T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

Eşit Olmayan Büyüklükte Moleküllü İkili Gaz-Sıvı Karışımların van Laar Noktası ve Civarında Global Faz Diyagramlarını İncelemek İçin Tompa Modeli ve van der Waals Denklemini Birleştirmek

Proje No: FBA-11-3451

Fen ve Mühendislik

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Prof. Dr. Mustafa KESKİN
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Şubat 2013
KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	7
2. GENEL BİLGİLER	8
3. GEREÇ VE YÖNTEM	9
4. BULGULAR	10
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	10
KAYNAKLAR	11
EK-1 YAYINA SUNULACAK İKİNCİ MAKALENİN ÖZETİ	12

TEŞEKKÜR

Bu projenin gerçekleşmesi için desteğini esirgemeyen ERÜ BAP Birimi'ne (Proje No: FBA-11-3451) çok müteşekkiriz.

ÖZET

Birçok alanda karışımların (özellikle kritik ve süperkritik bölgede) önemi gittikçe artmaktadır. Bilhassa Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromotografisi (Supercritical Fluid Chromotography) gibi yeni ayrıştırma tekniklerinin yanı sıra, yağ ve akaryakıt endüstrisinde, kimyada, jeoloji ve minerolojide hayati önemdedir. Bu nedenle karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede davranışlarının yani global faz davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Eğer bir karışımın global faz davranışları ile ilgilenirlirse, kritik çizgilerin incelenmesi gerekir. Bu yüzden bu projede, eşit olmayan büyüklükte moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını, van Laar noktası ve civarında incelemek için, van der Waals durum denklemi ve modife edilmiş Tompa modeli birleştirildi. Meijer, global faz diyagramlarında, üçlü kritik nokta aynı zamanda bir matematiksel bir çift nokta ise bunu van Laar noktası olarak adlandırır. Farklı molekül büyüklüğü parametreleri için kritik çizgiler, birinci tip ve ikinci tip moleküllerin yoğunlukları (mol kesirleri) yani x_1 ve x_2 cinsinden ifade edilerek karışımın global faz diyagramları yoğunluk-yoğunluk düzleminde elde edildi. Ayrıca, van Laar noktası ve civarında kritik çizgilerin bağlanış biçimleri Scott ve van Konynenburg faz diyagram sınıflandırmasına gore tartışıldı. Buna gore sistemin, tip II, III ve IV faz davranışı sergiledikleri bulundu. Ayrıca kritik çizgilerin ve faz davranışlarının, system parametrelerindeki değişikliğe karşı son derece hassas oldukları tesbit edildi.

Anahtar Kelimeler: Kritik Çizgiler, Golabal faz diyagramları, İkili gaz-sıvı karışımlar, Eşi,t olmayan büyüklükte moleküller, van der Waals denklemi, modife edilmiş Tompa modeli.

ABSTRACT

Fluid mixtures (especially in the critical and supercritical region) are of increasing significance for many fields. They are of fundamental importance in geology and mineralogy, in chemistry, in the oil and gas industries as well as for some new separation techniques, especially in Supercritical Fluid Extraction (SFE) and Supercritical Fluid Chromatography (SFC). For this reason, the global phase behavior of mixtures, especially the behavior of the critical and supercritical region, must be known very well. If one is interested in the global phase behavior of a mixture, a study of the critical line is needed. Therefore, we combine the modified Tompa model with the van der Waals equation to study critical lines for an unequal size of molecules in a binary gas-liquid mixture around the van Laar point, in this project. The van Laar point is defined by Meijer as the point in the global phase diagrams where a mathematical double point is at the same time a tricritical point. We calculate the critical lines as a function of x_1 and x_2, the density of type 1 molecules and the density of type 2 molecules for various values of the molecule size differences parameters; hence the global phase diagrams are presented and discussed in the density-density plane. We also investigate the connectivity of critical lines at the van Laar point and its vicinity and discuss these connections according to the Scott and van Konynenburg classifications. We find type II, type III and type IV phase diagram behaviors of the Scott and van Konynenburg classification. It is also found that the critical lines and phase behavior are extremely sensitive to small modifications in the system parameters.

Keywords: Critical lines, Global phase diagram, binary gas-liquid mixtures, unequal size of molecules, The van der Waals equation, the modified Tompa model.

1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Birçok alanda karışımların (özellikle kritik ve süperkritik bölgede) önemi gittikçe artmaktadır. Bilhassa Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromotografisi (Supercritical Fluid Chromotography) gibi yeni ayrıştırma tekniklerinin yanı sıra, yağ ve akaryakıt endüstrisinde, kimyada, jeoloji ve minerolojide hayati önemdedir.Bu nedenle karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede davranışlarının yani global faz davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir.

