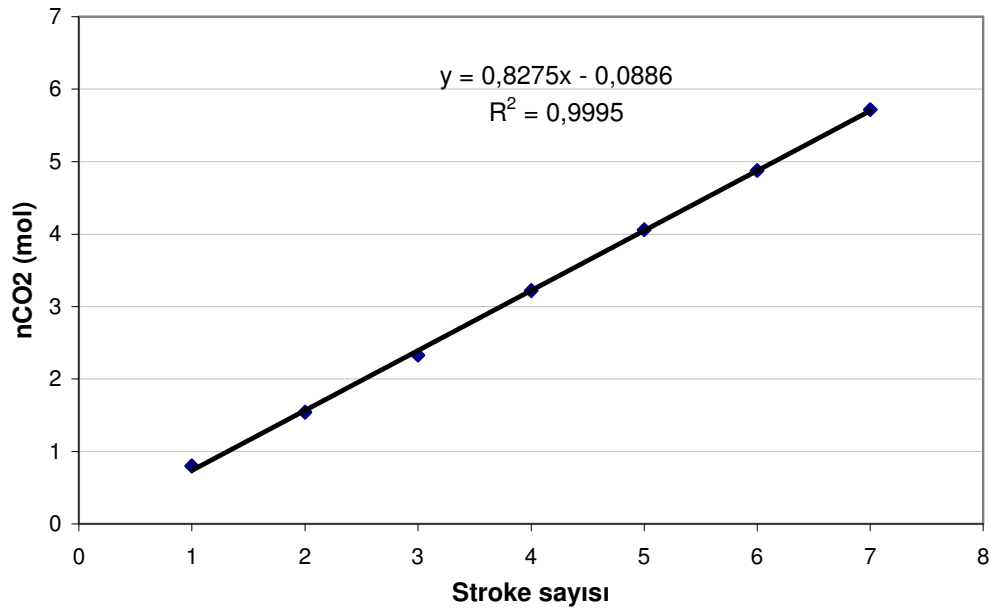


Şekil 6.10 20-60 bar arası kalibrasyon grafiği

Kalibrasyonun ikinci kısmında çoklu stokelar ile çalışılmıştır ve kalibrasyon daha geniş bir şekilde tablo 6.6 ve şekil 6.11’ de gösterilmiştir. Çoklu kalibrasyon grafiği 1*60 bar ve 7*60 bar arasındaki stokelerde çizilmiştir. Bu grafiğin eğrisi kullanılarak ara değerler hesaplanmıştır. Faz çalışmalarında daha çok bu kalibrasyondan elde edilen veriler kullanılmıştır.

Tablo 6.6 Çoklu stokelar ile elde edilen mol sayıları

Basınç (bar)	n _{CO2} (mol)	Basınç (bar)	n _{CO2} (mol)
60+10	0,88	4*60+10	3,36
60+20	1,02	4*60+20	3,50
60+30	1,16	4*60+30	3,64
60+40	1,30	4*60+40	3,78
60+50	1,44	4*60+50	3,92
2*60	1,57	5*60	4,05
2*60+10	1,71	5*60+10	4,19
2*60+20	1,85	5*60+20	4,33
2*60+30	1,99	5*60+30	4,47
2*60+40	2,13	5*60+40	4,61
2*60+50	2,27	5*60+50	4,75
3*60	2,39	6*60	4,88
3*60+10	2,53	6*60+10	5,02
3*60+20	2,68	6*60+20	5,16
3*60+30	2,82	6*60+30	5,30
3*60+40	2,96	6*60+40	5,44
3*60+50	3,10	6*60+50	5,58
4*60	3,22	7*60	5,70



Şekil. 6.11. 1*60 bar – 7*60 bar stroke arası kalibrasyon grafiği

6.2.2. Etanol - Süperkritik CO₂ Denemeleri ve Literatür ile Kıyaslama:

Bulunan kalibrasyon eğrisinden hesaplanan, sisteme şırınga pompasından basılan CO₂ miktarları kullanılarak ikili faz diyagramları çizilmiş ve literatürdeki 40° C ve 50° C'deki Etanol - CO₂ faz çalışmaları ile karşılaştırılmıştır. [Ref. 69 -76]

6.2.3. Süperkritik CO₂ + PEG + Etanol Faz İncelemeleri:

İkili faz diyagramlarının literatür değerleri ile olan uyumu kanıtlandıktan sonra Sigma Plot programı kullanılarak hazırlanan üçlü faz diyagramlarının oluşturulmasına geçilmiştir. Oluşturulan bu üçlü faz diyagramları literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. [Matsuyama, 2006; Mishima, 1999]. PEG 6000 ile yapılan denemelerin literatür verileri ile çakıştığını görüldükten sonra diğer polimerlerin etanol ve süperkritik CO₂ içerisindeki faz davranışlarına geçilmiştir.

Bu aşamada deneysel hesaplamalarda, kalibrasyon ile elde edilen CO₂ mol sayıları kullanılmıştır. Süperkritik CO₂ ve etanol kullanılarak yüksek basınç altında polietilen glikol polimerinin ve metoksi polietilen glikol polimerinin farklı molekül ağırlıklarının faz diyagramları elde edilmiştir. Polimer ve etanolden oluşan çözelti yüksek basınç reaktörüne koyularak karıştırıcı hızı 6 nolu konuma ayarlanmıştır. Safir pencereden gözlem yapılarak reaktördeki polimer + etanol + CO₂ karışımı tek bir faz (şeffaf faz) oluşturuncaya kadar şırınga pompası yardımı ile sisteme CO₂ gönderilmiştir. Sistem tek faza geçtikten sonra 1saat kadar dengeye gelmesi beklenmiş ve ardından yüksek basınç reaktörüne bağlı değişebilir hacimli el pompası yardımı ile sistem hacmi yavaş yavaş genişletilmeye başlanmış ve ilk bulanmanın olduğu noktadaki basınç değeri bulanma basıncı olarak kaydedilmiştir. Bu işlem sistem farklı sıcaklıklar için tekrarlanmıştır.

Denemelerde kullanılan PEG 6000, PEG 4600, PEG 2000, MePEG 2000 ve MePEG 5000 polimerlerinin (Sk-CO₂ + PEG 6000 + etanol) üçlü sisteminin farklı ağırlıkça yüzde (w) kompozisyon ve sıcaklıklarındaki bulanma basıncı sonuçları aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

- 1) $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında, w_{CO_2} değişimi ile bulanma basıncı değişimi grafiği,
- 2) $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında, w_{EtOH} değişimi ile bulanma basıncı değişimi grafiği,
- 3) $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında, w_{PEG} değişimi ile bulanma basıncı değişimi grafiği.

Çözeltiler hazırlanırken kullanılan kabın temiz olmasına ve çözeltinin koyulduğu yüksek basınç reaktörünün temiz olmasına özellikle dikkat edilmiştir. Çünkü kaplardan gelen safsızlıklar bulanma noktası tayinini etkilemektedir.

6.2.4. Partikül Eldesi:

Partikül eldesi denemelerinde penceresi olmayan yüksek basınca dayanıklı bir boru reaktör kullanılmıştır. Boru reaktör bir ceket yardımı ile istenilen sıcaklığa getirildikten sonra içerisine reaktörün set sıcaklığında bulunan PEG + etanol çözeltisi koyularak kapağı kapatılmış ve CO₂ hattına bağlanmıştır. İlk önce yatay konuma yerleştirilen reaktörden püskürtme denemeleri yapılmış ancak olumlu bir sonuç alınamadığı için reaktör dikey konuma yerleştirilerek alt çıkış kısmına bir kelebek yardımı ile takılan meme (nozzle) uçlarından püskürtme çalışmaları yapılmıştır. Sistemin genel şekli ve meme uçlarının görüntüleri şekil 6.12 ve 6.13'te gösterilmiştir. Literatürden alınan bilgilere göre [Weidner, 2003; Hao, 2005; Matsuyama, 2001; Zhao, 2007] PEG polimerlerinden süperkritik CO₂ ortamında küresel partikül eldesi için sistem basıncı 200 bar'ın altında uygun olduğundan tüm denemelerde sistem basıncı 100 - 150 bar iken püskürtmeler yapılmıştır.



Şekil 6.12 Püskürtme reaktörü



Şekil 6.13 Püskürtmenin yapıldığı kelebek ve kelebeğe takılı meme(nozzle) ucu

a) Püskürtme reaktörü b) Meme(nozzle) uçları

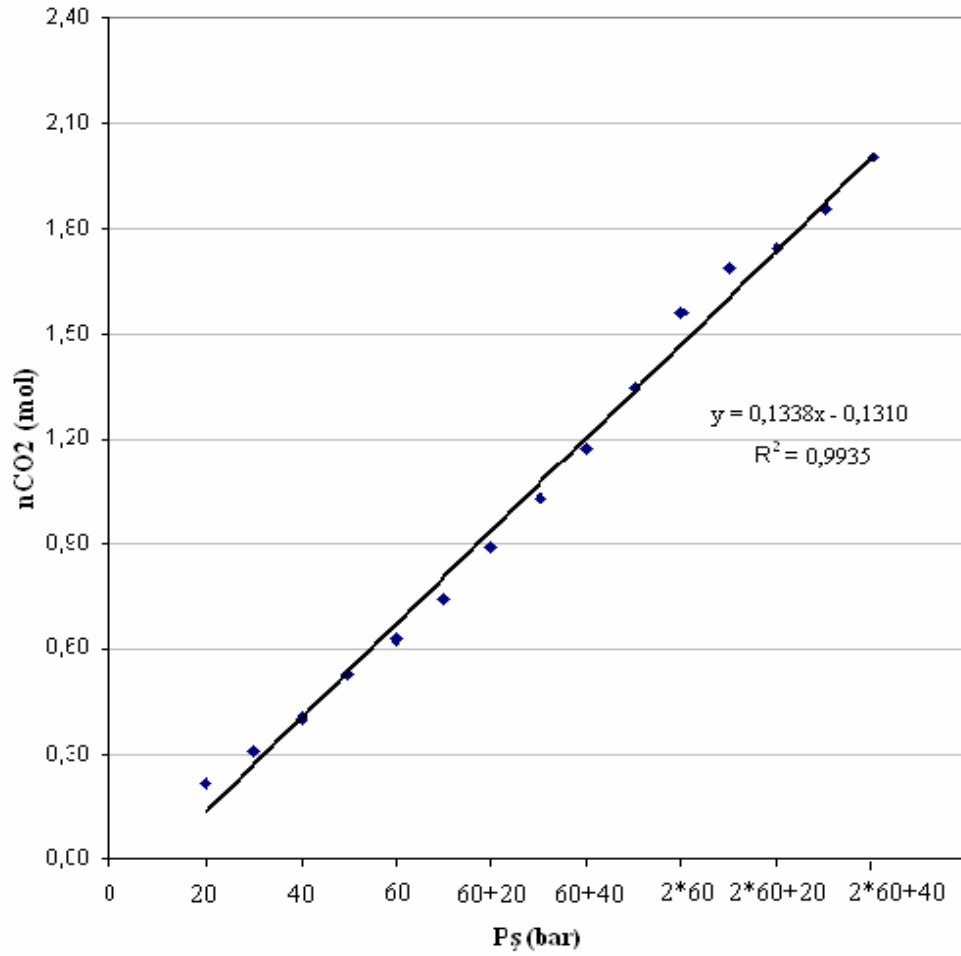
Denemelerde;

1. Çözelti madde miktarları,
2. Meme (nozzle) uçları (0,38 mm ve 0,78 mm'lik 2 tip)
3. Sıcaklık (40, 50 ve 70°C)
4. Püskürtme mesafesi,
5. Polimer türünün (PEG 4600, PEG 2000 ve MePEG 2000) partikül boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Partikül eldesi çalışmalarında reaktöre gönderilecek CO₂ miktarını bulabilmek amacı ile bu reaktör için de kalibrasyon yapılmış ve tablo 6.7 ile şekil 6.14'te sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 6.7. Püskürtmede Kullanılan Boru reaktör kalibrasyon sonuçları

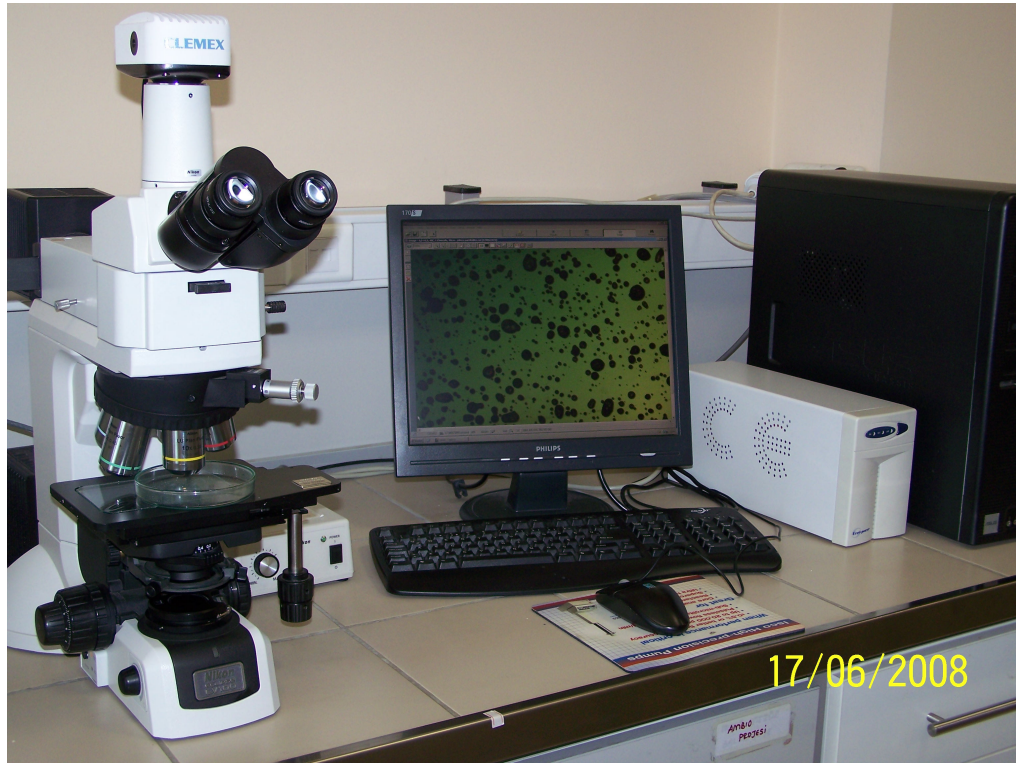
Basınç (bar)	n _{CO2} (mol)	Basınç (bar)	n _{CO2} (mol)
20	0,212	60 + 40	1,175
30	0,308	60 + 50	1,347
40	0,403	2*60	1,561
50	0,525	2*60 + 10	1,685
60	0,628	2*60 + 20	1,740
60 + 10	0,741	2*60 + 30	1,858
60 + 20	0,886	2*60 + 40	2,004
60 + 30	1,030	2*60 + 50	2,136



Şekil 6.14 1 stroke 20bar – 2*60 + 40 bar arası boru reaktör kalibrasyon grafiği

Püskürtmelerde ilk önce sistem bulanma basıncının üzerinde iken püskürtme yapılmıştır. Daha sonra da iki fazda (sıvı fazdan) püskürtmelere geçilmiştir. Bulanma basıncı üzerindeki püskürtmeler için PEG 4600 için elde edilen w_{PEG} 'e karşılık çizilen $P_{bulanma}$ grafiği kullanılmıştır. 50°C' de 165,4 bar bulanma basıncını veren deneme tekrarlanmış ve püskürme ile partikül eldesi çalışması yapılmıştır. Bu deneme için ağırlık oranları $w_{PEG} = 0,0138$, $w_{EtOH} = 0,2631$ ve $w_{CO_2} = 0,7231$ kullanılarak $m_{EtOH} = 25g$, $m_{PEG} = 1,31g$ $n_{CO_2} = 1,56$ mol olarak hesaplanmıştır. Sistem basıncı yaklaşık olarak 160 bar civarında bir süreliğine sabitlenmiş ve 160 bar üzerindeki basınçlara çok hızlı çıkmıştır. Tek fazdan emin olabilmek için sistem basıncı 200 bar'ın üzerine çıkarılmıştır.

Püskürtmeler 50 cm uzunluğunda ve 20 cm çapında bir püskürtme kabı ve bu kabın altına yerleştirilen 10 cm çaplı cam petrinin içerisine yapılmıştır. Elde edilen partiküller şekil 6.15'te gösterilen optik mikroskop ile 100X büyütmede görüntülenmiştir.



Şekil 6.15 Partikül fotoğraflarında kullanılan optik mikroskop.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

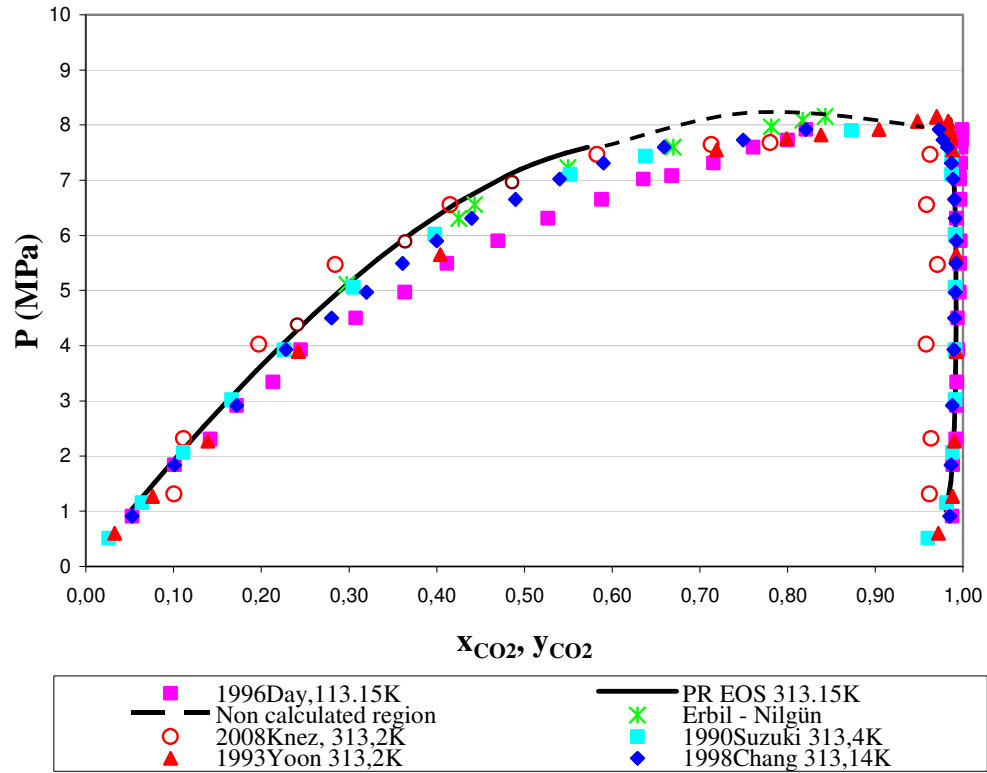
7.1. Sk-CO₂ + Etanol İkili Sistemi

Bu bölümde süperkritik CO₂ + etanol ikili faz diyagramları çalışılmıştır. Elde edilen veriler literatür verileri ile birlikte Tablo 7.1 'de gösterilmiştir. Veriler T = 40° C ve T = 50° C için ayrı ayrı iki grafik üzerinde karşılaştırılmıştır (şekil 7.1 ve şekil 7.2). Bu grafikler üzerine literatür verileri de çizilmiş ve bizim süperkritik CO₂ - etanol faz verileri literatür verileri ile birbirine çok yakın çıkmıştır. Şekil 7.1 ve şekil 7.2'de elde edilen sonuçlar ile süperkritik CO₂ sisteminin doğru çalıştığı anlaşılmıştır ve üçlü faz denemelerine geçilmiştir.

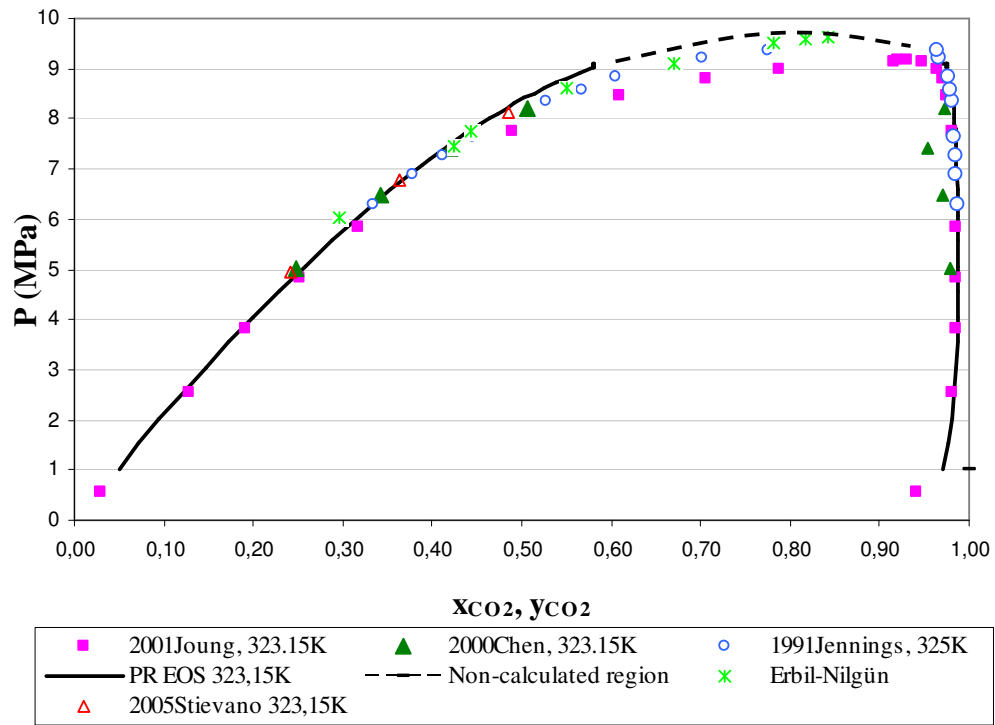
Ayrıca bu grafiklerde ikili sistemin faz davranışını modellemede PR – EOS (Peng Robinon Equation of State) denklemi kullanılmıştır ve elde edilen deneysel veriler ile denklemin uyumu gösterilmiştir.

