



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS

**SU - KARBOKSİLİK ASİT - DİBUTİL ETER
SİSTEMLERİNİN DEĞİŞİK SICAKLIKLARDAKİ
SIVI - SIVI DENGİ VERİLERİ**

İrem YALIN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

Danışman

Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Temmuz , 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 10/09/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince benden bilgisini, yardımını ve desteğini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Süheyla Çehreli'ye, yüksek lisans eğitimimin her aşamasında desteğini aldığım Doç. Dr. Erol İnce'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Selin Şahin Sevgili'ye, Yrd. Doç. Dr. Selim Aşçı'ya, Yrd. Doç. Dr. Aslı Gamsızkan Gök'e ve Arş. Gör. Melisa Demirel Lalikoğlu'na teşekkür ederim.

Bugüne kadar benden manevi desteğini esirgememiş olan aileme, yöneticilerim Canan Doğan'a ve Cemile Açar'a teşekkür ederim.

Temmuz , 2014

İrem YALIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ	2
2.2. EKSTRAKSİYON.....	3
2.2.1. Katı - Sıvı Ekstraksiyonu	4
2.2.2. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu	4
2.2.3. Ekstraksiyonda Solvent Seçimi.....	5
2.3. SIVI - SIVI DENGELERİ	7
2.3.1. Fazlar Kuralı	7
2.3.2. Nernst Dağılım Kanunu	7
2.3.3. Üçgen Diyagram	7
2.3.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi	9
2.3.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerindeki Etkisi.....	9
2.3.6. Dağılım Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi	10
3. MALZEME VE YÖNTEM	13
3.1. KARBOKSİLİK ASİTLER.....	13
3.2. KULLANILAN KARBOKSİLİK ASİTLER.....	14
3.2.1. Formik Asit	14
3.2.2. Asetik Asit	15
3.2.3. Propiyonik Asit	16
3.2.4. Butirik Asit.....	17

3.3. KULLANILAN SOLVENT : DİBUTİL ETER.....	18
3.4.DENEYSEL YÖNTEM.....	19
3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	19
3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi	20
3.4.3. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu	21
4. BULGULAR	22
4.1. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ.....	22
4.1.1. Su - Formik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 293.15 K.	22
4.1.2. Su - Formik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 303.15 K	25
4.1.3. Su - Formik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 313.15 K	27
4.2. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ.....	29
4.3. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER - TOBIAS KORELASYONLARI	31
4.4. SU - ASETİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ.....	33
4.4.1. Su - Asetik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 293.15 K.....	33
4.4.2. Su - Asetik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 303.15 K.....	35
4.4.3. Su - Asetik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 313.15 K.....	37
4.5. SU - ASETİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ.....	39
4.6. SU - ASETİK ASİT- DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER - TOBIAS KORELASYONLARI	41
4.7. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ.....	43
4.7.1. Su - Propiyonik Asit - Dibutıl Eter, 293.15 K.	43
4.7.2. Su - Propiyonik Asit - Dibutıl Eter, 303.15 K.	45
4.7.3. Su - Propiyonik Asit - Dibutıl Eter Sistemi, 313.15 K	47
4.8. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ.....	49
4.9. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER-TOBIAS KORELASYONLARI	51
4.10. SU - BUTİRİK ASİT - DİBUTİL ETİR SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ.....	53
4.10.1. Su - Butirik Asit - Dibutıl Eter,293.15 K.....	53
4.10.2. Su - Butirik Asit - Dibutıl Eter, 303.15 K.....	55

4.10.3. Su - Butirik Asit - Dibutil Eter, 313.15 K.....	57
4.11. SU – BUTİRİK ASİT – DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ VERİLERİ.....	59
4.12. SU - BUTİRİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER TOBIAS KORELASYONLARI.....	61
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Ayırma İşlemlerinin Genel Gösterimi.....	3
Şekil 2.2 : Ayırma İşlemlerinin Genel Sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.3 : Üç Bileşenli Sistemin Üçgen Diyagramda Gösterimi.....	8
Şekil 2.4 : Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi	9
Şekil 2.5 : Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi	10
Şekil 2.6 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d < 1$	11
Şekil 2.7 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d = 1$	11
Şekil 2.8 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d > 1$	11
Şekil 3.1 : Formik Asit Molekülü.....	14
Şekil 3.2 : Asetik Asit Molekülü	15
Şekil 3.3 : Propiyonik Asit Molekülü.....	16
Şekil 3.4 : Butirik Asit Molekülü	18
Şekil 3.5 : Dibutil Eter Molekülü	19
Şekil 3.6 : Çözünürlük Eğrisi Deney Düzeneği.....	20
Şekil 3.7 : Bağlantı Doğruları Deney Düzeneği	21
Şekil 4.1 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.....	24
Şekil 4.2 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu	26
Şekil 4.3 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu	28
Şekil 4.4 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Formik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.....	30
Şekil 4.5 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Formik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.....	30

Şekil 4.6 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.....	31
Şekil 4.7 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları	32
Şekil 4.8 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.....	34
Şekil 4.9 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.....	36
Şekil 4.10 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu	38
Şekil 4.11 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Asetik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.....	40
Şekil 4.12 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Asetik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.....	40
Şekil 4.13 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.....	41
Şekil 4.14 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları	42
Şekil 4.15 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.....	44
Şekil 4.16 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.....	46
Şekil 4.17: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu	48
Şekil 4.18 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Propiyonik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi	50
Şekil 4.19 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Propiyonik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi	50
Şekil 4.20 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.....	51
Şekil 4.21 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları	52
Şekil 4.22 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.....	54
Şekil 4.23 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.....	56
Şekil 4.24 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu	58

Şekil 4.25 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Butirik Asit Konsantrasyonu ile (w_{21}) Değişimi.....	60
Şekil 4.26 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Butirik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi ...	60
Şekil 4.27 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları	61
Şekil 4.28: Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1 : Formik Asidin Fiziksel Özellikleri	14
Tablo 3.2 : Asetik Asidin Fiziksel Özellikleri	15
Tablo 3.3 : Propiyonik Asidin Fiziksel Özellikleri	17
Tablo 3.4 : Butirik Asidin Fiziksel Özellikleri.....	18
Tablo 3.5 : Dibutil Eterin Fiziksel Özellikleri	19
Tablo 4.1 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.....	22
Tablo 4.2 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.....	23
Tablo 4.3 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.....	25
Tablo 4.4 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.....	25
Tablo 4.5 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.....	27
Tablo 4.6 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.....	27
Tablo 4.7 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.....	29
Tablo 4.8 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Parametreleri	31
Tablo 4.9 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Parametreleri.....	32
Tablo 4.10 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.....	33
Tablo 4.11 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.....	33
Tablo 4.12 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.....	35

Tablo 4.13 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.....	35
Tablo 4.14 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.....	37
Tablo 4.15 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.....	37
Tablo 4.16 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.....	39
Tablo 4.17 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.....	41
Tablo 4.18 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonu Parametreleri	42
Tablo 4.19 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.....	43
Tablo 4.20 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.....	43
Tablo 4.21 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.....	45
Tablo 4.22 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.....	45
Tablo 4.23 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.....	47
Tablo 4.24 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.....	47
Tablo 4.25 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.....	49
Tablo 4.26 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.....	51
Tablo 4.27 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonu Parametreleri	52
Tablo 4.28 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.....	53
Tablo 4.29 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.....	53
Tablo 4.30 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.....	55

Tablo 4.31 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.....	55
Tablo 4.32 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.....	57
Tablo 4.33 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.....	57
Tablo 4.34 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.....	59
Tablo 4.35 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.....	61
Tablo 4.36 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dibutil Eter (3) Üçlü Sisteminin Othmer-Tobias Korelasyon Parametreleri	62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
a	:korelasyon sabiti
b	:korelasyon sabiti
R²	:korelasyon katsayısı
C	:komponent Sayısı
C_E	:ekstrakt fazdaki konsantrasyon
C_R	:rafinat fazdaki konsantrasyon
d	:dağılma katsayısı
E	:ekstrakt Faz
e	:etkimedegeri
f	:NaOH'in daktörü
F	:serbestlik derecesi
P	:faz sayısı
R	:rafinat faz
M	:molekül ağırlığı (g / mol)
N	:NaOH'inNormalitesi
S	:ayırma faktörü
S_{NaOH}	:titrasyonda sarf edilen NaOH hacmi (ml)
W₁	: su konsantrasyonu (ağı., %)
W₂	:asit konsantrasyonu (ağı., %)
W₃	: çözücü konsantrasyonu (ağı., %)
W₁₁	: rafinat fazdaki su konsantrasyonu (ağı., %)
W₂₁	: rafinat fazdaki asit konsantrasyonu (ağı., %)
W₃₁	: rafinat fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağı., %)
W₁₃	: ekstrakt fazdaki su konsantrasyonu (ağı., %)
W₂₃	: ekstrakt fazdaki asit konsantrasyonu(ağı., %)
W₃₃	: ekstrakt fazdaki çözücü konsantrasyonu(ağı., %)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SU - KARBOKSİLİK ASİT - DİBÜTİL ETER SİSTEMLERİNİN DEĞİŞİK SICAKLIKLARDAKİ SIVI - SIVI FAZ DENGELERİ

İrem YALIN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır ve sıvı - sıvı ekstraksiyonu bunlardan biridir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak ayırma prosesi tasarlanabilmesi için ayrılacak karışıma ait denge verilerinin bilinmesi gerekir.

Bu çalışmada karboksilik asit olarak formik asit, asetik asit, propiyonik asit, butirik asit; solvent olarak ise dibutil eter kullanılmıştır.

Su - Karboksilik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemleri için 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K sıcaklıklarındaki faz denge verileri incelenmiştir. Her bir sisteme ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu verileri deneysel olarak tespit edilmiştir. Deneysel verilerden yola çıkılarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel verilerin güvenilirliği Hand ve Othmer - Tobias korelasyonları ile test edilmiştir.

Temmuz 2014,82.

Anahtar kelimeler: Karboksilik asit; dibutil eter; sıvı - sıvı denge verileri.

SUMMARY

M. SC. THESIS

LIQUID - LIQUID EQUILIBRIA OF WATER - CARBOXYLIC ACID - DIBUTYL ETHER SYSTEMS AT DIFFERENT TEMPERATURES

İrem YALIN

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Several separation techniques have been used to separate carboxylic acids from dilute aqueous solutions, and liquid - liquid extraction is one of these.

Liquid - liquid equilibrium data of the related systems are required for design of the liquid extraction processes.

In this study formic acid, acetic acid, propionic acid and butyric acids were investigated as carboxylic acids, and dibutyl ether was investigated as solvent.

Equilibrium data of water - carboxylic acid - solvent ternary systems were investigated at 293.15 K, 303.15 K and 313.15 K. Solubility curves and tie lines were determined experimentally for each ternary system. Distribution coefficients and separation factors of each system were calculated from experimental data. The reliability of experimental data was ascertained by Hand and Othmer - Tobias correlations.

July 2014,82.

Keywords: Carboxylic acids ; dibutyl ether ; liquid liquid equilibria.

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler günümüzde gıda, tekstil, deri, kağıt ve polimer başta olmak üzere kimya sanayinin pek çok alanında hammadde olarak geniş kullanım alanına sahiptir.

Karboksilik asitler başlıca petrokimyasal kaynaklardan elde edilir. Petrokimyasal kaynakların sınırlı olması, her geçen gün maliyetlerinin artması ve çevresel etkileri biyoteknolojik üretim yöntemleri önem kazanmıştır. En bilinen biyoteknolojik yöntem fermantasyondur. Fermantasyon yöntemiyle yapılan üretimlerde nihai % 5 - 10 konsantrasyonunda karboksilik asit bulunur. Bu durumda karboksilik asidin fermantasyon karışımından ayrılması gerekir. Ayrılma için uygun ayırma prosesinin seçilmesi önemlidir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılması için tercih edilen bir yöntemdir. Bunun için ilgili sisteme ait sıvı - sıvı denge verilerine ihtiyaç vardır. Literatürde sulu ortamdan karboksilik asitlerin ayrılmasıyla ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bilimsel ve teknolojik gelişmelere paralel olarak çevresel duyarlılığın da artmasıyla yapılan çalışmalar uygun solvent seçimi yönünde gelişmiştir.

Sıvı - Sıvı ekstraksiyonunda en önemli unsur seçilen solventtir. Seçilen solventin kolay temin edilebilmesi, toksik olmaması, ucuz olması gibi özellikleri solvent seçiminde göz önünde bulundurulması gereken hususlardan birkaçıdır.

Yapılan çalışmada seçilen karboksilik asitlerin sulu ortamda solvent ile oluşturdukları sıvı - sıvı denge verileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmış, seçilen solventin etkinliği tespit edilmiştir. Deneysel olarak tespit edilen denge verilerinin güvenilirliği Hand ve Othmer - Tobias korelasyonları ile test edilmiştir.

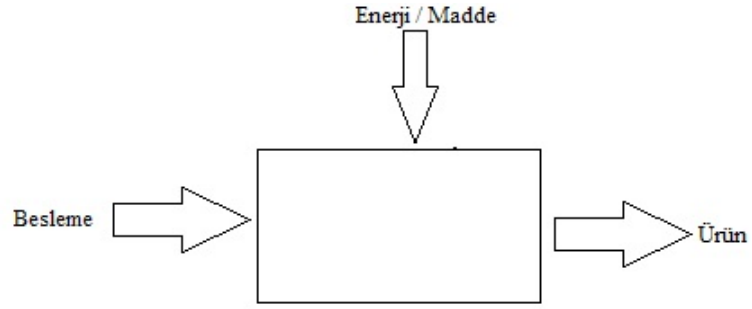
2. GENEL KISIMLAR

2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ

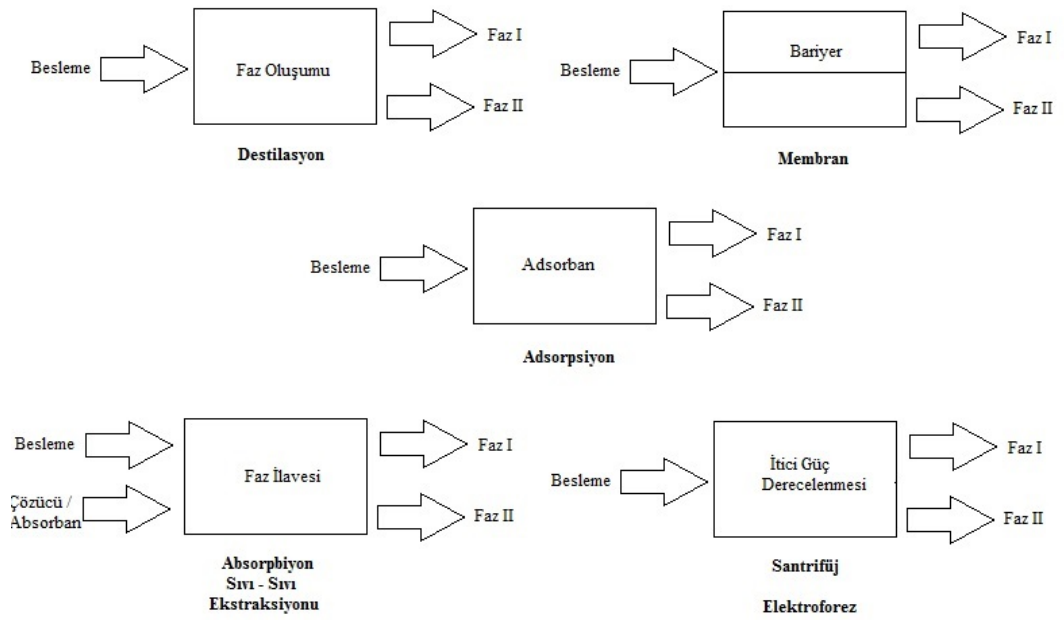
Ayırma ve saflaştırma işlemleri, kimyasal üretim yapan tesislerin vazgeçilmez bir parçasıdır. Üretim prosesine bağlı olarak hammaddenin veya ürünün saflaştırılması gerekebilir. Ayırma işlemleri işletme maliyetlerinin de önemli bir bölümünü oluşturur. Bu nedenle saflaştırma ve ayırma işlemleri kimya mühendisliği disiplininin ağırlıklı çalışma konusudur. Ayırma işlemi, birkaç bileşenden oluşan bir karışımı bileşenlerine ayırmak için kullanılan yöntemler olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemlerinin ortaya çıkması insanlık tarihi kadar eskidir. Antik çağlarda metal cevherlerinden metal elde etme, bitkilerden boyarmadde elde etme gibi amaçlarla ayırma işlemleri geliştirilmiştir. En basit haliyle ayırma işlemi Şekil 2.1’ de şematize edilmiştir.

İki veya daha fazla fazın söz konusu olduğu durumlarda santrifüj, manyetik kuvvet gibi yöntemlerle fazların ayrılmasına çalışılır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra fazlara ayrı ayrı gerekli ayırma işlemleri uygulanır. Gerekli olması halinde birkaç ayırma işlemi sırasıyla uygulanabilir.

Bir prosese uygun ayırma işlemi seçilmesinde dikkat edilmesi gereken nokta ayrılmak istenen bileşenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri arasındaki farktır. Bu farka partikül boyutu farkı, çözünürlük farkı, afinite farkı gibi özellikler örnek gösterilebilir. Genel olarak ayırma işlemlerinin sınıflandırılması Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 :Ayrırma İşlemlerinin Genel Gösterimi.



Şekil 2.2 :Ayrırma İşlemlerinin Genel Sınıflandırılması.

2.2. EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon işlemi, bir çözelti içinde bulunan katı veya sıvı bir bileşenin, bulunduğu karışımdan solvent olarak adlandırılan başka bir sıvı ile çalkalanarak alınması işlemidir. Ekstraksiyon işleminde fazlardan biri katı diğeri sıvı olabilir veya her iki faz da sıvı olabilir. Ekstraksiyon işlemi, ayrılacak bileşenlerin çözünürlük farkına dayandırılarak yapılır[1,2].

2.2.1. Katı - Sıvı Ekstraksiyonu

Katı - Sıvı ekstraksiyonu katı maddenin içinde çözünmüş halde bulunan bir maddeyi solvent yardımıyla ortamdan ayırıp solventin geri kazanılmasından sonra çözünmüş maddeyi elde etme işlemidir. Bu proseste katı madde ile solventin etkin şekilde temas etmesi sağlanmalıdır. Bu nedenle katı maddenin partikül boyutu ekstraksiyon işleminden önce küçültülmelidir.

Katı - sıvı ekstraksiyonu metalurji, gıda, eczacılık gibi alanlarda geniş kullanım alanına sahiptir. Metal cehverlerinden istenen metalin eldesi, çaydan kafeinin ayrılması, bitki tohumlarından yağ çıkarılması, hayvansal kaynaklardan enzim ve hormonların ayrılması katı-sıvı ekstraksiyonunun endüstriyel uygulamalarına örnek verilebilir[1,2].

