



**İSTANBUL
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SEYRELTİK SULU KARBOKSİLLİ ASİT
ÇÖZELTİLERİNİN FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

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

**Danışman
Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ**

Kasım, 2011

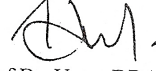
İSTANBUL

2601090107 öğrenci numaralı Çağla DEMİREL tarafından hazırlanan bu çalışma 27/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

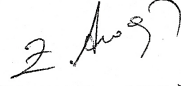
Tez Jürisi



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



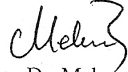
Prof.Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. A.Zehra AROĞUZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Doç.Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ders aşaması başlangıcından tez çalışmalarımın sonuna kadar benden bilgi, yardım ve birikimlerini esirgemeyen ve her daim yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye, derslerinden bir şeyler öğrenmekten gurur duyduğum ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini aldığım, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Umur DRAMUR'a, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekan Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Erol İNCE'ye, Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR'a, Doç. Dr. Mehmet BİLGİN'e, Doç. Dr. İsmail İNCİ'ye, Yard. Doç. Dr. Dilek ÖZMEN'e, Yard. Doç. Dr. Lütfullah SEVGİLİ'ye, en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tezimin hazırlanışı ve çalışmalarım her aşamasında her konuda yardımcı olan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın değerli akademisyenlerine teşekkürü ayrıca borç bilirim.

Ayrıca bütün eğitim hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını aldığım, koşulsuz şartsız benimle olan, beni pozitif inanç ile besleyen çok değerli ailem, her daim el uzattığınız ve beni güçlü kıldığınız için çok teşekkür ederim. Bu süreçte manevi desteğini hiç esirgemeyen değerli isimler, Birkan İÇAÇAN, İbrahim DOĞAN ve tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Çağla DEMİREL

Kasım, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ.....	2
2.2. EKSTRAKSİYON	3
2.2.1. Katı – Sıvı Ekstraksiyonu.....	4
2.2.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu	5
2.3. SIVI DENGELERİ	7
2.3.1. Nernst Dağılım Kanunu	7
2.3.2. Fazlar Kuralı.....	7
2.3.3. Üçgen Diyagramlar	8
2.3.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi	10
2.3.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi	11
2.3.6. Çözünürlük Diyagramı – Dağılma Katsayısı – Bağlantı Doğrusu İlişkisi	12
2.4. EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ.....	14
2.5. ÇALIŞILAN KARBOKSİLLİ ASİTLERLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	17
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
3.1. KARBOKSİLLİ ASİTLER	20
3.1.1. Karboksilli Asitlerin Sınıflandırılması	21
3.2. KULLANILAN KARBOKSİLLİ ASİTLER	21
3.2.1. Formik Asit	21
3.2.2. Asetik Asit.....	24
3.2.3. Propiyonik Asit	26
3.2.4. Bütirik Asit.....	27
3.3. KULLANILAN ÇÖZÜCÜ : ETİL HEPTANOAT.....	29
3.4. DENEMELER	30
3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	30

3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi.....	31
3.4.3. Korelasyonlar	32
4. BULGULAR.....	33
4.1. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR.....	33
4.1.1. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K	33
4.1.2. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K	35
4.1.3. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K	37
4.2. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR.....	39
4.2.1. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K	39
4.2.2. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K	41
4.2.3. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K	43
4.3. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR.....	45
4.3.1. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K	45
4.3.2. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K	47
4.3.3. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K	49
4.4. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR.....	51
4.4.1. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K.....	51
4.4.2. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K.....	53
4.4.3. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K.....	55
4.5. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ	57
4.6. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ	59
4.7. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ.....	61
4.8. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ	63
4.9. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBİAS KORELASYON VERİLERİ.....	65
4.10. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBİAS KORELASYON VERİLERİ.....	66

4.11. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBİAS KORELASYON VERİLERİ	67
4.12. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBİAS KORELASYON VERİLERİ	68
4.13. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ	69
4.14. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ	70
4.15. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ	71
4.16. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ	72
4.17. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ	73
4.18. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ	74
4.19. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ	75
4.20. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ	76
4.21. DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİNİN KULLANILAN ASİTLERE GÖRE KARŞILAŞTIRILMASI	77
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	80
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Genel ayırma işlemi.....	2
Şekil 2.2	: Faz oluşumuyla ayırma.....	3
Şekil 2.3	: Üç bileşenli bir sistemin üçgen diyagramda gösterilmesi	9
Şekil 2.4	: Üçgen diyagramda çözünürlük eğrisi	10
Şekil 2.5	: Üç bileşenli bir sistemde sıcaklığın faz dengesi üzerine etkisi.....	11
Şekil 2.6a	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d < 1$	12
Şekil 2.6b	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d = 1$	13
Şekil 2.6c	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d > 1$	13
Şekil 2.7	: Üçgen diyagramlarda kritik karışma noktası ve bağlantı doğruları.....	14
Şekil 3.1	: Karboksilli asit çeşitleri-1	20
Şekil 3.2	: Karboksilli asit çeşitleri-2.....	20
Şekil 3.3	: Karboksilli asit çeşitleri-3	20
Şekil 3.4	: Karboksilli asit çeşitleri-4.....	21
Şekil 3.5	: Formik asit molekülü (Karıncasit)	22
Şekil 3.6	: Deney düzeneği I	31
Şekil 3.7	: Deney düzeneği II.....	32
Şekil 4.1	: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, □: bağlantı doğrusu, 288.15 K.....	34
Şekil 4.2	: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, □: bağlantı doğrusu, 298.15 K.....	36
Şekil 4.3	: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, □: bağlantı doğrusu, 308.15 K.....	38
Şekil 4.4	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○: bağlantı doğrusu, 288.15 K.....	40

Şekil 4.5	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○ : bağlantı doğrusu, 298.15 K.....	42
Şekil 4.6	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○ : bağlantı doğrusu, 308.15 K.....	44
Şekil 4.7	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 288.15 K	46
Şekil 4.8	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 298.15 K	48
Şekil 4.9	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 308.15 K	50
Şekil 4.10	: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ✱ : bağlantı doğrusu, 288.15 K.....	52
Şekil 4.11	: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ✱ : bağlantı doğrusu, 298.15 K.....	54
Şekil 4.12	: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ✱ : bağlantı doğrusu, 308.15 K.....	56
Şekil 4.13	: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C	58
Şekil 4.14	: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	58
Şekil 4.15	: Su (1) - Asetik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C	60
Şekil 4.16	: Su (1) - Asetik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	60
Şekil 4.17	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C	62
Şekil 4.18	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C	62
Şekil 4.19	: Su (1) - Butirik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	64

Şekil 4.20	: Su (1) - Butirik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	64
Şekil 4.21	: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	65
Şekil 4.22	: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	66
Şekil 4.23	: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	67
Şekil 4.24	: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	68
Şekil 4.25	: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	69
Şekil 4.26	: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	70
Şekil 4.27	: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	71
Şekil 4.28	: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	72
Şekil 4.29	: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	73
Şekil 4.30	: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	74
Şekil 4.31	: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	75
Şekil 4.32	: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C O: 35 °C.....	76
Şekil 4.33	: Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 288.15 K □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit.....	77
Şekil 4.34	: Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 288.15 K □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit.....	77

Şekil 4.35 : Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 298.15
K. □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit **78**

Şekil 4.36 : Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 298.15
K. □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit **78**

Şekil 4.37 : Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 308.15
K. □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit **79**

Şekil 4.38 : Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 308.15
K. □: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit ✱: Butirik Asit **79**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Solvent kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işlemleri sınıflandırması	3
Tablo 2.2	: Çalışılan karboksilli asitlerle ilgili literatür çalışmaları	17
Tablo 3.1	: Formik asidin fiziksel özellikleri	22
Tablo 3.2	: Asetik asidin fiziksel özellikleri	24
Tablo 3.3	: Propiyonik asidin fiziksel özellikleri	26
Tablo 3.4	: Bütirik asidin fizikokimyasal özellikleri	28
Tablo 3.5	: Etil heptanoatın kimyasal özellikleri	30
Tablo 4.1	: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K	33
Tablo 4.2	: Su (1) -Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K	33
Tablo 4.3	: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15K	35
Tablo 4.4	: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K	35
Tablo 4.5	: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15K	37
Tablo 4.6	: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K	37
Tablo 4.7	: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K	39
Tablo 4.8	: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K	39
Tablo 4.9	: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15 K	41
Tablo 4.10	: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K	41