Tablo 7.1 Sk-CO₂ + Etanol denemelerinde kullanılan molar kompozisyonların, T = 40° C ve T = 50° C'deki bulanma noktası basınçları

<u>n_{EtOH}</u> <u>(mol)</u>	<u>n_{CO2}</u> <u>(mol)</u>	<u>x_{EtOH}</u>	<u>x_{CO2}</u>	<u>P(40C)</u> <u>bar</u>	<u>P(50C)</u> <u>bar</u>	<u>P(40C)-</u> <u>MPa</u>	<u>P(50C)-</u> <u>MPa</u>
3,473	1,570	0,689	0,311	51,1	60,2	5,11	6,02
3,039	2,390	0,560	0,440	63,1	74,4	6,31	7,44
2,822	2,390	0,541	0,459	65,6	77,4	6,56	7,74
2,388	3,220	0,426	0,574	72,3	86,3	7,23	8,63
1,954	4,050	0,325	0,675	76	91	7,6	9,1
1,302	4,880	0,211	0,789	79,7	95,1	7,97	9,51
1,042	4,880	0,176	0,824	80,9	95,9	8,09	9,59
0,868	4,880	0,151	0,849	81,6	96,4	8,16	9,64



Şekil 7.1 Sk-CO₂ + Etanol ikili sisteminin 40° C'deki faz diyagramı



Şekil 7.2 Sk-CO₂ + Etanol ikili sisteminin 50° C'deki faz diyagramı

7.2. Sk-CO₂ + Polietilen glikol + Etanol Üçlü Sistemleri

Üçlü sistemlerde faz diyagramlarının çizilebilmesi için yüksek basınç reaktöründeki safir pencereler yardımı ile sistemin bulanma basınçları tespit edilmiş ve bu değerlere göre farklı kompozisyonlardaki faz diyagramları elde edilmiştir. Bulanma basıncının altında sistem iki fazlı halde bulunmaktadır (sıvı ve gaz). Sıvı faz içerisinde ise tamamı çözünmemiş olan polimer bulunmaktadır. Sistem basıncı arttıkça sistemdeki polimerin tamamı çözünür ve sistem bulanma basıncında tek faza geçer. Bulanma basıncının üzerinde sistem tek fazdadır ve yüksek basınçlı reaktör hücresinde şeffaf bir görüntü oluşmaktadır.

7.2.1. Maddelerin Hansen Çözünürlük Parametreleri

Tablo 7.2 Denemelerde kullanılan maddelerin çözünürlük parametreleri

Madde	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
PEG [*]	17	10,7	8,9	21,9
MePEG ^{**}	17,3	3	9,4	19,9
Etanol ^{***}	15,8	8,8	19,4	26,5
CO ₂ ^{***}	14,7	3,9	6,7	16,6

^{*} [Ozdemir, 2007]

^{**} [Mert, 2008]

^{***} [Hansen, 2000]

Tablo 7.2' den de görüldüğü gibi PEG ve MePEG polimerlerin ait çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır. Polimerlerin toplam çözünürlük parametreleri etanolunkinden küçük CO₂' ninkinden ise büyük olduğu için bu solventler çözücü olarak tek başlarına kullanıldıklarında iyi çözünmezler. Ancak ikisinin karışımlarında çözünürlük parametresi polimerlerin çözünürlük parametrelerine yaklaşır ve çözünme meydana gelir. PEG'in çözünürlüğü de MePEG'ten daha yüksektir.

7.2.2. Sk-CO₂ + PEG6000 + Etanol Sisteminin Sabit Ağırlıkça % CO₂ (w_{CO2}) de Sıcaklık Değişimine Karşı Bulanma Basıncı Değişimi:

Bu bölümde literatürde var olan üçlü (Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol) sisteminin verileri kendi deneysel sistemimizde tutturup tutturamayacağımızı görmek amacıyla 4 farklı sabit ağırlıkça % için (w_{CO2} = 0,627, 0,660, 0,685, 0,730) sıcaklığa karşılık bulanma basıncı grafikleri çizilmiştir. Bu kompozisyonlar için w_{EtOH} / w_{PEG} =19 oranı sabit tutulmuştur.

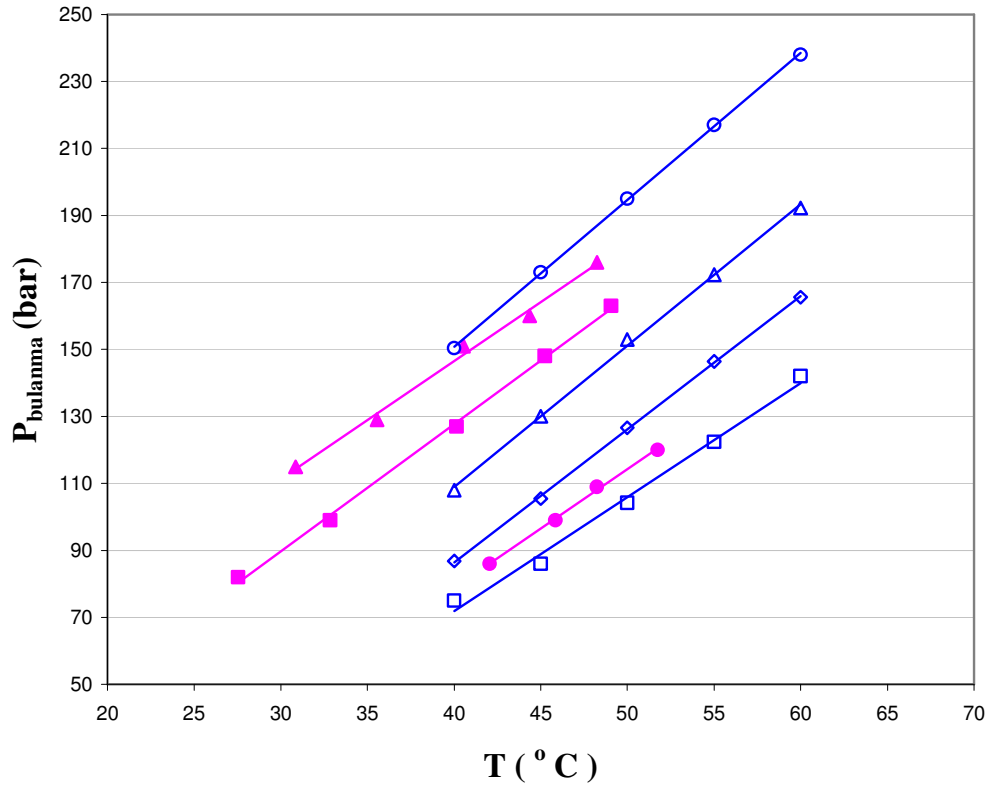
Tablo 7.3’ te elde edilen deneysel veriler, tablo 7.3’te ise 2006Matsuyama makalesinden alınan veriler gösterilmiştir. Bu veriler kullanılarak çizilen grafik şekil 7.3’ te gösterilmiştir. Sıcaklık değişimine karşılık bulanma basıncı değişimini gösteren bu grafikte deneysel olarak elde edilen sonuçların literatür verileri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Tablo 7.3 Sk-CO₂ + PEG6000 + Etanol sistemi için w_{EtOH} / w_{PEG} =19’ daki deneysel veriler

T (° C)	P(bar)	T (° C)	P(bar)
w _{CO2} = 0,627		w _{CO2} = 0,660	
40	75	40	86,8
45	86	45	105,5
50	104,2	50	126,6
55	122,4	55	146,4
60	142	60	165,6
w _{CO2} = 0,685		w _{CO2} = 0,730	
40	108	40	150,4
45	130	45	173
50	153	50	195
55	172,3	55	217
60	192,2	60	238

Tablo 7.4 Sk-CO₂ + PEG6000 + Etanol sistemi için w_{EtOH} / w_{PEG} =19’ daki verileri [Matsuyama, 2006]

T (° C)	P(bar)	T (° C)	P(bar)	T (° C)	P(bar)
$w_{CO_2} = 0,633$		$w_{CO_2} = 0,708$		$w_{CO_2} = 0,736$	
42,05	86	27,55	82	30,85	115
45,85	99	32,85	99	35,55	129
48,25	109	40,15	127	40,55	151
51,75	120	45,25	148	44,35	160
		49,05	163	48,25	176



● 2006Matsuyama- $w_{CO_2}=0,633$	■ 2006Matsuyama- $w_{CO_2}=0,708$
▲ 2006Matsuyama- $w_{CO_2}=0,736$	▲ Nilgün $w_{CO_2}=0,684$
○ Nilgün $w_{CO_2}=0,730$	◇ Nilgün $w_{CO_2}=0,660$
□ Nilgün $w_{CO_2}=0,627$	

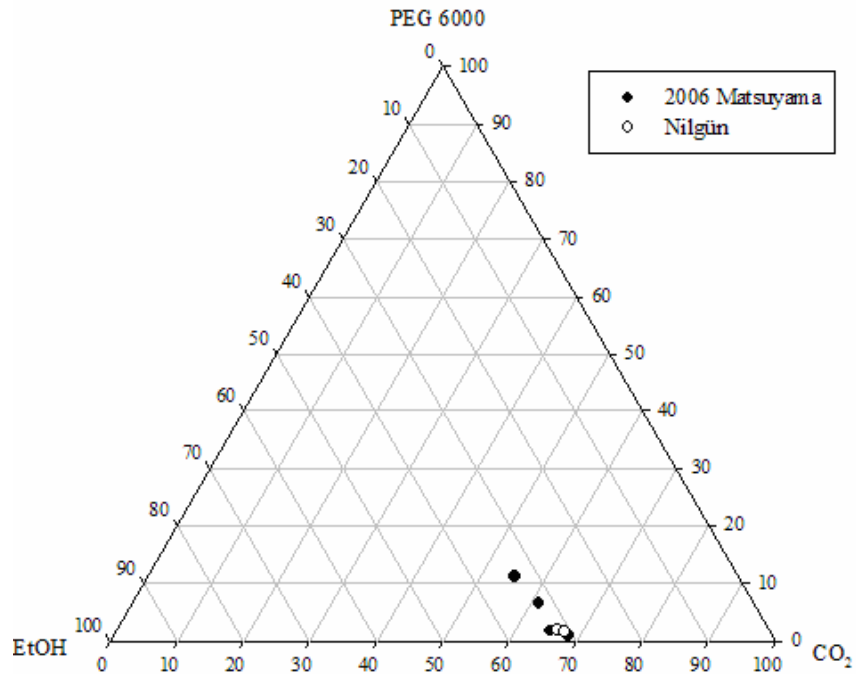
Şekil 7.3 Sk- CO_2 + PEG6000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında farklı karbondioksit ağırlık yüzdeleri ile sıcaklık değişimine karşılık çizilen bulanma basıncı grafiği

7.2.3. Sk-CO₂ + PEG6000 + Etanol Sisteminin Sabit Sıcaklık ve Sabit Basıncıta Faz Diyagramları

Bu bölümde de üçlü faz diyagramları sabit basınç ve sabit sıcaklık için gösterilmiştir. Tablo 7.5' te 40° C ve 100bar'da Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için 2006Matsuyama verileri ve elde edilen deneysel veriler gösterilmiştir. Şekil 7.4' te bu veriler yardımı ile üçlü faz diyagramı çizilmiştir.

Tablo 7.5 T = 40° C ve P = 100 bar'da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler

2006Matsuyama			Nilgün		
W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}	W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}
0,553	0,111	0,336	0,662	0,020	0,318
0,612	0,065	0,323	0,675	0,016	0,309
0,654	0,017	0,329			
0,684	0,009	0,307			

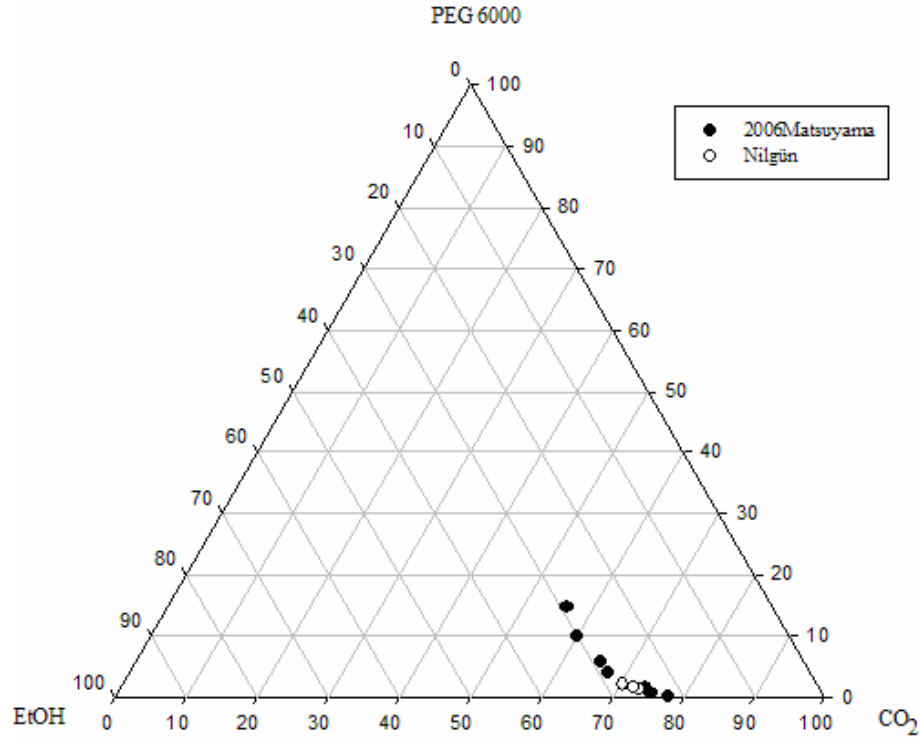


Şekil 7.4 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz diyagramı, T=40° C ve P = 100bar.

Aynı şekilde tablo 7.6 ve tablo 7.7’ da 40° C, 150bar ve 200bar’ da Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için 2006Matsuyama verileri ve elde edilen deneysel veriler gösterilmiştir. Şekil 7.5 ve şekil 7.6’ da ise bu veriler yardımı ile çizilen üçlü faz diyagramları gösterilmiştir.

Tablo 7.6 T = 40° C ve P = 150 bar’da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler

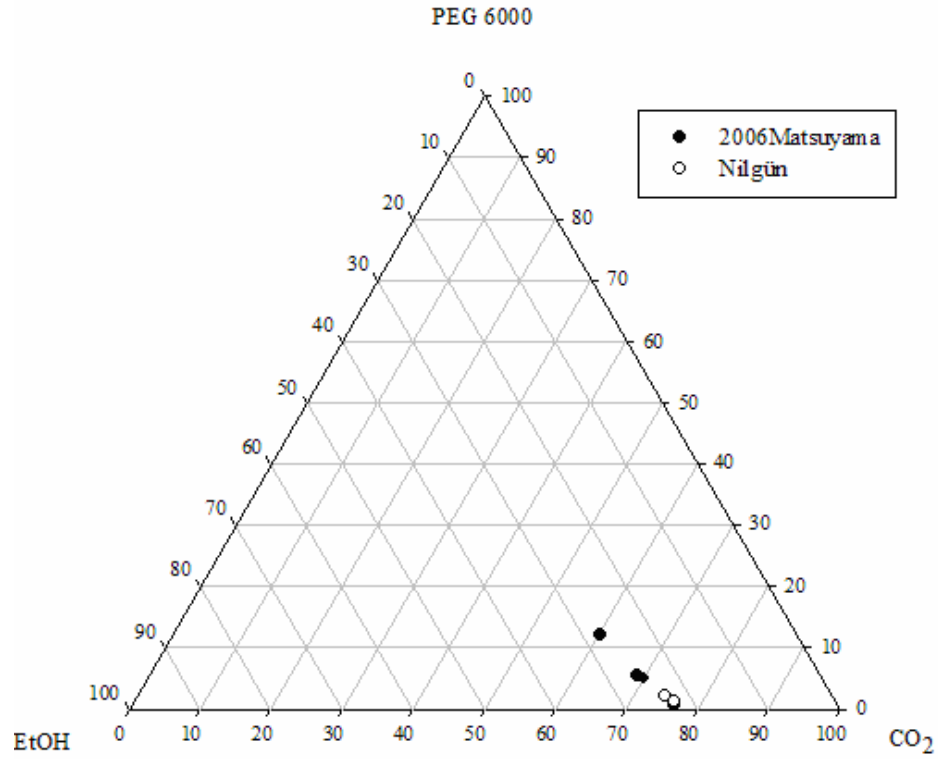
2006Matsuyama			Nilgün		
W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}	W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}
0,563	0,146	0,291	0,704	0,021	0,275
0,600	0,100	0,300	0,720	0,018	0,262
0,654	0,058	0,288	0,730	0,013	0,256
0,674	0,040	0,286			
0,739	0,015	0,246			
0,751	0,007	0,242			
0,778	0,002	0,220			



Şekil 7.5 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz diyagramı, T=40° C ve P = 150bar.

Tablo 7.7 T = 40° C ve P = 200 bar’da 2006Matsuyama verileri ve deneysel veriler

2006Matsuyama			Nilgün		
W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}	W _{CO2}	W _{PEG}	W _{EtOH}
0,602	0,122	0,276	0,745	0,022	0,233
0,689	0,055	0,256	0,762	0,012	0,226
0,700	0,050	0,250			
0,764	0,006	0,230			



Şekil 7.6 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için karşılaştırmalı üçlü faz diyagramı, T=40° C ve P = 200bar.

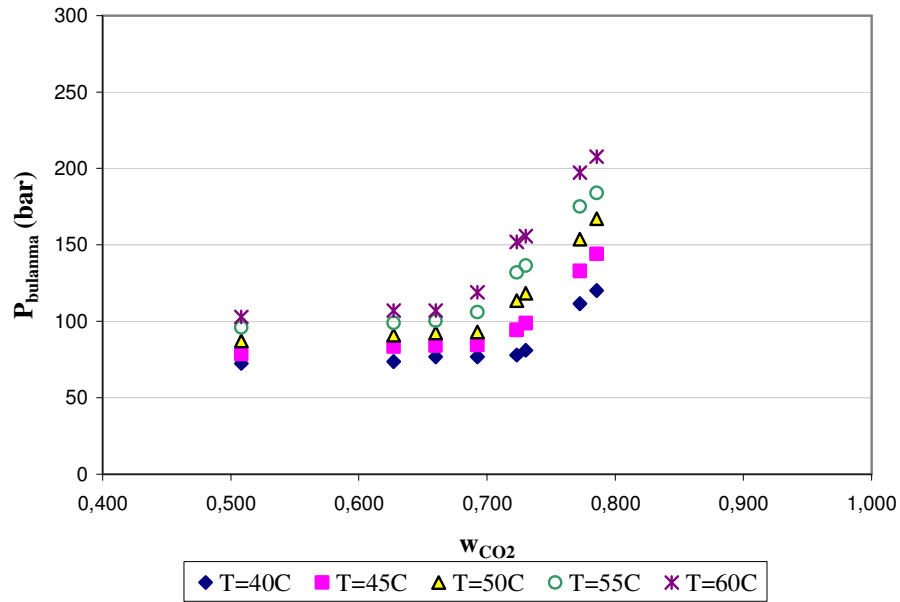
Elde edilen üçlü faz diyagramlarında sıcaklık ve basınç değerleri sabit tutularak literatür verileri ile deneysel verilerin aynı bölgelerde yer aldığı gösterilmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç artışı ile birlikte faz diyagramı üzerindeki noktaların da diyagramın sağ tarafına doğru kaydığı görülmektedir.