2.2.2. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu, iki veya daha fazla bileşen içeren bir sıvı karışımının uygun bir solvent ile muamele edilerek bileşenlerinin birbirinden ayrılmasının sağlandığı ayırma işlemidir. Solvent ekstraksiyonu olarak da isimlendirilir.

Sıvı -sıvı ekstraksiyonu ayrılmak istenen ortam, ayrılmak istenen bileşen ve solvent olmak üzere üç bileşenden oluşur. Ayrılmak istenen ortamda çözünmüş halde bulunan maddeye solute, ekstraksiyon işlemi sonunda ekstrakte edilmek istenen madde bakımından zenginleşen faza ekstrakt faz, ekstrakte edilmek istenen madde bakımından fakirleşen faza rafinat faz denir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu ayrılmak istenen karışımın solvent ile işleme sokulması, faz ayrımı oluşması, ekstrakt fazdan ayrılmak istenen bileşenin ayrılması ve ekstrakt ve rafinat fazlardan solventin geri kazanılması basamaklarıyla gerçekleşir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonunun gerçekleşebilmesi için bileşenlerin solvent içinde seçimli bir dağılım davranışı göstermesi gerekir. Karışım ve solvent fazlar birbiri içinde çözünmemelidir[5,6].

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu 1920li yıllardan itibaren geliştirilmeye başlanmıştır. Buharlaştırma, kristalizasyonu, destilasyon gibi direkt ayırma metotlarının pahalı olduğu durumlarda kullanılan bir ayırma yöntemi olmuştur.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu, ayrılacak karışımdaki bileşenlerin uçucu olmadığı, bileşenlerin kaynama noktasında bozunduğu veya azeotrop oluşturduğu durumlarda pahalı olan destilasyon ve buharlaştırma işlemleri yerine kullanılır. Bunun yanı sıra ayrılmak istenen bileşen konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda direk ayırma metotları yerine kullanılabilir. Isıya hassas farmakolojik maddelerin ayrılması işleminde de tercih edilen bir yöntemdir[5].

Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda sisteme katılan solvent, ayrılmak istenen karışımdan çok daha farklı bir kimyaya sahip olduğu için destilasyon işleminin aksine fazlar arasında ciddi dağılma farkı söz konusudur ve ayırma işlemi daha verimli gerçekleştirilir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu solvent seçimi konusunda olanak sağladığı için ayırma işleminin yapılacağı sıcaklık da seçilebilir. İşlem destilasyondaki gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan da gerçekleştirilebilir. Ekstraksiyon işleminin yapılacağı sıcaklık ayrılmak istenen maddenin, ayrılmak istenen ortamın ve kullanılacak solventin kaynama ve donma noktaları göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

2.2.3. Ekstraksiyonda Solvent Seçimi

Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda solvent seçimi teknik ve ekonomik beklentiler göz önünde bulundurularak yapılır. Beklentileri tam olarak karşılayan bir solvent seçimi çok zordur.

İdeal bir ekstraksiyon solventinden olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir :

- 1) Dağılma Katsayısı : Dağılma katsayısı değerinin 1'den büyük olması genellikle tercih edilir. Büyük dağılma katsayısı değerleri solvent geri kazanımını kolaylaştırır.
- 2) Ayırma Faktörü : Bir solventin ekstraksiyon prosesine uygun olup olmadığını gösteren en önemli özelliktir. Bir solventin ayrılmak istenen maddeyi ekstrakte edebilme kapasitesinin gösterir. Destilasyondaki relatif uçuculuğun ekstraksiyon işlemindeki karşılığıdır.

Bir C solventinin B maddesini A ortamından ekstrakte edebilme kabiliyeti, ekstrakt fazdaki A'nın B'ye oranının, rafinat fazdaki A'nın B'ye oranına bölümü şeklinde ifade edilir. W_{AE} ekstrakt fazdaki A konsantrasyonu, W_{BE} ekstrakt fazdaki B konsantrasyonu,

W_{AR} rafinat fazdaki A konsantrasyonu, W_{BR} rafinat fazdaki B konsantrasyonu olarak ifade edilirse ayırma faktörü (S) şu şekilde ifade edilir:

$$S = (W_{BE} / W_{AE}) / (W_{BR} / W_{AR}) \quad (2.1)$$

3) Solventin Çözünürlüğü : Kullanılacak solventin ekstrakte edilecek maddeyi yüksek oranda çözmesi, ayrılmak istenen ortamda çözünmemesi ya da çok az çözünmesi istenir. Bu durum yüksek bir ayırma faktörü değeri sağlarken solventin geri kazanılmasını da kolaylaştırır.

4) Solventin Geri Kazanılabilirliği : Bütün sıvı ekstraksiyonu işlemlerinde solventin geri kazanılması ekstrakte edilen maddenin saflaştırılması ve solventin kullanılması açısından büyük önem taşır. Bu işlemde kullanılan saflaştırma metodu büyük ölçüde destilasyondur. Dolayısıyla uçuculuğu yüksek, buharlaşma gizli ısısı düşük bir solvent seçilmelidir.

5) Yoğunluk : Kullanılacak solvent ile ekstrakte edilecek karışım arasındaki yoğunluk farkının mümkün olduğunca fazla olması faz ayrışmasını kolaylaştıracağından büyük önem taşır.

6) Fazlararası Yüzey Gerilim : Fazlar arasında yüzey gerilim arttıkça faz ayrışması kolaylaşacağından yüzey gerilimi yüksek bir solvent kullanılmalıdır.

7) Kimyasal Reaktivite ve Stabilité : Ekstraksiyonda kullanılacak solventin bileşenlerden biriyle reaksiyona girmesi ekstrakte edilecek madde konsantrasyonunu azaltacağından istenmeyen bir durumdur. Seçilen solvent ayrılmak istenen karışımdaki bileşenlere karşı inert olmalıdır. Ortamda hidroliz olmamalı, korozyif veya toksik bileşenlere ayrılmayarak stabil kalmalıdır.

Belirtilen özelliklerin yanı sıra ideal bir ekstraksiyon solventi düşük yanıcılığa ve buhar basıncına sahip olmalıdır. Viskozitesi düşük, ucuz ve kolay temin edilebilir olmalıdır. Çok yüksek kaynama noktasına veya donma noktasına sahip olmamalıdır[1,4,5].

2.3. SIVI - SIVI DENGELERİ

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu metodu kullanılarak ayırma prosesi tasarlanabilmesi için ayrılacak karışıma ait sıvı - sıvı denge verilerine ihtiyaç vardır. Bunun için çözünürlük eğrisinin ve bağlantı doğrusunun deneysel olarak belirlenmesi gerekir.

2.3.1. Fazlar Kuralı

Bir sistemin parçası olan ve sistemin diğer kısımlarından kesin sınırlarla ayrılmış olan bölümüne faz denir. Fazlar Kuralı, içinde reaksiyon gerçekleşmeyen kapalı bir sistemin denge halini koruyabilmesi için bilinmesi gereken bağımsız değişken sayısını ifade eder.

$$F = C - P + 2 \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte F serbestlik derecesini, C sistemi oluşturan komponent sayısını, P ise sistemin içerdiği faz sayısını ifade eder. Eşitlikteki 2 sabiti ise sıcaklığın ve basıncın bağımsız değişken olarak kabul edilmesinden ileri gelir[1,6].

2.3.2. Nernst Dağılım Kanunu

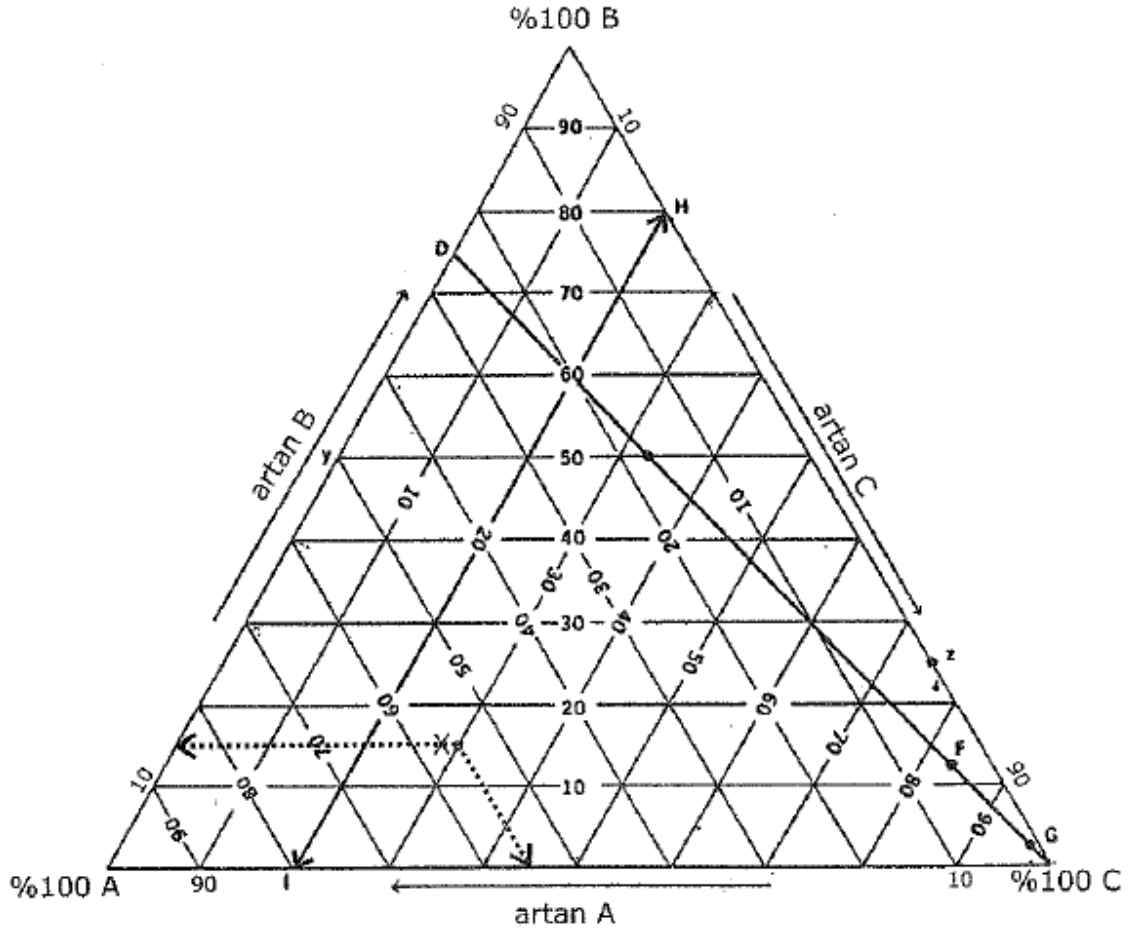
Nernst Dağılım Kanunu, sıvı - sıvı ekstraksiyonunun dayandırıldığı temel prensiptir. Bu kanuna göre birbiri içinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya bunların her ikisinde de çözünen bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, çözünen madde iki sıvı fazda dağılıma uğrar. İlave edilen üçüncü bileşenin iki sıvı fazdaki konsantrasyonu oranı sabit sıcaklıkta sabittir. Ekstrakt ve rafinat fazlardaki konsantrasyonlar sırasıyla C_E ve C_R ise,

$$d = C_E / C_R \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

2.3.3. Üçgen Diyagram

Üç bileşen içeren bir sistemin faz denge durumunun incelenmesi için eşkenar üçgen veya dik üçgen şeklinde diyagramlar kullanılır.



Şekil 2.3 : Üç Bileşenli Sistemin Üçgen Diyagramda Gösterimi.

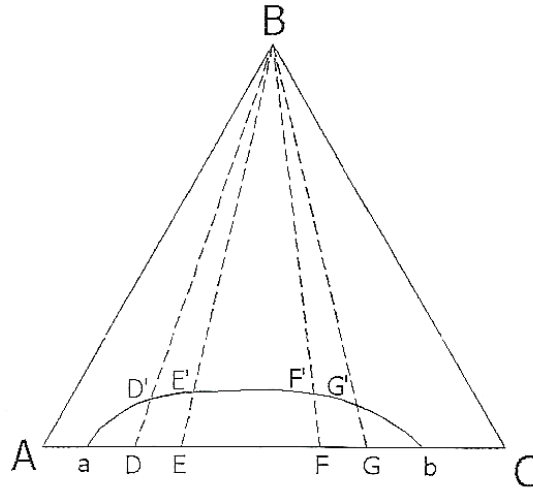
Üçgenin köşeleri her zaman saf komponentleri, kenarları ikili karışımları, içindeki herhangi bir nokta ise üçlü karışımı ifade eder. Üçgende tepeye ekstrete edilmek istenen bileşenin, sol alt köşeye ayrılmak istenen ortamın, sağ alt köşeye ise solventin yerleştirilmesi esastır. Üçgenin içinde seçilen bir X noktasından kenarlara çizilen paralellerin uzunlukları toplamı üçgeni bir kenarına eşittir ve sabittir. Üçgen diyagramların en önemli özelliği herhangi bir kenara paralel çizildiğinde paralel boyunca karşı köşedeki bileşen konsantrasyonunun sabit kalmasıdır.

Üçgen çözünürlük eğrisinin bir kenarı 100 ya da 1 birim olarak kabul edildiğinde belirlenmiş bir X noktasından her üç kenara da paralel doğrular çizilerek X noktasındaki üçlü sistemin bileşen oranları belirlenebilir. Örneğin X noktasında karışım % 65 A , % 5 oranında B ve % 30 oranında C bileşeni içermektedir[6].

2.3.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi

Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda birbiri içinde sınırlı çözünürlük gösteren iki sıvı ve bunların içinde tamamen çözünebilen başka bir sıvı söz konusu olup bu duruma ait çözünürlük eğrisi şekildeki gibidir. Üçgen diyagramdaki D, E, F, G noktaları B bileşeni yokken A ve B arasındaki sınırlı çözünürlüğü gösterir.

Buna göre bileşimi D, E, F, G noktaları olan bir A - C karışımları üzerine damla damla B ilave edilmesi durumunda iki fazın oranı gittikçe değişir ve sırasıyla D', E', F', G' noktaları üzerinde karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktalar ayrılma noktalarıdır. Ayrılma noktalarının birleştirilmesiyle çözünürlük eğrisi elde edilir.



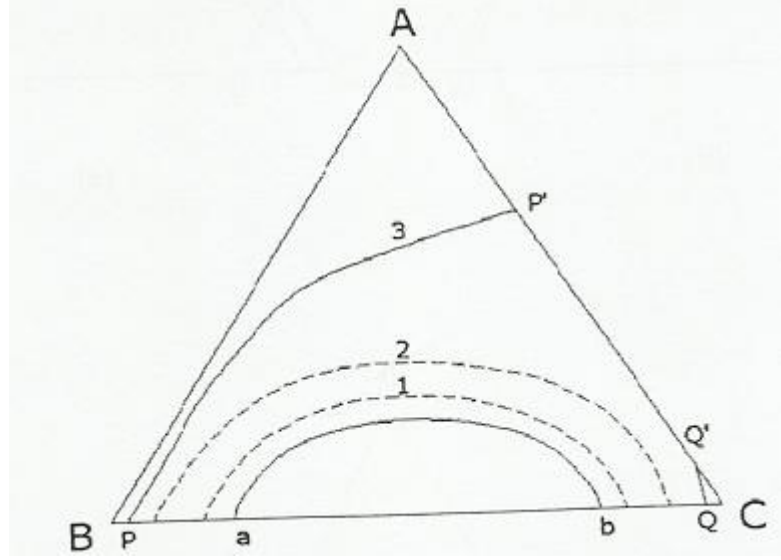
Şekil 2.4 : Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi.

Çözünürlük eğrisi altında kalan bölgede sistem daima heterojendir, iki faz mevcuttur. Heterojen bölgedeki herhangi bir sistem, kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerindeki noktalara karşılık gelen iki faza ayrılır. Çözünürlük eğrisi üzerindeki bu noktaları birleştiren doğruya bağlantı doğrusu denir[5].

2.3.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık değişimi çözünürlüğü etkileyeceği için çözünürlük eğrisinin konumu ve heterojen bölgenin alanı değişir. Sıcaklık yükselirse çözünürlük artar ve heterojen bölgenin alanı azalır. Sıcaklık düşürülürse çözünürlükteki azalmaya bağlı olarak heterojen bölgenin alanı artar. Çözünürlük eğrisinin konumuna bağlı olarak bağlantı

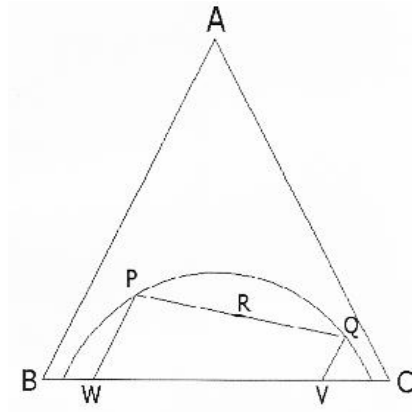
doğrularının eğimi de değişebilir. Deneysel olarak çözünürlük eğrisi belirlenirken sabit sıcaklık şartlarında çalışılmalıdır.



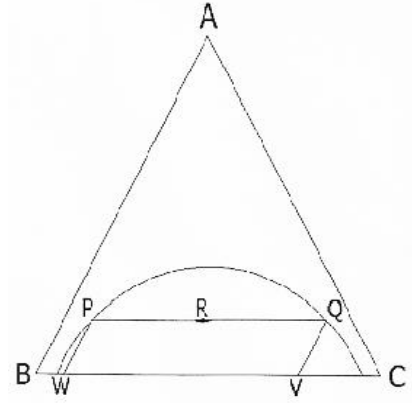
Şekil 2.5 : Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi.

2.3.6. Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi

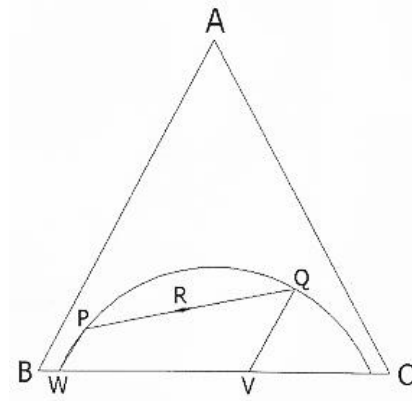
Şekilde sırasıyla dağılma katsayısının birden küçük olduğu, dağılma katsayısının bire eşit olduğu ve dağılma katsayısının birden büyük olduğu durumlar için bağlantı doğruları gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d < 1$.



Şekil 2.7 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d = 1$.