Tablo 4.11 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K.....	43
Tablo 4.12 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K.....	43
Tablo 4.13 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K.....	45
Tablo 4.14 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K.....	45
Tablo 4.15 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15 K.....	47
Tablo 4.16 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K.....	47
Tablo 4.17 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K.....	49
Tablo 4.18 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K.....	49
Tablo 4.19 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K.....	51
Tablo 4.20 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K.....	51
Tablo 4.21 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15 K.....	53
Tablo 4.22 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K.....	53
Tablo 4.23 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K.....	55
Tablo 4.24 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K.....	56
Tablo 4.25 : Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri.....	57
Tablo 4.26 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri.....	59
Tablo 4.27 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri.....	61
Tablo 4.28 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri.....	63
Tablo 4.29 : Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri.....	65

Tablo 4.30 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri.....	66
Tablo 4.31 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri.....	67
Tablo 4.32 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri.....	68
Tablo 4.33 : Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri.....	69
Tablo 4.34 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri.....	70
Tablo 4.35 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri.....	71
Tablo 4.36 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri.....	72
Tablo 4.37 : Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri.....	73
Tablo 4.38 : Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri.....	74
Tablo 4.39 : Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri.....	75
Tablo 4.40 : Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri.....	76

SEMBOL LİSTESİ

a	: korelasyon sabiti
b	: korelasyon sabiti
R²	: korelasyon katsayısı
c	: bileşen (konstituent) sayısı
d	: dağılma katsayısı
e	: etkiye değeri
f	: NaOH'in faktörü
F	: bağımsız değişken sayısı (serbestlik derecesi)
p	: faz sayısı
M	: molekül ağırlığı (g/gmol)
N	: normalite (N)
S	: ayırma faktörü
S_{NaOH}	: titrasyonda sarfedilen NaOH'in miktarı (mL)
w_{AB}	: A komponentinin rafinat fazındaki konsantrasyonu
w_{AC}	: A komponentinin ekstrakt fazındaki konsantrasyonu
w_{BB}	: B komponentinin rafinat fazındaki konsantrasyonu
w_{BC}	: B komponentinin ekstrakt fazındaki konsantrasyonu
w_{CB}	: C komponentinin rafinat fazındaki konsantrasyonu
w_{CC}	: C komponentinin ekstrakt fazındaki konsantrasyonu
w₁	: su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂	: asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃	: çözücü konsantrasyonu (ağ., %)
w₁₁	: rafinat fazdaki su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂₁	: rafinat fazdaki asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃₁	: rafinat fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağ., %)
w₁₃	: ekstrakt fazdaki su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂₃	: ekstrakt fazdaki asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃₃	: ekstrakt fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağ., %)

ÖZET

SEYRELTİK SULU KARBOKSİLLİ ASİT ÇÖZELTİLERİNİN FAZ DENGELERİNİN İNCELENMESİ

Karboksilli asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan çeşitli ayırma metodları vardır ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu da bunlardan biridir. Bir ayırma prosesinin dizayn edilebilmesi için ayrılacak karışıma ait denge verilerinin bilinmesi gereklidir.

Bu çalışmada karboksilli asit olarak formik asit, asetik asit, propiyonik asit ve butirik asit incelenmiş ve çözücü olarak da etil heptanoat kullanılmıştır.

Su – Karboksilli Asit (Formik Asit, Asetik Asit, Propiyonik Asit ve Butirik Asit) – Etil Heptanoat üçlü sistemlerinin 288.15 K, 298.15 K ve 308.15 K'deki sıvı-sıvı faz dengeleri incelenmiştir. Herbir sisteme ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu verileri deneysel olarak tespit edilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır. Deneysel verilerin güvenilirliği Othmer-Tobias, Bachman ve Hand korelasyonları uygulanarak test edilmiştir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE PHASE EQUILIBRIA OF AQUEOUS CARBOXYLIC ACID SOLUTIONS

Several separation methods have been employed to remove carboxylic acids from aqueous solutions, and liquid-liquid extraction one of these. Phase equilibrium data of the related systems are needed for the design of an efficient separation process.

In this study, formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid were examined where ethyl heptanoate was used as solvent.

Liquid-liquid phase equilibrium of Water- Carboxyl Acid (Formic Acid, Propionic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid, and Butyric Acid)-Ethyl Heptanoate ternary systems were examined at 288.15 K, 298.15 K and 308.15 K. Solubility curves and tie-line data of each systems were determined experimentally. Distribution coefficients and separation factor values were calculated from experimental data. The reliability of experimental tie-line data were ascertained by using Othmer Tobias, Bachman and Hand correlations.

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler yaygın olarak gıda, eczacılık ve kimya endüstrilerine kullanılırlar. Fermentasyonla karboksilli asit eldesi uzun zamandır bilinen en önemli proseslerden biridir ancak karboksilli asitler fermentasyon çözeltilerinde genellikle %10 dan daha seyreltik olarak bulunmaktadır. Karboksilli asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılması için çeşitli ayrılma metotları kullanılmıştır ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu da bunlardan biridir. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden sıvı-sıvı ekstraksiyonları endüstriyel ve bilimsel olarak önem taşıdığından beri, su-karboksilik asit-çözücü karışımlarının sıvı-sıvı denge verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde, seyreltik karboksilik asitlerin ekstraksiyonu için çeşitli organik çözücüler denenmiş ve sonuçlar literatürde sunulmuştur.

Sıvı- sıvı ekstraksiyonunda solvent seçimi başarılı ayrılma için öncelikli öneme sahiptir ve araştırmaların çoğu potansiyel solventlerle oluşturulan denge verilerinin belirlenmesine doğru yönelmiştir. Uygun bir çözücüde bulunması gereken başlıca özellikleri yüksek dağılma katsayısı, yüksek ayırma faktörü ve çözücünün diğer maddede mümkün olduğunca az çözünmesidir. Çözücü seçimini etkileyen diğer faktörleri kaynama noktası, yoğunluk, yüzeysel gerilim, viskozite, korozyon, yanıcılık, zehirlilik, temin edilebilirlik ve fiyat olarak sıralayabiliriz. [1]

Çalışmamızda sulu karboksilli asitlerin çözücü ile oluşturdukları denge verileri deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar 288.15 K, 298.15 K ve 308.15 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu deneysel veriler sayesinde ayrıca bu konuda geliştirilen modellerin ne derece uyumlu oldukları da kontrol edilebilir. Deneysel verilerden yararlanarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanarak çözücü performansı değerlendirilmiştir. Ayrıca incelenen her bir sistem için deneysel verilerin güvenilirliği Othmer-Tobias, Bachman ve Hand korelasyonları uygulanarak test edilmiştir.