7.3. Polimerlerin Farklı Kompozisyon ve Sıcaklıklardaki Bulanma Basınçları Sonuçları:

7.3.1 PEG 2000

Tablo 7.8 Sk-CO₂ + PEG 2000 + etanol üçlü sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ oranı sabit iken farklı sıcaklıklarda, w_{CO_2} artışı için bulanma noktası basınçları değişimi

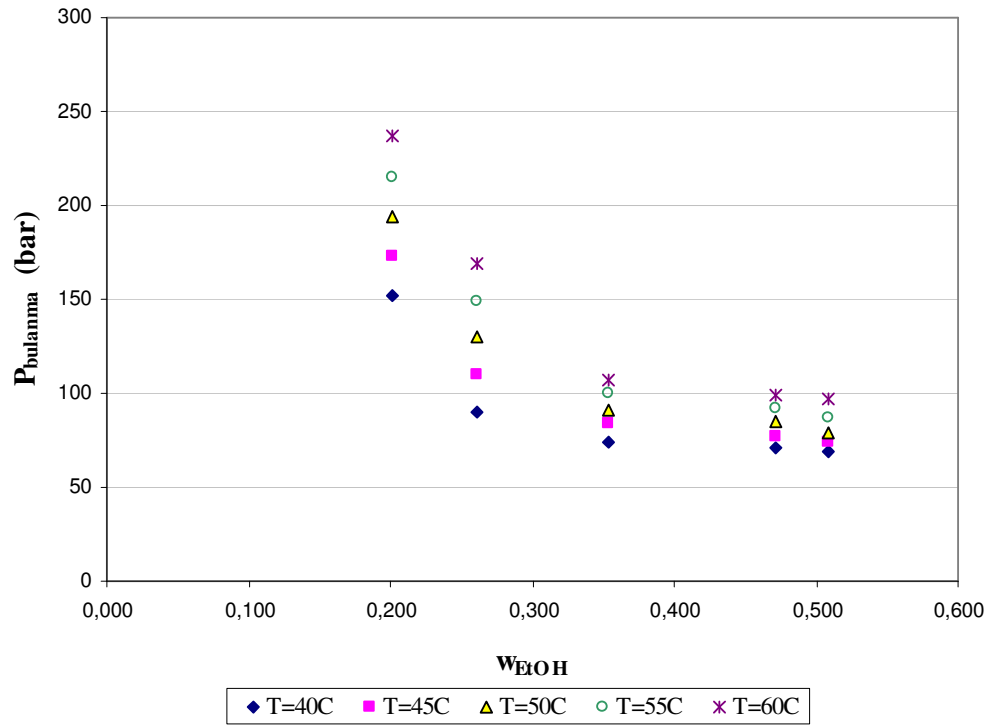
w_{CO_2}	$P_{\text{bulanma}} \text{ (bar)}$				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,5083	72,4	78,6	87,2	96	102,8
0,6270	73,6	83,4	91	99	107
0,6600	76,8	84	92,4	100,4	107
0,6926	76,8	84,5	93	106	119
0,7231	77,9	94,5	113,4	132	152
0,7303	81,1	98,8	118,4	136,5	155,6
0,7724	111,6	133	153,7	175,2	197,4
0,7855	120,2	144,2	167	184	207,8



Şekil 7.7 Sk-CO₂ + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.9 Sk-CO₂ + PEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ’ de bulanma noktası basınçları

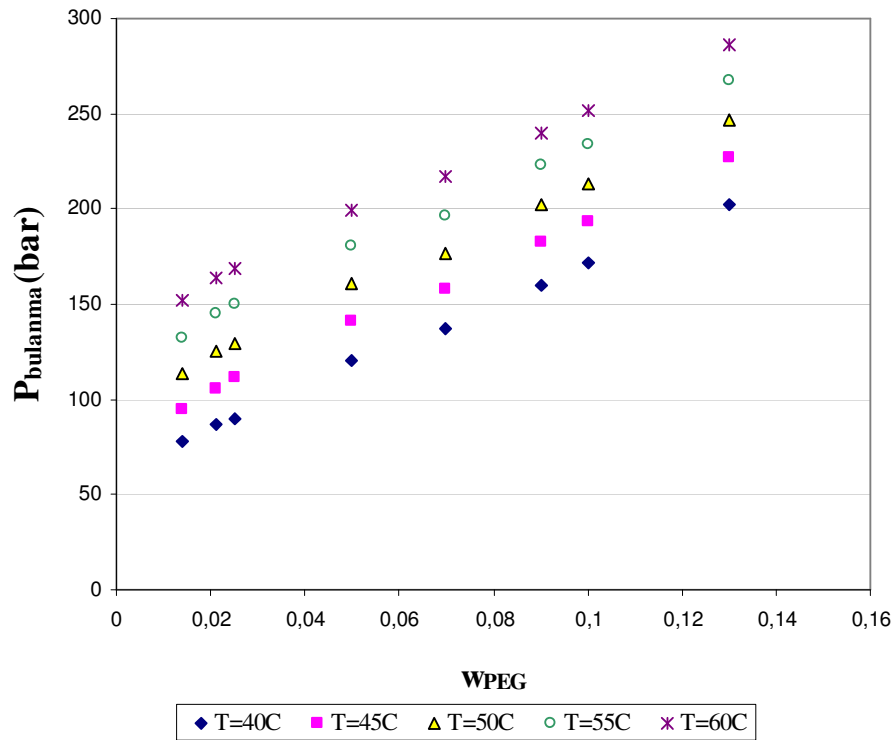
W EtOH	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,2013	152	172,6	193,6	214,6	237
0,2610	90,5	110	130	148,8	169,1
0,3540	74	83,6	91	100	107,2
0,4716	71	77,2	84,6	91,8	98,6
0,5084	69,2	74,2	79,2	86,6	97



Şekil 7.8 Sk-CO₂ + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.10 Sk-CO₂ + PEG 2000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları

W PEG	$P_{\text{bulanma}} \text{ (bar)}$				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,0138	77,9	94,5	113,4	132	152
0,0213	87	105,5	125,7	144,8	164
0,025	90	111,1	129,2	150	169
0,05	120,3	141,5	160,4	180,1	199
0,07	136,7	158	176,6	196	217
0,09	160,1	182,5	202	223,2	239,8
0,1	172	193,6	213,6	234	251,6
0,13	202	227	246,4	267,8	286

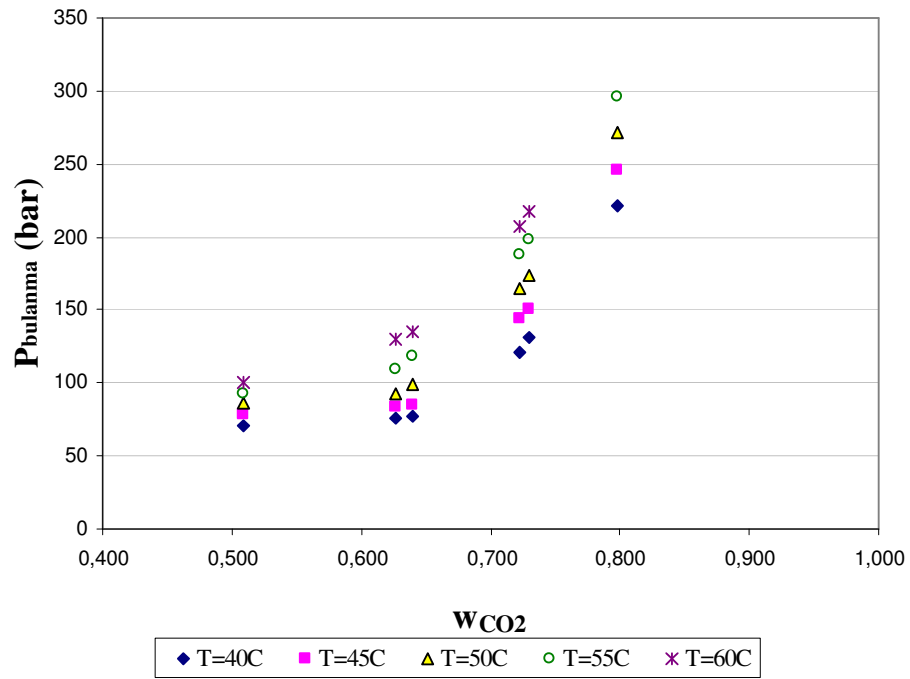


Şekil 7.9 Sk-CO₂ + PEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}}/w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

7.3.2 PEG 4600

Tablo 7.11 Sk-CO₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları

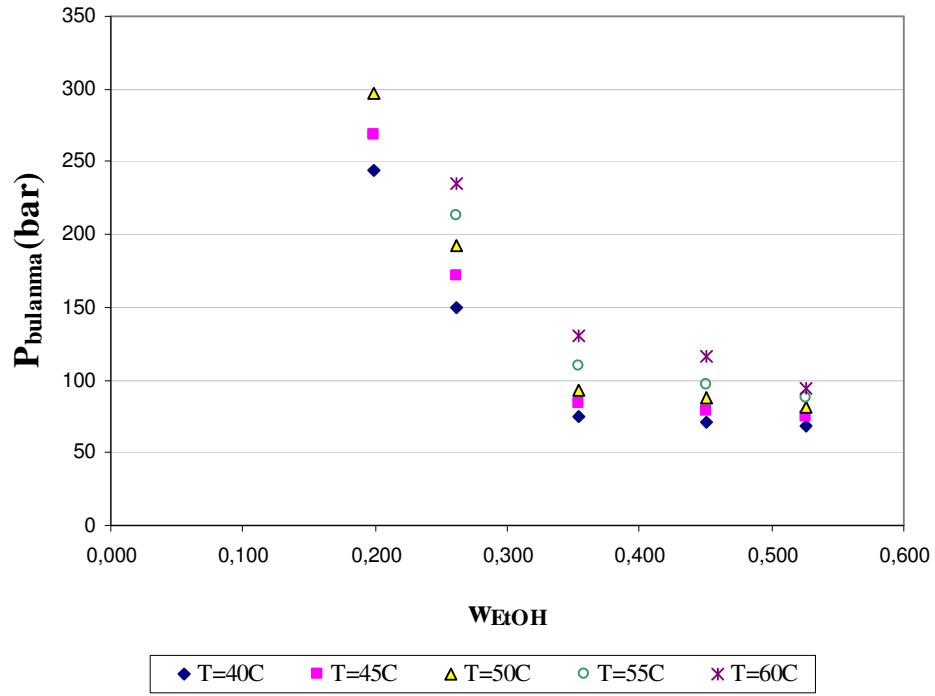
W CO ₂	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,6270	75,5	83,6	93	110	130
0,6390	76,9	85	99,1	118	135
0,7231	121	144,6	165	188	207,5
0,7303	131,3	151,1	174,2	198	218
0,5083	71,3	78,2	86,1	92,9	101
0,7975	221,7	246,1	271	296,2	Kaydedilemedi
0,6270	75,5	83,6	93	110	130



Şekil 7.10 Sk-CO₂ + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.12 Sk-CO₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ’ de bulanma noktası basınçları

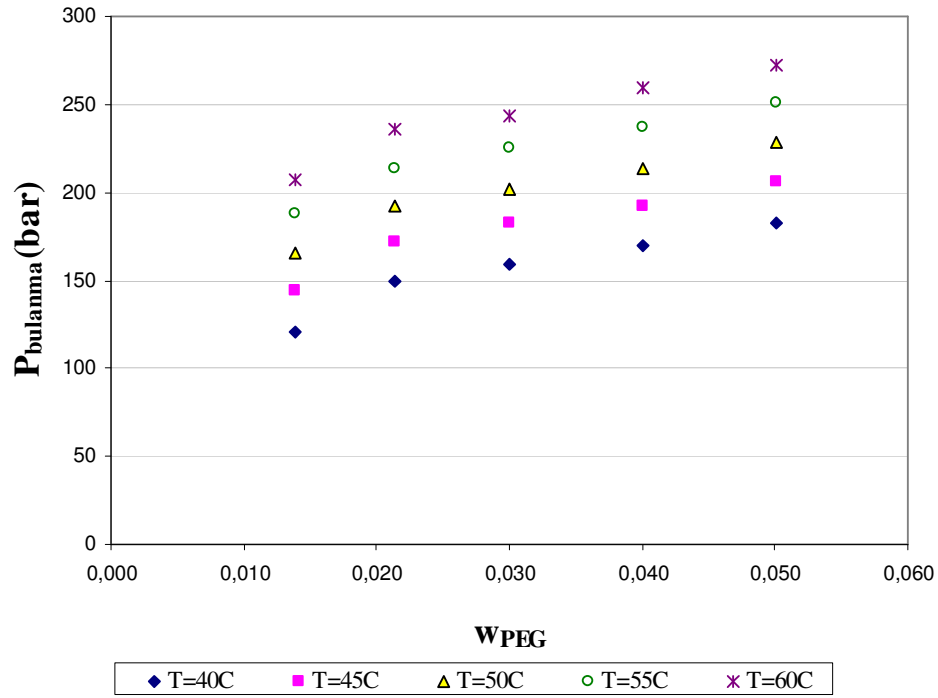
W EtOH	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,199	244	268,5	297		
0,261	149,4	171,5	192	213,4	235,6
0,354	74,5	83,6	93	110	130
0,450	70,8	79,2	88	97,2	115,6
0,526	68,6	74,7	81,1	87,2	93,8



Şekil 7.11 Sk-CO₂ + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.13 Sk-CO₂ + PEG 4600 + etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları

W PEG	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,0138	121	144,6	165,4	188	207,5
0,0213	149,4	171,5	192	213,4	235,6
0,0501	183	206	228	251	272
0,03	159	182,4	201,4	224,8	243,8
0,04	170,2	192,6	213,8	236,7	259,2

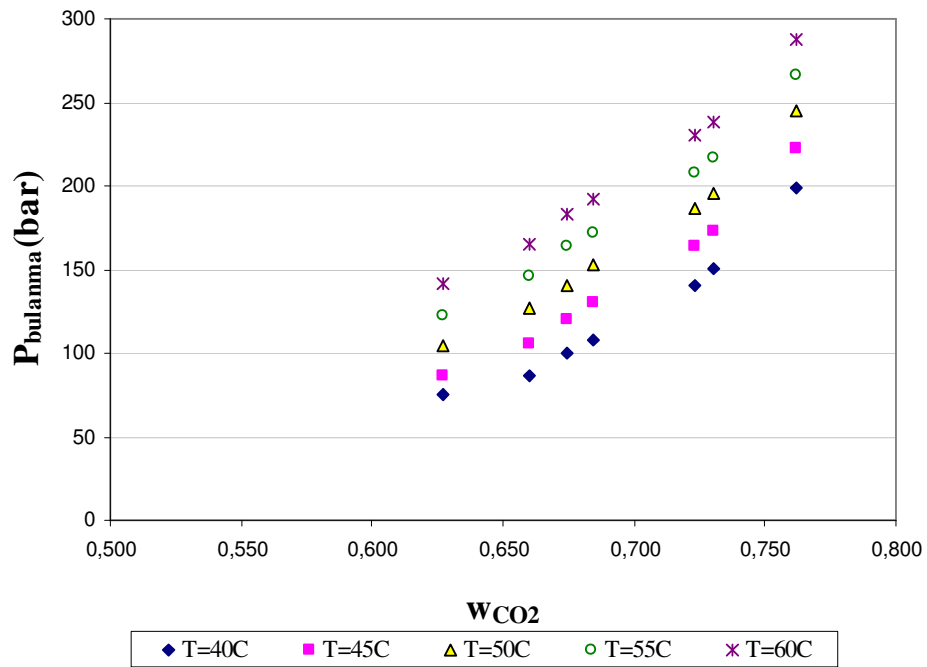


Şekil 7.12 Sk-CO₂ + PEG 4600 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

7.3.3 PEG 6000

Tablo 7.14 Sk-CO₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları

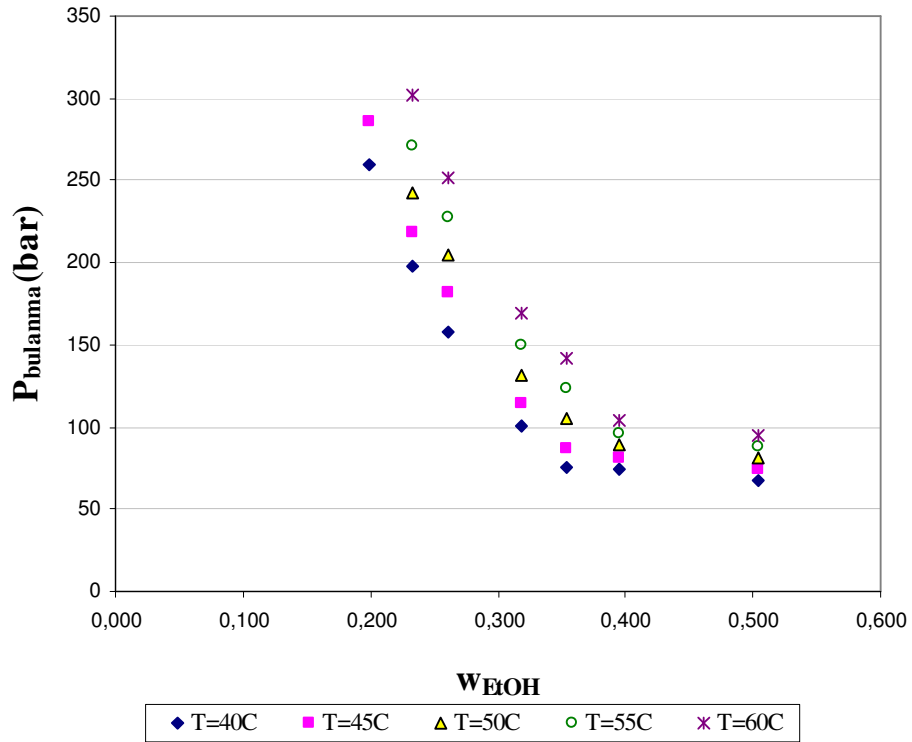
W CO ₂	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,6272	75	86	104,2	122,4	142
0,6603	86,8	105,5	126,6	146,4	165,6
0,6746	100,5	120	141	163,8	183,2
0,6846	108	130	153	172,3	192,2
0,7231	140,2	164	187	208,2	230,8
0,7303	150,4	173	195	217	238
0,7620	199,3	222	244,8	265,8	287,4



Şekil 7.13 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.15 Sk-CO₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ’ de bulanma noktası basınçları

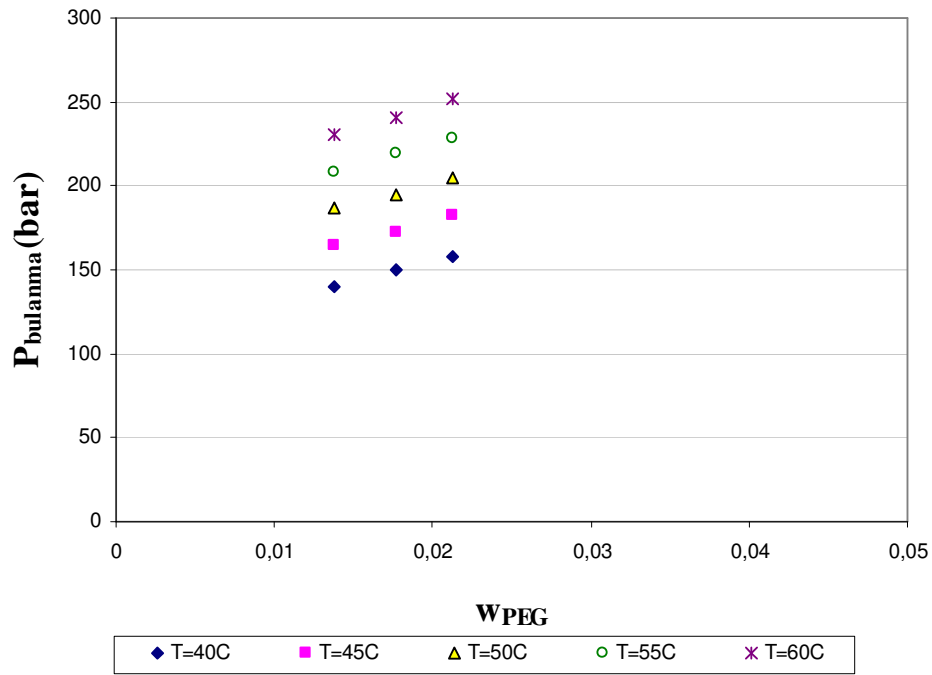
w_{EtOH}	$P_{bulanma}$ (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,199	259,7	285,8			
0,261	157,4	182,4	205,3	228	252,2
0,233	198	218,7	242,3	271	302
0,318	100,4	114	131,2	150	169,8
0,3542	76	87	105,4	123,6	142
0,3944	74	81,3	88,7	96	104
0,5039	68	74,8	81,4	88,6	95



Şekil 7.14 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.16 Sk-CO₂ + PEG 6000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ' de bulanma noktası basınçları

W PEG	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,0138	140,2	164	187	208,2	230,8
0,0177	150,4	172,8	195,2	219,8	240,2
0,0213	157,4	182,4	205,3	228	252,2

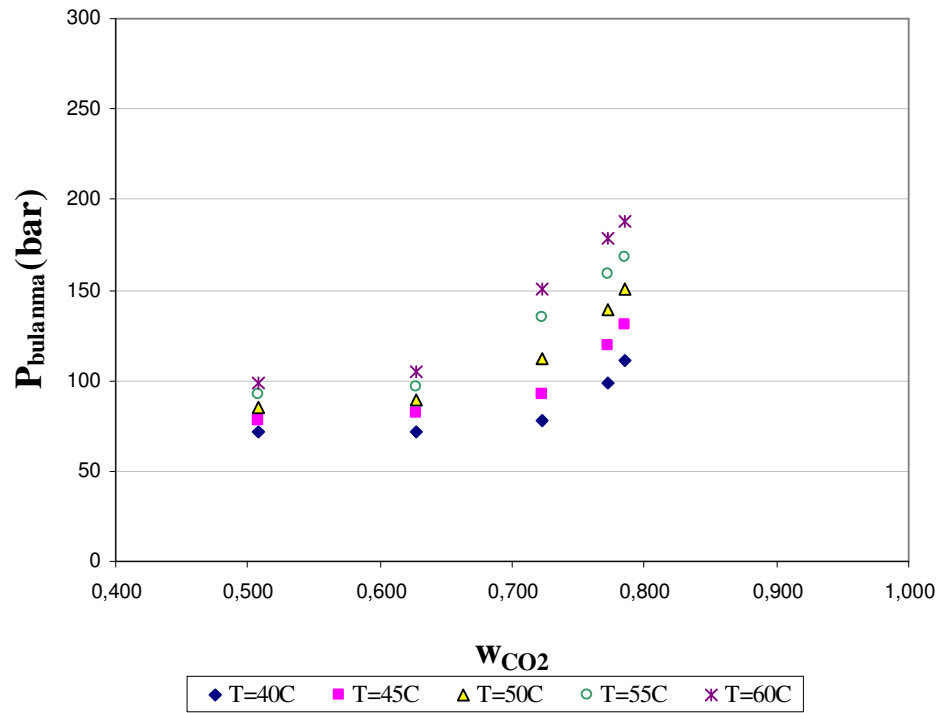


Şekil 7.15 Sk-CO₂ + PEG 6000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