Şekil 2.8 : Dağılma Katsayısı - Bağlantı Doğrusu İlişkisi, $d > 1$.

Heterojen bölgede R noktasındaki bir bileşim P ve Q fazlarına ayrılmış olur. P fazı B bileşeni bakımından, Q fazı ise C bileşeni bakımından zengindir. A bileşeninin B ve C bileşenleri arasındaki dağılma katsayısı şu şekilde ifade edilir.

$$d = (\text{Q fazındaki A konsantrasyonu}) / (\text{P fazındaki A konsantrasyonu}) \quad (2.7)$$

Üçlü bir sistemde dağılma katsayısı fazların kompozisyonuna bağlı olup sabit değildir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KARBOKSİLİK ASİTLER

Karboksilik asitler, yapısında karboksil ($-\text{COOH}$) fonksiyonel grubu içeren organik bileşiklerdir. Karboksilik asitler bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu içerirler. Bir karboksilik asit birden fazla karboksil grubu içerebilir.

Karboksilik asitler ticari ve biyolojik açıdan büyük önem taşır. Aspirin, yağları oluşturan yağ asitleri, insan vücudundan bulunan hormonlar ve proteinlerin yapıtaşı olan aminoasitler birer karboksilik asit örneğidir.

Karboksilik asitler mineral asitlerle karşılaştırıldığında asitlikleri zayıftır. Ancak asidik karektere sahip fenollerden ve alkollerden daha kuvvetli asitlerdir.

Karboksilik asitlerin karbon zinciri uzadıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Karbon sayısı beşe kadar olan karboksilik asitler suda çözünebilir, keskin ve yakıcı kokulu sıvılardır. Karbon sayısı arttıkça suda çözünebilirlik azalır ve yağimsı bir kıvam olur. Karbon sayısının artmasıyla uçuculuk da azaldığı için koku özelliği de azalır.

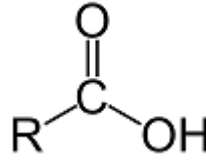
Karbon sayısı beşe kadar olan asitler bitkilerin yapısında, idrar, ter ve süt gibi hayvansal salgılarda bulunur. Daha yüksek karbon sayısına sahip olanlar ise yağlarda ve vakslarda bulunur, bu sebepten yağ asidi olarak adlandırılır.

Karboksilik asitlerin en çok tercih edilen üretim yöntemlerinden biri fermantasyondur. Fermantasyon haricinde karboksilik asit türevlerinin hidrolizi, primer alkollerin ve aldehitlerin yükseltgenmesi ve Grignard reaksiyonu gibi metotlarla da üretilmektedir[52,53].

3.2. KULLANILAN KARBOKSİLİK ASİTLER

3.2.1. Formik Asit

Karboksilik asitlerin tek karbonlu ilk üyesi formik asittir. İsmi karınca ve zar kanatlı böceklerin ısırıklarında bulunduğu için Latince karınca anlamına gelen *formica* kelimesinden türetilmiştir.



Şekil 3.1 : Formik Asit Molekülü.

Formik asit batıcı, keskin, karakteristik bir kokuya sahip dumanlı bir sıvıdır. Suda her oranda çözünürlüğü vardır. Cilt için tahriş edicidir. Formik asit suyla 107.6°C’de kaynayan azeotrop oluşturur.

Tablo 3.1 : Formik Asidin Fiziksel Özellikleri.

Görünüm	Renksiz,dumanlı,keskin kokulu sıvı
Molekül Ağırlığı	46.0254 g/mol
Yoğunluk (20°C)	1.22 g/cm ³
Erime Noktası	8.3 °C
Kaynama Noktası	100.8 °C
Parlama Noktası	69°C
Asidite	3.75
Kırılma İndisi	1.3714

Formik asit, en yaygın olarak metanolün karbon dioksit gazı ile karbonilasyonu yöntemi ile üretilir. Bunun yanı sıra format esterlerinin hidrolizi ve hidrokarbonların oksidasyonu yöntemleri de ticarileşmiştir.

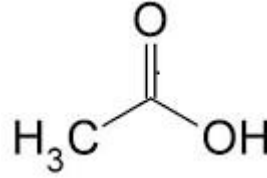
Formik asit kalıntı bırakmadan buharlaştığı için deri tabaklanmasında geniş kullanım alanına sahiptir. Doğal ve sentetik kumaşların boyanmasında boya banyosunda asitdonör veya asit tampon olarak kullanılır. Lateks öz suyundan doğal lateks üretiminde koagülant olarak kullanılır.

Formik asidin kendisi kadar bir alkolle reaksiyon ürünü olan esterleri de geniş kullanım alanına sahiptir. Bazı üretimlerde hammadde ve solvent olarak, gıda sanayisinde tatlandırıcı olarak, hoş kokusu sebebiyle parfüm endüstrisinde kullanılır.

Formik asidin metal tuzları da deri tabaklanmasında, tekstil proseslerinde boya sabitleyici olarak, kağıt ürünlerinin su dayanımını artırmak gibi fonksiyonel amaçlarla kullanılabilir[54,55].

3.2.2. Asetik Asit

Karboksilik asitlerin iki karbonlu ikinci üyesi asetik asittir. Sirke içerisinde düşük oranda bulunur ve sirkeye karakteristik kokusunu verir. Bu sebeple ismi latince de sirke anlamına gelen *acetum* kelimesinden türetilmiştir.



Şekil 3.2 : Asetik Asit Molekülü.

Asetik asit renksiz, korozif, deri için tahriş edici özellikte bir kimyasaldır. Asetik asit benzen, piridin ve dioksanla azeotrop oluşturur. Suyla her oranda karışabilir.

Tablo 3.2 : Asetik Asidin Fiziksel Özellikleri.

Görünüm	Renksiz, keskin kokulu, korozif sıvı
Molekül Ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluk (20°C)	1.05 g/cm ³
Erime Noktası	16.5°C
Kaynama Noktası	118.1°C
Parlama Noktası	43°C
Asidite	4.76
Kırılma İndisi	1.37

Asetik asit, fermentasyonla elde edilebildiği gibi kimyasal prosesler yardımıyla da üretilir. Ham asetik asidin en yaygın ve tercih edilen üretim yöntemi metanolün karbon monoksit gazı ile karbonizasyonu vasıtasıyla üretimidir. Bu yöntem seçimliliği yüksek, yan ürün oluşumu az olduğu için sıklıkla tercih edilir. Asetik asit pek çok farklı

kimyasal proseste yan ürün olarak açığa çıkar, dolayısıyla asetik asidin temel üretim metotlarından biri de yan ürün olarak elde edilen asetik asidin saflaştırılmasıdır.

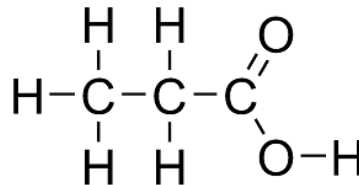
Üretilen ham asetik asidin en önemli kullanım alanı vinil asetat monomeri üretimidir. Vinil asetat monomeri, yapıştırıcı, tutkal ve çok amaçlı emülsiyon polimerlerinin üretiminde kullanılan temel hammaddelerden biridir. Bunun yanı sıra asetik asit tekstil sanayisinde önemli bir hammadde olan selüloz asetat üretiminde, ambalaj hammaddesi olarak kullanılan polietilen tereftalatın sentezinde, önemli bir ilaç hammaddesi olan asetik anhidridin üretiminde kullanılır. Asitlik düzenleyici görevi nedeniyle gıda sektöründe katkı maddesi olarak da kullanılır.

Asetik asidin esterleri de geniş kullanıma sahiptir. Metil asetat, etil asetat ve butil asetat özellikle boya, mürekkep ve polimer sektörlerinde solvent ve katkı maddesi olarak kullanılır. Bu esterler ekstraksiyon solventi olarak da kullanılmaktadır.

Asetik asidin tuzları da esterleri gibi geniş kullanım alanına sahip malzemelerdir. Alüminyum asetat ve amonyum asetat tekstil boyama proseslerinde boya sabitleyici olarak kullanılır. Alkali metal tuzlarından potasyum asetat ise penisilinin saflaştırılmasında kullanılmaktadır[54,55].

3.2.3. Propiyonik Asit

Propiyonik asit, üç karbonlu bir karboksilik asittir. Bazı yağların yapısında bulunur. Yağlara benzer özellik gösteren ilk asittir. Bu nedenle ismi latince ilk yağ anlamına gelen *propon* ve *pion* kelimelerinden türetilmiştir. Propiyonik asit doğal yollardan süt ürünlerinde oluşur, insan metabolizmasında aminoasit parçalanması ve yağ oksidasyonu sırasında yan ürün olarak açığa çıkar.



Şekil 3.3 : Propiyonik Asit Molekülü.

Propiyonik asit renksiz, acı yağimsi kokulu bir sıvıdır. Suyla 99.98°C’de kaynayan azeotrop oluşturur. Suyla ve pek çok solventle her oranda karışma özelliğine sahiptir.

Tablo 3.3 : Propiyonik Asidin Fiziksel Özellikleri.

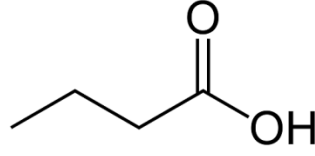
Görünüm	Renksiz, keskin kokulu, korozif sıvı
Molekül Ağırlığı	74.08 g/mol
Yoğunluk (20°C)	0.99 g/cm ³
Erime Noktası	-21°C
Kaynama Noktası	141°C
Parlama Noktası	54°C
Asidite	4.88
Kırılma İndisi	1.3865

Propiyonik asit ve propiyonik asit tuzları temel olarak gıdalarda ve hayvan yemlerinde koruyucu katkı maddesi olarak kullanılır. Propiyonik asit ve tuzları bakteri, fungi, böcek ve bakterilere oluşumunu önler. Tuzlarının koruyuculuk özelliği asidin kendisini göre daha düşüktür, ancak asidin korozif olması uygulanacak alana göre tuzun tercih edilmesine sebep olabilir. Propiyonik asidin kalsiyum, sodyum ve amonyum tuzları nötral tada ve kokuya sahiptir, dolayısıyla hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanımı tercih edilir. Bunun yanı sıra hayvan yemi ve tahıl depolanan silolarda, içme suyunda, unlu mamullerin ve süt ürünlerinin üretiminde de koruyucu olarak kullanılmaktadır.

Propiyonik asidin çinko, civa, kurşun gibi metallerle oluşturduğu tuzlar kauçuk vulkanizasyonunu hızlandırıcı ajanlar olarak görev yapar. Propiyonik asidin esterleri ise boya ve reçinelerde solvent olarak kullanılır. Meyveye benzer kokuları sayesinde aroma ve tatlandırıcı üretiminde de kullanılabilirler[54,57].

3.2.4. Butirik Asit

Butirik asit, dört karbonlu karboksilik asittir. Hayvansal ve bitkisel yağlarda ester halde bulunur. Terde, kismukta ve bazı vücut sıvılarında, bozulmuş tereyağında ve peynirde bulunur. İsmi tereyağına benzeyen kokusundan ötürü yunancada tereyağı anlamına gelen *butoqoc* kelimesinden türetilmiştir.



Şekil 3.4 : Butirik Asit Molekülü.

Butirik asit renksiz, keskin ve kötü kokan korozyif bir sıvıdır. Suda her oranda çözünür ve su ile 99.4 °C’de kaynayan azeotrop oluşturur.

Tablo 3.4 : Butirik Asidin Fiziksel Özellikleri.

Görünüm	Renksiz, keskin kokulu, korozyif sıvı
Molekül Ağırlığı	88.11 g/mol
Yoğunluk (20°C)	0.959 g/cm ³
Erime Noktası	-5 °C
Kaynama Noktası	163.7 °C
Parlama Noktası	54°C
Asidite	4.82
Kırılma İndisi	1.3985

Butirik asit şekerden, nişastadan, metanolden veya karbonmonoksitten farklı enzimler yardımıyla fermantasyon yoluyla üretilir. Enzimatik prosesler maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle yaygınlaşmamıştır, dolayısıyla butirik asidin en yaygın üretim yöntemi butiraldehidin yükseltgenmesi yoluyla üretilmesidir.

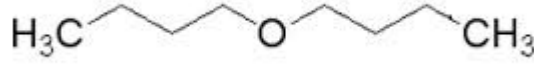
Butirik asidin monoalkollerle olan esterleri tatlı meyve aromasına sahip olduğu için parfüm ve kozmetik üretiminde hammadde olarak kullanılır. Esterleri vernik ve plastik üretiminde de kullanılmaktadır.

Selüloz butiratin fiziksel stabilitesi ve erime davranışı plastik üretiminde avantaj sağlar. Gliserol butiratlar ve N-arilbutilamidler ise selülozik plastikler için yumuşatıcı olarak kullanılır[52-54].

3.3. KULLANILAN SOLVENT : DİBUTİL ETER

Eterler, R-O-R’ genel formülüyle gösterilen bileşiklerdir. Alkol anhidridi olarak da adlandırılırlar. Eterler pek çok alanda solvent olarak kullanılır.

Dibutil eter, sekiz karbonlu alifatik ve basit bir eterdir. Renksiz, keskin karekteristik kokuya sahip bir sıvıdır. 1 - butanolün sülfirik asit varlığında anhidrit hale getirilmesiyle elde edilir.



Şekil 3.5 : Dibutil Eter Molekülü.

Dibutil eter, doğal ve sentetik yağlar, reçineler ile organik asitler için çok iyi solvent özelliği gösterir. Suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan sulu ortamdan yapılacak ekstraksiyonlar için solvent olarak kullanımı uygundur. Bazı Grignard reaksiyonlarında reaksiyon ortamı işlev görür. Kompakt disk üretiminde solvent olarak kullanılan dibutil eter bazı Avrupa ülkelerinde gıda katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır[58].

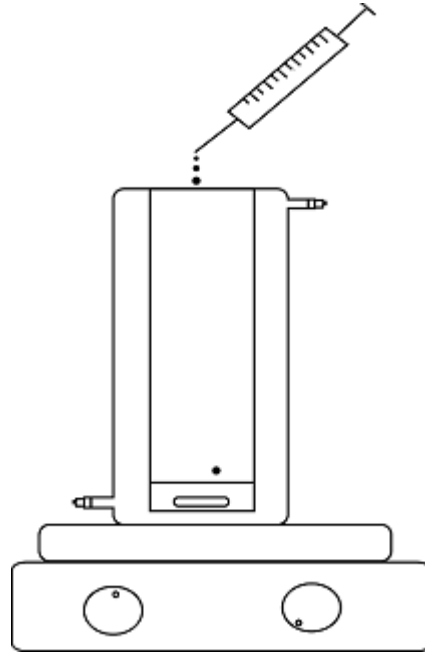
Tablo 3.5 : Dibutil Eterin Fiziksel Özellikleri.

Görünüm	Renksiz, keskin kokulu sıvı
Molekül Ağırlığı	130.22 g / mol
Yoğunluk (20°C)	0.7704 g/cm ³
Erime Noktası	-95.2 °C
Kaynama Noktası	140.3 °C
Parlama Noktası	25°C
Kırılma İndisi	1.3981

3.4.DENEYSEL YÖNTEM

3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Üçlü bir sistemin çözünürlük eğrisinin çizilmesi için farklı oranlarda su-asit karışımları hazırlanarak sistem heterojen hale gelene kadar enjektör ile damla damla solvent ilavesi yapılmıştır. Ortam heterojen hale geldiği anda ilave kesilip solvent sarfiyatı kaydedilmiştir. Heterojen durumdaki sistemdeki komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece çözünürlük eğrisinin rafinat kolu bileşimleri elde edilmiştir. Aynı işlem farklı oranlarda hazırlanan asit-solvent sistemine enjektör ile damla damla su ilave edilmesiyle ekstrakt kol bileşimlerinin belirlenmesi için tekrar edilmiştir. Ekstrakt ve rafinat kolların birleştirilmesi ile çözünürlük eğrisi elde edilmiştir. Bu çalışmada çözünürlük eğrisi verileri 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K sıcaklıklarında belirlenmiştir.



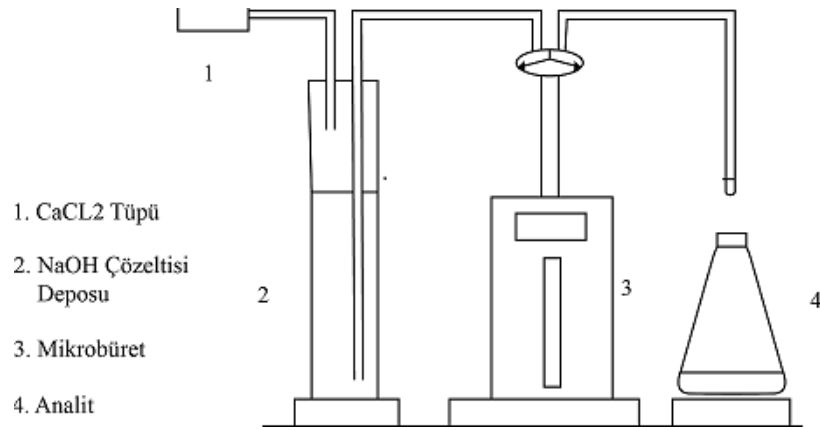
Şekil 3.6 : Çözünürlük Eğrisi Deney Düzeneği.

3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Çözünürlük eğrisi belirlendikten sonra heterojen bölgede noktalar seçilerek bu noktalara karşılık gelen bileşimlerde karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar 293.15, 303.15, 313.15 K sıcaklıklarında 2 saat boyunca sabit sıcaklıktaki su banyosunda çalkalanmıştır. İki saatin sonunda numuneler santrifüj tüplerine alınıp 2000 rpmde 10 dakika santrifüj edilmiştir. Bu şekilde fazlar ayrılmıştır. Alt ve üst fazlardan enjektör yardımıyla fazlar numune şişelerine aktarılmıştır. Her bir fazdan belli miktar numune alınıp 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir. Bu şekilde ekstrakt ve rafinat fazlardaki asit konsantrasyonları belirlenmiştir. Sarfiyatlardan % asit miktarı hesaplanarak, çözünürlük eğrisi üzerinde ekstrakt ve rafinat kollarında işaretlenmiştir. İşaretlenen noktalar birleştirilerek bağlantı doğruları çizilmiştir.

$$g_{\text{asit}} = (N_x f_x S_{\text{NaOH}} M/e) \times 10^{-3} \quad (3.1)$$

$$\% \text{asit} = (g_{\text{asit}} / T) \times 100 \quad (3.2)$$



Şekil 3.7 : Bağlantı Doğruları Deney Düzenegi.

3.4.3. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Çözünürlük diyagramı için deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verilerinin güvenilirliği Othmer-Tobias ve Hand tarafından öne sürülen eşitliklerle kontrol edilebilir[7,8].