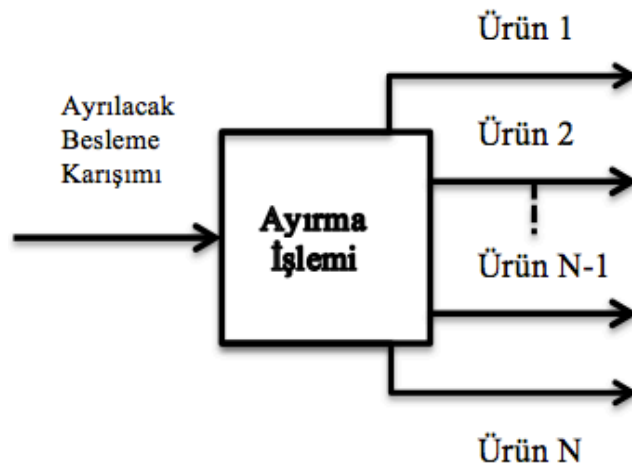
2. GENEL BİLGİLER

2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ

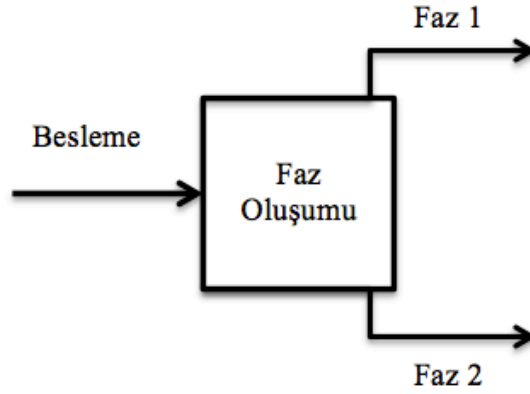
İlk medeniyetler maden cevherinden metalleri, çiçeklerden kokuları, bitkilerden boyayı ve yanmış bitki küllerinden potasyum hidratı ayırma, tuz eldesi için deniz suyunu buharlaştırma ve likör destilleme teknikleri geliştirmişlerdir. Zenginleştirme, yoğunlaşma, arıtma, saflaştırma, ve izolasyonu da içeren ayırma işlemleri, kimyagerler ve kimya mühendisleri için her zaman büyük önem taşımıştır.

Ayrılacak olan karışım tek bir fazdan meydana gelebilir (katı, sıvı, gaz). Eğer iki ya da daha fazla faz varsa, bunları ayırmak için genellikle santrifüj kuvveti, basınç düşüşü veya elektrik/manyetik alana dayanan mekanik işlemler kullanmak gerekir. Daha sonra, uygun ayırma teknikleri her bir faza uygulanır.

Genel ayırma işlemleri Şekil 2.1'deki şematik diyagramda gösterilmiştir. Farklı kimyasal komponentler herhangi bir yada birkaç ayırma tekniği veya kombinasyonları kullanılarak ayrılır. Şekil 2.2 ikinci fazın (buhar, sıvı veya katı) oluşturulmasını kapsayan bir ayırma işlemini şematize etmektedir. [1]



Şekil 2.1: Genel ayırma işlemi



Şekil 2.2: Faz oluşumuyla ayırma

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu da ayrılacak karışıma çözücü ilavesiyle faz oluşumu sağlanarak gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir. Tabloda çözücü ilavesi ile gerçekleştirilen ayırma işlemleri sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.1: Solvent kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işlemleri sınıflandırması

Ayırma Tekniği	Çözünenin özelliği	Faz sayısı ve kimliği	Ayrılma bariyeri	Ayrılma olayları	Çözücünün görevi
Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu	Tamamen karışan çözünenler	İki sıvı faz	Total karışabilirlik	Sıvı fazlardaki özellik farklılıkları	Çözücü eklenmesi faz ayrımına neden olur
Ekstraktif Destilasyon	Azeotroptan oluşan ya da yakın kaynama noktalı çözünenler	Buhar ve sıvı fazlar	Azeotroplar ya da rölatif uçuculuk	Buhar ve sıvı fazlardaki özellik farklılıkları	Çözücü eklenmesi azeotropu kırar ama sıvı faz ayrılmasına neden olmaz
Azeotropic Destilasyon	Azeotroptan oluşan ya da yakın kaynama noktalı çözünenler	Buhar ve iki sıvı faz	Azeotroplar ya da rölatif uçuculuk	Buhar ve iki sıvı fazdaki özellik farklılıkları	Çözücü eklenmesi azeotropu kırar ayrıca sıvı faz ayrılmasına neden olur
Absorpsiyon	Sıvıya absorbe olan gazlar	Buhar ve sıvı fazlar	Gazların çözünübilirliği	Çözünübilirlik farklılıkları	Solvent çözüneni (gaz) çözebilir olmalı
Filtreleme	Katı parçacıklar	Katı/lar ve sıvı faz	Katıların çözünübilirliği	Çözünübilirlik farklılıkları	Solvent çözüneni (katı) çözebilir olmalı

2.2. EKSTRAKSİYON

Saf olmayan bir bileşiğin saflaştırılması veya bir karışımın bileşenlerine ayrılması işlemlerinin tümü “ayırma ve saflaştırma işlemleri” olarak bilinir. Buradaki temel amaç maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak, ayırma ve saflaştırma gerçekleştirmek ve saf maddeler elde edebilmektir. Karışımlar homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Heterojen karışımlar aktarma, süzme, eleme gibi yöntemlerle ayrılırlar. Homojen karışımların ayrılması ise buharlaştırma, destilasyon, ekstraksiyon, süblimleştirme, kristallendirme, kromatografi gibi metodlarla olur.

Ekstraksiyon herhangi bir madde karışımında bulunan bir yada birkaç maddeyi uygun faz teşkil eden bir çözücü veya çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayırma şeklinde tanımlanır.

Ekstraksiyonda fazlardan biri katı diğeri sıvı olabildiği gibi her ikisi de sıvı olabilir. Bu durumlara göre sırasıyla, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlarından bahsedilebilir. Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, katı içinde bulunan madde, bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir çözücü yardımıyla alınır. Burada katı faz ile organik fazın temas yüzeyi ve süresi ayırma prosesinin etkinliği açısından önemlidir. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yöntemle uzaklaştırılması ile ayrılmak istenen madde ele geçer. [2]

Destilasyon ile ayırmanın verimsiz veya çok zor olduğu durumlarda, örneğin ayrılacak sıvıların kaynama noktaları birbirine çok yakın olduğunda destilasyon yerine ekstraksiyon prosesi uygulanır. Destilasyonda, sıvı faz kısmen buharlaşarak diğer fazı oluşturur. Ortamda sıvı ve buhar fazları vardır. Ayırma bileşenlerin bağıl uçuculuğuna bağlıdır. Sıvı ekstraksiyonda, iki sıvı faz vardır. Ayrılma işleminin temeli çözünürlük farkına dayanır.[3]

2.2.1. Katı – Sıvı Ekstraksiyonu

Bir katı madde içinde bulunan çözünmüş maddeyi bir çözücü kullanmak suretiyle sıvı faz içine almak ve daha sonra da çözücünün geri kazanılması esnasında çözünmüş

maddenin açığa çıkmasını sağlamak amacıyla yapılan işleme katı – sıvı ekstraksiyonu denir.

Katı-sıvı ekstraksiyonu, metalurji endüstrisinde oldukça yaygın kullanılan bir prosestir. Bir çok değerli mineral, istenmeyen katı kütleler içinden açığa çıkartılır ve bunların uygun çözücülerle katı - sıvı ekstraksiyonuna tabii tutulması söz konusudur. Benzer şekilde bir çok organik madde doğada bulunduğu orijinal strüktüründen katı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrılmaktadır. Ayrıca çözücü olarak sıcak su kullanmak suretiyle çaydan kafein ekstraksiyonu da katı-sıvı ekstraksiyonuna bir örnektir.

2.2.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu

Bir veya daha fazla bileşen içeren bir çözeltiyi, uygun bir çözücü ile temasa getirerek bileşenlerine ayırma işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılır.

Ekstraksiyonda kullanılan çözücüye solvent, çözünen maddeye solute, ekstraksiyon sonunda çözünmüş madde bakımından zenginleşen faza ekstrakt faz, çözünmüş madde bakımından fakirleşen faza da rafinat faz denir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu şu aşamalardan oluşur:

- a) Ayrılacak karışım ve çözücünün temasa getirilmesi
- b) İki fazın oluşumu
- c) Ekstrakt fazdan maddenin ayrılması
- d) Her iki fazdan çözücünün geri kazanılması ki bu genellikle destilasyon ile gerçekleştirilir. [4]

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin gerçekleşebilmesi için;

- a) Ayrılmak istenen karışımdaki bileşenler çözücü içinde seçimli olarak dağılmalıdır.
- b) Karışım ve çözücü fazları birbirinde çözünmemelidir.