Son zamanlarda, polimer karışım sistemleri için Gençaslan ve arkadaşları, modife ettikleri Tompa modelini kullanılarak polimer karışımların, Matematiksel Çift Nokta (Mathematical Double Point) veya Geçiş Noktası (Crossing Point) olarak adlandırılan özel nokta ve civarındaki (faz geçişleri bu özel noktalarda gerçekleşir) faz davranışlarını kapsamlıca incelenmiştir. Farklı zincir uzunluğu faktörleri ve etkileşme enerjisi parametreleri için elde edilen faz diyagramları, x_1-x_2 (molkesri-molkesri), P-T (basınç-sıcaklık) düzlemlerin yanı sıra, deneysel çalışanların da kullandığı T-x (sıcaklık-konsantrasyon) düzleminde de elde etmişlerdir. Öte yandan literatürde, van der Waals durum denklemini kullanarak, eşit büyüklükteki moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışları ile ilgili Scott ve van Konynenburg ile başlayan ve günümüze kadar gelen sayısız çalışmalar vardır. Zira, bu durum denklemi ile bu konuda çalışmanın pratik bir çok avantajları vardır. Fakat, mevcut literatür bilgimiz dahilinde, eşit olmayan büyüklükte moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarının incelenmesi için van der Waals durum denkleminin kullanılması, hesaplamaların zorluğu nedeniyle yapılmamış veya çok özel sınırlamalar için yapılmıştır.

İşte teklif edilen bu projede, eşit olmayan büyüklükte moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarının incelemek için van der Waals durum denklemi ve polimer karışımlar için geliştirilen ve modife edilen Tompa modeli birleştirip tek bir denklem ile ifade edilecektir. Bu yeni denklem kullanılarak, söz konusu ikili karışımların global faz davranışları, yine özel bir nokta olan van Laar noktası ve civarında detaylıca incelenecektir. Faz geçişlerinin cereyan ettiği matematiksel çift çokta aynı zamanda bir üçlü kritik nokta ise bu nokta van Laar noktası olarak adlandırılır ki bu tür çalışmalarda önemli bir referans noktası olduğu açıktır. Elde edilen faz diyagramları, ikili gaz-sıvı karışımlar için Scott ve van Konynenburg tarafından yapılan ve literatürde oldukça yaygın olarak kullanılan altı ana faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılacaktır.

Amacımızı gerçekleştirdiğimiz takdirde, sanayi ve teknolojiye katkısının olacağı inancındayız. Çünkü karışımların, matematiksel çift nokta, van Laar noktası ve civarındaki davranışlarını açıklamak için kullanılan şu ana kadarki çok sayıda durum denklemi (yaklaşık 150) hala tatminkar değildir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu yüzyılın başlarında, non-elektrolit sıvılar ve bunların karışımlarının gaz-sıvı, sıvı-sıvı ve hatta gaz-gaz faz ayrışmaları deneysel olarak gözlendiği halde, teorik olarak incelenmeleri son zamanlara kadar kapsamlıca yapılamamıştır. Zira, teorik olarak bu faz ayrışmaları ve bunların ara geçişleri kritik çizgiler ile tesbit edilebilmektedir. Fakat kritik çizgileri elde etmek için gerekli denklemlerin çözümü çok zor olmaktadır. Son zamanlarda hızlı ve modern bilgisayarların yaygınlaşması ile de bu alandaki teorik çalışmalar hızlanmıştır. Dikkate değer ilk çalışma Scott ve van Konynenburg [1, 2] tarafından yapılmış ve bu araştırmacılar ikili sıvı karışımların kritik çizgilerini ve faz geçişlerini van der Waals durum denklemi ile incelemişlerdir. Sonuçta, P-T düzleminde altı tip faz diyagram sınıflandırması yapmışlardır.

Furman ve arkadaşları [3, 4], örgü-gaz modeli ile van der Waals durum denklemini birleştirerek ikili sıvı karışımların kritik faz davranışlarını global olarak incelemişlerdir. Neticede yeni faz davranış tipleri keşfetmişlerdir. Bu davranış tipleri, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasının alt sınıflarına girerler. Daha sonra Rowlinson [5], Scott ve van Konynenburg'un esasen beş grupta yaptığı sınıflandırmanın altı ana grup olduğunu öne sürdü ve literatürlerde bu haliyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mazur ve arkadaşları [6, 7], Boshkov ve arkadaşları [8, 9], Lennard-Jones molekülleri için Ree durum denklemini kullandılar. Bu araştırmacılar, eşit büyüklükte moleküllerden müteşekkil ikili karışımların global faz diyagramlarını incelediler ve sonuçta Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına yeni alt sınıflar ilave edildi.