7.3.4 MePEG 2000

Tablo 7.17 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları

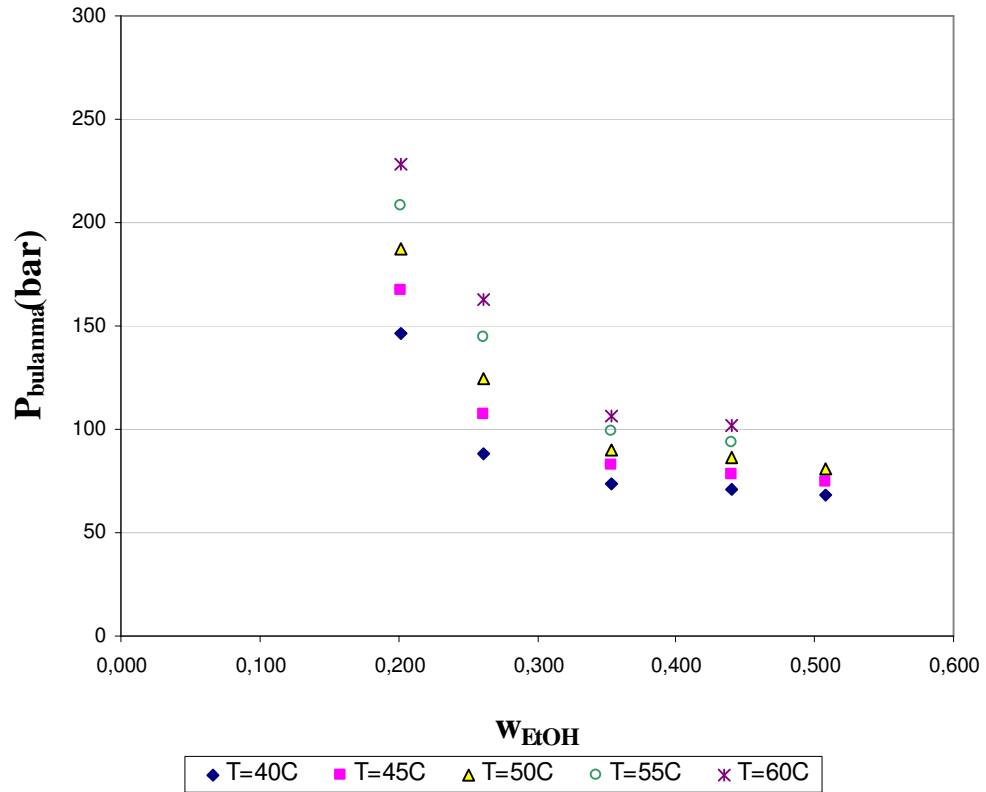
W CO2	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,5083	71,3	77,7	85	92	99
0,6270	72,1	81,6	89,2	97	104,5
0,7231	77,4	92,6	112	135	150,6
0,7724	99	119,5	139,3	159	178,4
0,7855	110,6	131,3	150,3	168,3	188



Şekil 7.16 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.18 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları

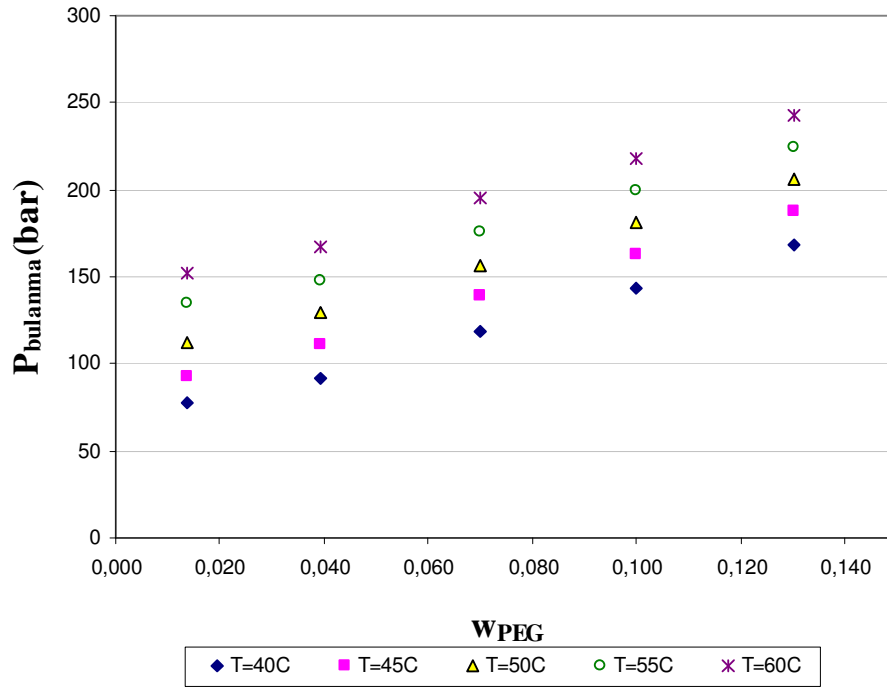
W EtOH	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,2013	146,8	167	187,7	208	228
0,261	88	107,2	125	144,4	162,8
0,354	73,6	82,8	90,2	99,5	106
0,44	71,2	78,5	86	93,4	101,6
0,5085	68,5	74,7	81,3		



Şekil 7.17 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.19 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ’ de bulanma noktası basınçları

W PEG	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,0138	77,4	92,6	112	135	152
0,0394	92	111	129	148,2	167,5
0,07	119	138,8	156,5	175,4	195
0,1	143,7	163	181,25	200	218,1
0,13	168,8	187,6	206,5	224	243,2

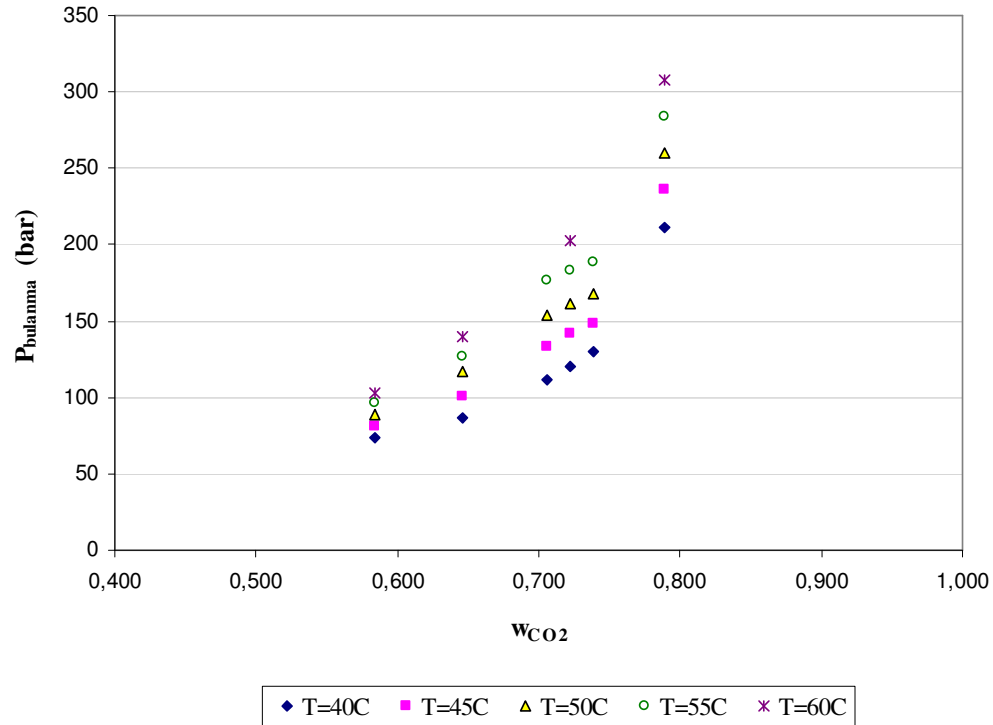


Şekil 7.18 Sk-CO₂ + MePEG 2000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH}/w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

7.3.5 MePEG 5000

Tablo 7.20 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ iken farklı w_{CO_2} 'de bulanma noktası basınçları

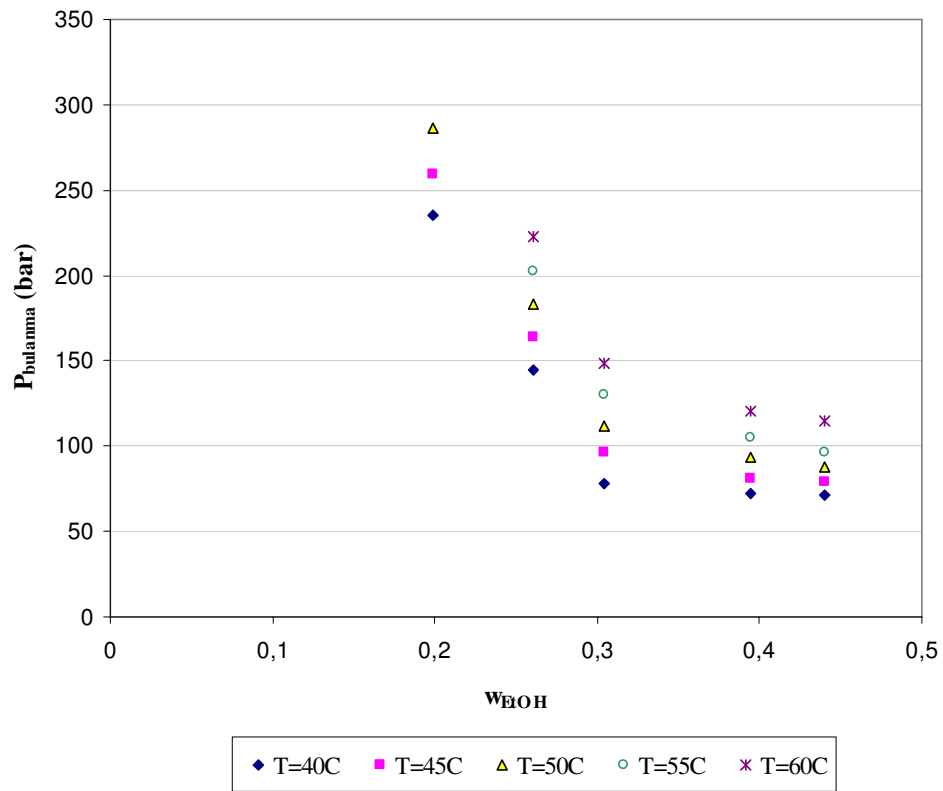
w_{CO_2}	$P_{\text{bulanma}} \text{ (bar)}$				
	$T = 40^\circ \text{ C}$	$T = 45^\circ \text{ C}$	$T = 50^\circ \text{ C}$	$T = 55^\circ \text{ C}$	$T = 60^\circ \text{ C}$
0,5837	74	81,1	88,6	96,6	103,3
0,7060	111,4	133	154,2	176,4	
0,7226	120	142	161,8	183	202,2
0,7383	129,6	148	168,1	188,6	
0,7892	211,6	236	260,1	284,3	308



Şekil 7.19 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.21 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ iken farklı w_{EtOH} ' de bulanma noktası basınçları

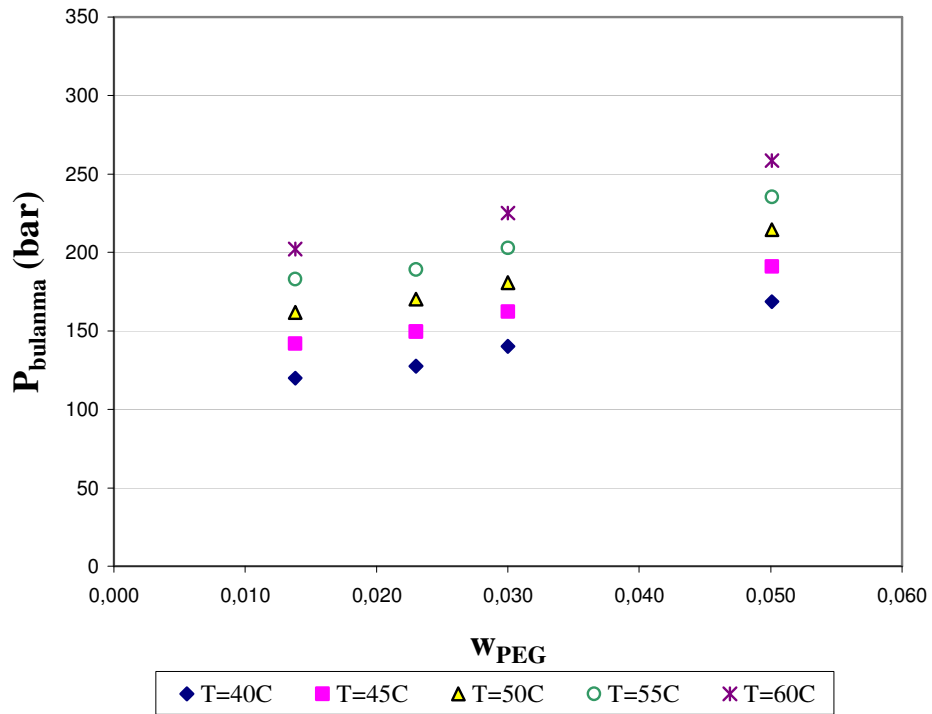
W EtOH	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,199	235,4	259,2	286		
0,2610	144,6	164	183,4	202,4	222,3
0,304	78	96,7	112,3	130,5	148,9
0,440	71	78,6	87,4	96,5	114,6



Şekil 6.20 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

Tablo 7.22 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + etanol sistemi için $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ iken farklı w_{PEG} ’ de bulanma noktası basınçları

W PEG	P _{bulanma} (bar)				
	T = 40° C	T = 45° C	T = 50° C	T = 55° C	T = 60° C
0,0138	120	142	161,8	183	202,2
0,023	127,6	149,5	170,2	189,2	
0,03	140,2	162,3	180,8	203	225,2
0,0501	168,6	191	214,6	235,5	258,5



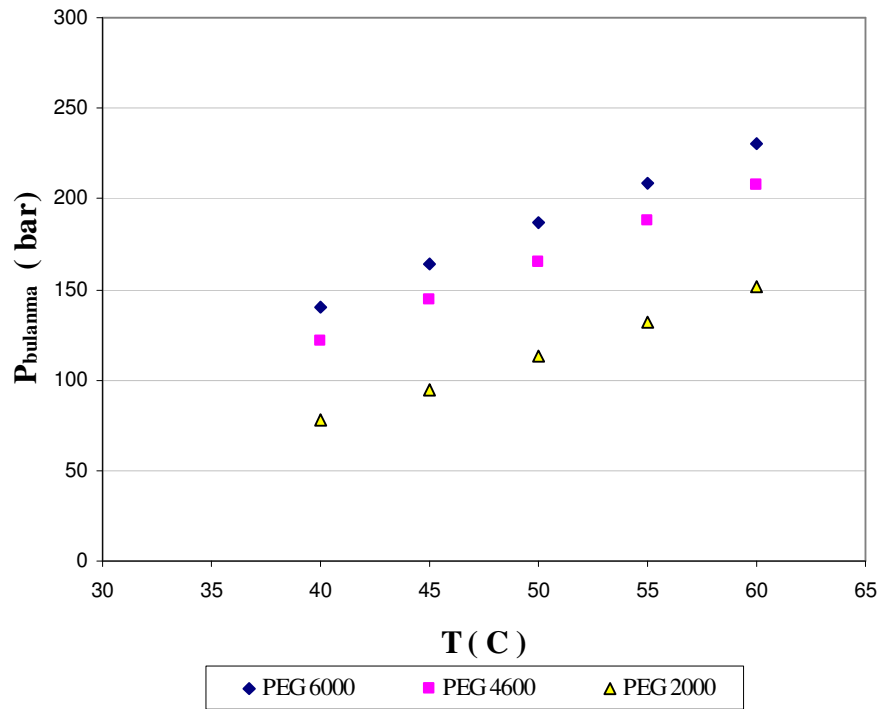
Şekil 7.21 Sk-CO₂ + MePEG 5000 + Etanol sistemi için $w_{EtOH}/w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi.

PEG polimerler için çizilen 3 tip grafikte de aynı sonuçlar elde edilmiştir. Birinci tip grafikte ($w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında w_{CO_2} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi grafiği) karışımdaki CO₂ konsantrasyonu arttıkça bulanma basıncının da arttığı görülmüştür. İkinci tip grafik ($w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında w_{EtOH} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi grafiği) karışımdaki etanol miktarı değişimine göre çizilmiştir. Etanol miktarının

artması ile karışımın bulanma basıncının azaldığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde üçüncü tip grafikte ($w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında w_{PEG} değişimi ile farklı sıcaklıklardaki bulanma basıncı değişimi grafiği) karışımdaki polimer miktarının bulanma basıncı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Karışımdaki polimer konsantrasyonu arttıkça karışımın bulanma basıncı da artmıştır.

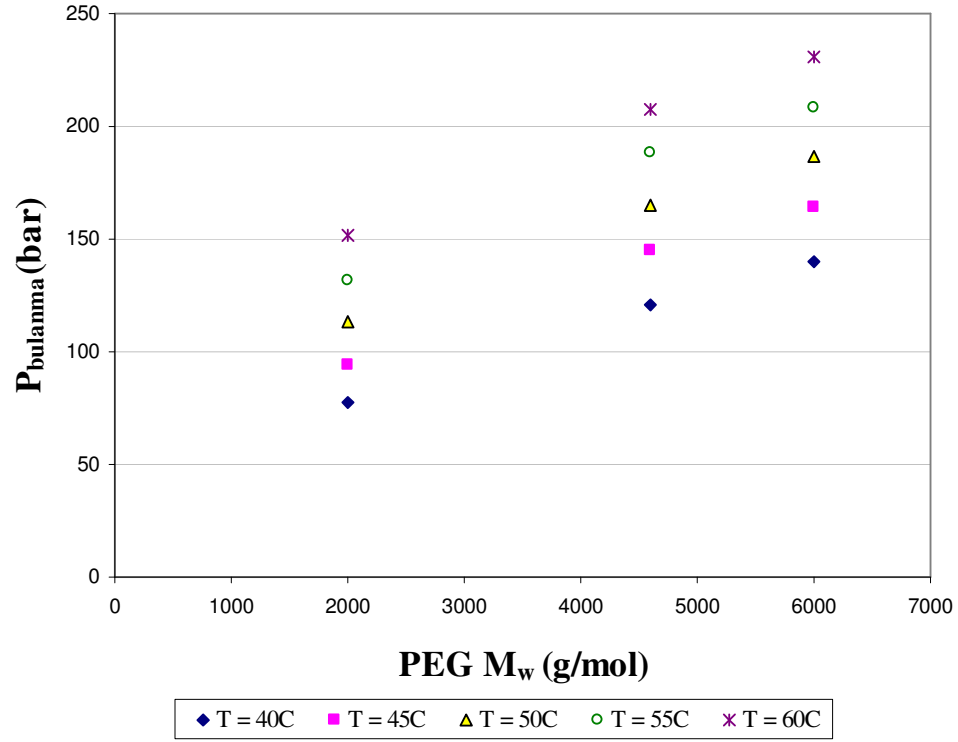
7.4 Polimer Moleküler Ağırlığının Faz Diyagramlarına Olan Etkisi

7.4.1 Sıcaklığa Bağlı Bulanma Basıncı Grafiği



Şekil 7.22 $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ve $w_{CO_2} = 0,723$ iken farklı moleküler ağırlığa sahip PEG polimerlerinin, sıcaklığa karşı basınç grafiği

7.4.2 Farklı Sıcaklıklar için Polimerin Molekül Ağırlığına Bağlı Basınç Grafiği

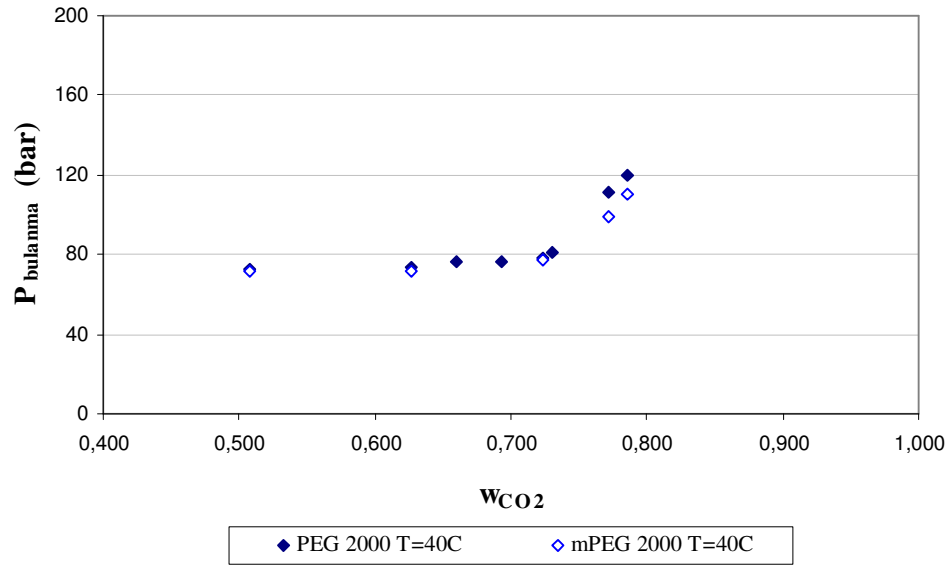


Şekil 7.23 $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ ve $w_{CO_2} = 0,723$ iken PEG polimerlerinin, sabit ağırlık oranlarında molekül ağırlığı değişimine karşı basınç değişim grafiği.