Genellikle, aşağıdaki uygulamalar için ekstraksiyon destilasyona tercih edilir;

1. Organik veya sulu çözeltilerde çözülmüş veya karışmış inorganik maddeler varsa,
2. Hayvansal yağdaki hormonlar veya mum yağındaki renk biçimlendirici gibi küçük konsantrasyonlarda bulunan bileşenin uzaklaştırılması için,
3. Selüloz asetatın asetik asidin geri kazanımında olduğu gibi, atık akımında göreceli olarak küçük niceliklerde bulunan yüksek kaynama noktalı bir bileşen bulunduğunda. Çok yüksek buharlaşma ısıyla suyun geniş büyüklüklerde buharlaştırılmasının maliyeti yüzünden ekstraksiyon destilasyon ile yarışır durumdadır.
4. Ekstraksiyonun vakum saflaştırmasından daha az pahalı olduğu durumda, ısıya duyarlı malzemelerin geri kazanımında,
5. Azeotropları teşkil eden karışımların olması durumunda. [1]

Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu; *Paralel Akım Ekstraksiyonu* ve *Ters Akım Ekstraksiyonu* olmak üzere ikiye ayrılır.

Bunlardan *Paralel Akım Ekstraksiyonu* kendi içinde *Tek (basit) Kontakt* ve *Defalarca Kontakt* olmak üzere 2'ye ayrılır. *Tek (basit) Kontakt* metodunda belirli bir hacimdeki rafinat fazı yine belirli bir hacimdeki çözücü ile çalkalanır. Bu metotta çözülmüş madde içeren faz çözücü ile muamele edilir. Denge meydana geldikten sonra ekstrakt ve rafinat fazları birbirinden ayrılır. Defalarca kontakt ekstraksiyonunda ise ayrılacak karışıma çözücünün ilave edildiği ve denge oluşup fazlar ayrıldıktan sonra ekstrakt fazının çekilip alındığı ve rafinat fazının tekrar taze çözücüyle muamele edildiği bir prosesdir. Her bir rafinat kendisini takip eden kademenin beslemesini oluşturur. Bu proses çözücünün uzaklaştırılmasından sonra istenen kompozisyona erişmiş bir rafinat elde edilinceye kadar tekrarlanır. Çözücü ile yapılan her bir muamele bir ekstraksiyonun kademe sayısı olarak adlandırılır.

Ters Akım Ekstraksiyonu'nda; çözücü ve rafinat fazları birbirine ters bir şekilde ekstraksiyon cihazı içinde hareket ederler. Bu şekilde devamlı olarak cihazın bir tarafından ekstrakte edilecek çözelti girerken, diğer taraftan taze çözücü girer. Bu metotta; besleme ile çözücü birbirlerine ters yönde hareket ederler. Beslemenin geldiği

yerden derişik ekstrakt çıkarken, taze çözücünün girdiğı yerden ise zayıf konsantrasyonlu rafinat çıkar. Hafif faz çözmüş olduğı maddelerle birlikte destilasyon balonuna gönderilir. Bu balon alttan bir ısıtıcı ile ısıtılır. Meydana gelen çözücü buharı soğutucuda kondanse edilerek tekrar ekstraksiyon kolonunun altına geri gönderilir. Ağır faz ise devamlı olarak alttan alınıp, pompa yardımıyla bir depo üzerinden tekrar verilir.

2.3. SIVI DENGELERİ

Ekstraksiyon teorisini anlamak için, ekstraksiyonun kapsadığı faz dengelerinin ana prensiplerinin bilinmesi gerekmektedir. Faz dengelerinin incelenmesinde önemli olan iki temel kural vardır. Bunlar; *dağılım kanunu* ve *fazlar kuralı*dır.

2.3.1. Nernst Dağılım Kanunu

Bu kanuna göre birbirinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya bunların içinde çözünebilen bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler halde ise belli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise,

$$d = C_1 / C_2 \quad (2.1)$$

yazılabilir. Orantı sabiti 'd' *dağılım katsayısı*dır. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonunun dayandığı temel prensibi oluşturur.

2.3.2. Fazlar Kuralı

Bu kurala göre ise, denge halindeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısını bildirir. Bu kural ile, içinde herhangi bir reaksiyon meydana gelmeyen kapalı bir sistemin, termodinamik halinin belirlenebilmesi için gerekli minimum özellik sayısı olan serbestlik derecesi (F) ile

bileşen sayısı (c) ve faz sayısı (p) arasındaki ilişki tanımlanmıştır. Fazlar kuralında; bağımsız değişkenler ile bağımsız denklemler arasındaki fark, serbestlik derecesi olarak tanımlanır.

c, reaksiyona girmeyen bileşen sayısı; p, faz sayısı olarak alındığında, p-1 adet bağımsız denge denklemi yazılabilir. c adet bileşen için bu sayı c(p-1) dir. p fazdaki toplam bağımsız değişken sayısı p(c-1) olur ve basınç ve sıcaklıkta birer bağımsız değişken olduklarından, fazlar kuralının toplam değişkenlerinin sayısı 2+p(c-1) olur.

$$F=2+(c-1)p-(p-1)c \quad F=2-p+c \quad (2.2)$$

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücü sistemlerini ayırma işlemi uygulanacak karışımın kimyasal yapısına ve kullanılan cihazların fiziksel düzenlenmesine bağlı olarak şu şekilde sınıflandırabiliriz;

a) Tek Çözücülü Sistemler: Bunlar, ayrılacak olan iki bileşen ve tek bir çözücünden ibarettirler (üç bileşenli sistemler). Kademeli veya sürekli temasla işlem yapılabilir. Kademeli temas durumunda çözücü ve ayrılacak karışım temasa getirilir, kütle transferi bakımından denge oluşumu sağlanır, sonra fazlar ayrılır ve işlem tekrar edilir. Sürekli temas halinde ise uygun ekipmanlar sayesinde çözücü ve ayırma işlemine tabi tutulacak karışım, sistem boyunca sürekli temas halindedir. Genellikle düzenli olarak dengeye ulaşamaz.

b) Çözücü Karışımli Sistemler: Çözünürlüğü açısından üçlü bir sistemin dengeye ulaşmasının mümkün olmadığı durumlarda en az iki bileşenden oluşan bir çözücü karışımı kullanılır. Bunlar da kademeli veya sürekli olarak işlenebilirler.

c) Çift Çözücülü Sistemler (fraksiyonlu ekstraksiyon): Burada ayrılacak karışım, birbirinde çözünmeyen iki çözücü içinde dağıtılır. Bu sistemler en az dört bileşen içerirler. [5]

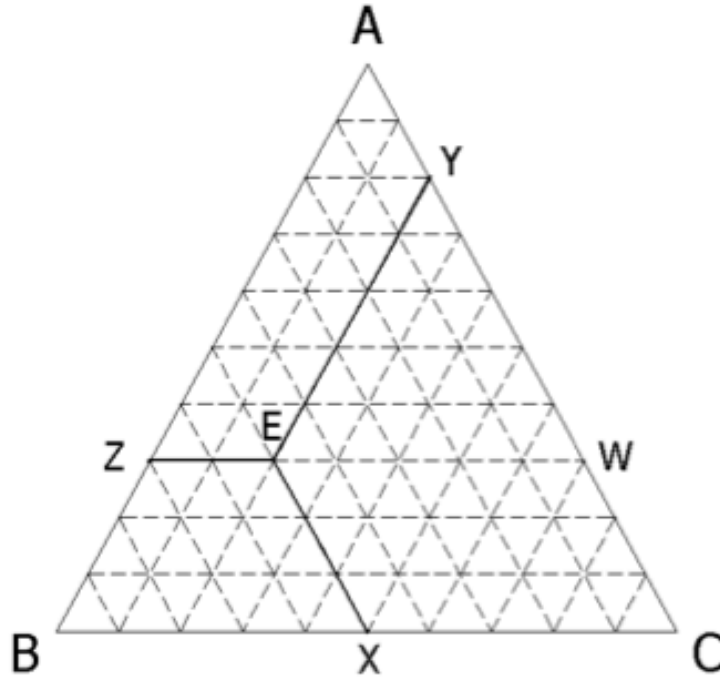
2.3.3. Üçgen Diyagramlar

Üç bileşenden oluşan bir sistemin faz denge verilerinin incelenmesinde eşkenar veya

dik üçgenlerden yararlanılır.