Othmer-Tobias Bağıntısı;

$$\ln [(1-W_{33})/(W_{33})] = a \ln [(1-W_{11})/(W_{11})] + b \quad (3.3)$$

Hand Bağıntısı;

$$\ln (W_{23}/W_{33}) = a \ln (W_{21}/W_{11}) + b \quad (3.4)$$

4. BULGULAR

4.1. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ

Su - Formik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemine ait sıvı-sıvı dengesi verileri 293.15, 303.15 ve 313.15 K. Sıcaklıklarında belirlenmiştir.

4.1.1. Su - Formik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 293.15 K.

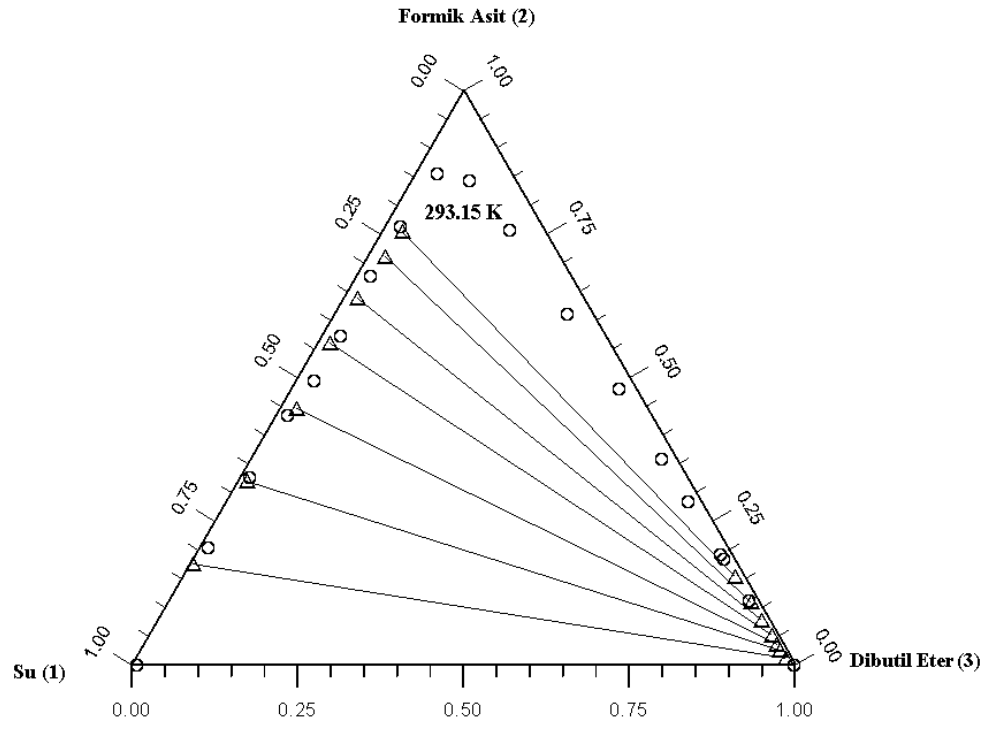
Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1’de, deneysel bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.1’de görülmektedir.

Tablo 4.1 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0.0000	0.0072
0.7839	0.2036	0.0125
0.6582	0.3270	0.0148
0.5487	0.4346	0.0167
0.4782	0.4949	0.0269
0.3990	0.5734	0.0277
0.3030	0.6760	0.0210
0.2138	0.7627	0.0235
0.1120	0.8560	0.0320
0.0690	0.8442	0.0868
0.0520	0.7578	0.1902
0.0381	0.6117	0.3502
0.0224	0.3583	0.6193
0.0143	0.1114	0.8743
0.0159	0.1839	0.8002
0.0187	0.2844	0.6969
0.0256	0.4811	0.4933
0.0177	0.1914	0.7909
0.0011	0.0000	0.9989

Tablo 4.2 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.8197	0.1758	0.0045	0.0082	0.0121	0.9797
0.6661	0.3196	0.0143	0.0091	0.0251	0.9658
0.5282	0.4468	0.0250	0.0090	0.0362	0.9548
0.4212	0.5607	0.0181	0.0090	0.0527	0.9383
0.3402	0.6383	0.0215	0.0112	0.0785	0.9103
0.2618	0.7110	0.0272	0.0118	0.1092	0.8790
0.2149	0.7546	0.0305	0.0131	0.1547	0.8322



Şekil 4.1 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutyl Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K
 o : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.

4.1.2. Su - Formik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 303.15 K

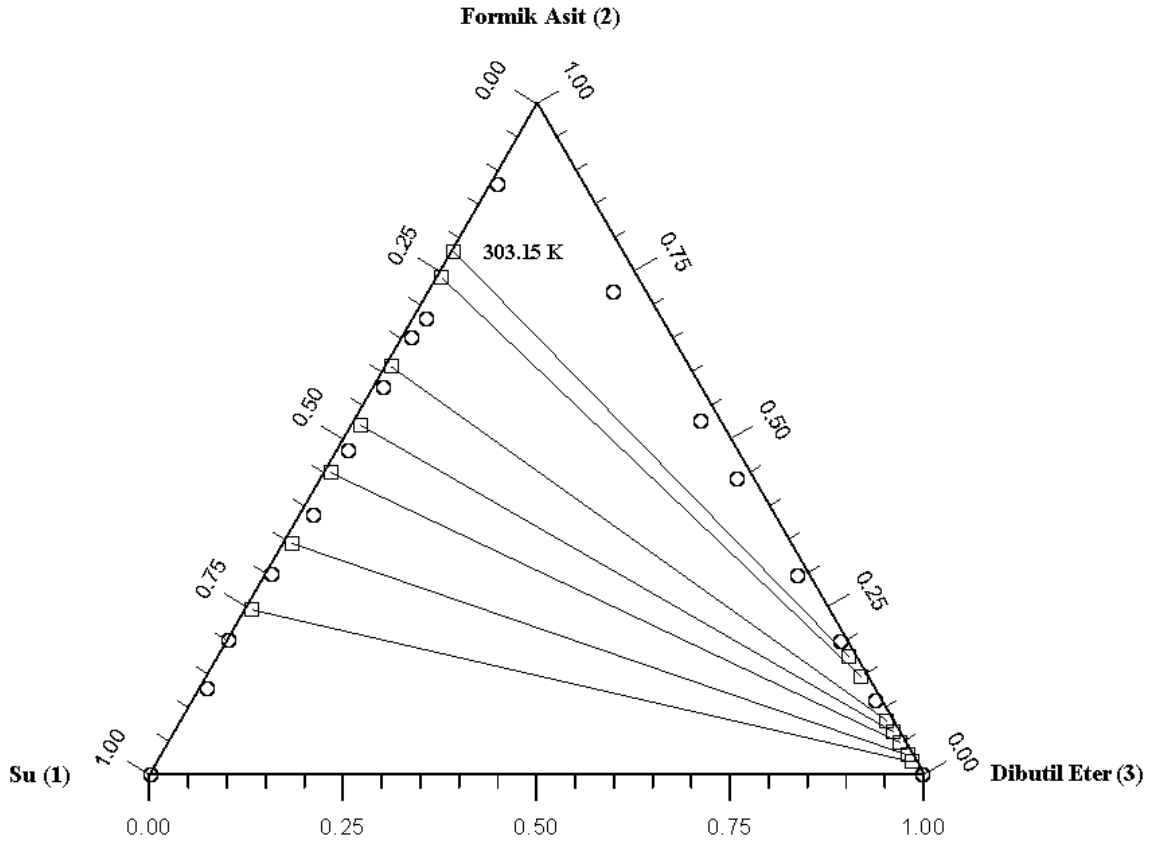
Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.3'te, deneysel bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.2'de görülmektedir.

Tablo 4.3 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0.0000	0.0072
0.8618	0.1283	0.0099
0.7969	0.1993	0.0038
0.6930	0.2988	0.0082
0.5940	0.3871	0.0189
0.5027	0.4817	0.0155
0.4100	0.5762	0.0138
0.3352	0.6507	0.0141
0.3033	0.6789	0.0178
0.1096	0.8802	0.0102
0.0416	0.7190	0.2394
0.0202	0.4396	0.5403
0.0246	0.5275	0.4478
0.0148	0.2964	0.6888
0.0069	0.1106	0.8825
0.0073	0.1985	0.7942
0.0013	0.0000	0.9987

Tablo 4.4 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.7443	0.2454	0.0103	0.0059	0.0189	0.9752
0.6441	0.3446	0.0113	0.0061	0.0292	0.9647
0.5405	0.4496	0.0099	0.0069	0.0481	0.9450
0.4671	0.5207	0.0122	0.0071	0.0633	0.9296
0.3840	0.6079	0.0081	0.0076	0.0805	0.9119
0.2520	0.7401	0.0079	0.0082	0.1464	0.8454
0.2172	0.7801	0.0027	0.0085	0.1754	0.8161



Şekil 4.2 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K
 ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.

4.1.3. Su - Formik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 313.15 K

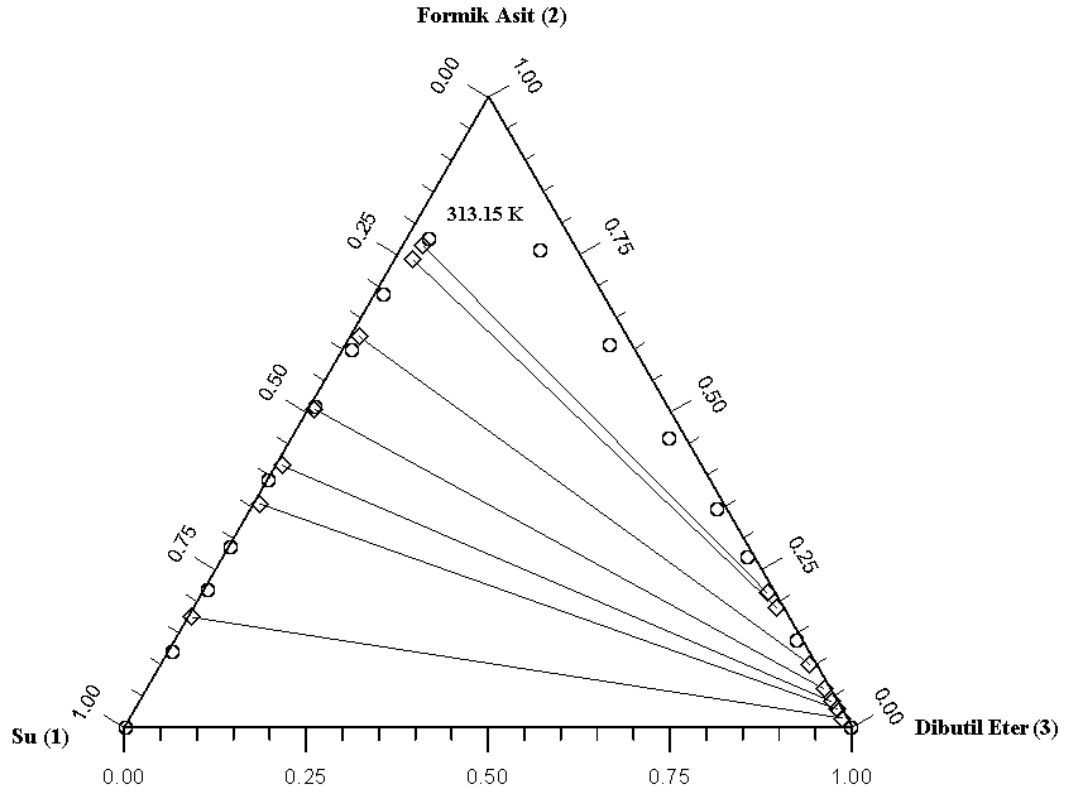
Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.5'te, deneysel bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.3'te görülmektedir.

Tablo 4.5 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9978	0	0.0022
0.8729	0.1197	0.0074
0.7760	0.2190	0.0050
0.7101	0.2863	0.0036
0.6050	0.3934	0.0016
0.4824	0.5092	0.0084
0.3870	0.5990	0.0140
0.2998	0.6870	0.0132
0.1942	0.7743	0.0315
0.0500	0.7579	0.1921
0.0210	0.4588	0.5202
0.0298	0.6068	0.3634
0.0124	0.3463	0.6413
0.0083	0.2697	0.7220
0.0078	0.1373	0.8549
0.0016	0	0.9984

Tablo 4.6 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{31}	W_{23}	W_{33}
0.8192	0.1750	0.0058	0.0051	0.0146	0.9803
0.6363	0.3553	0.0084	0.0059	0.0298	0.9643
0.5752	0.4157	0.0091	0.0069	0.0410	0.9521
0.4858	0.5053	0.0089	0.0071	0.0610	0.9319
0.3671	0.6206	0.0123	0.0079	0.1005	0.8916
0.2319	0.7426	0.0255	0.0081	0.1901	0.8018
0.2069	0.7643	0.0288	0.0094	0.2140	0.7766



Şekil 4.3 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutyl Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K
 ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu.

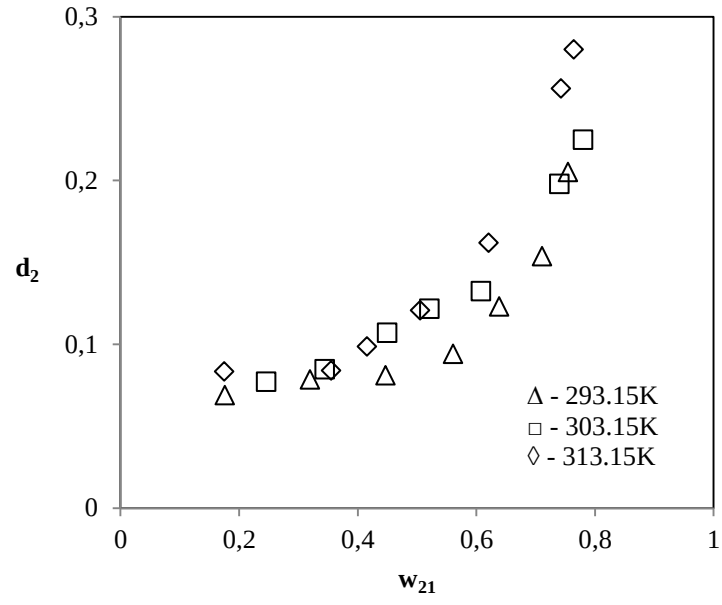
4.2. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ

Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

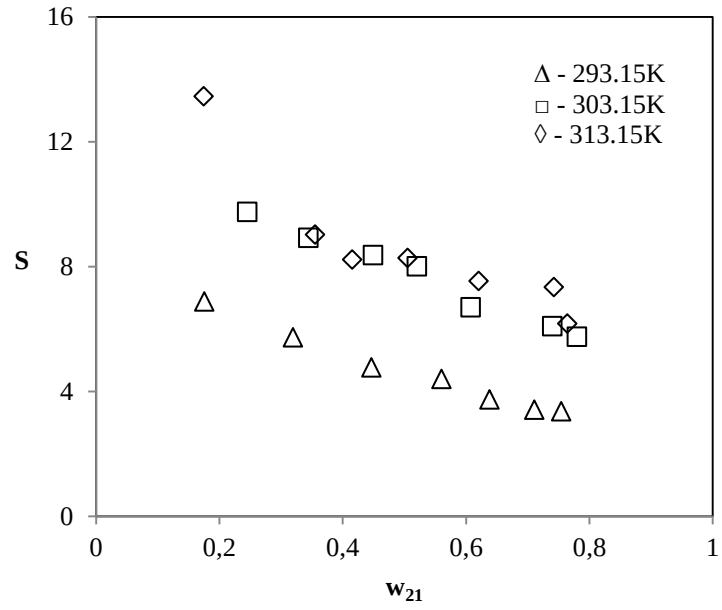
Tablo 4.7 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık / K	$d_1(W_{13}/W_{11})$	$d_2 (W_{23}/W_{21})$	S (d_2/d_1)
293.15	0.0100	0.0688	6.88
	0.0137	0.0785	5.73
	0.0170	0.0810	4.76
	0.0214	0.0940	4.39
	0.0329	0.1230	3.74
	0.0451	0.1536	3.41
	0.0610	0.2050	3.36
303.15	0.0079	0.0770	9.75
	0.0095	0.0847	8.92
	0.0128	0.1070	8.36
	0.0152	0.1216	8.00
	0.0198	0.1324	6.69
	0.0325	0.1978	6.08
	0.0391	0.2348	5.75
313.15	0.0062	0.0834	13.45
	0.0093	0.0839	9.02
	0.0120	0.0986	8.22
	0.0146	0.1207	8.27
	0.0215	0.1619	7.53
	0.0349	0.2560	7.34
	0.0454	0.2800	6.17

Dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerlerinin sulu fazdaki asit konsantrasyonuyla değişimi Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’te verilmiştir.



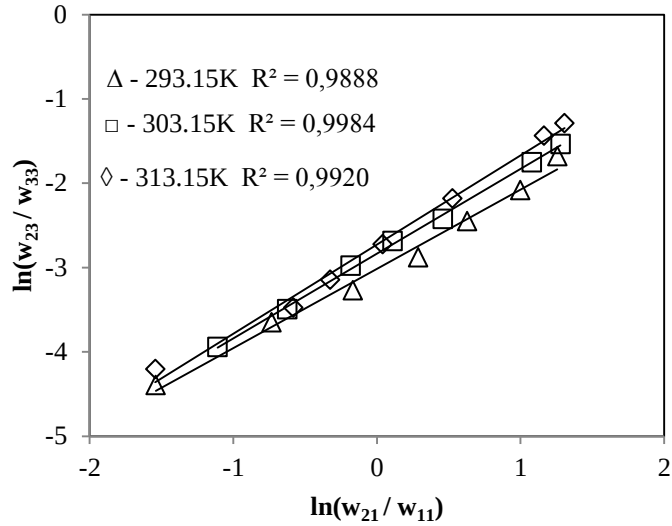
Şekil 4.4 : Dağılım Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Formik Asit Konsantrasyonu (w_{21}) Değişimi.



Şekil 4.5 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Formik Asit Konsantrasyonu (w_{21}) Değişimi.