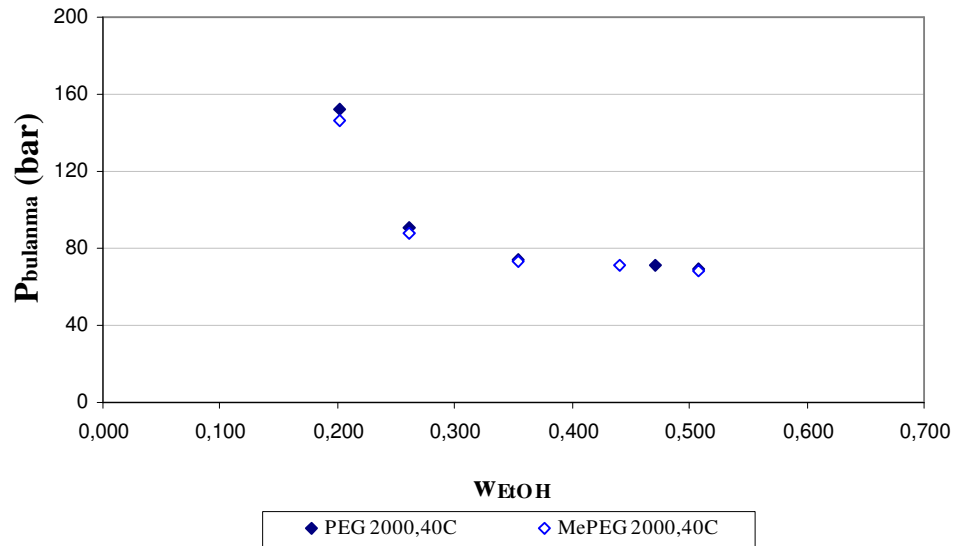
Aynı sıcaklıkta yapılan çalışmada polimer molekül ağırlığı arttıkça karışımın bulanma basıncı da yaklaşık lineer olarak artmaktadır.

7.5 PEG ve MePEG Polimerlerinin üçlü Faz diyagramlarının Karşılaştırılması

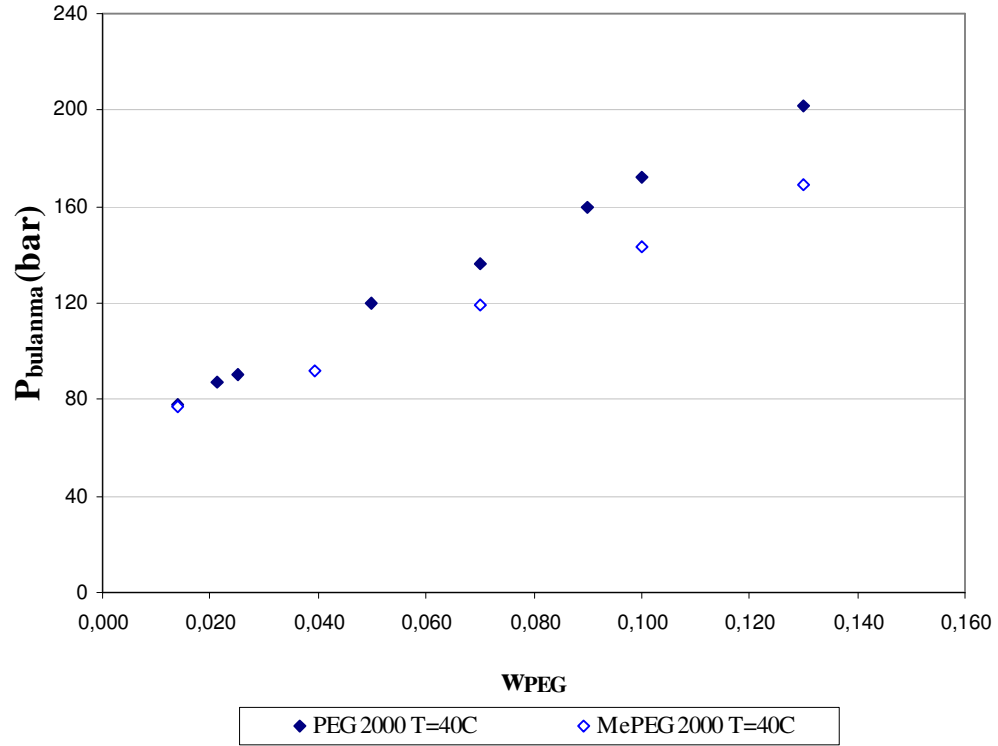
7.5.1 PEG 2000 ve MePEG 2000 Karşılaştırılması



Şekil 7.24 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında, $T=40^\circ C$ 'deki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

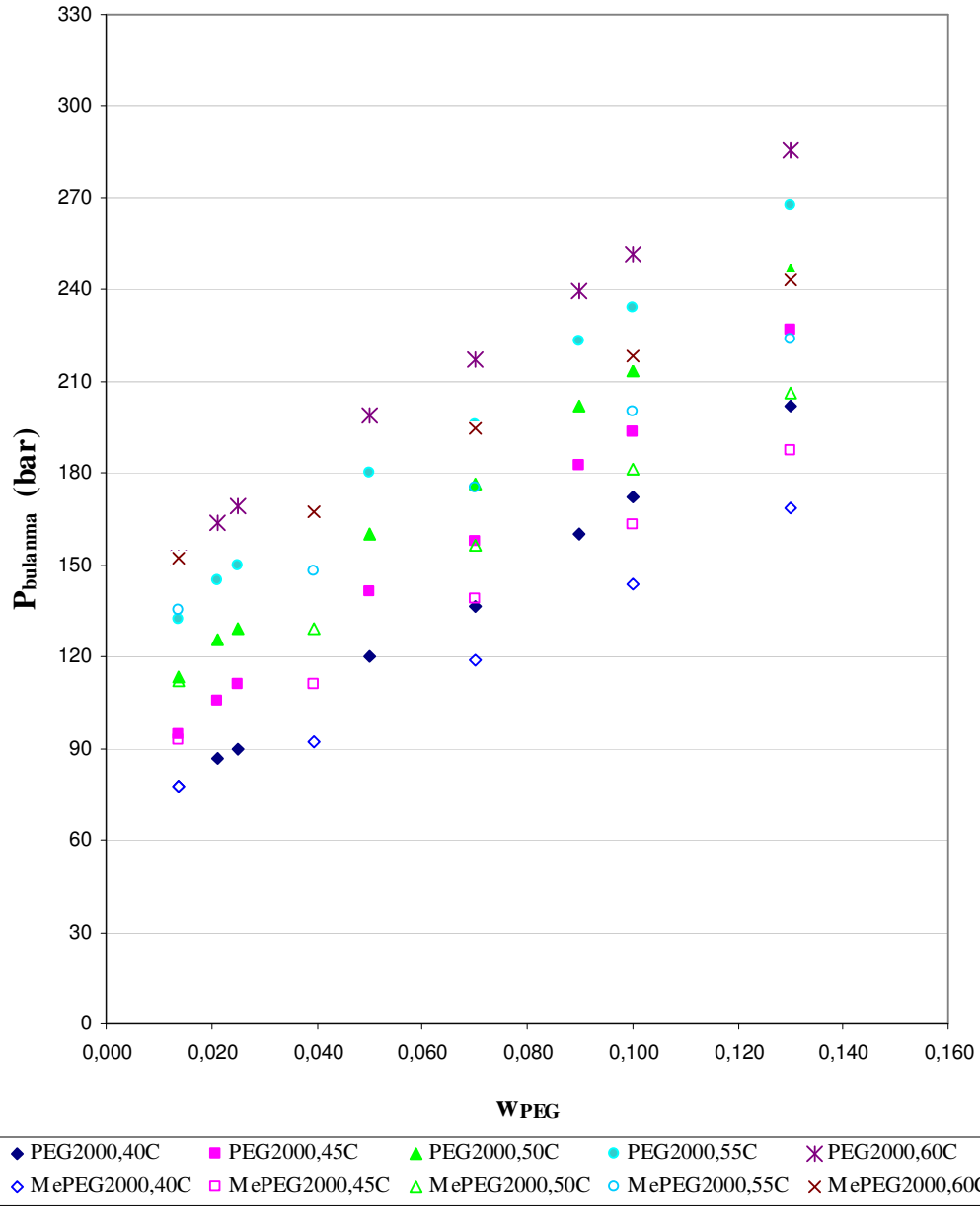


Şekil 7.25 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında $T=40^\circ C$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.



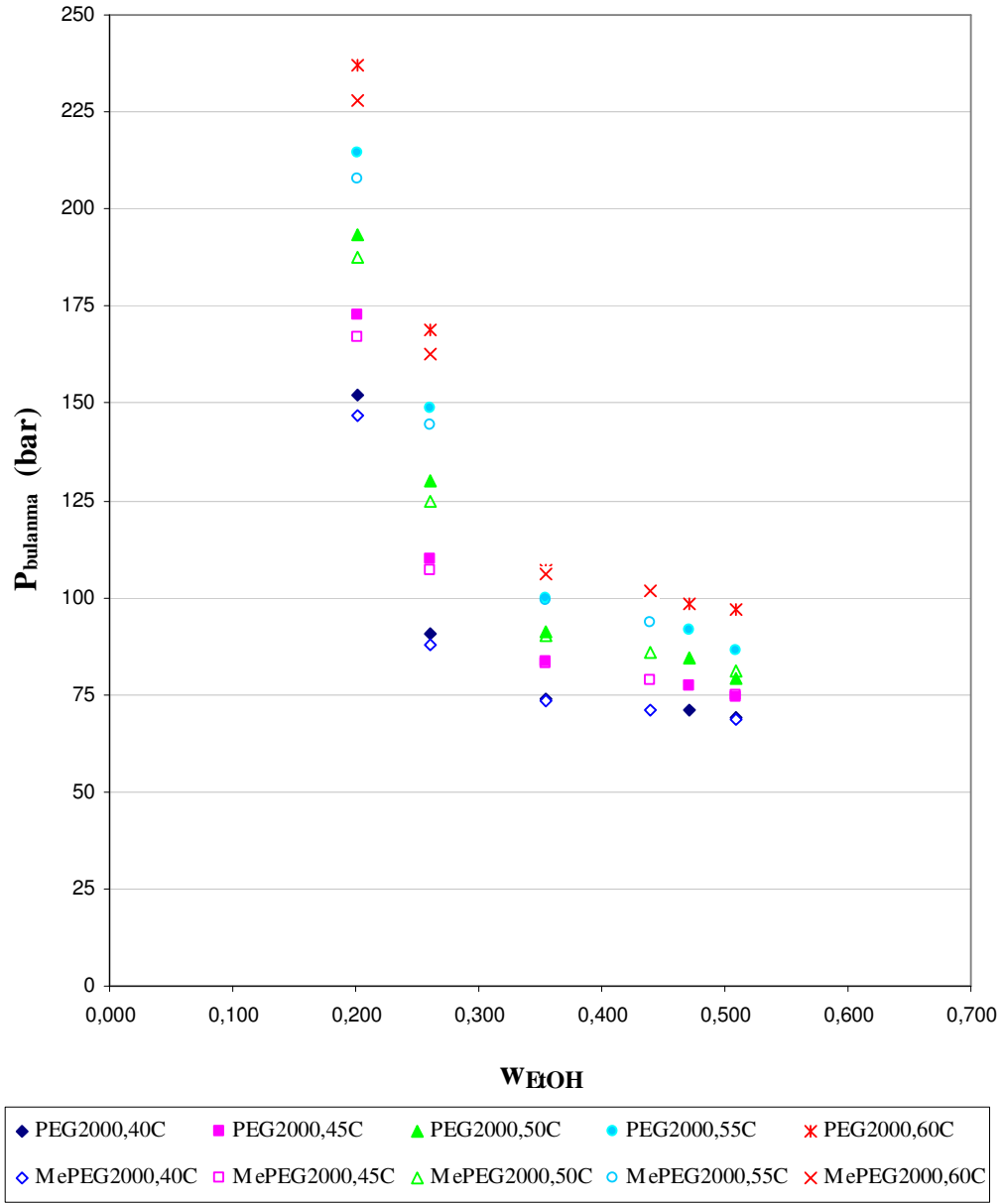
Şekil 7.26 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında ve $T=40^\circ \text{C}$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerleri ile sabit sıcaklıkta çizilen w_{CO_2} & P_{bulanma} , w_{EtOH} & P_{bulanma} , w_{PEG} & P_{bulanma} grafiklerinin tümünde MePEG polimerinin daha düşük basınçlarda tek faza geçtiği tespit edilmiştir. Polimer türüne bağlı olan bulanma basıncındaki bu düşüş en iyi şekilde w_{PEG} & P_{bulanma} grafiğinde görülmektedir.



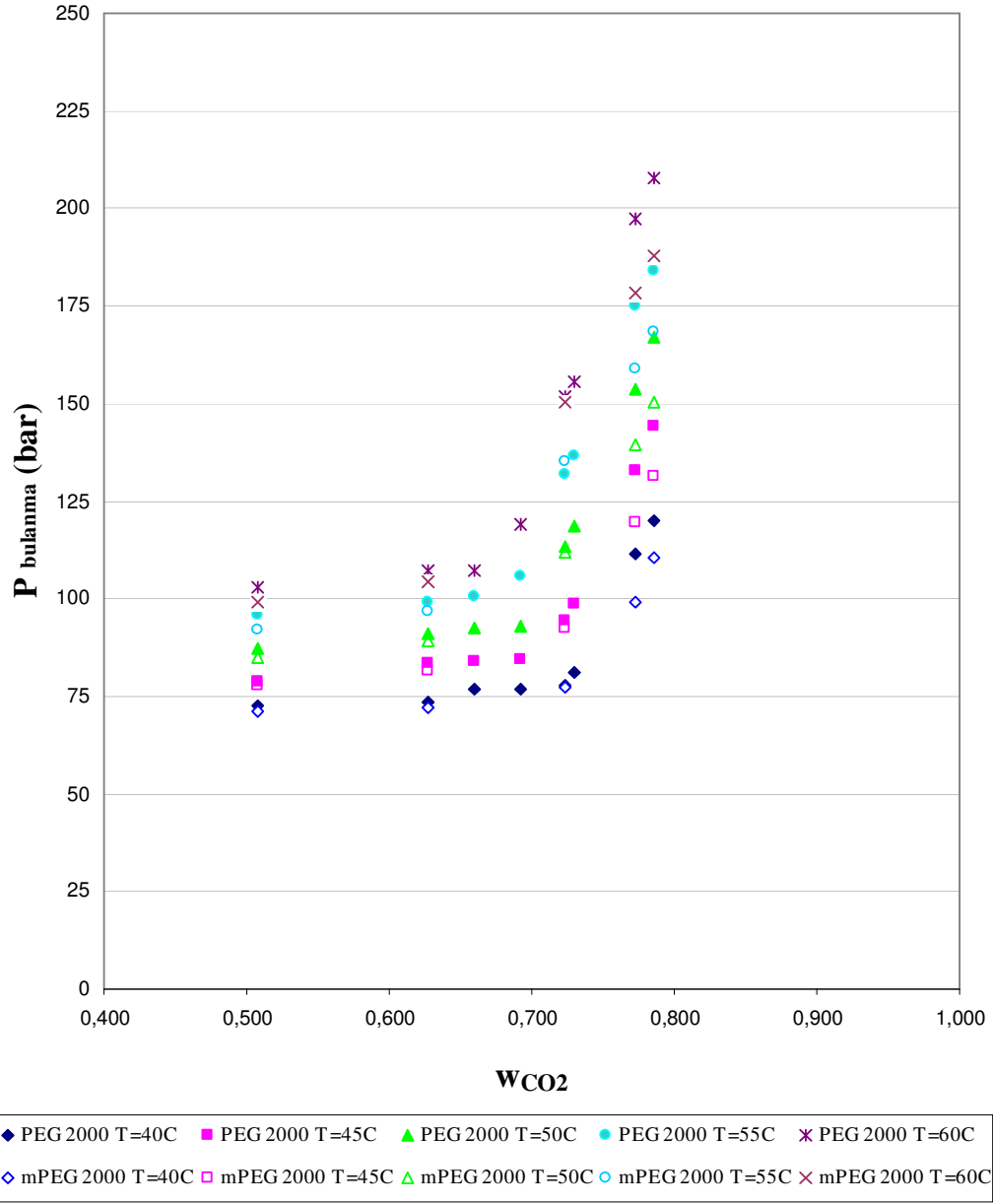
Şekil 7.27 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ sabit oranında ve farklı sıcaklıklardaki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerleri için çizilen w_{PEG} & P_{bulanma} grafiğinde MePEG 2000 bulanma basıncının PEG 2000' den daha düşük olduğu görülmektedir. Basınçlar arasındaki bu fark sıcaklık arttıkça artmaktadır.



Şekil 7.28 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{\text{CO}_2} / w_{\text{PEG}} = 33,7$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

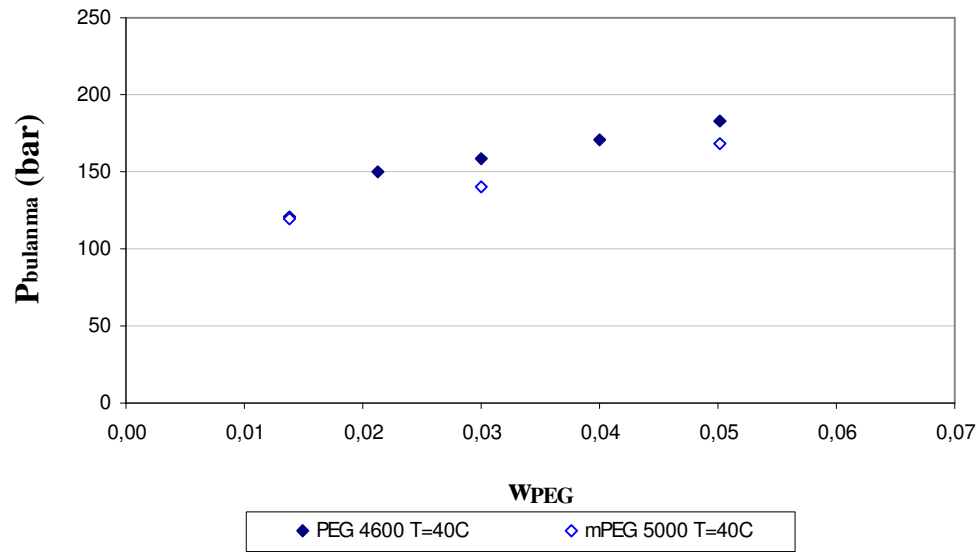
PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerleri için çizilen w_{EtOH} & P_{bulanma} grafiğinde MePEG 2000 bulanma basıncının PEG 2000' den daha düşük olduğu görülmektedir. Basınçlar arasındaki fark sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ancak w_{PEG} & P_{bulanma} grafiğine kıyasla bu fark daha azdır.



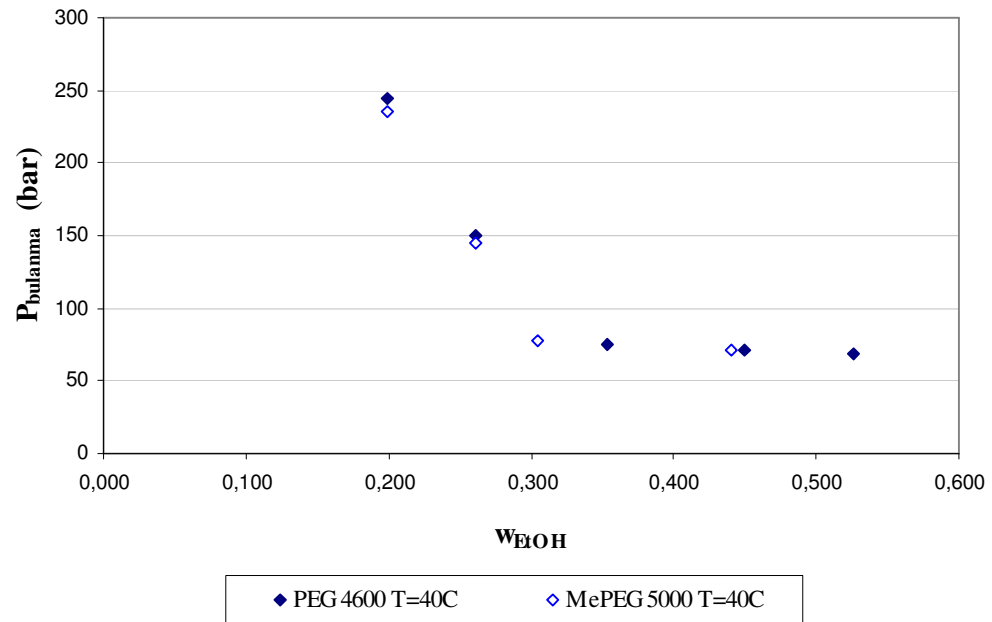
Şekil 7.29 PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin, $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerleri için çizilen w_{CO_2} & P_{bulanma} grafiğinde MePEG 2000 bulanma basıncının PEG 2000' den daha düşük olduğu görülmektedir. Basınçlar arasındaki fark sıcaklık ve w_{CO_2} oranı arttıkça artmaktadır. w_{CO_2} değerinin 0,8, sıcaklığın da 60° C olduğu yerde bu fark daha iyi görülmektedir.