Meijer ve çalışma arkadaşları [10-17] simetrik örgü-gaz, van der Waals örgü gazı ve polimer çözeltiler için Tompa modelinin global faz davranışlarını incelediler. Gençaslan, Keskin ve Meijer [18], polimer çözeltiler için Flory-Huggins teorisini ve örgü-gaz modelini birleştirerek polimer-polimer karışımların faz davranış tipleri arasındaki farkı görmek için Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasını kullandılar. Sengers [19], van der Waals durum denklemini van Laar noktasında kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında görülen Tip IV davranışının elde edilişini detaylıca vermektedir.

Global faz davranışlarının sistematik incelemeleri, Deiters ve Pegg [20], Kraska ve Deiters [21] tarafından yapıldı. Deiters ve Pegg [20], Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak tüm mümkün faz davranış tiplerini incelemişlerdir. Bunların incelemeleri yine Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına dayanır. Kraska ve Deiters [21], benzer hesaplamaları Carnahan-Starling-Redlich-Kwong durum denklemi (CSRK) ile yapmışlardır. van Pelt [22, 23], Simplified-Pertubed-Hard-Chain Theory (SPHCT)'den çıkarılan durum denklemi ile ikili karışımların tüm davranış tiplerini gözlemişlerdir.

Gençaslan ve arkadaşları [24], üç durumlu örgü-gaz denklemini kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında Tip 6 faz diyagramında görülen kapalı kritik döngüleri incelemişlerdir. Keskin ve Gençaslan [25], sıkıştırılabilir polimer-çözücü sistemlerinin faz davranışlarını açıklamak için full Tompa modelini, Gençaslan ve Keskin [26], üç durumları ikili gas-sıvı örgü modellerinin bir genelleştirmesini yapıp bu genelleştirilmiş durum denklemini kullanarak hem polimer karışım sistemleri için hem de elektrolit ve polarize olmayan ikili karışım sistemlerinin kritik faz diyagramlarını elde edip Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışmışlardır. Son zamanlarda Gençaslan ve Keskin [27] polimer-çözücü karışım sisteminin, Gençaslan ve arkadaşları [28, 29], polimer-polimer

karışım sisteminin global faz davranışlarını matematiksel çift nokta ve civarında değişik zincir uzunluğu fatörleri için sırayla Tompa modeli ve modife edilmiş Tompa modelini kullanarak kapsamlıca incelemişlerdir.

İşte bu projede ise polimer-polimer karışım sistemlerinin global faz davranışlarını açıklamak için Gençaslan ve arkadaşları tarafından [18, 24, 25] modife edilen Tompa modeli, eşit büyüklükte moleküllü ikili gaz sıvı karışımların global faz davranışları için kullanılan van der Waals durum denklemi birleştirilerek ortaya çıkan yeni denklem ile eşit ve eşit olmayan büyüklükte moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışları, matematiksel çift nokta (bu projede van Laar noktası) ve civarında kapsamlıca incelenecektir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bir karışım sisteminin global faz davranışlarını anlamanın en iyi yolu sistemin kritik çizgilerini elde etmektir. Kritik çizgi, karışımı oluşturan bileşenlerden birinin kritik noktasını diğerinin kritik noktasına birleştiren çizgidir. Ancak kritik noktalar her zaman birbirleri ile doğrudan bağlanmazlar ve farklı topolojide olabilirler. İşte bu farklı topolojilere ve diyagramda üçlü kritik çizginin varlığına göre karışım sistemlerinin faz diyagramları sınıflandırılmıştır. Karışımları oluşturan moleküller arasındaki etkileşme enerjilerine göre teşekkül eden bu sınıflandırma altı ana gruptan oluşur. Dolayısıyla, hesaplamalar sonucunda elde edilen faz diyagramları hangi gruba giriyorsa karışım çifti hakkında detaylı bilgi sahibi olunmuş olur.

Karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmek için, sistemin serbest enerjisinin hesaplanması gerekir. Bu enerjileri hesaplamak için de çeşitli modeller öne sürülür ki bu projede birleştirmek istediğimiz polimer-çözücü ve polimer-polimer karışım sistemlerinin global faz davranışlarını açıklamak için kullanılan modife edilmiş Tompa modeliyle, eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı sistemlerin global faz davranışını açıklamak için kullanılan van der Waals durum denkleminin serbest enerjisi

$$F = U - TS$$

formunda olup burada U iç enerji, T sıcaklık ve S ise entropidir. Ancak, tabiatıyle her bir model için iç enerji ve entropi hesabı farklı farklıdır. Mesela modife edilmiş Tompa modelinde, karışımı oluşturan bileşenlerin zincir uzunluklarını belirten r_1 ve r_2 zincir uzunlukları parametreleri kullanılır ki bu parametreler, tabiatıyla van der Waals durum denkleminde yoktur. İşte, bu projede yukarıda adı geçen her iki model için tek bir serbest enerjisi ifadesi yazıp r_1 ve r_2 zincir uzunlukları parametrelerini, karışımı oluşturan bileşenlerin molekülleri arasındaki büyüklük farkı faktörü olarak kullanmak istiyoruz. Elde edilecek yeni serbest enerji ifadesi kullanılarak, karışımı oluşturan moleküllerin eşit büyüklükte olması şart olmayan ikili gaz-sıvı karışım sisteminin global faz davranışlarını van Laar noktası ve civarında incelemek mümkün olacaktır.

Sistemin serbest enerjisi ve bu tür çalışmalarda gerekli olan yüksek mertebeden türevleri Maple Computer Algebra programı kullanılarak yapılacaktır. Analitik hesaplamalar yapıldıktan sonra da nümerik çözümler için uygun bir program yazılarak Fortran derleyicisi kullanılarak yapılacaktır. Gerek analitik hesaplamalarda gerekse nümerik hesaplamalarda gelişmiş-hızlı bilgisayarların kullanılması kaçınılmazdır. Bulunan sayısal değerlerin, uygun bir grafik çizim programı kullanılarak çizimlerinin yapılmasıyla oluşturulan faz diyagramları, bu alanda oldukça sık kullanılan Scott ve van Konynenburg faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılarak değerlendirilmesi yapılacaktır.

Bu arada, şunu da belirtelim ki sonuçlar, karışımı oluşturan bileşenler için mol kesri-mol kesri ($x_1 - x_2$) düzleminde verilebileceği gibi basınç-sıcaklık ($P - T$) düzleminde de verilebilir.

4. BULGULAR

Bu projede, eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden müteşekkil ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarının incelemek amacıyla van der Waals durum denklemi ve polimer karışımlar için geliştirilen ve daha önce tarafımızdan modife edilen Tompa modeli birleştirilip tek bir denklem ile ifade edilmiştir. Bu yeni denklem kullanılarak, söz konusu ikili karışımların global faz davranışları, global faz uzayında özel bir nokta olan van Laar noktası ve civarında detaylıca incelenmiştir. Faz geçişlerinin cereyan ettiği matematiksel çift çokta aynı zamanda bir üçlü kritik nokta ise bu nokta van Laar noktası olarak adlandırılır ki bu tür çalışmalarda önemli bir referans noktası olduğu açıktır. Elde edilen faz diyagramları, ikili gaz-sıvı karışımlar için Scott ve van Konynenburg tarafından yapılan ve literatürde oldukça yaygın olarak kullanılan altı ana faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, **2 adet bildiri olarak** [Turkish Physical Society 28th International Physics Congress, Bodrum-Muğla, 2011; TPS-28 Abstract Book, 723 (2011) ve Turkish Physical Society 29th International Physics Congress, Bodrum-Muğla, 2012; TPS-29 Abstract Book, 570 (2012)] sunulmuş ve ayrıca bu konularda önemli bir dergide [J. Chem. Phys. 136, 064106-064112 (2012)] **makale olarak yayınlanmış** ve yine aynı dergi için **bir makale daha** yayına verilmek üzeredir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yayınlanmış olan ilk makalede, değişik molekül büyüklüğü faktörleri için ve hem van Laar noktası hem de van Laar noktası civarında faz geçişleri için elde edilen sonuçlar, karışımı oluşturan bileşenler için mol kesri-mol kesri ($x_1 - x_2$) düzleminde ifade edilmiş ve Gereç- Yöntem kısmında belirtildiği gibi, bu alanda literatürde oldukça yaygın olarak kullanılan Scott ve van Konynenburg faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna göre, karışım sistemimiz tip II, III ve IV faz davranışı sergilemektedir. Yayına sunulacak olan makalede (bkz. EK-1) ise yine muhtelif molekül büyüklüğü faktörleri için ve hem van Laar noktası hem de van Laar noktası civarında faz geçişleri için elde edilen sonuçlar, deneycilerin de sıkça kullandığı birleştirilmiş basınç-sıcaklık-konsantrasyon (P^*-T^*-x) düzleminde ifade edilmiştir. Buradaki basınç ve sıcaklık indirgenmiş değerlerdir.