Üçlü karışımın bütün kompozisyonu daima üçgenin içindeki bir nokta ile gösterilebilir. Üçgenin köşeleri saf componentleri, kenarları ikili karışımları, iç bölgesi ise üçlü karışımı temsil eder. Üçgende, tepeye ekstrete edilecek component, sol köşeye ekstrete edilecek ortam componenti ve sağ köşeye de çözücü yerleştirimi klasiktir. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir E noktası, üçgenin kenarlarına paralel doğrular çizmek suretiyle X, Y, ve Z noktaları ile birleştirilirse; EX, EY ve EZ doğru parçalarının uzunlukları toplamı sabit ve üçgenin bir kenarına eşittir. (Şekil 2.3)

$$AB = AC = BC = EX + EY + EZ \quad (2.3)$$



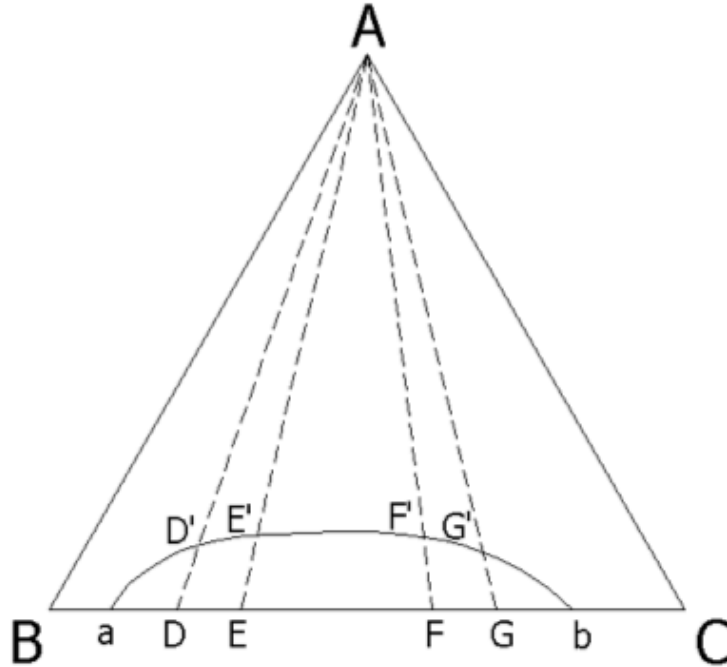
Şekil 2.3: Üç bileşenli bir sistemin üçgen diyagramda gösterilmesi

Şekil 2.3 dikkate alınıp, üçgenin bir kenar uzunluğu 100 (veya 1) olarak kabul edilirse, bileşimi E olarak gösterilen 3'lü bir karışım için A, B, C componentlerinin yüzdeleri (veya fraksiyonları) sırasıyla EX, EY ve EZ doğru parçalarının uzunluklarına eşit olur. Buna göre E karışımı % 30 A, % 50 B, % 20 C içerir. Üçgenin herhangi bir kenarına çizilen paralel bir hat üzerindeki bütün noktalarda, bu kenarın karşısındaki köşede bulunan componentin konsantrasyonu sabittir. Örneğin Şekil 2.3'de ZW hattı

üzerindeki bütün noktalarda sistem % 30 A içerecektir.

2.3.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi

Pratikte ekstraksiyonda, birbirinde sınırlı bir çözünürlük gösteren iki likid ve bunlarda tamamen çözünebilen bir madde söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil 2.4.'de görüldüğü gibidir. Diyagramda a ve b noktaları A maddesi yokken B ve C likitleri arasındaki sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Buna göre bileşimi a ve b arasında olan bir B-C ikili karışımı, kompozisyonları a ve b ile gösterilen iki faza bölünür. D bileşimindeki karışıma A komponenti damla damla ilave edildiğinde mevcut iki fazın oranı gitgide değişir ve fazlardan biri (burada C içeriği fazla olan faz) gitgide azalarak D' noktasında kaybolur ve karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktaya ayrılma noktası denir. E, F, G ikili karışımlar içinde benzer işlem uygulandığında üç komponentin birarada homojen karışım oluşturdukları sınırlar (E', F', G') tespit edilebilir. Bu noktaların birleştirilmesi ile elde edilen eğri, üçlü sistemin çözünürlük eğrisi (binodal eğri)'dir.[5]

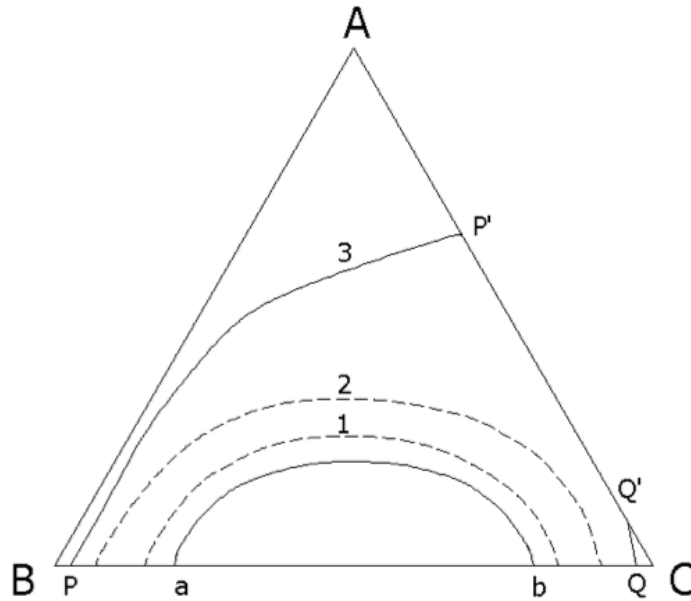


Şekil 2.4: Üçgen diyagramda çözünürlük eğrisi

Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgede sistem, daima heterojen (iki fazlı), diyagramın geri kalan kısmında ise homojen (tek fazlı)'dır. Heterojen alanda herhangi bir sistem, kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerindeki noktalarla temsil edilen beraberce iki faza bölünür. Bu iki noktayı birleştiren doğruya bağlantı doğrusu veya konjugen hattı ya da konode denir.[5]

2.3.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi

Sıcaklık değişmesi ile karışma (veya ayrılma) noktaları da değişeceğinden eğrinin konumu da değişmektedir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine çözünürlük izotermi de denilmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi çözünürlüğü azaltacağından dolayı ayrılma alanının büyümesine neden olacaktır (Şekil 2.5'te 1,2). Sıcaklığın daha ileri bir derecede düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı doğurabilir (Şekil 2.5'te 3). Böylece çözünürlük eğrisi iki kola bölünmüş olur ve B'ce zengin fazın bileşimi PP', C'ce zengin fazın bileşimi ise QQ' hattı üzerinde olur. Sıcaklığın yükselmesi, daha yüksek bir çözünürlükten dolayı ayrılma alanının küçülmesine neden olur ve daha ileri bir sıcaklıkta çözünmezlik alanı yok olur. Denel olarak çözünürlük izotermi tayin edilirken işlemlerin sabit sıcaklıkta ($\pm 0,1$ °C) yapılması gerekir. [5]