4.3. SU - FORMİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER - TOBIAS KORELASYONLARI

Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Hand korelasyonu Şekil 4.6'da sunulmuştur. Hand korelasyonuna ait parametreler ise Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

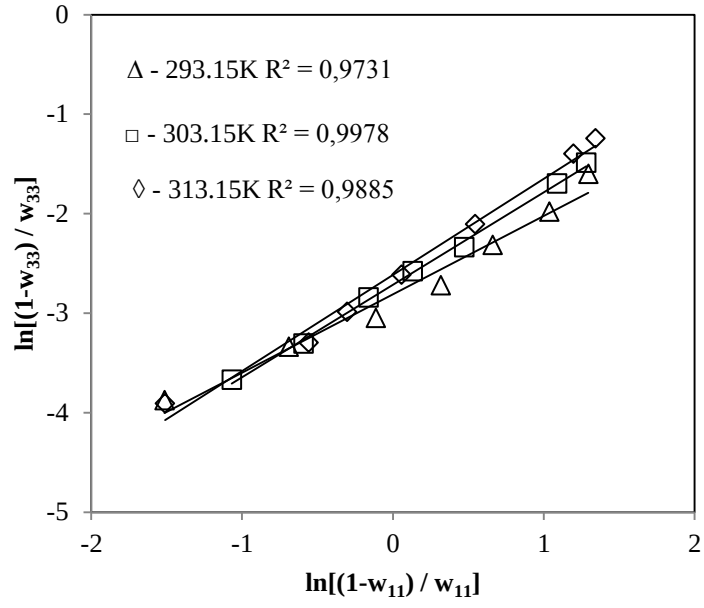


Şekil 4.6 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.

Tablo 4.8 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R^2
293.15	0.9394	-3.0143	0.9888
303.15	1.0047	-2.8334	0.9984
313.45	1.0573	-2.7262	0.9920

Su - Formik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Othmer - Tobias korelasyonları Şekil 4.7'de sunulmuştur. Othmer - Tobias korelasyonuna ait parametreler ise Tablo 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.7 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları.

Tablo 4.9 : Su (1) - Formik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R^2
293.15	1.2351	3.4753	0.9731
303.15	1.0730	2.9128	0.9978
313.15	1.0224	2.6747	0.9885

4.4. SU - ASETİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ

Su - Asetik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemine ait sıvı-sıvı dengesi verileri 293.15, 303.15 313.15 K sıcaklıklarında belirlenmiştir.

4.4.1. Su - Asetik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 293.15 K

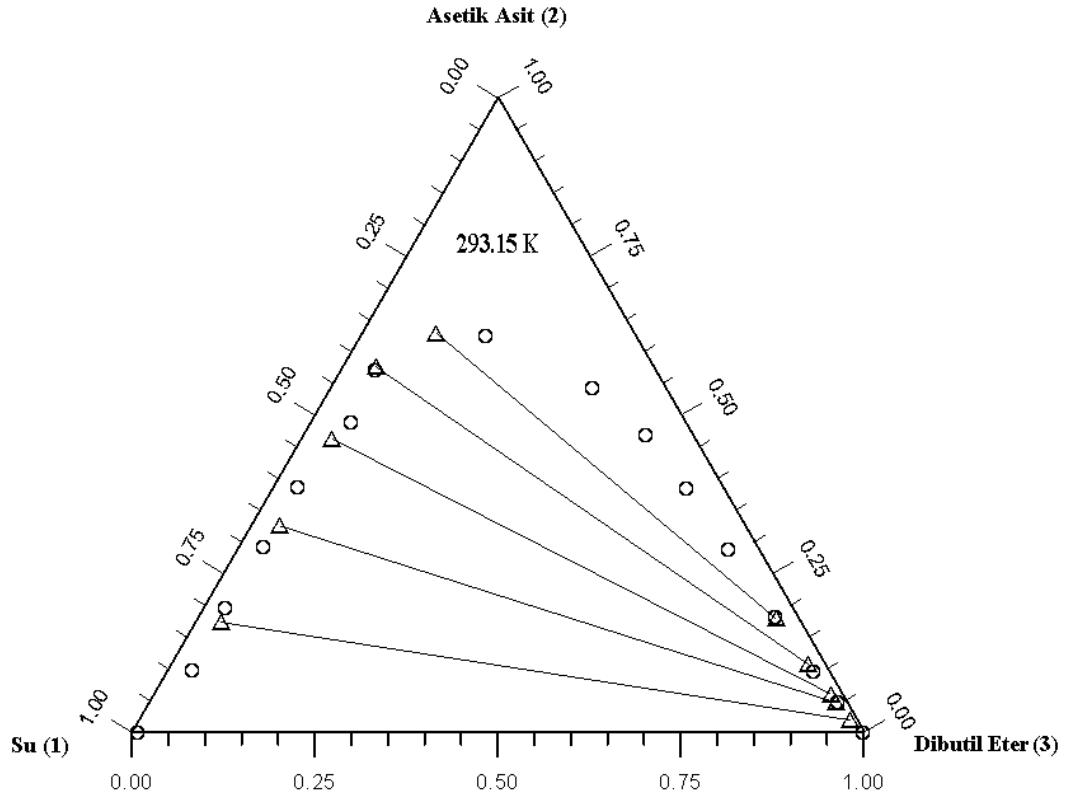
Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.10'da, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.11'de belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.8'de belirtilmiştir.

Tablo 4.10 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0.0000	0.0072
0.8697	0.0970	0.0333
0.7753	0.1950	0.0297
0.6752	0.2921	0.0327
0.5810	0.3860	0.0330
0.4579	0.4878	0.0544
0.3832	0.5698	0.0470
0.1003	0.5417	0.3580
0.2045	0.6251	0.1703
0.0639	0.4681	0.4680
0.0496	0.3846	0.5658
0.0300	0.1815	0.7885
0.0405	0.2879	0.6716
0.0199	0.0964	0.8837
0.0122	0.0475	0.9403
0.0011	0.0000	0.9989

Tablo 4.11 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.7914	0.1736	0.0350	0.0092	0.0196	0.9712
0.6346	0.3254	0.0400	0.0139	0.0467	0.9394
0.4950	0.4629	0.0421	0.0147	0.0606	0.9247
0.3786	0.5763	0.0451	0.0219	0.1075	0.8706
0.2691	0.6293	0.1016	0.0302	0.1797	0.7901



Şekil 4.8 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K
 o : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.

4.4.2. Su - Asetik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 303.15 K

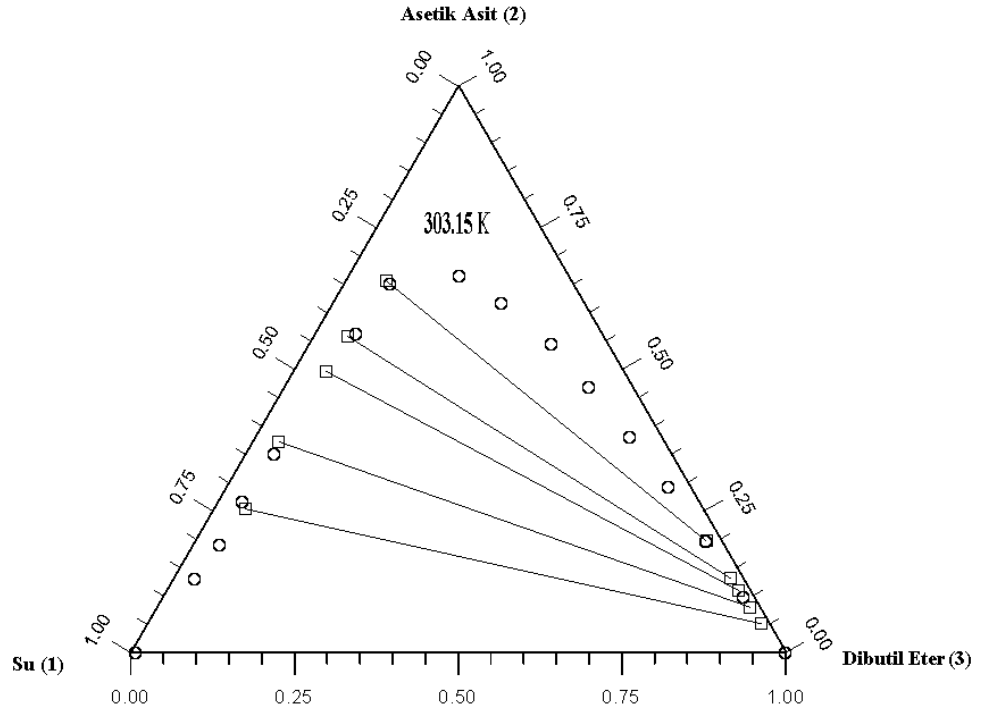
Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.11’de, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.12’de belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.9’da belirtilmiştir.

Tablo 4.12 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0	0.0072
0.8382	0.1299	0.0319
0.7704	0.1893	0.0403
0.6063	0.3496	0.0441
0.6973	0.2654	0.0373
0.3756	0.5624	0.0620
0.2788	0.6499	0.0713
0.1664	0.6640	0.1696
0.1252	0.6172	0.2576
0.0861	0.5449	0.3690
0.0662	0.4676	0.4662
0.0482	0.3812	0.5706
0.0328	0.2917	0.6755
0.0240	0.1950	0.7810
0.0166	0.0980	0.8854
0.0013	0	0.9987

Tablo 4.13 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.6980	0.2540	0.0480	0.0109	0.0512	0.9379
0.5874	0.3723	0.0403	0.0134	0.0802	0.9064
0.4539	0.4972	0.0489	0.0165	0.1100	0.8735
0.3899	0.5591	0.0510	0.0180	0.1314	0.8506
0.2815	0.6565	0.0620	0.0225	0.1971	0.7804



Şekil 4.9 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K
 ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.

4.4.3. Su - Asetik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 313.15 K

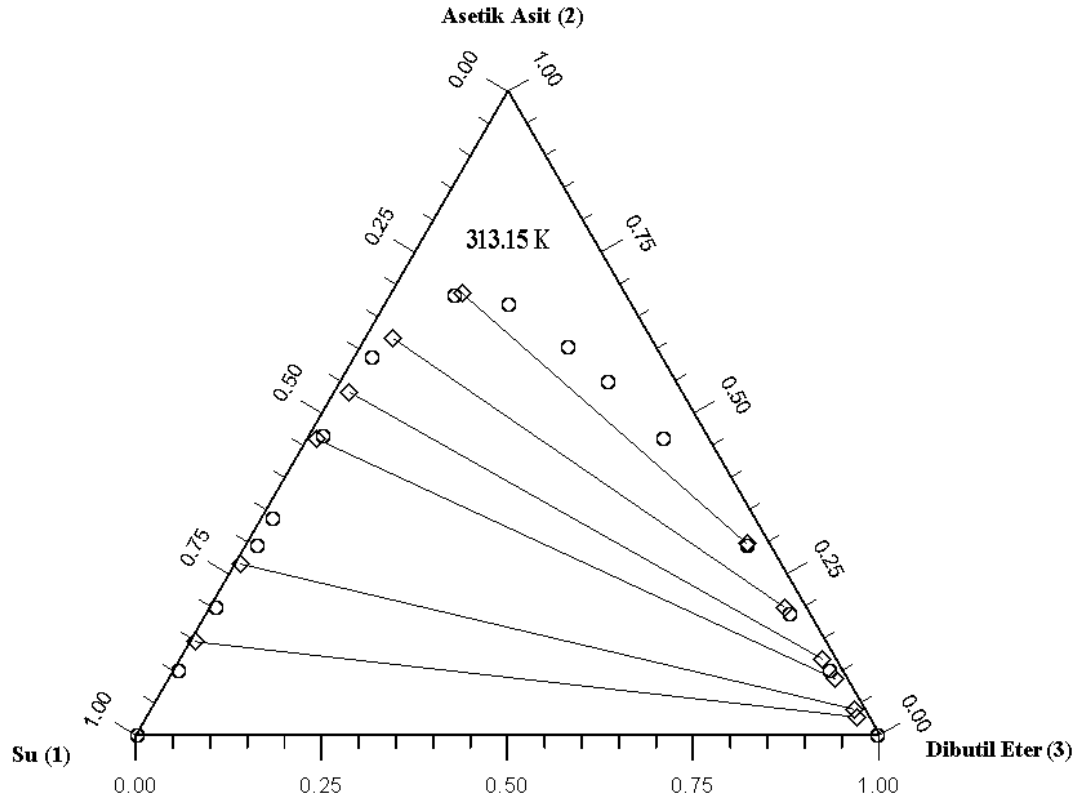
Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.13'te deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.14'te belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.10'da belirtilmiştir.

Tablo 4.14 : Su (1) - Asetik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9978	0.0000	0.0022
0.8929	0.0998	0.0073
0.7937	0.1976	0.0087
0.6896	0.2946	0.0158
0.6486	0.3357	0.0158
0.5149	0.4646	0.0204
0.3899	0.5859	0.0243
0.2305	0.6822	0.0873
0.1640	0.6692	0.1668
0.1173	0.6018	0.2809
0.0900	0.5478	0.3622
0.0600	0.4596	0.4804
0.0301	0.2936	0.6762
0.0258	0.1889	0.7853
0.0166	0.0999	0.8835
0.0016	0.0000	0.9984

Tablo 4.15 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.8472	0.1451	0.0077	0.0095	0.0221	0.9684
0.7267	0.2662	0.0071	0.0133	0.0403	0.9464
0.5271	0.4604	0.0125	0.0149	0.0874	0.8977
0.4462	0.5331	0.0207	0.0170	0.1186	0.8644
0.3456	0.6164	0.0380	0.0277	0.1987	0.7736
0.2177	0.6860	0.0963	0.0289	0.2972	0.6739



Şekil 4.10 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutitl Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K
 K o : Çözünürlük Eğrisi ◊ : Bağlantı Doğrusu.

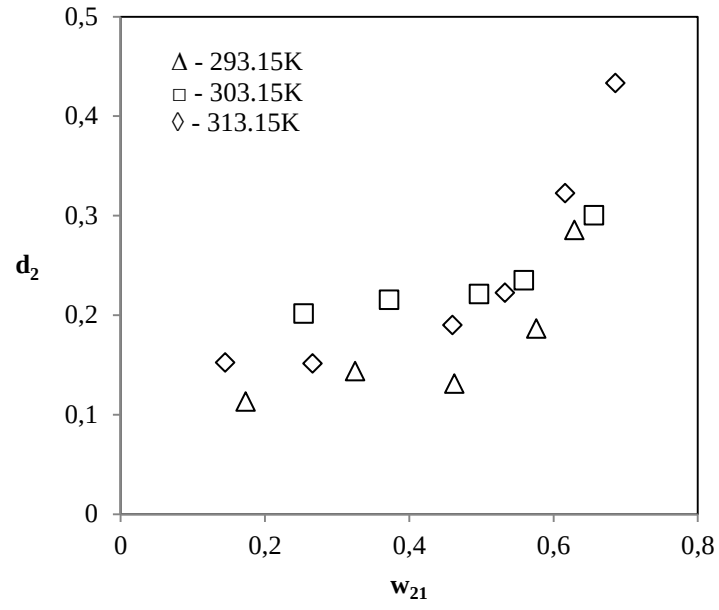
4.5. SU - ASETİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ

Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel katsayısı ve ayırma faktörü Tablo 4.16’da verilmiştir.

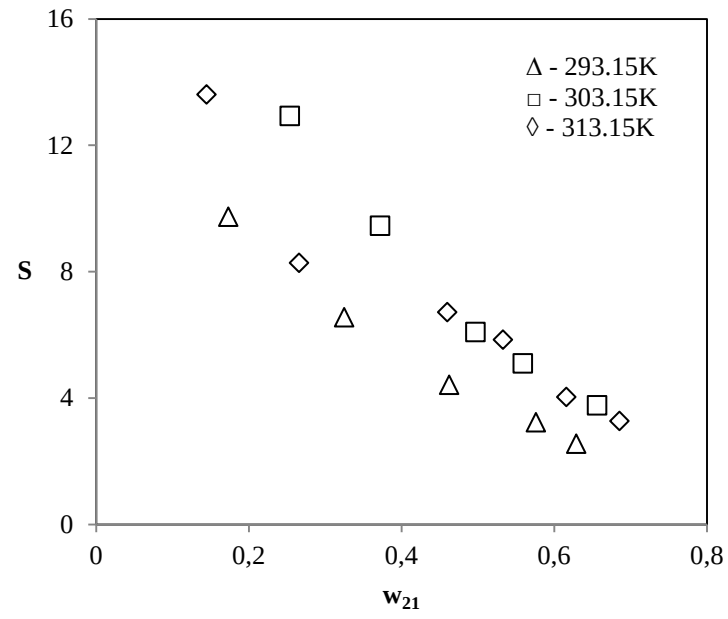
Tablo 4.16 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık / K	$d_1(w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	S (d_2/d_1)
293.15	0.0116	0.1129	9.73
	0.0219	0.1435	6.55
	0.0297	0.1309	4.41
	0.0578	0.1865	3.23
	0.1122	0.2856	2.55
303.15	0.0156	0.2016	12.92
	0.0228	0.2154	9.45
	0.0364	0.2212	6.08
	0.0462	0.2350	5.09
	0.0799	0.3002	3.76
313.15	0.0112	0.1523	13.60
	0.0183	0.1514	8.27
	0.0283	0.1898	6.71
	0.0381	0.2225	5.84
	0.0802	0.3224	4.02
	0.1328	0.4332	3.26

Dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerlerinin sulu fazdaki asit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



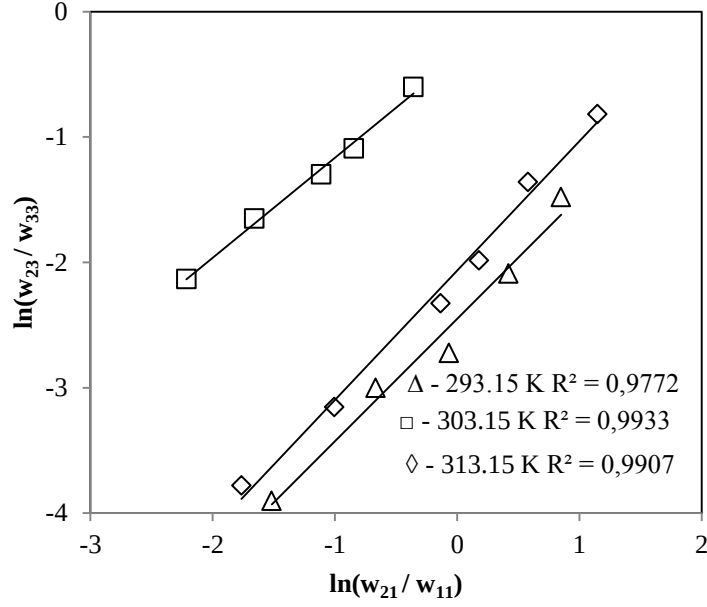
Şekil 4.11 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Asetik Asit Konsantrasyonu ile (w_{21}) Değişimi.



Şekil 4.12 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Asetik Asit Konsantrasyonu ile (w_{21}) Değişimi.

4.6. SU - ASETİK ASİT- DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER - TOBIAS KORELASYONLARI

Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Hand korelasyonu Şekil 4.13'te sunulmuştur. Hand korelasyonuna ait parametreler ise Tablo 4.'de gösterilmiştir.