Bu projede iki ayrı durum denklemini birleştirerek elde ettiğimiz yeni durum denklemi ile, tip IV* faz diyagram tipi de elde edilebilir idi. Fakat, global gaz diyagramları ile ilgili literatürden görüleceği gibi, enerji parametreleri uzayında verilen master diyagramda tip IV* çok dar bir aralıkta sergilendiğinden hesaplamalar çok daha hassas olmalıdır ki yine bu yeni durum denklemi kullanılarak ayrı bir projede bu faz davranış tipi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. P.H. van Konynenburg, Ph.D. Thesis, Universty of California, Los Angeles, (1968); RL. Scott and P.H.van Konynenburg, Discuss. Faraday Soc.49, (1970) 87.
2. P.H. van Konynenburg and R.L. Scott,Phil.Trans.298 A, (1980) 495.
3. D.Furman , S.Dattagupta and R.B.Griffiths, Phys.Rev.B 15, (977) 441.
4. D.Furman and R.B.Griffiths, Phys.Rev.A 17, (1978) 1139.
5. J.S.Rowlinson,F.L.Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths Monographs in Chemistry, London , (1982).
6 V.A.Mazur, L.Z. Boshkov and V.B.Federov, Dokl.Akad.Nauk SSSR.282, (1985) 137.
7. V.A.Mazur,L.Z.Boshkov and V.G.Murakhovsky, Phys.Letters 104, (1984) 415.
8. L.Z.Boshkov, Dokl.Akad.Nauk SSSR.294, (1987) 901.
9. L.Z.Boshkov and V.A.Mazur, Russ. J.Phys.Chem.60, (1986) 16.
10. P.H.E. Meijer and M. Napiorkowski, J.Chem.Phys.86 (1987) 5771.
11. P.H.E. Meijer, Soc.Fr. de Chimie , Int.Symp.on Supercritical Fluids, Oct.17-19, Nice, M.Perrut ed ., Vol.1, (1988) 239.
12. P.H.E. Meijer , J.Stat.Phys.53, (1988) 543.
13. P.H.E. Meijer , Physica A 512, (1988) 359.
14. P.H.E.Meijer , M.Keskin and I.L.Pegg, J.Chem .Phys.88, (1988) 1976; Erratum:J. Chem.Phys.90, (1989) 3408.
15. P.H.E. Meijer, J.Chem.Phys.90, (1989) 448.
16. P.H.E.Meijer, I.L.Pegg, J.Aronson and M.Keskin, Fluid Phase Equilbria 58, (1990
17. P.H.E.Meijer, I.L.Pegg, Physica A 174, (1991) 391.
18. M.Gençaslan, M.Keskin and P.H.E.Meijer, ”The Schouten et al. Model Applied to Polymer Mixture Solutions “, Physica A 216, 397-406, 1995.

EK-1 YAYINA SUNULACAK İKİNCİ MAKALENİN ÖZETİ

Investigation of critical lines and global phase behavior of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures in the pressure-temperature and temperature-concentration planes around the van Laar point

Mustafa Gençaslan and Mustafa Keskin

Physics Department, Erciyes University, 38039 Kayseri - Turkey

ABSTRACT

As a continuation of our previously published work, investigation of critical lines and global phase behavior of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures at the van Laar point and its vicinity are presented. The van Laar point is coined by Meijer and it is the only point at which the mathematical double point curve is stable, and also the intersection of the tricritical point and the double critical end point. The critical line structure is displayed for various combinations of the chain length and system parameters in the reduced pressure (P^*)-temperature (T^*) plane, as is usually done with experimental results and temperature-concentration (x) plane. The P^*, T^* diagrams are discussed in accordance with the Scott and van Konynenburg binary phase diagram classification. We found that our P^*, T^* plots were in agreement with type II, type III, type IV phase diagram behaviors. We also found that some of our phase diagrams represent the liquid-liquid equilibria in of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures. It is also found that the critical lines and phase behavior are extremely sensitive to small modifications in the system parameters.

Keywords: Critical lines, Global phase diagram, binary gas-liquid mixtures, unequal size of molecules, The van der Waals equation, the modified Tompa model.

PACS: 05.70.Jk; 64.10.+h; 64.70.Fx; 64.70.Ja