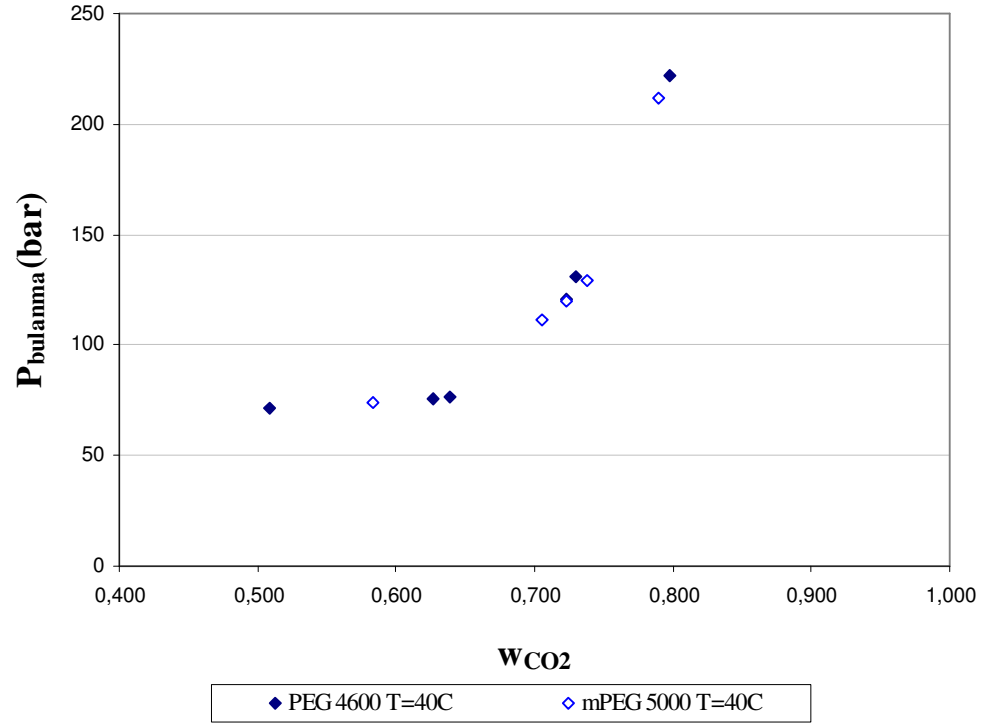
7.5.2 PEG 4600 ve MePEG 5000 Karşılaştırılması



Şekil 7.30 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

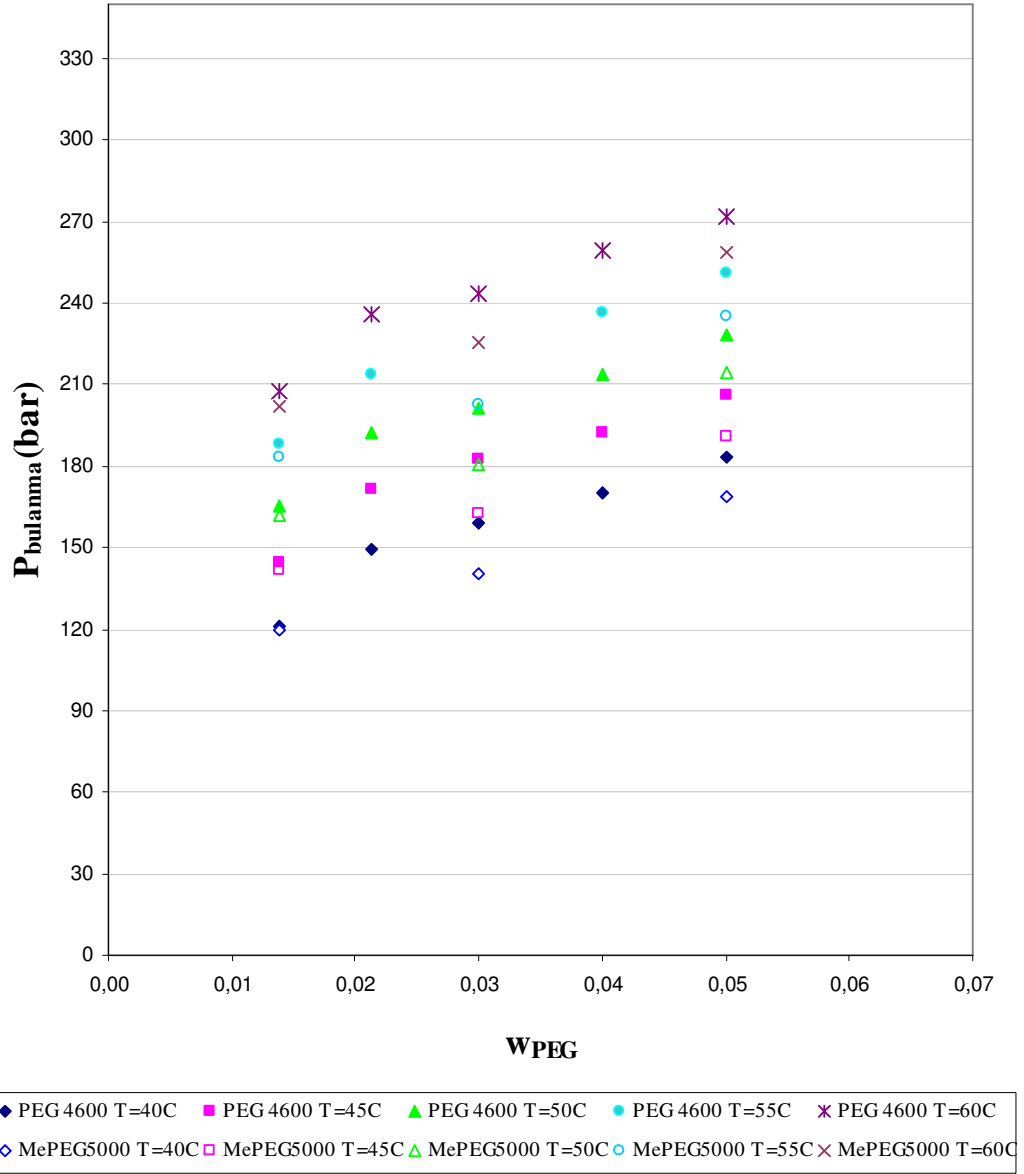


Şekil 7.31 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

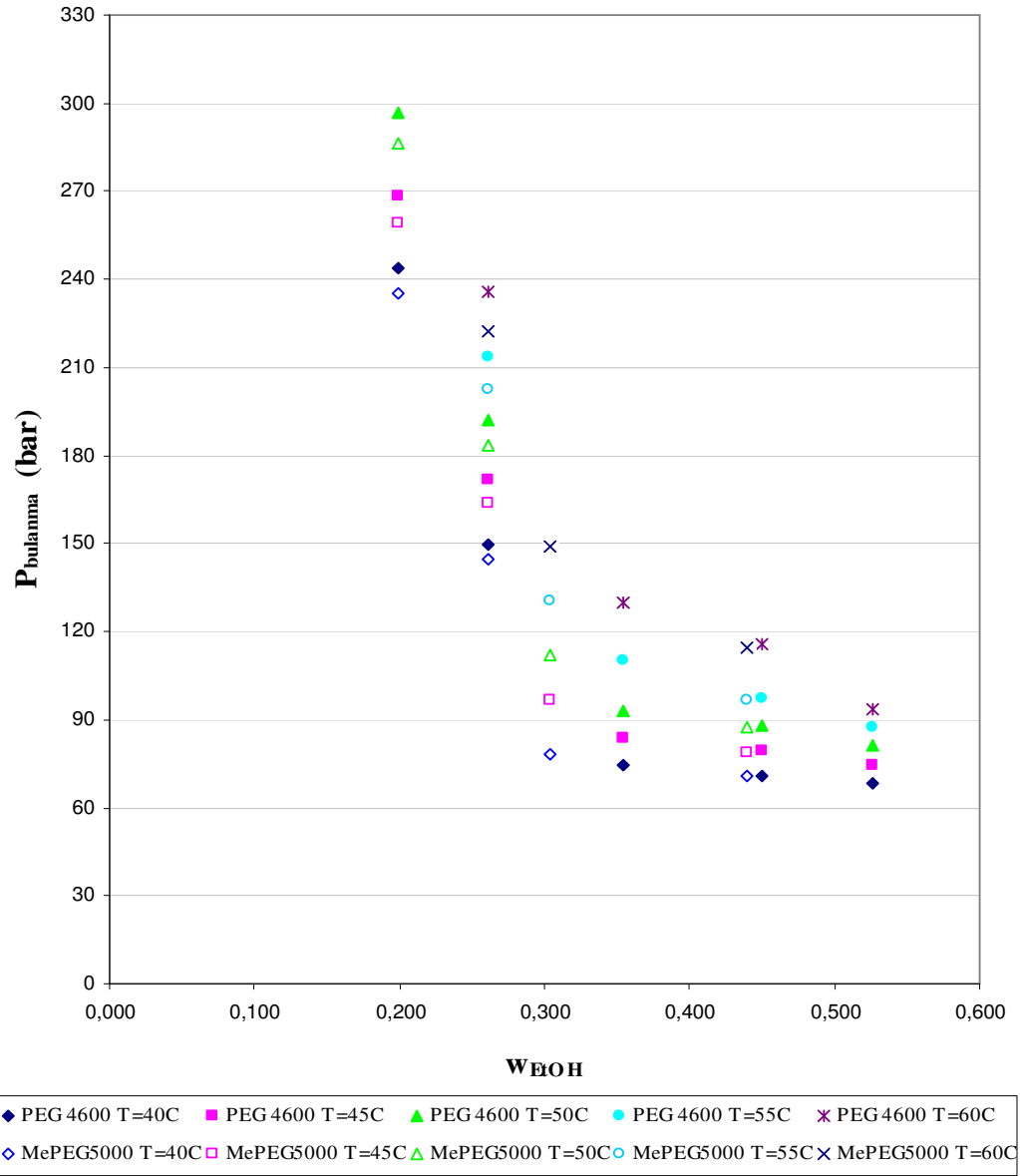


Şekil 7.32 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{PEG} = 19$ sabit oranında, $T=40^{\circ}C$ 'deki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

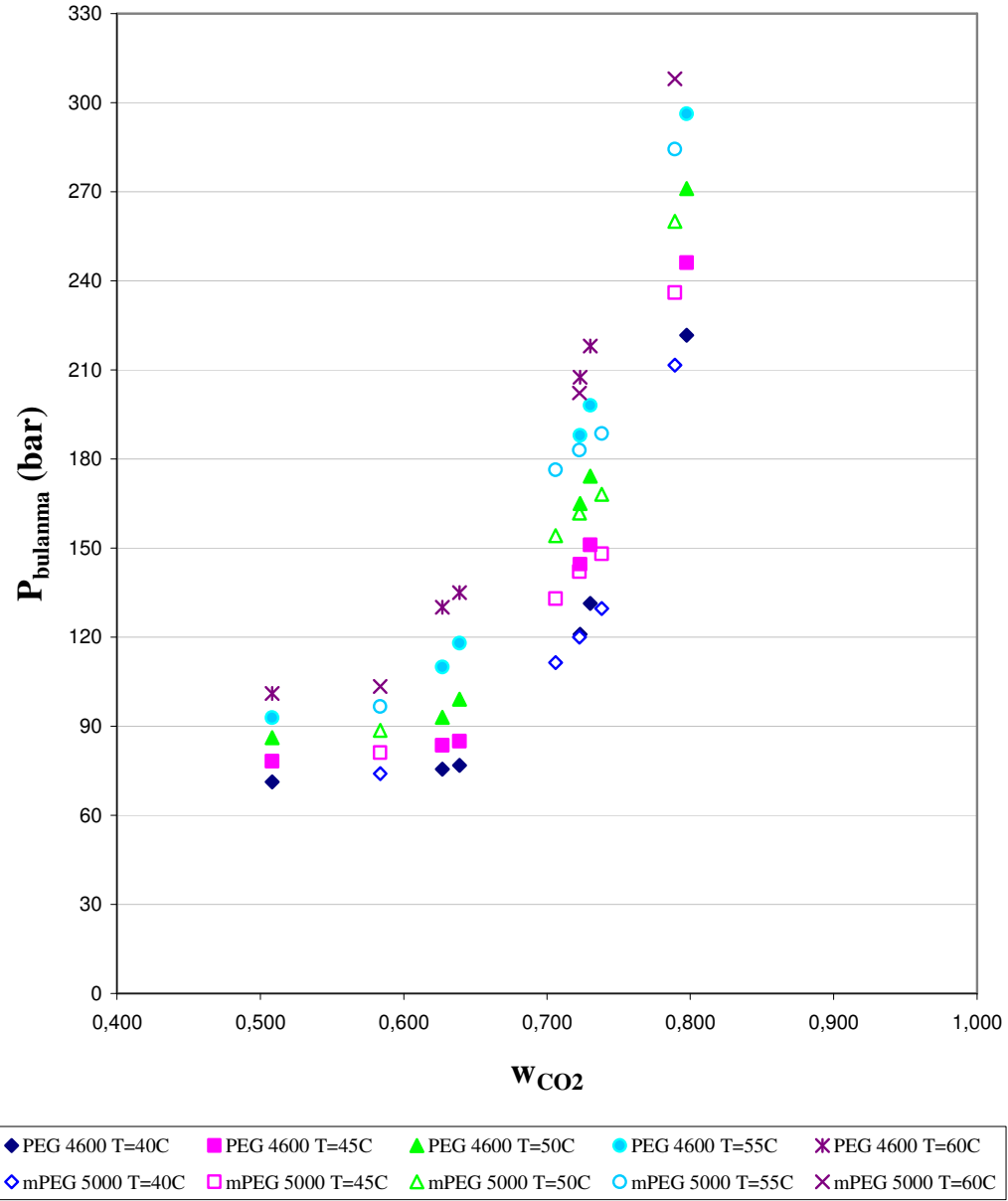
PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerleri ile sabit sıcaklıkta çizilen w_{CO_2} & P_{bulanma} , w_{EtOH} & P_{bulanma} , w_{PEG} & P_{bulanma} grafiklerinin tümünde MePEG polimerinin daha düşük basınçlarda tek faza geçtiği tespit edilmiştir. Polimer türüne bağlı olan bulanma basıncındaki bu düşüş en iyi şekilde w_{PEG} & P_{bulanma} grafiğinde görülmektedir.



Şekil 7.33 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{EtOH} / w_{CO_2} = 0,364$ sabit oranında ve farklı sıcaklıklardaki w_{PEG} değişimine karşı basınç değişim grafiği.



Şekil 7.34 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{CO_2} / w_{PEG} = 33,7$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{EtOH} değişimine karşı basınç değişim grafiği.



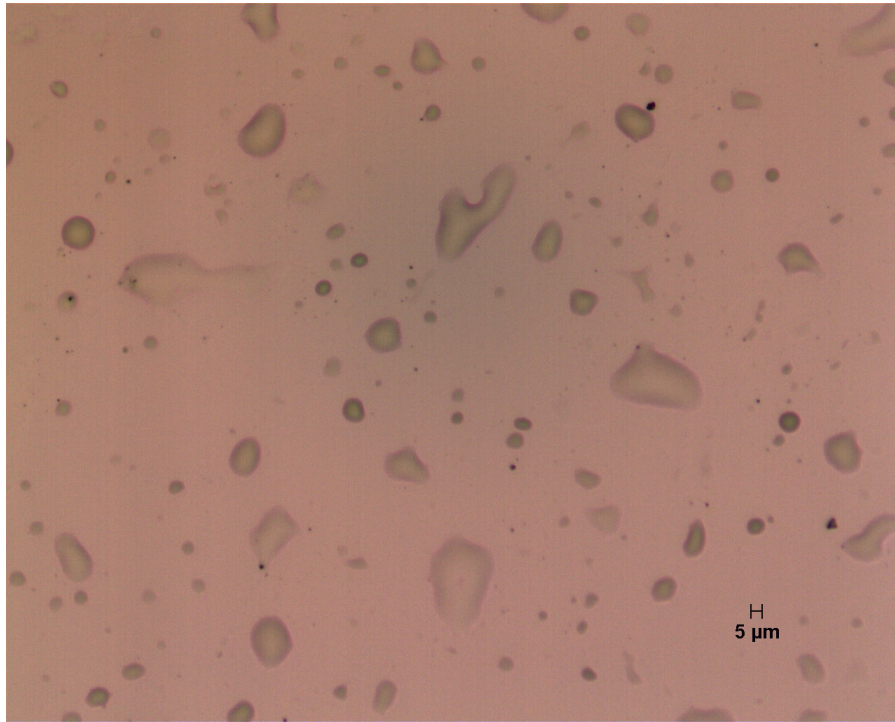
Şekil 7.35 PEG 4600 ve MePEG 5000 polimerlerinin, $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{PEG}} = 19$ sabit oranında farklı sıcaklıklardaki w_{CO_2} değişimine karşı basınç değişim grafiği.

Farklı sıcaklıklar için çizilen grafiklerde MePEG 5000 polimerinin bulanma basıncı PEG 4600 polimerinden daha düşük çıkmıştır. Polimer bulanma basınçları arasındaki bu fark w_{PEG} & P_{bulanma} grafiğinde w_{PEG} oranı arttıkça, w_{EtOH} & P_{bulanma} grafiğinde w_{EtOH} oranı azaldıkça, w_{CO_2} & P_{bulanma} grafiğinde ise w_{CO_2} oranı arttıkça belirginleşmektedir.

7.6 Partikül Eldesi Sonuçları

7.6.1 P_{Bulanma} Üzerindeki Basınçlarda (Tek Fazda) Partikül Eldesi

PEG 4600 kullanılarak $w_{\text{EtOH}} / w_{\text{CO}_2} = 0,364$ iken $w_{\text{PEG}} = 0,0138$ oranı için bulanma basıncı üzerinde (50°C 'de ve 200 - 170 bar) arası 0,38 mm'lik meme ucu ile 20 cm mesafeden cam petri üzerine oda sıcaklığında yapılan püskürtme denemelerinde küresel partikül elde edilememiştir. Etanol çok fazla olduğu için yüzey üzerinde yapışma meydana gelmiştir ve etanolün etkisi ile çok net bir görüntü alınamamıştır (şekil 7.36) Bu nedenle diğer denemelerde etanol miktarı azaltılmıştır.



Şekil 7.36 PEG 4600 polimeri ile bulanma basıncı üzerinde tek fazda yapılan püskürtme denemesi, 100x büyütmede

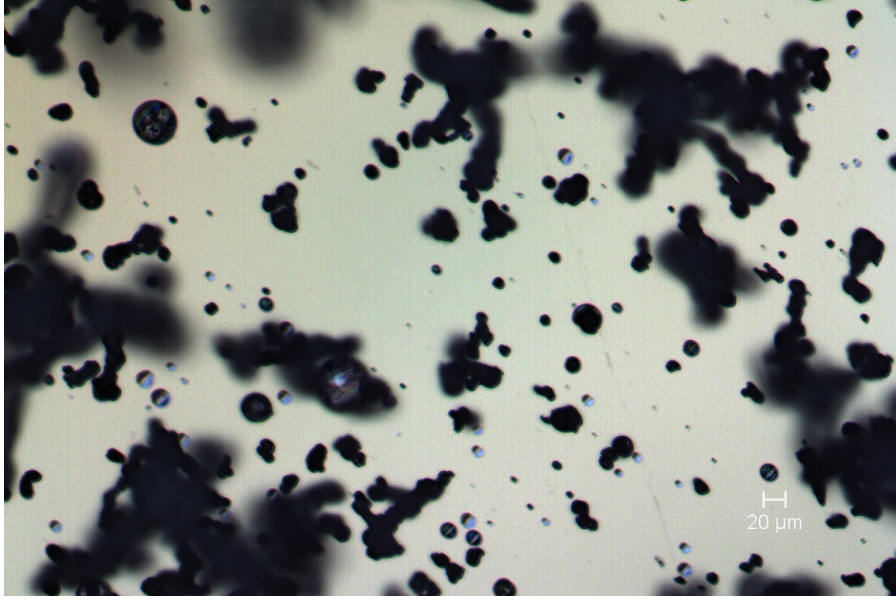
7.6.2 P_{Bulanma} Altındaki Basınlarda Partikül Eldesi

Etanol miktarı düşürülüp PEG 4600 miktarı arttırılarak denemelere devam edilmiştir. Tablo 7.23’de 50°C’de 150 – 100bar arası, 0,38 mm’ lik meme ucu ile 50 cm püskürtme mesafesinden, sabit CO₂ miktarında, PEG ve etanol miktarları değiştirilerek elde edilmiş sonuçlar özetlenmiştir.