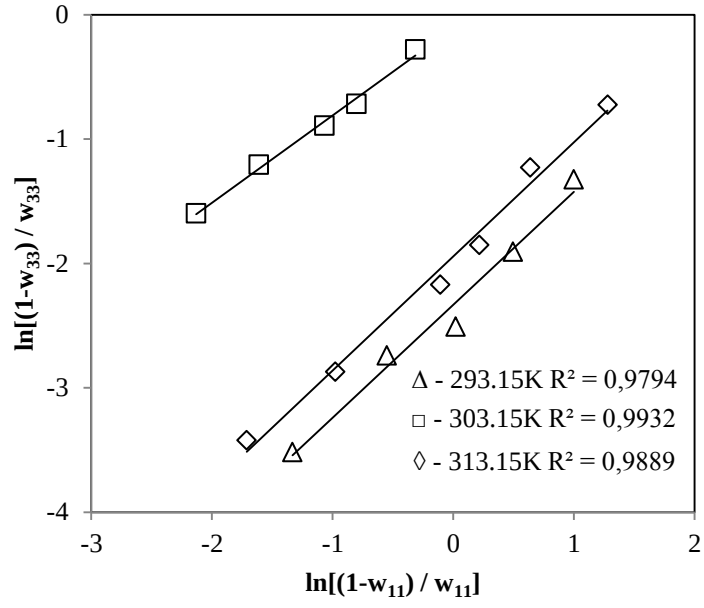


Şekil 4.13 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.

Tablo 4.17 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık /K	a	b	R ²
293.15	0.9770	-2.4485	0.9772
303.15	0.7977	-0.3681	0.9933
313.15	1.0318	-2.2064	0.9907

Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Othmer - Tobias korelasyonu Şekil 4.13'te sunulmuştur. Othmer - Tobias korelasyonuna ait parametreler ise Tablo 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları.

Tablo 4.18 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık /K	a	b	R^2
293.15	0.9078	-2.3325	0.9794
303.15	0.7027	-0.1057	0.9932
313.15	0.9176	-1.9436	0.9889

4.7. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ

Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemine ait sıvı-sıvı dengesi verileri 293.15, 303.15 ve 313.15 K sıcaklıklarında belirlenmiştir.

4.7.1. Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter, 293.15 K.

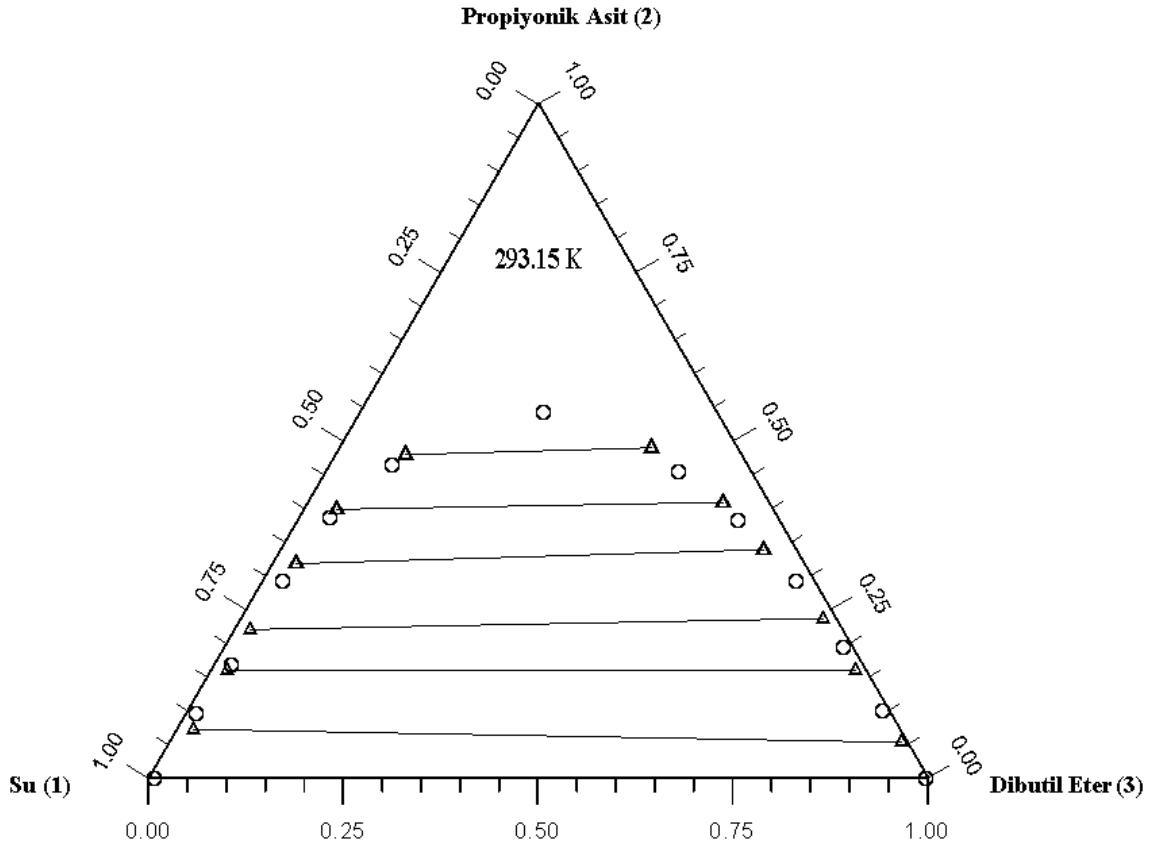
Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.19’da, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.20’de belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.15’te belirtilmiştir.

Tablo 4.19 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0.0000	0.0072
0.8908	0.0960	0.0132
0.6821	0.2916	0.0263
0.8100	0.1677	0.0222
0.5730	0.3867	0.0404
0.4545	0.4639	0.0816
0.2220	0.5430	0.2350
0.0922	0.4539	0.4538
0.0511	0.3822	0.5667
0.0223	0.2924	0.6853
0.0110	0.1950	0.7940
0.0077	0.1003	0.8920
0.0011	0.0000	0.9989

Tablo 4.20 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.9062	0.0724	0.0214	0.0066	0.0532	0.9402
0.8201	0.1593	0.0206	0.0120	0.1592	0.8288
0.7601	0.2204	0.0195	0.0150	0.2369	0.7481
0.6516	0.3182	0.0302	0.0408	0.3390	0.6202
0.5591	0.3988	0.0421	0.0570	0.4092	0.5338
0.4301	0.4798	0.0901	0.1089	0.4901	0.4010



Şekil 4.15 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.

4.7.2. Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter, 303.15 K.

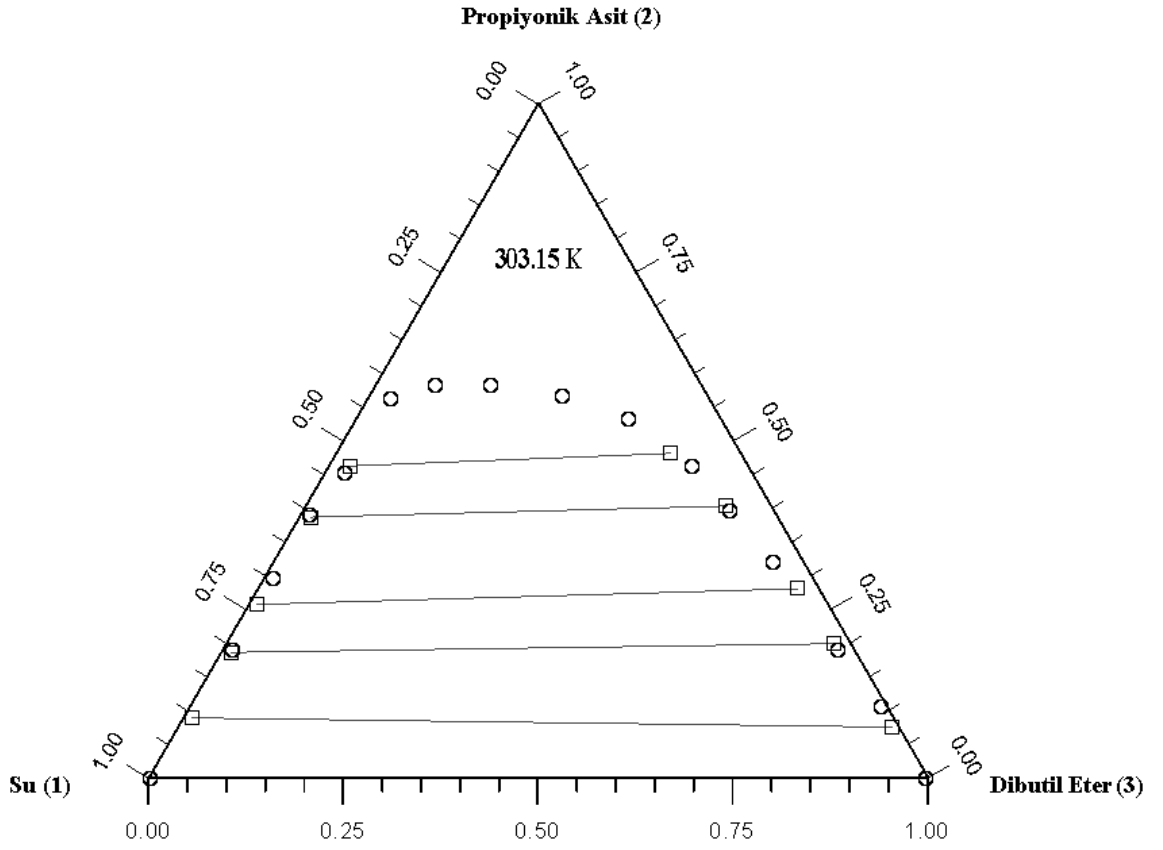
Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.19’da, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.20’de belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.15’te belirtilmiştir.

Tablo 4.21 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0	0.0072
0.7964	0.1909	0.0127
0.6921	0.2960	0.0119
0.5976	0.3901	0.0123
0.5210	0.4523	0.0267
0.4068	0.5634	0.0298
0.3410	0.5830	0.0759
0.2693	0.5827	0.1480
0.1861	0.5667	0.2472
0.1167	0.5323	0.3509
0.0700	0.4626	0.4673
0.0559	0.3959	0.5481
0.0376	0.3209	0.6416
0.0193	0.1909	0.7898
0.0054	0.1065	0.8880
0.0013	0	0.9987

Tablo 4.22 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.8998	0.0895	0.0107	0.0077	0.0759	0.9164
0.8004	0.1867	0.0129	0.0200	0.1996	0.7804
0.7319	0.2578	0.0103	0.0255	0.2813	0.6932
0.5985	0.3874	0.0141	0.0571	0.4037	0.5392
0.5102	0.4632	0.0266	0.0880	0.4819	0.4301



Şekil 4.16 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.

4.7.3. Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter Sistemi, 313.15 K

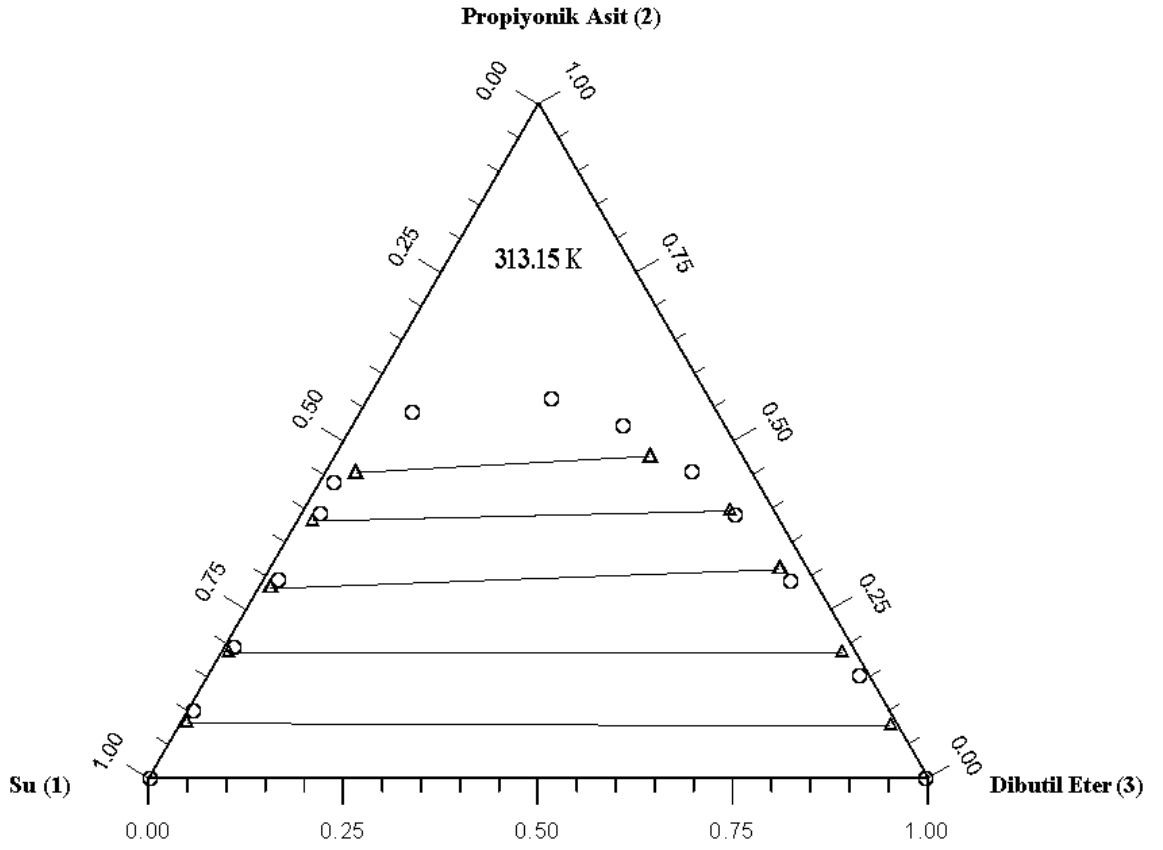
Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.23'te, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.24'te belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı Şekil 4.17'de belirtilmiştir.

Tablo 4.23 : Su (1) - Propiyonik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9978	0	0.0022
0.8924	0.0996	0.0080
0.7936	0.1942	0.0122
0.6852	0.2950	0.0198
0.5829	0.3929	0.0242
0.5424	0.4378	0.0198
0.3900	0.5431	0.0668
0.2016	0.5631	0.2353
0.1286	0.5225	0.3489
0.0751	0.4536	0.4713
0.0520	0.3897	0.5583
0.0282	0.2928	0.6790
0.0106	0.1524	0.8370
0.0016	0	0.9984

Tablo 4.24 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.9098	0.0815	0.0087	0.0087	0.0769	0.9144
0.8038	0.1870	0.0092	0.0171	0.1855	0.7974
0.7037	0.2812	0.0151	0.0350	0.3094	0.6556
0.5985	0.3814	0.0201	0.0550	0.3964	0.5486
0.5072	0.4532	0.0396	0.1173	0.4775	0.4052



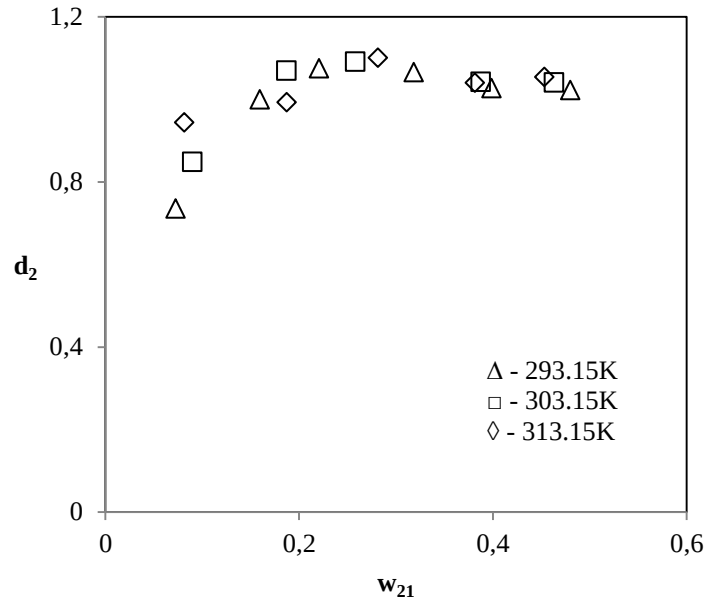
Şekil 4.17 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu.

4.8. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİ

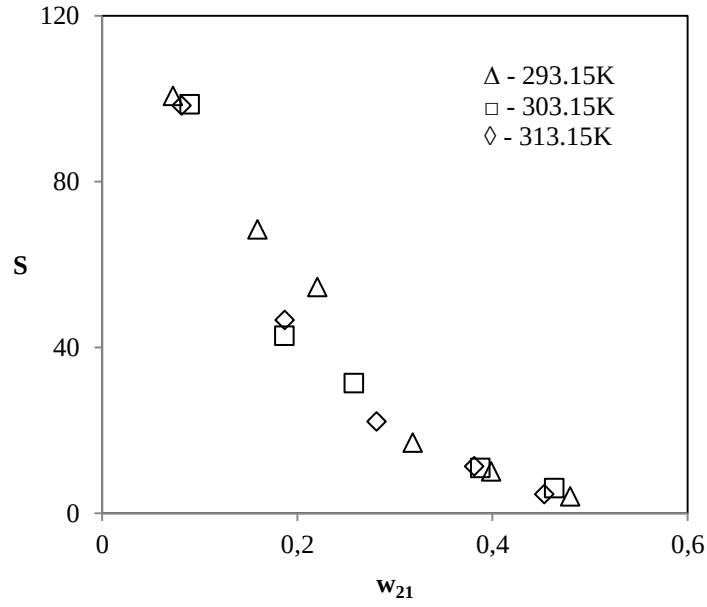
Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.25'te verilmiştir.