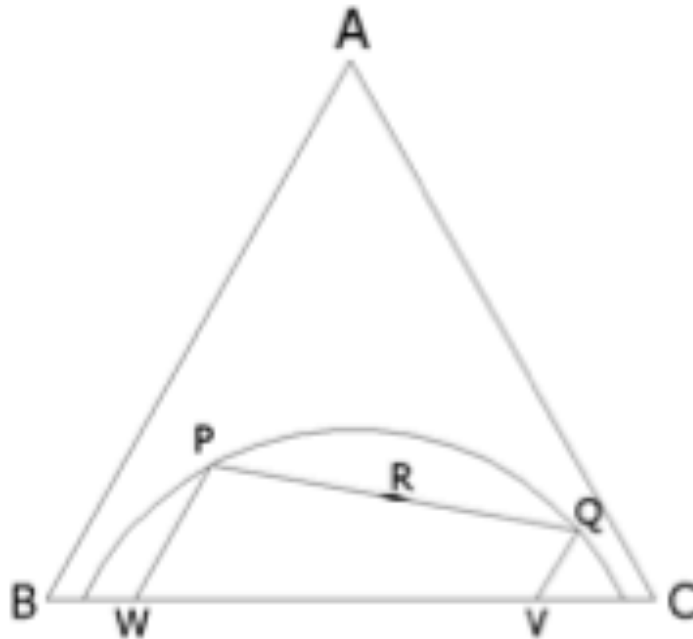
Şekil 2.5: Üç bileşenli bir sistemde sıcaklığın faz dengesi üzerine etkisi

2.3.6. Çözünürlük Diyagramı – Dağılma Katsayısı – Bağlantı Doğrusu İlişkisi

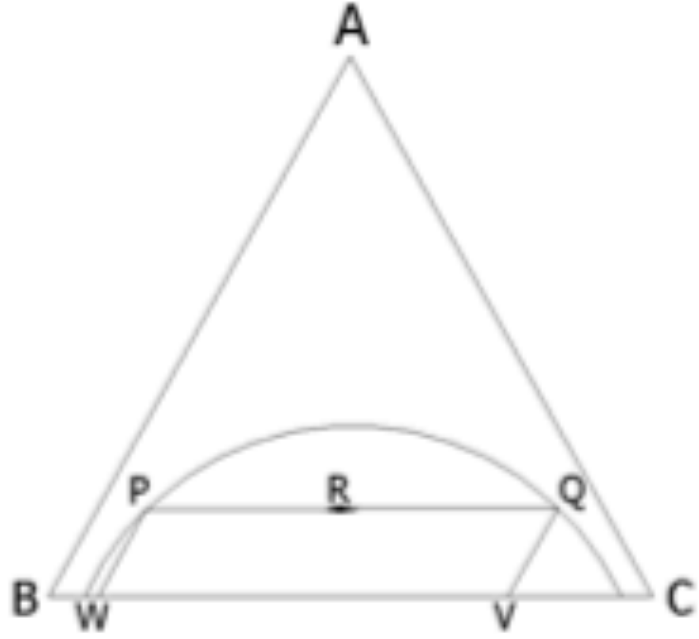
R noktasındaki bir üçlü karışımın birarada dengede bulunan P ve Q fazlarına ayrıldığı kabul edilirse, P fazı A bakımından, Q fazı da C bakımından zengindir (Şekil 2.6.). P ve Q noktalarından üçgen kenarına çizilen paralellerin uzunlukları (PW, QV) bu iki fazdaki A komponentinin konsantrasyonu ile orantılıdır. A komponentinin B ve C arasındaki dağılım katsayısı;

$$d = \frac{\text{Q fazındaki A konsantrasyonu}}{\text{P fazındaki A konsantrasyonu}} = \frac{QV}{PW} \quad (2.4)$$

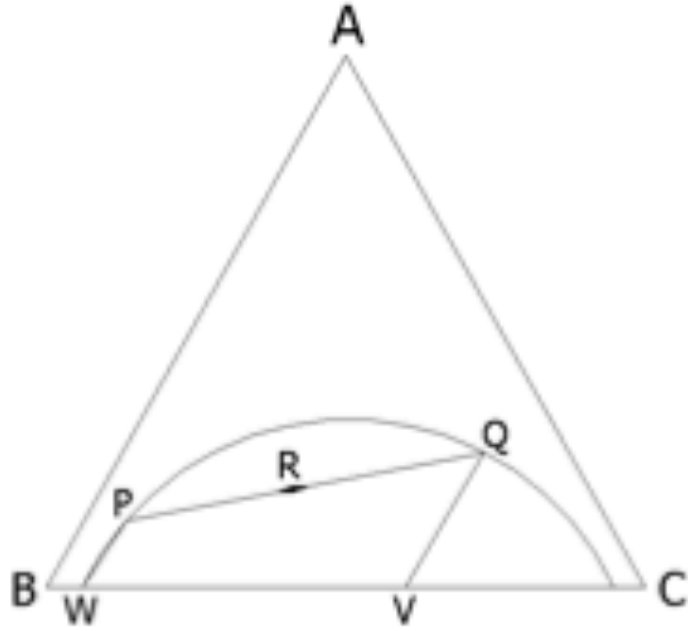
olacaktır. Buradan dağılma katsayısı ve bağlantı doğrusunun birbiri ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 2.6.a'da dağılma katsayısı 1'den küçük, b'de 1'e eşit (QV=PW) ve c'de 1'den büyüktür.



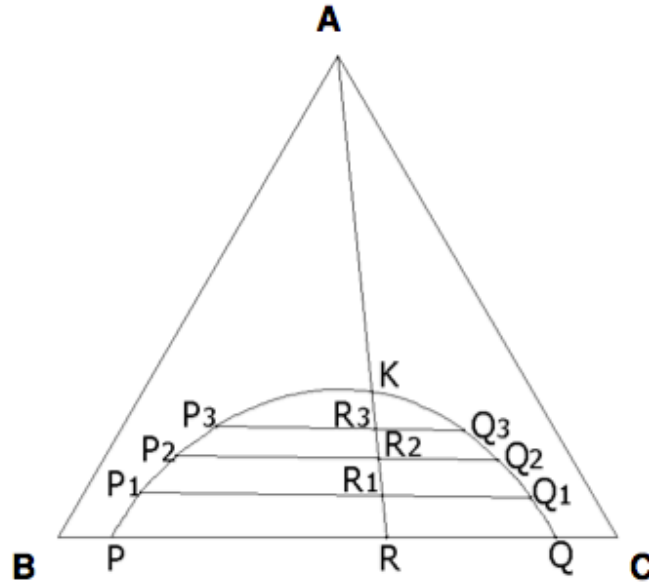
Şekil 2.6a: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d < 1$



Şekil 2.6b: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d=1$



Şekil 2.6c: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu, $d>1$



Şekil 2.7: Üçgen diyagramlarda kritik karışma noktası ve bağlantı doğruları

Bir üçlü sistemde dağılma katsayısı genel olarak fazların kompozisyonlarına bağlı olup sabit bir değere sahip değildir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi B ve C maddelerinin bir heterojen karışımlarına A maddesinin artan miktarlarını ilave ederek ve birlikte mevcut olan fazların bileşimini tayin ederek gösterilebilir.

R değerleri heterojen karışımların kompozisyonlarını, P ve Q ise bunlara karşılık olan birlikte mevcut fazları temsil eder. Görüldüğü gibi artan A değerlerinde konodeler gittikçe kısalır. Öyle ki K noktasında konode, bir nokta olur (Şekil 2.7). Bu K noktasına tepe noktası veya kritik karışma noktası denir. Tepe noktasında P ve Q fazlarının kompozisyonu aynı olur. Bu da dağılma katsayısının 1’e eşit olması demektir.

2.4. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Klasik ekstraksiyon prosesi için ekonomik ve teknik tercihler çözücü özellikleri ile belirlenmiştir. Ancak çoğu madde istenen özelliklerin hepsine sahip olamaz.