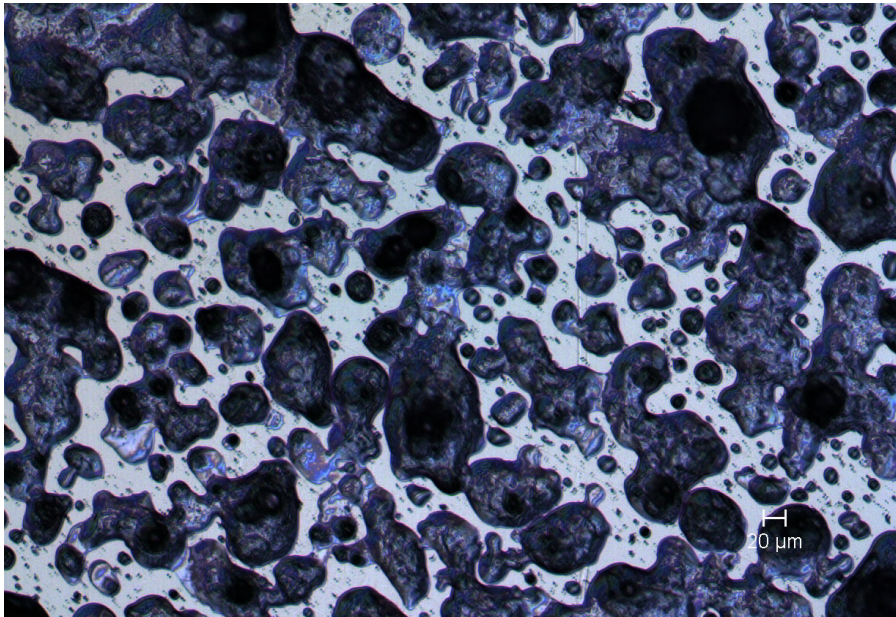
Tablo 7.23 PEG 4600 ile sabit CO₂ miktarı kullanılarak, bulanma basıncı altında yapılan püskürtme çalışmaları kompozisyonları

No	mPEG	mEtOH	mCO ₂	Sonuç
1	3 g	1 g	68,64 g	Aglomerasyon çok fazla
2	1 g	2 g	68,64 g	Cam yüzeyine yapışma çok fazla
3	1 g	0,5 g	68,64 g	Aglomerasyon var
4	0,25 g	0,5 g	68,64 g	Partikül az, küresellik bozuluyor
5	0,5 g	0,5 g	68,64 g	Küresel partiküller, dağılım iyi
6	0,5 g	0,3 g	68,64 g	Küresel partikül, dağılım kötü

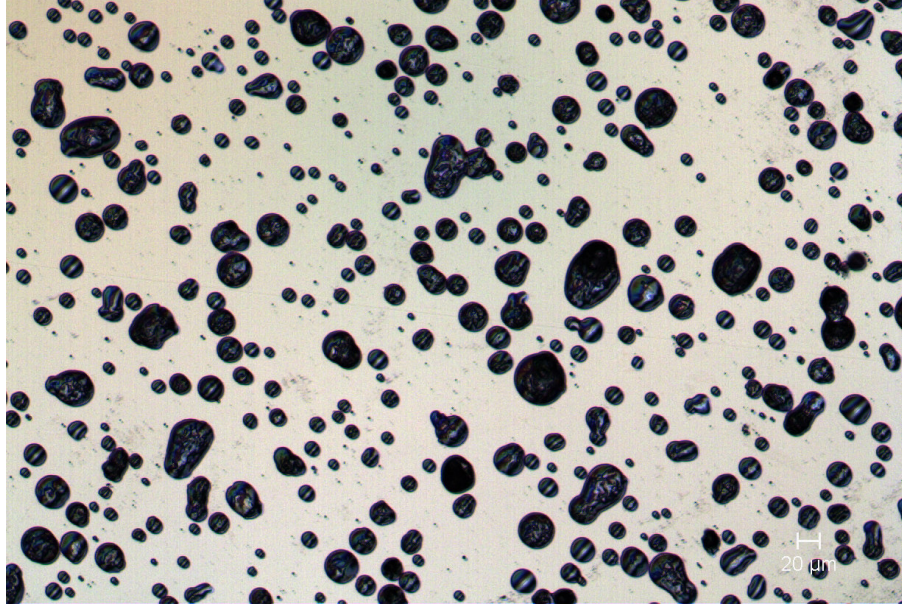
Bu tablodan da anlaşılabacağı gibi CO₂ miktarı PEG ve etanol miktarının partikül eldesi üzerindeki etkisi büyüktür. PEG miktarı fazla olduğu zaman partiküller birbirine yapışır ve aglomerasyon oluşur (şekil 7.37). Etanol miktarı fazla oldu zaman ise partiküller birbirine yapışır ve yine küresel partikül elde edilemez (Şekil 7.38) En iyi sonuç ise 0.5g PEG ve 0.5g etanol kullanılarak yapılan denemeden alınmıştır. Bu denemede küresel yapıda ve diğer denemelere göre dağılımları birbirlerine daha yakın partiküller elde edilmiştir. (Şekil 7.39)



Şekil 7.37 3g PEG 4600 + 1g etanol ile yapılan püskürtme çalışması



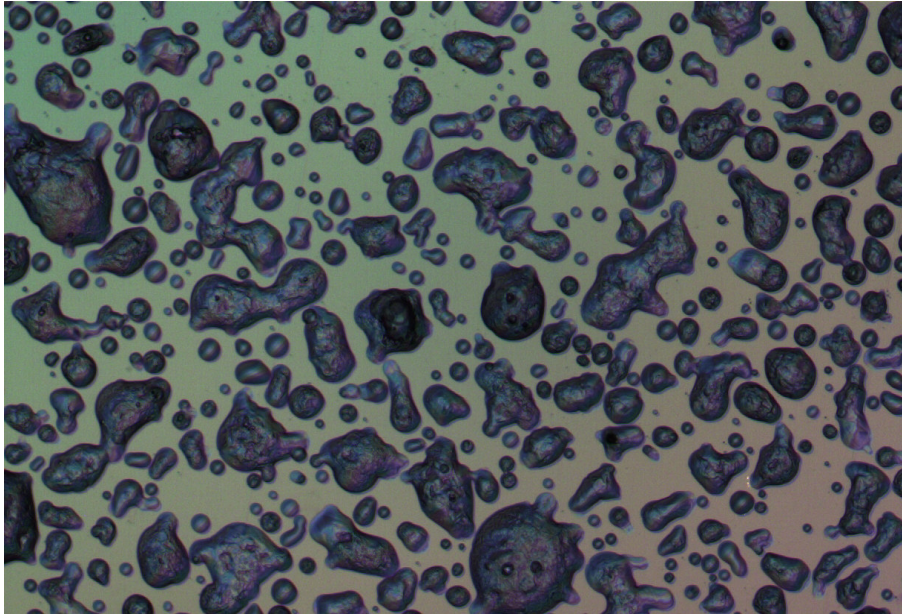
Şekil 7.38 1g PEG 4600 + 2g etanol ile yapılan püskürtme çalışması



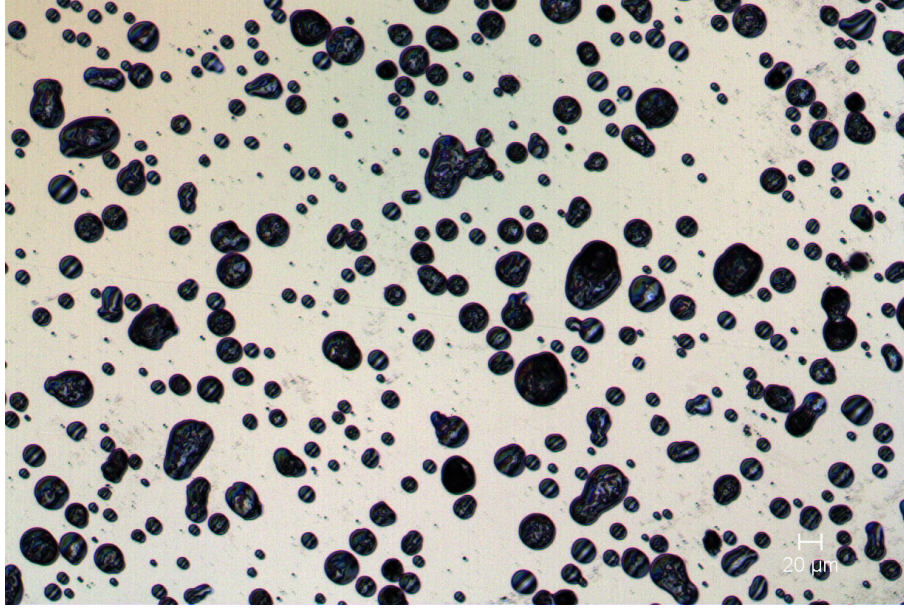
Şekil 7.39 0.5g PEG 4600 + 0,5g etanol ile yapılan püskürtme çalışması

7.6.3 Polimer Türü ve Sıcaklığın Etkisi

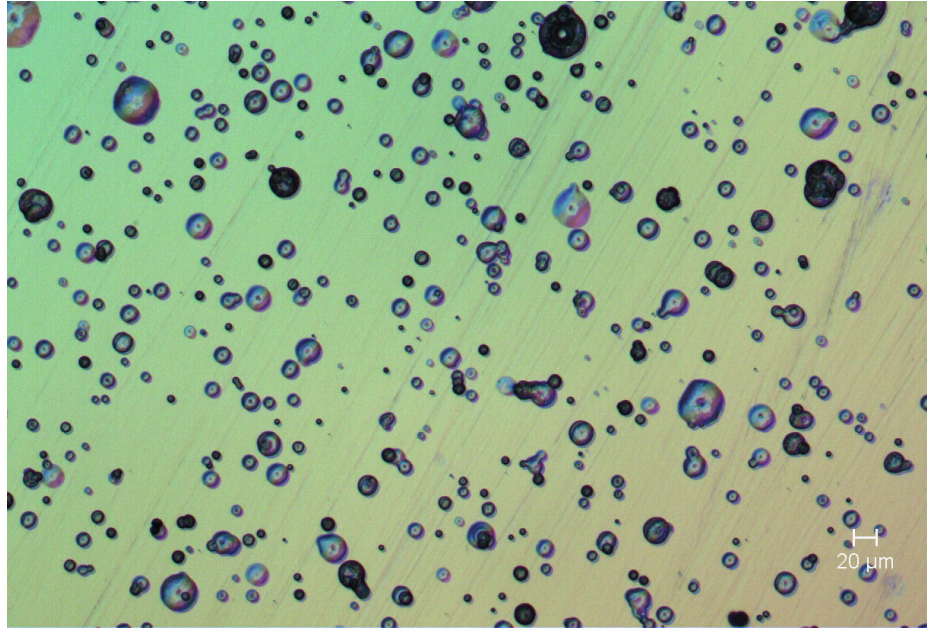
PEG 4600 polimeri



Şekil 7.40 PEG 4600 polimeri ile 40°C’de yapılan püskürtme denemesi

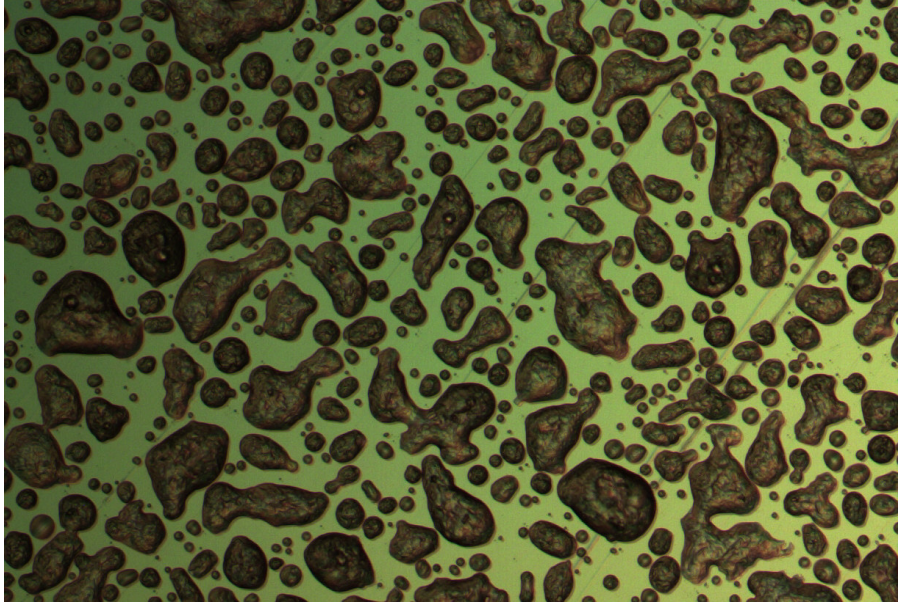


Şekil 7.41 PEG 4600 polimeri ile 50°C’de yapılan püskürtme denemesi,

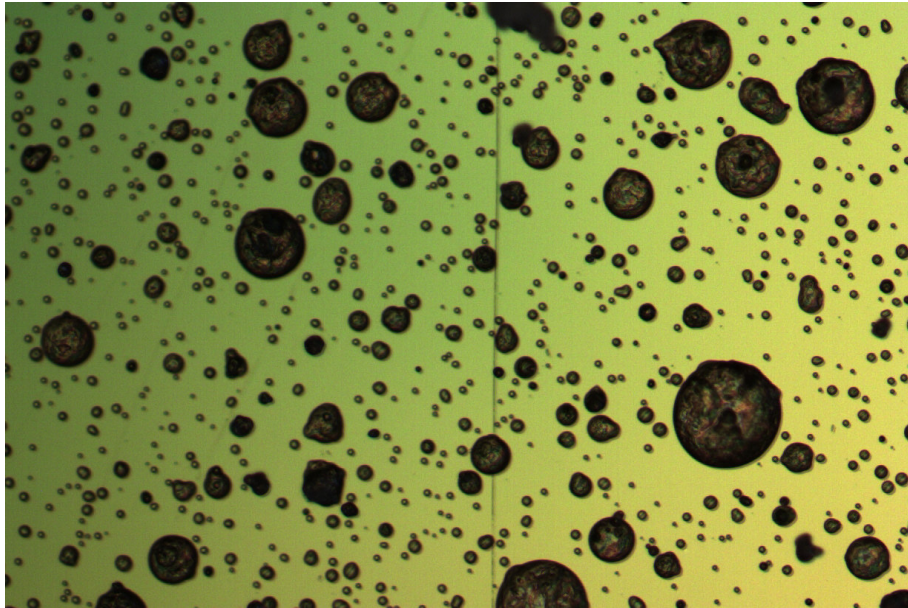


Şekil 7.42 PEG 4600 polimeri ile 70°C’de yapılan püskürtme denemesi,

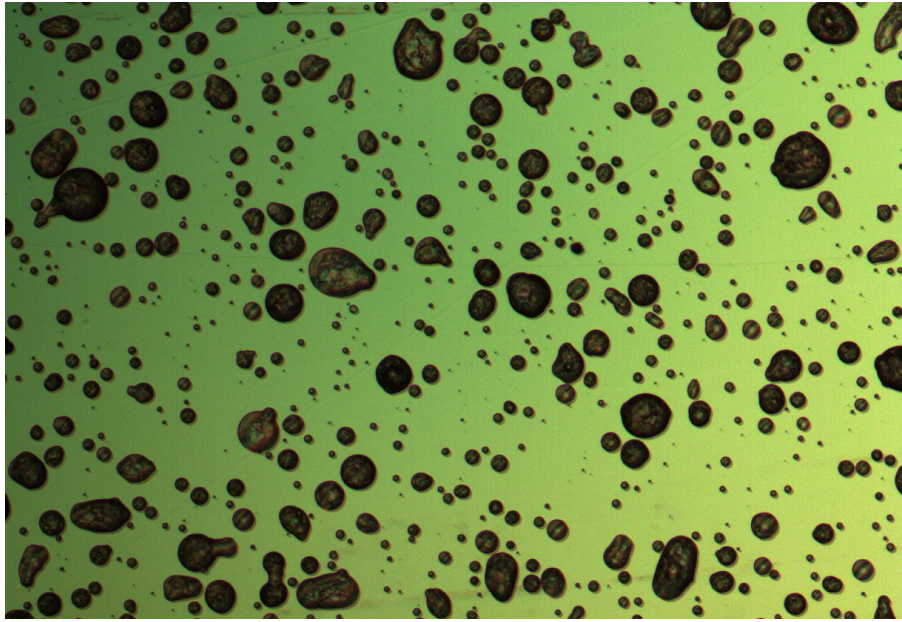
PEG 2000 polimeri



Şekil 7.43 PEG 2000 polimeri ile 40°C’de yapılan püskürtme denemesi

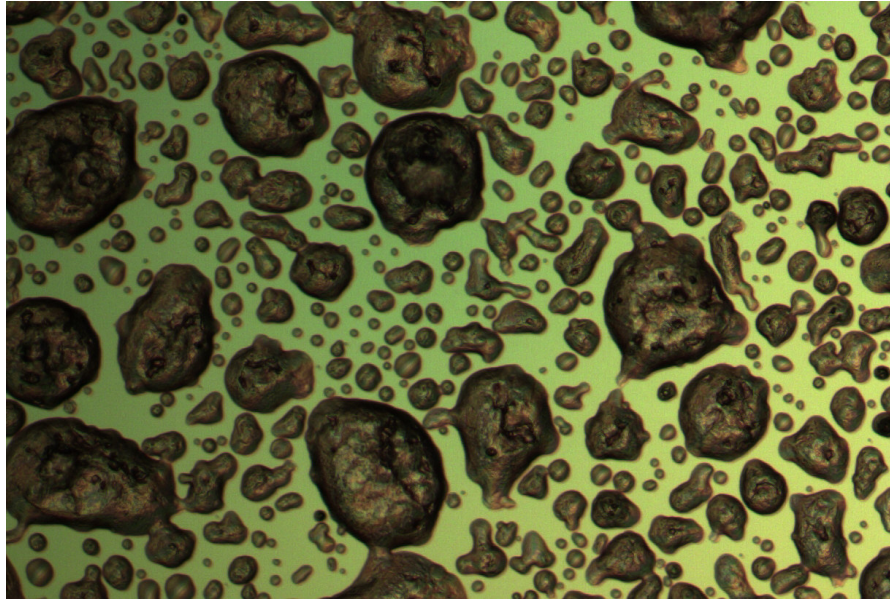


Şekil 7.44 PEG 2000 polimeri ile 50°C’de yapılan püskürtme denemesi

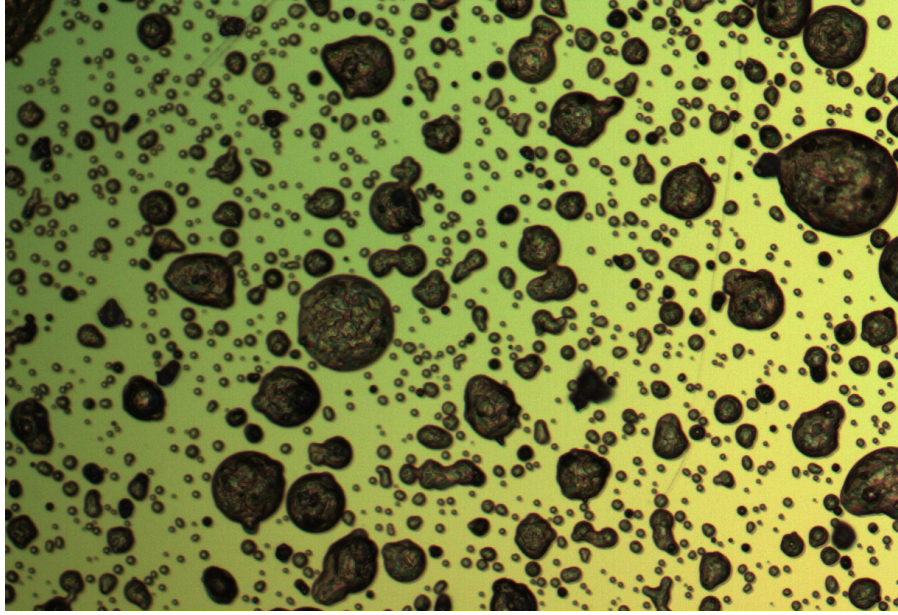


Şekil 7.45 PEG 2000 polimeri ile 70°C’de yapılan püskürtme denemesi

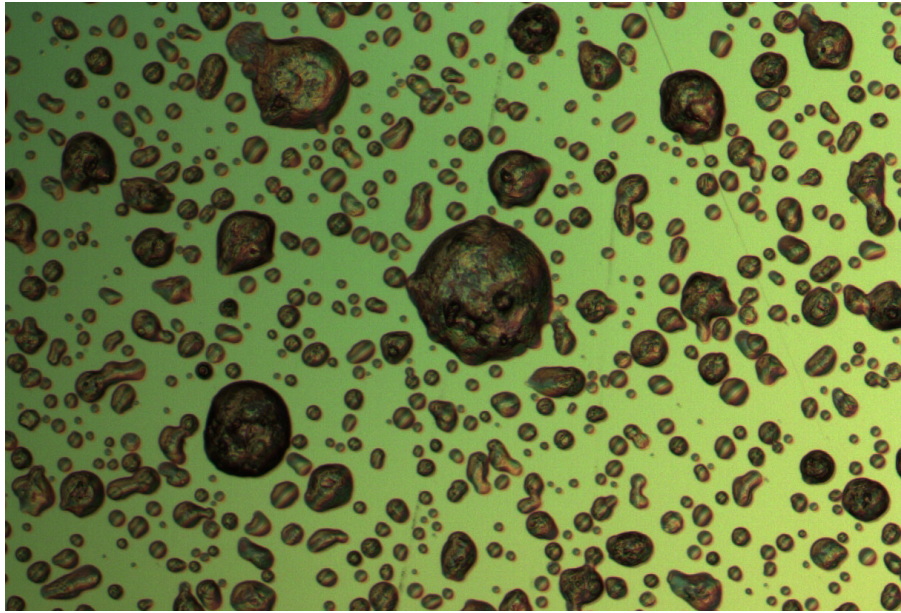
MePEG 2000 polimeri



Şekil 7.46 MePEG 2000 polimeri ile 40°C’de yapılan püskürtme denemesi



Şekil 7.47 MePEG 2000 polimeri ile 50°C’de yapılan püskürtme denemesi

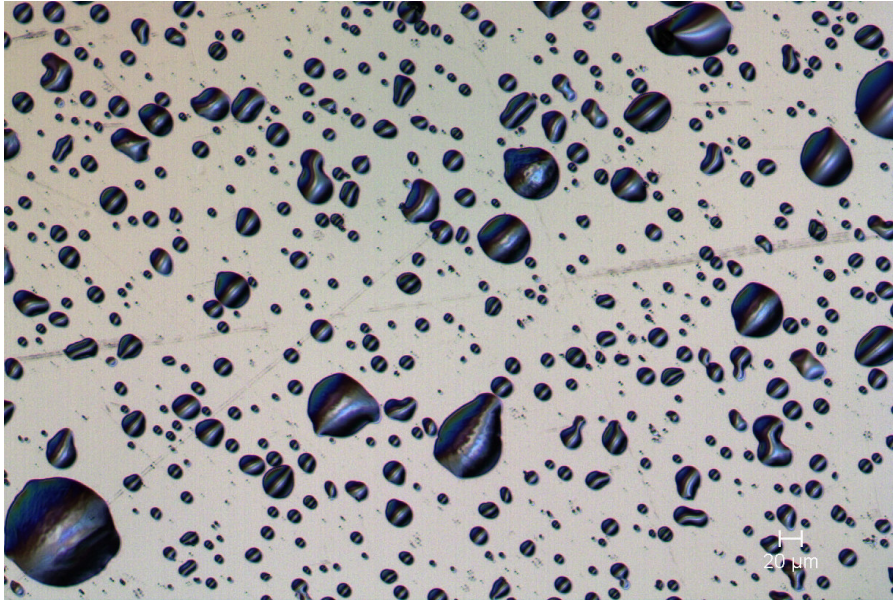


Şekil 7.48 MePEG 2000 polimeri ile 70°C’de yapılan püskürtme denemesi

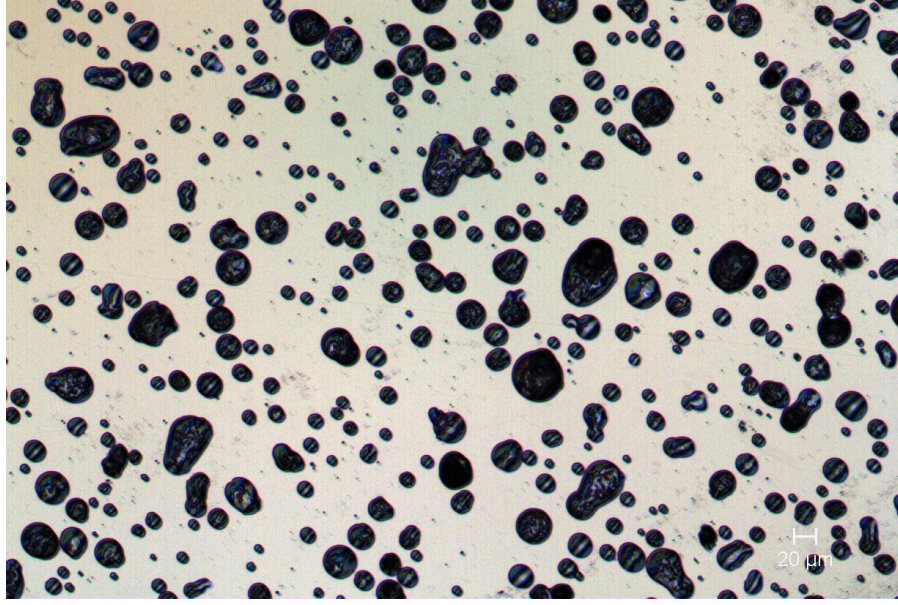
Yukarıdaki çalışmada 0,5 g polimer + 0,5 g etanol kullanılmış, 150 – 100 bar püskürtme basınçları arasında çalışılmış ve 0,38 mm’lik meme ucu 50 cm’lik püskürtme mesafesinden farklı sıcaklık ve polimer türleri ile partikül eldesi çalışmaları yapılmıştır. PEG 4600, PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinin tümünde 40°C’de yapışmalar meydana gelmiştir. Ancak en iyi sonuç MePEG 2000 polimerinde alınmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte tüm polimerler için daha küresel partiküller elde edilmiştir. PEG 4600 polimerinden 50°C ve 70°C’ de elde edilen partiküller ise PEG 2000 ve MePEG 2000 polimerlerinden elde edilen partiküllere göre daha homojen bir dağılıma sahiptir.