Tablo 4.25 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık / K	$d_1(w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	S (d_2/d_1)
293.15	0.0073	0.7348	100.66
	0.0146	0.9994	68.45
	0.0197	1.0749	54.56
	0.0626	1.0654	17.02
	0.1019	1.0261	10.07
	0.2325	1.0215	4.03
303.15	0.0086	0.8480	98.60
	0.0250	1.0691	42.76
	0.0348	1.0912	31.36
	0.0954	1.0421	10.92
	0.1725	1.0404	6.03
313.15	0.0096	0.9436	98.28
	0.0213	0.9920	46.57
	0.0497	1.1003	22.14
	0.0919	1.0393	11.31
	0.2313	1.0536	4.56



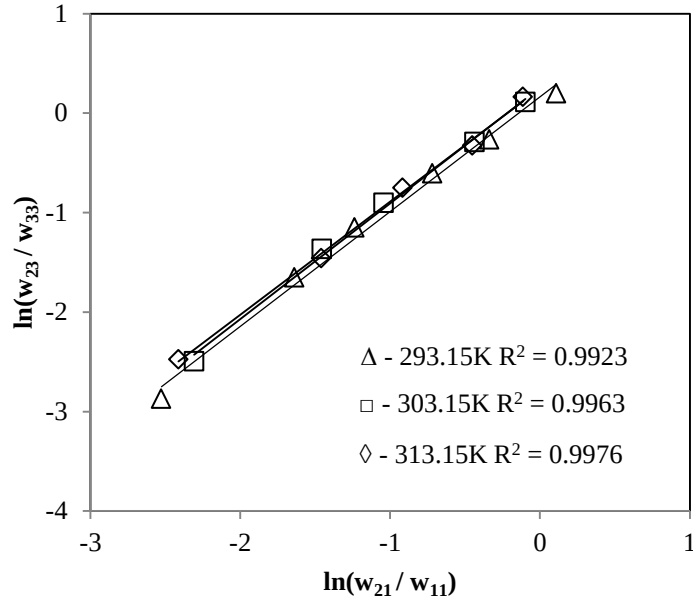
Şekil 4.18 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Propiyonik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.



Şekil 4.19 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Propiyonik Asit Konsantrasyonuyla (w_{21}) Değişimi.

4.9. SU - PROPİYONİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER-TOBIAS KORELASYONLARI

Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Hand korelasyonuna ait korelasyon parametreleri ise Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

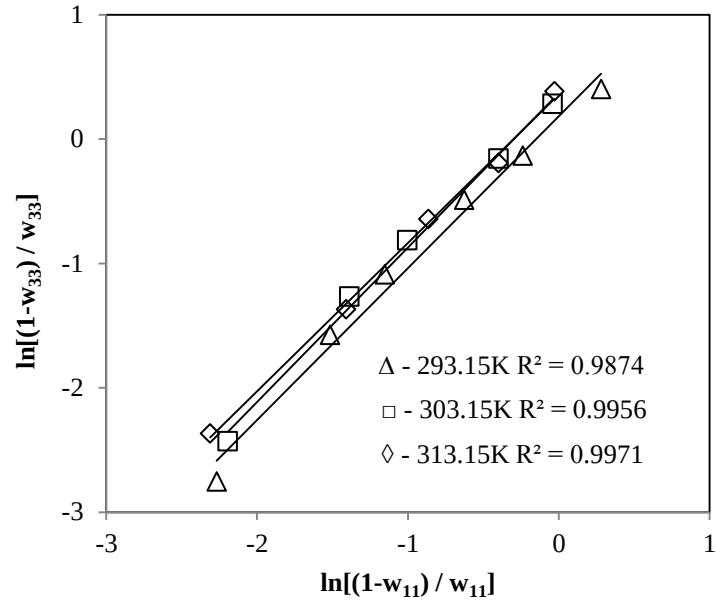


Şekil 4.20 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.

Tablo 4.26 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R^2
293.15	1.1534	0.1637	0.9923
303.15	1.1632	0.2549	0.9963
313.15	1.1383	0.2491	0.9976

Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Othmer - Tobias Korelasyonları Şekil 4.21’de sunulmuştur. Othmer - Tobias Korelasyonuna ait Othmer - Tobias Parametreleri ise Tablo 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları.

Tablo 4.27 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R ²
293.15	1.2204	0.1820	0.9874
303.15	1.2417	0.3709	0.9956
313.15	1.1914	0.3561	0.9971

4.10. SU - BUTİRİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DENEYSEL DENGİ VERİLERİ

Su - Butirik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemine ait sıvı-sıvı dengesi verileri 293.15, 303.15 ve 313.15 K sıcaklıklarında belirlenmiştir.

4.10.1. Su - Butirik Asit - Dibutil Eter, 293.15 K.

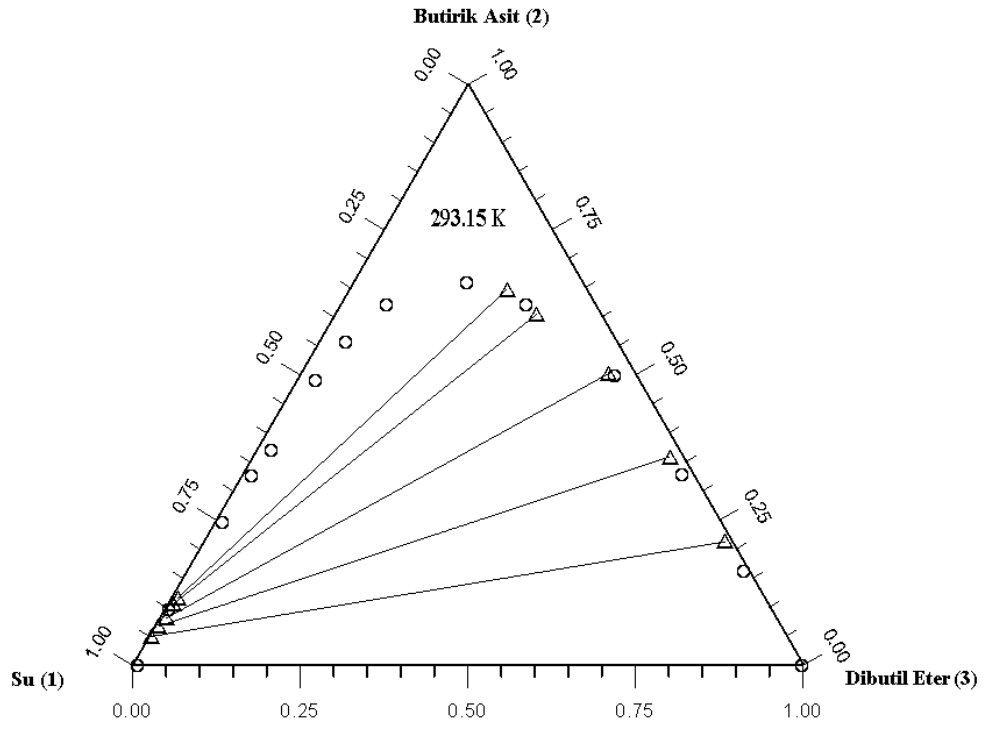
Su-Butirik Asit-Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.28’de, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri de Tablo 4.29’da belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.22’de gösterilmiştir.

Tablo 4.28 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 293.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0	0.0072
0.8989	0.0958	0.0053
0.7427	0.2464	0.0109
0.6597	0.3256	0.0147
0.6076	0.3706	0.0218
0.4824	0.4905	0.0271
0.4032	0.5575	0.0393
0.3104	0.6214	0.0682
0.1725	0.6592	0.1682
0.1018	0.6217	0.2765
0.0650	0.5492	0.3858
0.0331	0.4976	0.4693
0.0167	0.3290	0.6543
0.0069	0.1625	0.8306
0.0011	0	0.9989

Tablo 4.29 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 293.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.9476	0.0479	0.0027	0.0090	0.2130	0.7780
0.9273	0.0673	0.0054	0.0190	0.3591	0.6219
0.9084	0.0816	0.0100	0.0380	0.5028	0.4592
0.8863	0.1057	0.0080	0.0950	0.6045	0.3005
0.8751	0.1158	0.0091	0.1173	0.6477	0.2350



Şekil 4.22 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 293.15 K
 ○ : Çözünürlük Eğrisi Δ : Bağlantı Doğrusu.

4.10.2. Su - Butirik Asit - Dibutil Eter, 303.15 K.

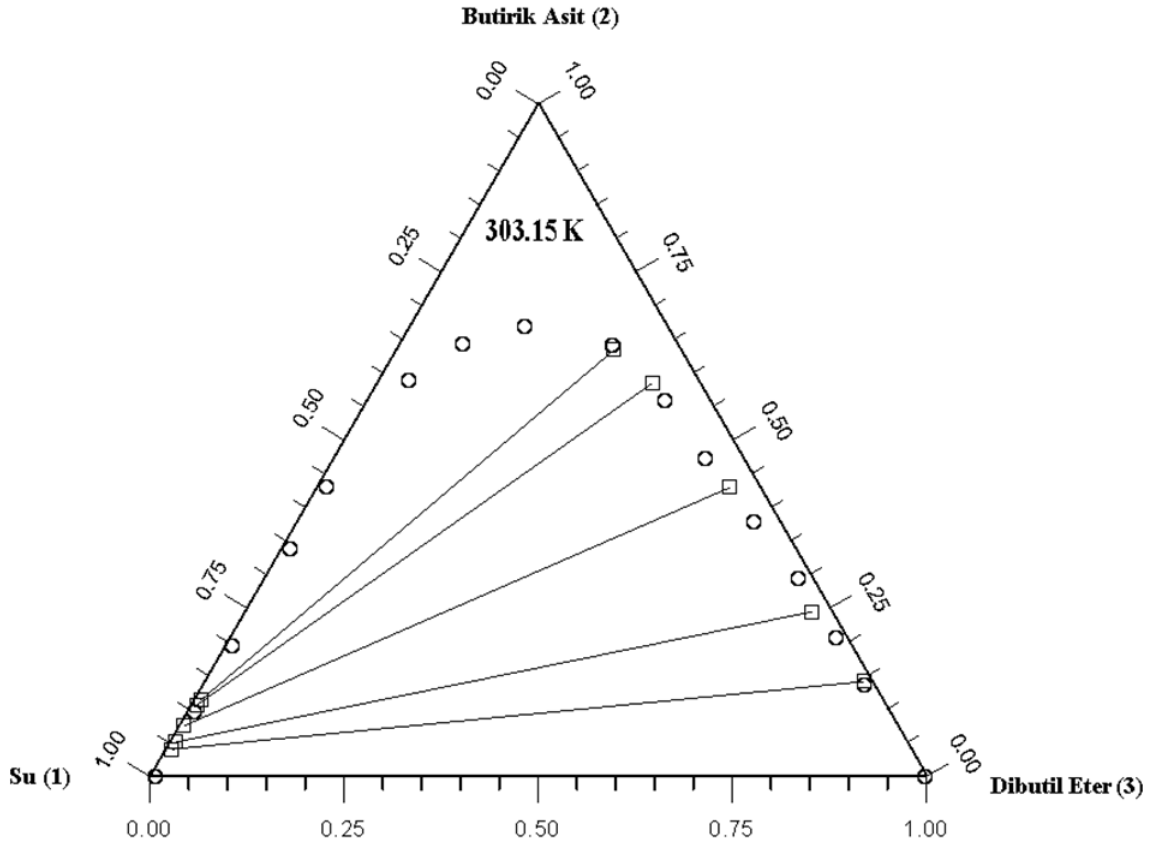
Su-Butirik Asit-Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.30'da, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri de Tablo 4.31'de belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

Tablo 4.30 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 303.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9928	0	0.0072
0.8955	0.0959	0.0086
0.7967	0.1942	0.0091
0.6502	0.3389	0.0109
0.5568	0.4301	0.0131
0.3720	0.5887	0.0392
0.2754	0.6424	0.0822
0.1836	0.6682	0.1483
0.0845	0.6410	0.2745
0.0583	0.5579	0.3838
0.0486	0.4735	0.4779
0.0322	0.3793	0.5885
0.0188	0.2937	0.6875
0.0110	0.1360	0.8530
0.0013	0	0.9987

Tablo 4.31 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 303.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.9513	0.0404	0.0083	0.0100	0.1410	0.8490
0.9405	0.0512	0.0083	0.0250	0.2447	0.7303
0.9189	0.0750	0.0061	0.0380	0.4296	0.5324
0.8855	0.1066	0.0079	0.0610	0.5844	0.3546
0.8775	0.1134	0.0091	0.0850	0.6341	0.2809



Şekil 4.23 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 303.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi □ : Bağlantı Doğrusu.

4.10.3. Su - Butirik Asit - Dibutil Eter, 313.15 K.

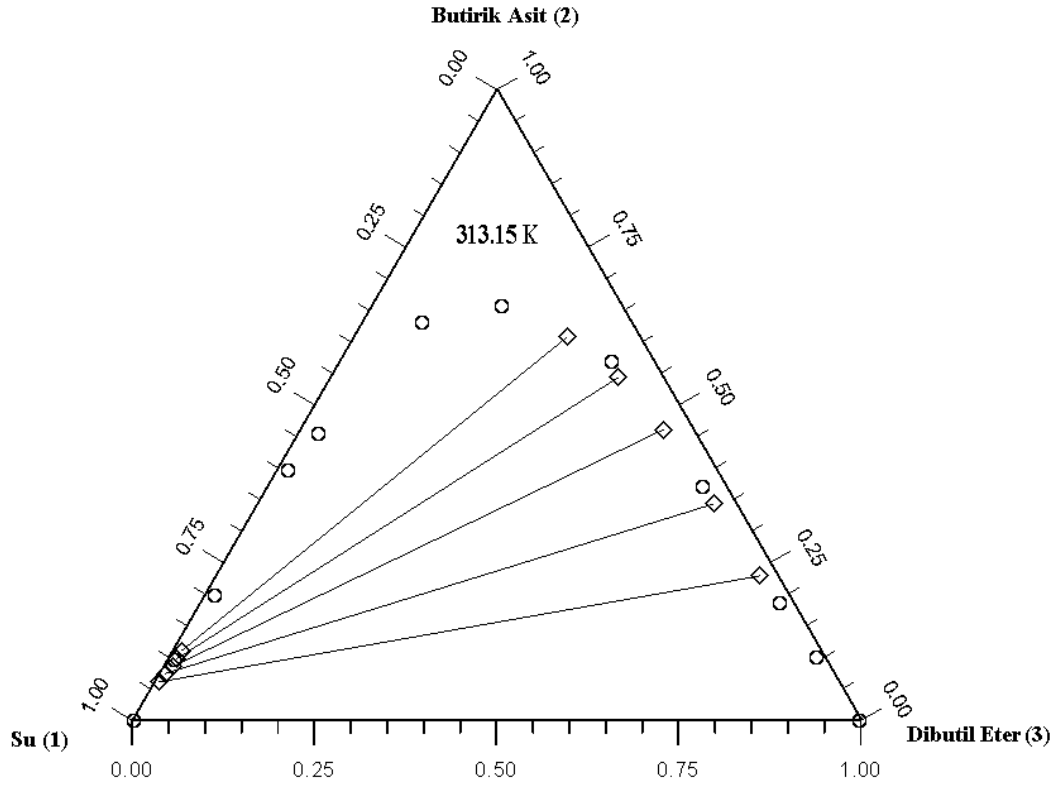
Su - Butirik Asit - Dibutil Eter sistemine ait deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.32’de, deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrusu verileri de Tablo 4.33’te belirtilmiştir. Sistemin çözünürlük eğrisi diyagramı ise Şekil 4.24’te gösterilmiştir.

Tablo 4.32 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Verileri, 313.15 K.

W_1	W_2	W_3
0.9978	0	0.0022
0.8943	0.0958	0.0099
0.7868	0.1988	0.0144
0.5870	0.3970	0.0160
0.5178	0.4542	0.0280
0.2873	0.6302	0.0825
0.1653	0.6563	0.1783
0.0579	0.5679	0.3742
0.0316	0.3708	0.5976
0.0184	0.1865	0.7951
0.0105	0.1007	0.8888
0.0016	0	0.9984

Tablo 4.33 : Su (1) - Butirik Asit (3) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Verileri, 313.15 K.

W_{11}	W_{21}	W_{31}	W_{13}	W_{23}	W_{33}
0.9327	0.0611	0.0062	0.0235	0.2294	0.7471
0.9175	0.0744	0.0081	0.0300	0.3433	0.6267
0.9018	0.0856	0.0126	0.0400	0.4614	0.4986
0.8908	0.0973	0.0119	0.0609	0.5438	0.3953
0.8774	0.1102	0.0124	0.0994	0.6077	0.2929



Şekil 4.24 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi, 313.15 K ○ : Çözünürlük Eğrisi ◇ : Bağlantı Doğrusu.

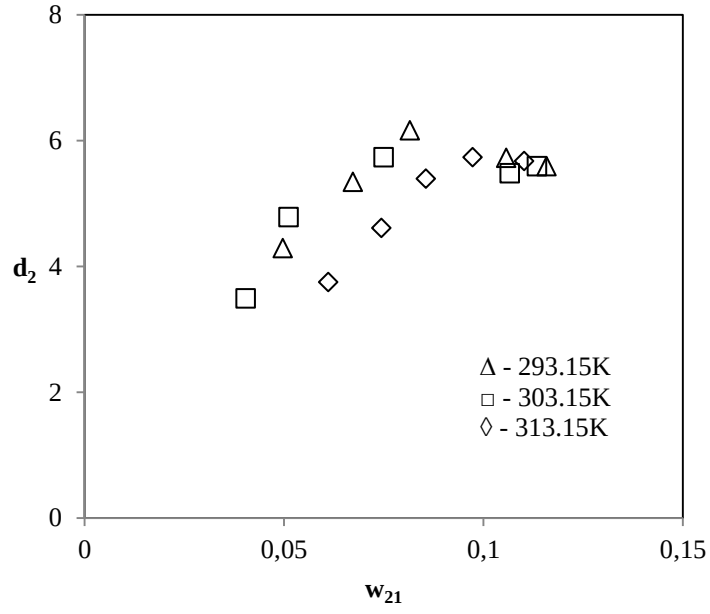
4.11. SU – BUTİRİK ASİT – DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ VERİLERİ

Su-Butirik Asit-Dibutil Eter sistemine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.34’te verilmiştir.

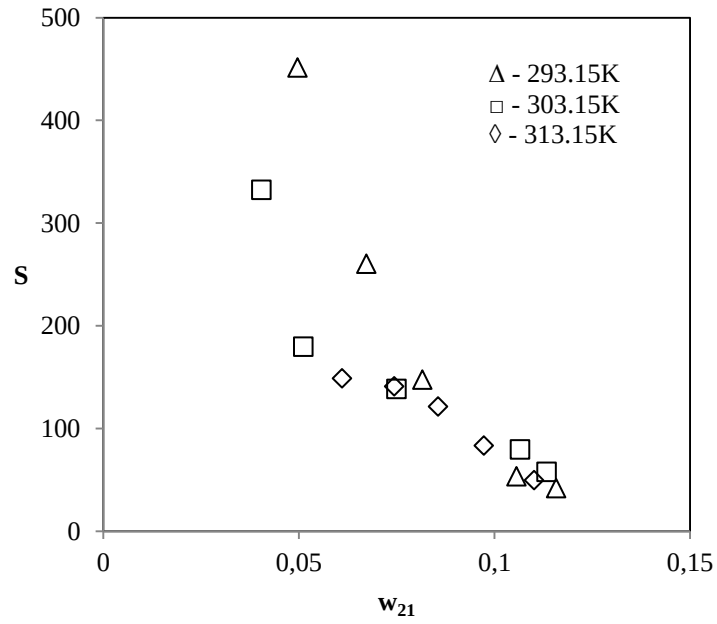
Tablo 4.34 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık / K	$d_1(w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	S (d_2/d_1)
293.15	0.0095	4.29	451
	0.0205	5.34	260
	0.0418	6.16	147
	0.1072	5.72	53
	0.1340	5.59	42
303.15	0.0105	3.49	332
	0.0266	4.78	180
	0.0414	5.73	138
	0.0689	5.48	80
	0.0969	5.59	58
313.15	0.0252	3.75	149
	0.0327	4.61	141
	0.0444	5.39	121
	0.0684	5.73	84
	0.1140	5.67	50

Dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerlerinin sulu fazdaki asit konsantrasyonu ile değişimi ise Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da gösterilmiştir.