Solvent seçiminde dikkate alınması gereken noktalar:

1. Dağılma katsayısı
2. Ayırma faktörü
3. Solventin çözünmezliği
4. Çözünenin solventten geri kazanımı
5. Sıvı fazlar arasındaki yoğunluk farkı
6. Arayüzey gerilimi
7. Kimyasal reaktivite
8. Fiyat
9. Viskozite, buhar basıncı
10. Yanıcılık, zehirlilik [1,5]

1) Dağılma Katsayısı : Yüksek dağılma katsayısı değerleri, çözültiden çözücünün daha büyük miktarlarda geri kazanımını sağlar. Çözücü ihtiyacı ve ekstraksiyon ekipmanının maliyeti azalır. Ayırma işleminin gerçekleşmesi için dağılma katsayısının (d) 1'den büyük olması gerekmez.

2) Ayırma Faktörü (Seçicilik) : Ekstraksiyon prosesinde solventin uygulanabilmesine karar verilmesinde düşünülmesi gereken en önemli özelliktir. Solventin çözültiden bir komponenti diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bir solvent, komponentlerden birini maksimum diğerini minimum oranda çözmelidir. Herhangi bir C solventinin A ve B maddelerini ayırmadaki etkinliği, eğer A'yı çözünen olarak kabul edersek, Seçicilik veya Ayırma Faktörünü (S) şöyle ifade ederiz.

$$\text{Seçicilik} = (w_{AC} / w_{AB}) / (w_{BC} / w_{BB}) \quad S = d_A / d_B \quad (2.5)$$

Başarılı bir ayırma için seçicilik 1'den büyük olmalıdır.

3) Solvent Çözünürlüğü : Solventin rafinat fazla karşılıklı çözünürlüklerinin mümkün olduğunca az olması istenir. Bu durum organik ve rafinat faz arasındaki seçiciliği artırır. Bir başka avantajda çözücünün geri kazanımı ile sonuçlanan ekonomik olmayan operasyonlardan kaçınılmasıdır.

4) Yoğunluk : Birbiri ile temasta olan fazların yoğunlukları arasındaki fark önemlidir ve bu fark ne kadar büyük olursa fazların ayrılması o kadar kolay olur. Bu sadece birbiri ile karışmayan fazların ayrılma oranını değil, ayrıca temasta bulundukları cihaz kapasitesini de arttırmış olacaktır.

5) Geri Kazanılabirlik : Kullanılan solvent başka bir kütle transferi yöntemiyle, genellikle destilasyonla geri kazanılır. Bu işlem, ürünlerin solvent ile kirlenmesini önlemenin yanında, işlem maliyetini düşürmek açısından da önemlidir. Geri kazanma işlemi genelde bir fraksiyonlu destilasyon olduğundan, bu işlemi ucuz bir şekilde gerçekleştirebilmek için solvent ve ayrılacak bileşenin relatif uçuculukları arasındaki fark mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Solvent, diğer mevcut bileşenlerle bir azeotrop oluşturuyorsa sistem dikkatle incelenmelidir. Ekstraksiyon işlemiyle ayrılan bileşenlerin mi, yoksa solventin mi daha uçucu olduğu önemlidir. Ekstraksiyonda kullanılan solvent miktarı, genellikle ayrılması istenen ürünlerinkinden daha fazladır.

6) Fazlar Arasındaki Yüzey Gerilim : Fazlar arası yüzey gerilimi azaldıkça emülsiyon oluşumu kolaylaşacağından bir sıvının diğeri içinde dağılması zorlaşacaktır. Ancak hızlı bir işlem için yüzey geriliminin mümkün olduğunca büyük olması istenir. Tepe noktasında dengede bulunan fazlar arasında yüzey gerilimi sıfırdır.

7) Kimyasal Reaksiyona Girebilme Kabiliyeti : Genellikle solvent ve çözeltinin komponentleri arasında kimyasal reaksiyon olması istenmez. Çünkü bu durum ürün miktarının azalmasına ve solvent kaybına neden olur. Diğer yönden bu tür kimyasal reaksiyonlar, reaksiyona giren madde için genellikle dağılma katsayısını arttıracaktır.

Göz önünde bulundurulması gereken diğer özellikler; düşük korozivite, düşük viskozite, düşük bir donma noktası, düşük bir spesifik ısı ve buharlaşma ısısı, düşük alevlenme veya patlama noktası ve düşük bir fiyattır. [5]

2.5. ÇALIŞILAN KARBOKSİLLİ ASİTLERLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Yapılan literatür çalışmasında çalışılan karboksilli asitlere ait su – karboksilli asit – çözücü sıvı – sıvı denge verilerine ait çalışmalar belirlenmiş ve Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.2: Çalışılan karboksilli asitlerle ilgili literatür çalışmaları

	BAŞLIK	KAYNAK NO
FORMİK ASİT	Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K	6
	Liquid - liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: modeling phase equilibria using a solvatochromic approach	7
	Liquid-liquid equilibria of ternary systems (water-carboxylic acid-cumene) at 298.15 K	8
	Determination and correlation of liquid liquid equilibria for the (water+carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.15 K	9
	Liquid phase equilibria of (water+formic acid+diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate) ternary systems at 298.15 K and atmospheric pressure	10
	Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Water + Carboxylic acid + 1-Octanol/Alamine 336) at 293.15 K	11
	Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic acid + Methylcyclohexanol) at 293.15 K	12
	Extraction equilibria of formic and acetic acids using (alamine 336/diluent) and conventional solvent systems: modelling considerations	13
	Extraction equilibria of formic and levulinic acids using alamine 308/diluent and conventional solvent systems	14
	Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water + formic acid + dibasic esters	15
ASETİK ASİT	Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + dimethyl glutarate ternary system	16
	Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K	6
	Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + 1-heptanol	17
	(Liquid + liquid) equilibria for (water + acetic acid + 2-ethyl-1-hexanol): experimental data and prediction	18
	Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile+ a carboxylic acid+water) at 298.15 K	19
	Liquid-liquid equilibria of ternary systems (water-carboxylic acid-cumene) at 298.15 K	8
	Determination and correlation of liquid liquid equilibria for the (water+carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.15 K	9
	(Liquid-liquid) equilibria of the (water + acetic acid + dibutyl phthalate) system	20
	Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Methyl tert-Butyl Ether	21
	Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water + acetic acid + sec-butyl acetate	22

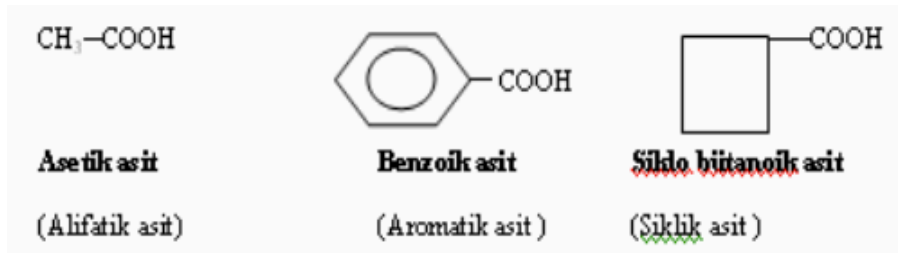
	Liquid-liquid equilibria of the system water + acetic acid + methyl ethyl ketone at several temperatures	23
	Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic acid + Methylcyclohexanol) at 293.15 K	12
	Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water + acetic acid + ethyl acetate and water + acetic Acid + isophorone(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one),	24
	Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + phthalic esters (dimethyl phthalate and diethyl phthalate) ternaries	25
	Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + cyclohexyl acetate ternary	26
	Liquid-liquid equilibrium for ternary systems composed of diethyl phenylmalonate + acetic acid + water and diethyl methylmalonate + acetic acid + water at 294, 298 and 308 K	27
	Liquid-liquid equilibria of the system water + acetic acid + methyl isopropyl ketone between 25 and 55 °C	28
	Liquid-liquid equilibria of the water - acetic acid – butyl acetate system	29
	Liquid-liquid equilibria of (water + acetic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems	30
	Ternary phase equilibrium data for acetic acid - water - solvent systems and separation of acetic acid from aqueous solutions	31
	Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate	32
	Liquid-liquid Equilibria of the Ternary System: Water + Acetic Acid +1-Hexanol	33
	Liquid-liquid Equilibria of the Ternary System: Water + Acetic Acid + 2-Methyl-2-Butanol	34
	Phase Equilibria of the Ternary System: Water/ Acetic Acid/2-Pentanol	35
	Phase Equilibria of the Ternary System: Water/ Acetic Acid/1-Pentanol	36
	Extraction Equilibria of Acetic and Propionic Acids from Dilute Aqueous Solution by Several Solvents	37
PROPIYONİK ASİT	Separation of propionic acid by diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate and the synergistic effect of phosphorus compounds and amines	38
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems	39
	Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K	6
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl phthalate) at several temperatures	40
	Liquid-Liquid Equilibria of Water–Propionic Acid–Solvent (n-Butyl Acetate, Propyl Acetate and Isopropyl Acetate)Ternaries	41
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures	42
	Liquid - liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: modeling phase equilibria using a solvatochromic approach	7
	Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile+ a carboxylic acid+water) at 298,15 K	19
	Liquid-liquid equilibria of ternary systems (water-carboxylic acid-cumene) at 298.15 K	8
	(Liquid-liquid) equilibria of (water-propionic acid-cyclohexanone) at several temperatures	43
	Determination and correlation of liquid liquid equilibria for the (water+carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.15 K	9