7.6.4 Meme (nozzle) Çapının Etkisi

Buradaki denemede 0,38 mm mm çapında ve 0,78 mm çapında iki tip meme ucu kullanılmıştır. Meme çapının artması ile birlikte partikül boyutunun da artması beklenmiştir ancak bu fark elde edilen partiküllerde çok belirgin değildir. Elde edilen sonuçlar şekil 7.49 ile şekil 7.50’ de gösterilmiştir.



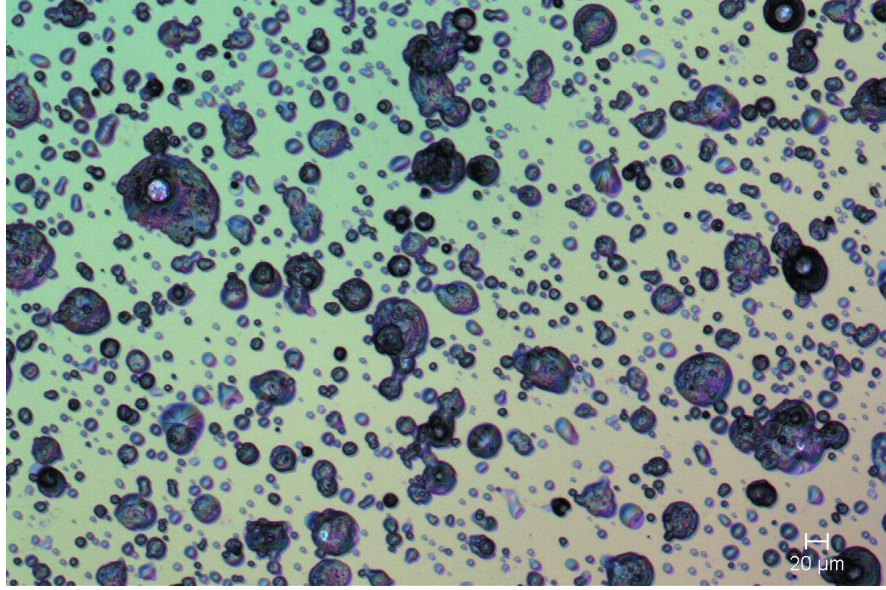
Şekil 7.49 PEG 4600 ile 0,78 mm’lik meme ucu kullanılarak yapılan püskürtme denemesi



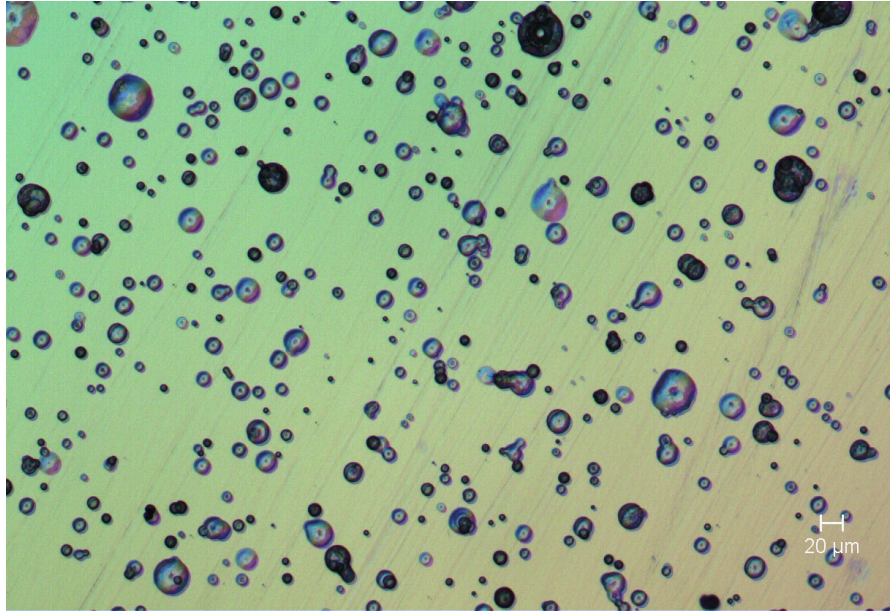
Şekil 7.50 PEG 4600 ile 0,38 mm'lik meme ucu kullanılarak yapılan püskürtme denemesi

7.6.5 Püskürtme Mesafesinin Etkisi

Püskürtme mesafesinin partiküller üzerindeki etkisi şekil 7.51 ve şekil 7.52' te gösterilmiştir. 0,5g PEG 4600 ve 0,5g etanol ile 0,38mm çapındaki meme ucu ile 70°C'de yapılan püskürtme denemelerinde 10 ve 50 cm uzaklıklar denenmiştir. En küresel partiküller nozzle ile püskürtülen yüzey arasındaki mesafe 50 cm iken elde edilmiştir.



Şekil 7.51 PEG 4600 ile 10 cm' lik püskürtme mesafesinden yapılan püskürtme çalışması



Şekil 7.52 PEG 4600 ile 50 cm' lik püskürtme mesafesinden yapılan püskürtme çalışması

8. SONUÇLAR

PEG ve MePEG polimerlerinin farklı moleküler ağırlıklara sahip türlerinin etanol ve süperkritik karbondioksit içerisindeki faz davranışları sabit sıcaklıkta bulanma basınçlarının gözlemlenmesi ile belirlenmiştir. PEG ve etanol bilinen miktarlarda yüksek basınç hücresine konmuştur ve sistemin tek faza geçmesi için gerekli olan süperkritik karbondioksit miktarı sistem boş iken yapılan kalibrasyon yöntemi ile bulunmuştur.

PEG ve MePEG polimerleri yüksek moleküler ağırlıklı birer polimer olduğu için tek başlarına süperkritik karbondioksit ortamında çözünmemektedir. Ancak sisteme kosolvent olarak etanol ilave edildiği zaman, bunların düşük sıcaklık ve basınçlarda ortamda çözünerek tek faza geçtikleri gözlemlenmiştir. Etanol kendi içerisinde güçlü hidrojen bağları yapan ve polarlığı yüksek olan bir maddedir. Süperkritik karbondioksit ise non-polar bir maddedir. Bu nedenle süperkritik CO₂ içerisine etanol ilave edildiğinde sistemin polarlığı PEG polimerininkine yaklaşır ve polimer sistem içerisinde daha kolay çözünür hale gelir. Ayrıca etanolün kendi kendine birleşebilen (self association) özelliği de seyreltilmiş olur ve PEG üzerindeki hidrojen bağları zayıflatılır. PEG sistemine etanol ilavesi ile birlikte sistemin bulanma basıncı düşmüştür. Bu sonuç literatür ile uyumludur. [Mishima, 1999]

Denemelerde kullanılan PEG polimerlerinin sıcaklık basınç grafiklerine bakıldığında ise sıcaklık artışı ile birlikte bulanma basıncının da arttığı bulunmuştur. Aynı şekilde sabit sıcaklıkta polimer molekül ağırlığının artması ile birlikte bulanma basıncı da artış göstermiştir. Bu sonuçlar da literatür ile uyumlu çıkmıştır. [Matsuyama, 2006]

Literatürde daha önce yapılmamış bir çalışma olarak PEG 4600 polimerinin ve MePEG 2000 ve MePEG 5000 polimerlerinin üçlü faz diyagramları çıkarılmıştır. PEG ile MePEG polimerlerinin tümünde CO₂ ağırlık oranının artması ile sistemin tek faza geçme basıncının arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde sistemde polimer ve CO₂ ağırlık oranları sabit tutularak etanol ağırlık yüzdesinin artması ile beraber tek faza

geçme basıncı azalmıştır. Sabit etanol ve CO₂ ağırlık oranlarında polimer ağırlık yüzdesi değişiminin sistem üzerindeki etkisi incelendiğinde karışımdaki polimer ağırlık oranı artışı ile bulanma basıncının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Molekül ağırlığı artışı ile bulanma basıncı artışı çok yüksek değerlere çıkmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı olan PEG ve MePEG polimerlerinin faz diyagramlarına bakıldığında, sabit sıcaklıkta metoksi grubunun sistemin bulanma basıncını düşürdüğü tespit edilmiştir. Aynı (veya yakın) molekül ağırlığına sahip PEG ve MePEG polimerlerine ait faz grafiklerinde bulanma basıncı düşmesinin temel nedeni sistem içerisinde maddeler arasında oluşan etkileşimlerdir. PEG polimeri MePEG polimerine göre sahip olduğu 2 kat fazla –OH gruplarından dolayı daha güçlü hidrojen bağı yapmaktadır. PEG molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının güçlü olması sistemin bulanma basıncını arttırmakta ve sistemin tek faza geçmesini güçleştirmektedir.

Faz çalışmalarından sonra partikül eldesi çalışmalarına geçilmiştir. Bu bölümde ilk önce elde edilen faz diyagramları kullanılarak bulanma basıncı üzerindeki tek fazda püskürtmeler yapılmıştır. Ancak bağımsız partikül elde edilemediği ve etanol varlığından dolayı yüzeye yapışma gözlemlendiği için bulanma basıncı altındaki iki fazlı durumdaki püskürtme denemelerine geçilmiştir. Partikül eldesi denemelerinde nozzle çapının partikül boyutunda çok büyük bir değişim yapmadığı tespit edilmiş ve püskürtme mesafesi arttıkça daha küresel ve aglomere olmamış bağımsız partiküller elde edilmiştir. Üçlü çözeltinin sıcaklık artışı da partikül eldesinde olumlu sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni sıcaklık artışı ile birlikte polimerin CO₂ ve etanol karışımında daha iyi çözünmesidir. Moleküler ağırlıkları düşük olan polimerler sistem içerisinde daha iyi çözündüğü için düşük sıcaklıklarda dahi küresel partiküller vermiştir. PEG ve MePEG 2000 polimerleri ile yapılan partikül eldesi çalışmalarında partikül boyutları birbirine çok yakın çıkmıştır.

KAYNAKLAR

1. Kemere M. F., Meyer T., 2005, Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Rection Engineerig, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Ch.1, 1-10.
2. Taylor, L.T., 1996, Supercritical Fluid Extraction, John Wiley & Sons, Inc.,
3. J. M.DeSimone, W. Tumas, Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, 2003,Oxford University Press, New York.
4. V.Wiesmet, E.Weidner, S.Behme, G.Sadowski, W.Arlt, 2000, J. of Supercritical Fluids, 17, 1-12.
5. J.M.Harris, 1992, Poly(ethylene glycol) Chemistry, Biotechnical and Biomedical Applications, Plenum Pres, New York.
6. G.M. Powell, 1980, Polyethylene Glycol, In Handbook of Water Soluble Gums and Resins, R.I. Davidson, Ed., Chapter 18, McGraw-Hill Book Company, New York.
7. E.Aionicesei, M. Skerget and Z. Knez, 2008, J.Chem.Eng.Data, 53, 185-188.
8. S.P.Nalawade, F.Picchioni, L.P.B.M.Janssen, 2007, Chemical Engineering Science 62, 1712-1720.
9. H.S.Byun, 2006, J. Ind. Eng. Chem., Vol.12, No.6, 893-899.
10. K.Matsuyama, K.Mishima, (2006), Fluid Phase Equilibria 249, 173-178.
11. K.Matsuyama, K.Mishima, H.Umemoto, S.Yamaguchi, 2001, Environ. Sci. Technol., 35, 4149-4155.
12. K. Mishima, K. Matsuyama, D. Tanabe, S. Yamauchi, 2000, AIChE Journal, 46, 4.
13. K. Mishima, K. Matsuyama, M. Nagatani, (1999), Fluid Phase Equilibria 161, 315-324.
14. K.Mishima, T.Tokuyasu, K. Matsuyama, N.Komorita, T. Enjoji, M. Nagatani, 1998, Fluid Phase Equilibria, 144, 299-305.
15. E.Weidner, V.Wiesmet, Z.Knez, M.Skerget, (1997), Journal of Supercritical Fluids, 10, 139-147.
16. M.Daneshvar, S.Kim, E.Gulari, 1990, J.Phys. Chem. 94, 2124-2128.
17. http://www.tarimmerkezi.com/yazar_kose.php?hid=7870

18. F.S. Baskaya, 2005, Phase Equilibrium at Supercritical (SC) Conditions: Solubility Analysis of Curcumin in Supercritical Carbon Dioxide and Co-Solvent Mixtures, and Phase Equilibrium Analysis of Cis-1,4-(Poly)isoprene in Propane and Co-solvent Mixtures, Master Degree Thesis
19. H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, J.M. Prausnitz, 1981, Vapor–Liquid Equilibria for Mixtures of Low-Boiling Substances, DECHEMA Chem. Data Series VI.
20. R.E.Fornari, P.Allesi, I.Kikic, 1990, Fluid Phase Equilibria, 57,1-33.
21. R.Dohrn, G. Brunner, 1995, Fluid Phase Equilibria, 106, 213-282.
22. M.Christov, R. Dohrn, 2002, Fluid Phase Equilibria, 202, 153-218.
23. Pierantozzi, Ronald 2001. "Carbon Dioxide". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley.
24. P.J.Ginty, M.J.Whitaker, K.M. Shakesheff, S.M.Howdle, 2005, Nanotoday, 42 - 48.
25. G.Brunner, 2005, J. of Food Engineering, 67, 21-33.
26. CO₂ dry cleaning: minimizing environmental impact, company Bulletin, MICELL Technologies, 2000.
27. <http://ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/super/>
28. Dean, J.R., *Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis*. 1993, Boca Raton: Chapman & Hall.
29. C.M. Hansen., A. Beerbower, 2000, Hansen Solubility Parameters- A User' s Handbook; CRC Pres, Boca Raton.
30. <http://homepages.ius.edu/DSPURLOC/c122/sol.htm>
31. H.Y.Erbil, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, 2006, Blackwell Publishing, Oxford.
32. F.Rindfleish, T.P.DiNoia and M.A. McHugh, 1996, J. Phys. Chem., 100, 15581-15587.
33. J.E.Harries, 1970, Letters to the Editor, L150
34. Y.Itikawa, 2002, J.Phys. Chem. Ref. Data, 31, 3.
35. T.P.DiNoa, M.A. McHugh, J.E. Cocchiaro, J.B.Morris, 1997, Waste Management, 17, 2/3, 151-158.
36. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/161Ahydrogenbond.html>.
37. C.F.Kirby, M.A. McHugh, 1999, Chem. Rev., 99, 565-602.

38. M.L.O'Neill, Q. Cao, M. Fang and K.P. Johnston, 1998, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3067-3079.
39. Y.Arai, T.Sako, Y.Takebayashi, 2002, Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications, Springer-Verlag, Berlin.
40. R.C.Reid, J.M. Preusnitz and B.E.Poling, 1988, 'The Properties of Gases & Liquids', 4th ed., McGraw-Hill, New York.
41. W.Wu, J.Ke, M.Poliakoff, 2006, J.Chem.Eng.Data, 51, 1398 -1403.
42. G.A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Inc., New York, 1997.-
43. J.M.Dobbs, K.P.Johnston, 1987, Ind. Eng. Chem.Res., 26, 1476-1482.
44. J.M.Dobbs, J.M.Wong, R.J.Lahiere, K.P.Johnston, (1987), Ind. Eng. Chem.Res.,26, 56-65.
45. Y.H.Choi, J.Kim, M.J.Noh, E.S.Choi, K.P.Yoo, 1998, Chromatographia, 47, 1/2.
46. S.Yoon, W.J.McNight, S.L.Hsu, 1997, J.Appl. Polym. Sci. ,64, 197-202.
47. J. Brandrup, E. M. Immergut, 1989, Polymer Handbook, 3rd ed., New York, John Wiley.
48. Sigma Aldrich, Handbook of Fine Chemicals, 2007-2008 Catalogue
49. <http://www.ineosoxide.com/technicaldata.htm#top>
50. <http://sci-toys.com/ingredients/toothpaste.html>
51. Ke Huang¹, Xinxin Han¹, Xiaotong Zhang¹ and Daniel W. Armstrong, 2007, PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases, Vol.389, 7-8, 2265-2275.
52. http://hydromend.com/site_flash/polyethylene_glycol.html
53. Lars-Åke Kvarning, Bengt Ohrelus 1998, *The Vasa - The Royal Ship*, ISBN 91-7486-581-1, pp. 133-141.
54. <http://www.healthsquare.com/drugs/147896.htm>
55. J.Jung, M.Perrut, 2001, J. of Supercritical Fluids, 20, 179-219.
56. S.P.Nalawade, F.Picchioni, L.P.B.M.Janssen, 2006, Supercritical Carbon Dioxide As a Green Solvent For Processing Polymers, Chapter 1.2006
57. Z.Knez, E. Weidner, 2003, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7, 353-361.
58. L.Zhao, J.Li, M.A.Rodrigues, H.A.Matos, E.G.Azevedo, 2007, Chem. Eng. Research and Design, 85 (A7), 987-995.

59. J.Hao, M.J.Whitaker, G.Serhatkulu, K.M.Shakesheff, S.M.Howdle, 2005, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1148-1153.
60. P.Münüklü, P.J.Jansens, 2007, *J. of Supercritical Fluids*, 40, 433-442.
61. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81321>
62. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81323>
63. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81260>
64. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81221>
65. http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/Polymer/pdf/MS_BiopolymersAll.pdf
66. R.Span, W.Wagner, 1996, *J. Phys., Chem. Ref. Data*, Vol., 25, 6.
67. B.I. Lee, M.G.Kesler, 1975, *AIChE Journal*, 21(3), 510-527.
68. B.J. Kendall, B.H.Sage, 1951, *California Institute of Technology*, U.S.A.
69. Day G. Y., Chang C.J., Chen C.Y., 1996, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 839-843
70. Knez Z., Skerget M., Ilic L., Lütge C., 2008, *J. of Supercritical Fluids* 43, 383-389.
71. Suzuki K., Sue H., 1990, *J. of Chem.Eng. Data*, 35, 63-66.
72. Yoon J.H., Lee H.S., Lee H., 1993, *J. Chem. Eng. Data*, 38, 53-55.
73. Chang C.J., Day C.Y., Ko C.M., Chiu K. L., 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 131, 243-258.
74. Stievano M., Elvassore N., 2005, *J. of Supercritical Fluids*, 33, 7-14
75. Jennings D.W., Lee R.J., Teja A. S., 1991, *J.Chem.Eng.Data*, 36, 303-307.
76. Joung S.N., Yoo C.W., Shin H.Y., Kim S.Y., Yoo K.P., Lee C.S., Huh W.S., 2001, *Fluid Phase Equilibria*, 185, 219-230.
77. O. Mert, E. Doğanç, H. Y. Erbil, A. S. Demir, 2008, *Langmuir*, 24, 749 – 757.
78. R. Mieczkowski, *Eur. Polym. J.* , 1991, 27, 377.
79. C. Özdemir, A. Güner, 2007, *European Polymer Journal*, 43, 3068 – 3093.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bulgaristan'ın Choumen ilinde doğan Nilgün Seyitoğlu Kocabaş, ilköğrenimine İlia Bliskov İlkokulu'nda başladı ve Söke Sadullah Kuşadası İlkokulu'nda tamamladı, orta ve lise öğrenimlerini Söke Yavuz Selim Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'sinde tamamladı. 1999 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı ve 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında, Söke Belediyesi Su Analizleri Laboratuvar'ında Laboratuvar Sorumlusu olarak çalışma hayatına başladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitime girdi. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde AMBIO Proje Asistanı olarak çalışmaya başladı ve Mayıs 2008'e kadar buradaki görevini sürdürdü.