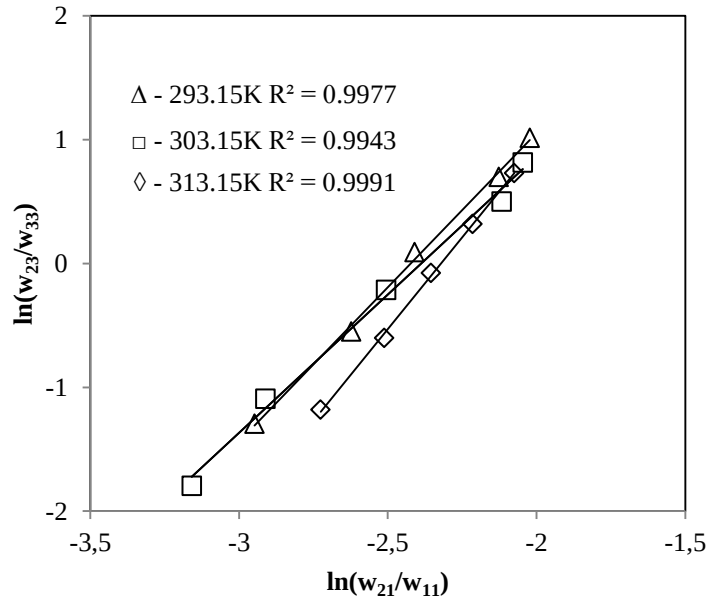
Şekil 4.25 : Dağılma Katsayısının (d_2) Sulu Fazdaki Butirik Asit Konsantrasyonu (w_{21}) Değişimi.



Şekil 4.26 : Ayırma Faktörünün (S) Sulu Fazdaki Butirik Asit Konsantrasyonu (w_{21}) Değişimi.

4.12. SU - BUTİRİK ASİT - DİBUTİL ETER SİSTEMİNE AİT HAND VE OTHMER TOBIAS KORELASYONLARI

Su - Butitik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Hand korelasyonlarına ait korelasyon parametreleri ise Tablo 4.32’de gösterilmiştir.

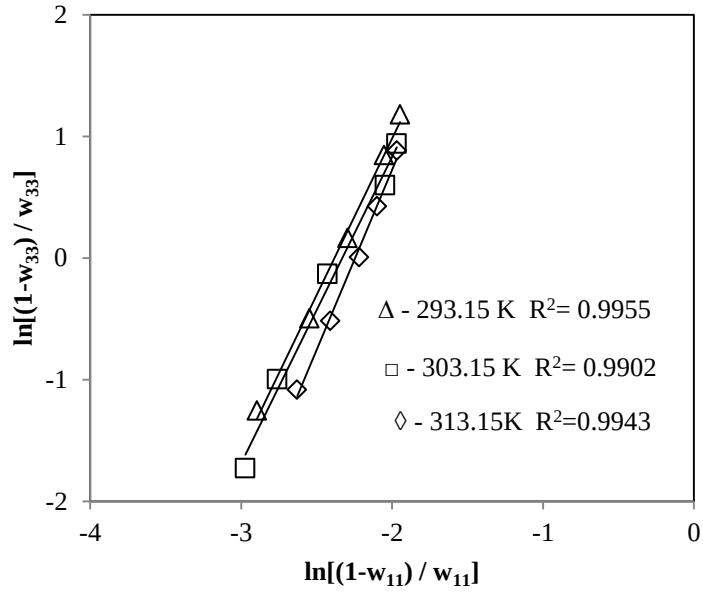


Şekil 4.27 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonları.

Tablo 4.35 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Hand Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R^2
293.15	2.4896	6.0313	0.9977
303.15	2.2335	5.3323	0.9943
313.15	2.9608	6.8736	0.9991

Su - Butirik Asit - Dibutil Eter sistemine ait Othmer - Tobias Korelasyonları Şekil 4.21’de sunulmuştur. Othmer - Tobias korelasyonuna ait korelasyon parametreleri ise Tablo 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.28 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Dibutil Eter (3) Sistemine Ait Othmer - Tobias Korelasyonları.

Tablo 4.36 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dibutil Eter (3) Üçlü Sisteminin Othmer-Tobias Korelasyon Parametreleri.

Sıcaklık / K	a	b	R^2
293.15	2.5727	6.1257	0.9955
303.15	2.5181	5.8686	0.9902
313.15	2.9557	6.6351	0.9943

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Su - Karboksilik Asit - Dibutil Eter üçlü sistemleri için 293.15 K, 303.15 K ve 313.15 K'deki çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları deneysel olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu deneysel verilerden yararlanılarak her bir sisteme ait dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Su - Formik Asit - Dibutil Eter ve Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemleri için çalışılan her üç sıcaklıkta dağılma katsayılarının 1'den küçük olduğu görülmüştür. Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemi için çalışılan üç sıcaklıkta dağılma katsayılarının 1 civarında olduğu görülmüştür. Su - Butirik Asit - Dibutil Eter sistemleri için ise çalışılan her üç sıcaklıkta dağılma katsayılarının 1'den büyük olduğu görülmüştür.

Ayırma faktörü değerleri incelenen sıcaklık aralığında Su - Formik Asit - Dibutil Eter ve Su - Asetik Asit - Dibutil Eter sistemleri için 3 ile 13, Su - Propiyonik Asit - Dibutil Eter sistemleri için 4 ile 100, Su - Butirik Asit - Dibutil Eter sistemleri için ise 42 ile 450 değerleri arasında değişim göstermektedir.

İncelenen karboksilik asitler için incelenen sıcaklıklarda elde edilmiş deneysel denge verilerine dayanılarak bu sıcaklık aralığının denge verileri üzerinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

Deneysel verilerin doğruluğunu test etmek için Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmıştır. Her iki korelasyon için bütün asit ve her bir sıcaklık şartında korelasyon katsayısının (R^2) 0.975'ten büyük olduğu görülmüştür. Korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması deneysel verilerin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen deneysel sıvı-sıvı denge verileri ve su ile karşılıklı çözünürlüğü göz önünde bulundurulduğunda dibutil eterin çalışılan karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için çözücü olarak kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1].SEADER, J.D., HENLEY, E. J., ROPER. K., 2011, *Separation PrinciplesProcess*, John Wiley&Sons, Inc, USA, 0-470-48183-7.
- [2].WANKAT, C. P., 2011, *Separation Process Engineering 3rd Edition*,Prentice Hall, USA, 978-0-13-275723-2.
- [3]. HICKEY, J. A., GANDERTON D., 2009, *Pharmaceutical Process Engineering 2nd Edition*, Informa Healthcare, UK, 9781420084764.
- [4]. SHERWOOD, T.K., PIGFORD, R.L., 1952, *Adsorption and Extraction*, McGraw Hill Book Co., New York,
- [5]. TREYBAL, R.E., 1951, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill Book Co., New York,
- [6]. GÖNÜL, N., 2000, *Çok Fazlı Sistemler 1 Yüzey Kimyası ve Kolloidler*,Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 975-482-499-1.
- [7].OTHMER, T.F., TOBIAS P.E., 1942, Tie-Line Correlation. *Ind. Eng.Chemistry*, 34, 690.
- [8]. HAND, D.B., 1930, *J. Phys. Chem.*, 34, 1961.
- [9]. ÇEHRELİ S., 2006, Liquid-liquid equilibria of ternary systems (water + carboxylic acid + cumene) at 298.15 K., *Fluid Phase Equilibria*, 248, 24-25.
- [10]. BİLGİN M., BİRMAN İ., 2011, Liquid phase equilibria of (water+formic acid+diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate) ternary systems at 298.15 K. and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 302, 249-253.
- [11]. ÇEHRELİ S., GÜNDOĞDU T., 2011, Phase Equilibria of (water + carboxylic acid + diethyl maleate) at 298.15 K., *Fluid Phase Equilibria*, 303, 168-173.
- [12]. GİLANİ, G.H., AZADİAN, M., 2012, Tie line data for water-formic acid-1-decanol ternary system at T=298.2 K., 303.2 K., 313.2 K., 323.2 K., *Thermochimica Acta*, 547, 141-145.
- [13]. GİLANİ, G.H., AZADİAN, M., 2013, Liquid-liquid equilibrium data for systems containing of formic acid.water and primary normal alcohols T=298.2 K., *Fluid Phase Equilibria*, 354, 24-28.

- [14]. ÖZMEN, D., 2008, Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium for the (water + carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.2 K., *Fluid Phase Equilibria*, 269, 12-18.
- [15]. ÇEHRELİ, S., DEMİREL, Ç., 2013, Phase Equilibrium of (water + formic or acetic acid + ethyl heptanoate) at different temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 356, 71-77.
- [16]. ŞENOL, A., 2000, Extraction equilibria of formic or levulinic acids usingAlamine 308/diluent and conventional solvent systems, *Separation and Purification Technology*, 21, 165-179.
- [17]. İNCE, E., 2005, Liquid-liquid equilibria of the ternary system water+acetic acid+dimethyl succinate, *Fluid Phase Equilibria*, 238, 33-38.
- [18]. LETCHER, T.A., 2002, Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile+a carboxylic acid+water) at T=298.2 K., *Fluid Phase Equilibria*, 193, 123-133.
- [19]. GÖK, A., KIRBAŞLAR, İ., USLU, H., GİLANİ, H.G., 2011, Liquid-liquid equilibria of (water+butyric acid+diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 303, 71-75.
- [20]. BİLGİN, M., ARISOY, Ç., 2006, Liquid phase equilibria of (water+propionic acid+oleyl alcohol) at several temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 250, 59-63.
- [21]. MOHSEN-NİA, M., JAZİ, B., AMİRİ, H., 2009, Binodal curve measurements for (water+propionic acid+dichloromethane) ternary system by cloud point method, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 859-863.
- [22]. BİLGİN, M., BİRMAN, İ., 2010, Separation of propionic acid by diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate and the synergistic effect of phosphorus compounds and amines, *Fluid Phase Equilibria*, 292, 13-19.
- [23]. BİLGİN M., 2006, Phase equilibria of liquid (water+butyric acid+oleyl alcohol) ternary system,*The Journal of Chemical Thermodynamics*,38, 1634-1639.
- [24]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH A., BAHRPAİMA, K.H., SAADAT, S.S.L., 2008, (Liquid+liquid) equilibria of (water+propionic acid+2-ethyl-1-hexanol) : Experimental data and correlation, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 879-884.
- [25]. İNCE, E., 2005, Liquid-liquid equilibria of the ternary system water+acetic acid+dimethyl adipate, *Fluid Phase Equilibria*, 230, 59-63.
- [26]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH H., BAHRPAİMA K.H., SAADAT, S.S.L., JANBAZ, M., 2013, Ternary liquid-liquid equilibrium data for the (water+butyric acid+n-hexane or n-hexanol) systems at T=298.2 K., 308.2 K., 318.2 K., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 60, 63-70.

- [27]. KIRBAŞLAR, İ.Ş., İNCE, E., YÜKSEL, S., 2005, (Liquid+liquid) equilibria of the (water + acetic acid + dibutyl phthalate) system, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, 1256-1260.
- [28]. SAİEN, J., MOZAFARVANDİ, M., DALİRİ, S., NOROUZİ, M., 2013, (Liquid+liquid) equilibria for the ternary (water+acetic acid+toluene) system at different temperatures : Experimental data and correlation, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 76-81.
- [29]. ÇEHRELİ, S., TATLI, B., BAĞMAN, P., 2005, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + cyclohexanone) at several temperatures, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 1288-1293.
- [30]. LAİADİ, D., HASSEİNE, A., MERZOUGUİ, A., 2012, Homotopy method to predict liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of (water + carboxylic acid solvent), *Fluid Phase Equilibria*, 313, 114-120.
- [31]. MAHMOUDİ, J., 2011, Liquid-liquid equilibria of ternary water + carboxylic acid + solvent systems at 288.15 K., *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 917-922.
- [32]. GHALAMİ-COOBAR, B., GHANADZADEH, A., KOUSHARIMEHR, S., 2011, Effect on Liquid-Liquid Equilibrium of (water+carboxylic acid+cyclohexanol) system at T= (298.2 K, 303.2 K, 308.2 K), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 565-569.
- [33]. KESONEN, S., 2013, *Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Streams by Extraction and Back Extraction*, Bachelors Thesis, Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology.
- [34]. BHUPESH, C. R., AWUAL, M. R., GOTO, M., 2007, Effect of Inorganic Salts on Ternary Equilibrium Data for the Ternary Systems of Propionic Acid-Water-Solvents, *Journal of Applied Sciences*, 6, 411-415.
- [35]. BHUPESH, C. R., AWUAL, M. R., GOTO, M., 2007, Effect of Inorganic Salts on Ternary Equilibrium Data of Propionic Acid-Water-Solvents Systems, *Journal of Applied Sciences*, 7, 1053-1060.
- [36]. İNCE, E., AŞÇI, Y.S., 2014, (Liquid+liquid equilibria) of the (water+carboxylic acid+dibasic esters (DBE-2)) ternary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 307, 19-24.
- [37]. RICHARD, R., FERNANDO, N., JACQUIN, M., 2013, Liquid +liquid equilibria for ternary systems acetic acid+n-butyl acetate+hydrocarbons at 293.15 K., *Fluid Phase Equilibria*, 356, 264-270.
- [38]. ŞENOL, A., 2005, Phase Equilibria for Ternary Liquid Systems of (Water+Carboxylic acid+1-heptanol) at 293.15 K. : Modelling considerations, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83, 962-969.

- [39]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., JANBAZ, M., 2013, (Liquid-liquid) equilibria of butyric acid with n-heptane and toluene at T=(298.2-308.2 and 318.2 K), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 152-159.
- [40]. ÇEHRELİ, S., GÜNDOĞDU, T., 2012, Ternary liquid-liquid phase equilibria of (water-carboxylic acid-1-undecanol) systems at T=298.15 K., *Fluid PhaseEquilibria*, 331, 26-32.
- [41]. İNCE, E., 2005, Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate, *Fluid Phase Equilibria*, 238, 33-38.
- [42]. KIRBAŞLAR, İ.Ş., 2006, (Liquid-liquid) equilibria of the (water + butyric acid + dodecanol) ternary system, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 696-700.
- [43]. KIRBAŞLAR, İ.Ş., ŞAHİN, S., BİLGİN, M., 2007, Liquid-liquid equilibria of the (water + butyric acid + esters) ternary systems, *Journal of ChemicalThermodynamics*, 39, 1279-1285.
- [44]. ŞENOL, A., 2006, Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform) : Thermodynamic modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 243, 51-56.
- [45]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, GİLANİ A., BAHRPAİMA, K.H., SARİRİ, R., 2010, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + organic solvent) at T=303.2 K., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 267-273.
- [46]. ÖZMEN, D., ÇEHRELİ, S., DRAMUR, U., 2005, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phtalate) at several temperatures, *The JournalofChemical Thermodynamics*, 37, 837-842.
- [47]. HU, S., CHEN, Q., ZHANG, B., LIANG, Y., GAO, X., 2010, Liquid+liquid equilibrium of ternary system water+acetic acid+sec-butyl acetate, *Fluid Phase Equilibria*, 293, 73-78.
- [48]. BİLGİN, M., KIRBAŞLAR, İ.Ş., ÖZCAN, Ö., DRAMUR, U., 2005, Liquid+liquid equilibria of (water+butyric acid+isoamyl alcohol) ternary system, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, 297-303.
- [49]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., JANBAZ, M., SHEKARSEE, S., 2012, Experimental Determination and Correlation of tie line data for the system (water + butyric acid + methylcyclohexane) at four different temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 332, 151-158.
- [50]. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., ASGHARZADEH, S., DASTMOOZEH, N., 2011, Phase diagrams for the aqueous solutions of butyric acid with methylcyclohexane at different temperatures:Experimental and correlated data, *Thermochimica Acta*, 523, 151-158.

- [51]. LETCHER, T., REDHİ, G.G., 2001., Phase Equilibria for liquid mixtures of (benzonitrile + a carboxylic acid + water) at T=298.15 K., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33, 1555-1565.
- [52]. KIRBAŞLAR, İ.Ş., İNCE, E., ŞAHİN, S., DRAMUR, U., 2007, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 1493-1499.
- [53]. KUBITSCHKE, J., LANGE, H., STRUTZ, H., 2012, *Carboxylic Acids Aliphatic*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Vol.13, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 9783527306732, 99-106.
- [54]. Bayazıt, K., 2012, *Su-Butirik Asit-Çözücü Üçlü Sistemlerinin Sıvı-Sıvı Dengeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [55]. Demirel, Ç., 2011, *Seyreltik Sulu Karboksilli Asit Çözeltilerinin Faz Dengelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56]. KUBITSCHKE, J., LANGE, H., STRUTZ, H., 2012, *Formic Acid*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Vol.16, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 9783527306732, 13-30.
- [57]. KUBITSCHKE, J., LANGE, H., STRUTZ, H., 2012, *Acetic Acid*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Vol.1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 9783527306732, 209-231.
- [58]. KUBITSCHKE, J., LANGE, H., STRUTZ, H., *Propionic Acid*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Vol.1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 9783527306732, 295-308.
- [59]. KUBITSCHKE, J., LANGE, H., STRUTZ, H., *Butyric Acid*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition, Vol.13, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 9783527306732, 433-442.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	İrem YALIN
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	04.11.1989, BURSA
Telefon	0 533 387 03 74
E-mail	yalinirem@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Programı/ Temel İşlemler ve Termodinamik A.B.D.	2014
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lise	Bahçelievler Adnan Menderes Anadolu Lisesi	2006

Makaleler / Bildiriler

İ. Yalın.S. Çehrelî “Phase equilibria for the ternary liquid system of (water - formic acid - dibutyl ether) at different temperatures”. Thermodynamics 2013. Manchester. UK. September 03-06. 2013. (poster bildirisi).
--