	(Liquid-liquid) equilibria of (water-propionic acid+methyl isoamyl ketone or diisobutyl ketone or ethyl isoamyl ketone) at T=298.2 K,	44
	(Liquid-liquid) equilibria of (water-propionic acid+dipropyl ether or diisopropyl ether) at T=298.2 K	45
	(Liquid-liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems	46
	Liquid-liquid equilibria of (water + propionic acid + alcohol) ternary systems	47
	Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Water + Carboxylic acid + 1-Octanol/Alamine 336) at 293.15 K	11
	Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic acid + Methylcyclohexanol) at 293.15 K	12
	Phase Equilibria of a Ternary System of Water + Propionic Acid + Diethyl Ketone	48
	Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Propanoic Acid + Methyl Isobutyl Ketone at Various Temperatures	49
	Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Mixtures Water + Propanoic Acid + Methyl Ethyl Ketone and Water + Propanoic Acid + Methyl Propyl Ketone	50
	Liquid-liquid equilibria of water + propionic acid + methyl butyl ketone and of water + propionic acid + methyl isopropyl ketone	51
	Liquid-Liquid Equilibria of Propionic Acid-Water- Solvent (n-Hexane, Cyclohexane, Cyclohexanol and Cyclohexyl Acetate) Ternaries at 298.15 K	52
	Liquid phase equilibria of (water + propionic acid + oleyl alcohol) ternary system at several temperatures	53
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + 2-ethyl-1-hexanol): Experimental data and correlation	54
	Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point method	55
BÜTİRİK ASİT	Phase equilibria of liquid (water + butyric acid + oleyl alcohol) ternary system	56
	Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K	6
	Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile+ a carboxylic acid+water) at 298,15 K	19
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + isoamyl alcohol) ternary system	57
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems	58
	(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + cyclohexyl acetate) ternary system	59
	Determination and correlation of liquid liquid equilibria for the (water+carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.15 K	9
	(Liquid-liquid) equilibria of (water + butyric acid + esters) ternary systems	60

3. MALZEME VE YÖNTEM

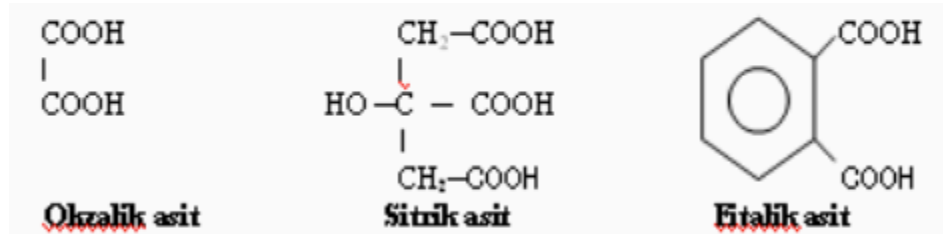
3.1. KARBOKSİLLİ ASİTLER

Molekülünde karboksil grubu ($-\text{C}-\text{OH}$) bulunduran bileşiklerdir. Bunlar; alifatik, aromatik ve siklik seriler olmak üzere üç grupta toplanır.



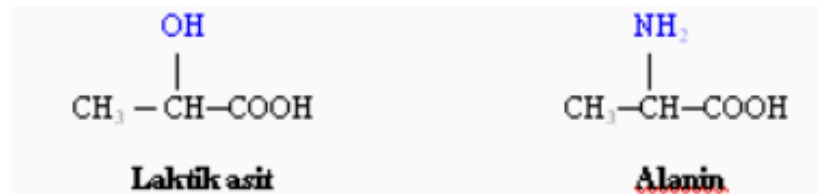
Şekil 3.1: Karboksilli asit çeşitleri-1

Bunlar birden çok karboksil grubunda bulunabilirler.



Şekil 3.2: Karboksilli asit çeşitleri-2

Karboksilli asitlerin moleküllerinde başka fonksiyonel gruplar da bulunabilir.



Şekil 3.3: Karboksilli asit çeşitleri-3

Yukarıdaki örneklerden anlaşılacağı gibi karboksilli asitlerin pek çok türleri vardır.

Evlerimizde kullandığımız aspirin (asetil salisilik asit), sirke, limon, kâğıt, sabun, plastik, dokuma ve ilaç sanayi gibi pek çok endüstri alanında karboksilli asitler ve türevleri kullanılır.

3.1.1. Karboksilli Asitlerin Sınıflandırılması

Karboksilli asitler mono ve polikarboksilli asitler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Mono karboksilli asitler: Moleküllerinde bir tane karboksil grubu bulunduran asitlerdir.



Metanoik asit

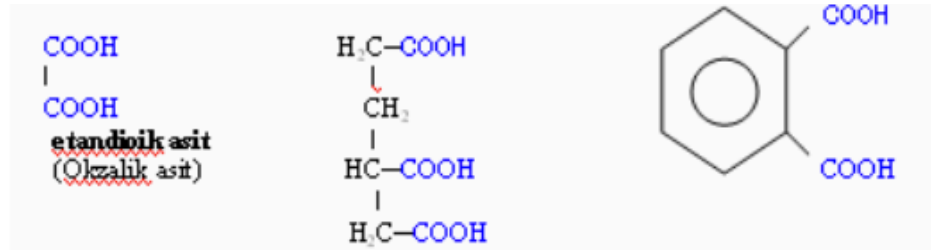
(formik asit)



Etanoik asit

(asetik asit)

Polikarboksilli asitler: Moleküllerinde birden fazla karboksil grubu bulunduran asitlerdir. [61]



Şekil 3.4: Karboksilli asit çeşitleri-4

3.2. KULLANILAN KARBOKSİLLİ ASİTLER

3.2.1. Formik Asit

Sistemik adlandırılışı *metanoik asit* tir. Diğer isimleri; *formilik asit*, *hidrojen karboksilik asit* ve *aminik asit* tir. En basit karboksilik asittir. Molekül formülü H_2CO_2 dir. Formik asit, kimyasal sentezinde önemli bir vasıta dır. Balda ve karıncaların kendilerini koruma amaçlı olarak salgıladıkları sıvıda doğal olarak bulunur.

Zarcanatlılar sınıfındaki bu tür böceklerin ısırıklarında mevcuttur. Adı Latince karınca anlamına gelen *formica* kelimesinden gelmektedir. Formik asidin bir baz ile nötralizasyonundan oluşan bir tuz ya da formik asitten türeyen bir ester format (metaonat) olarak adlandırılır. Format iyonunun formülü HCOO^- 'dur. [62]

Karboksilli asitlerin ilk üyesi olan formik asit, keskin ve batıcı bir kokuya sahiptir. Deriye temas ettiğinde tahriş edicidir. Suda çok çözünür. Karıncaların salgıladığı öz suda ve ısırgan otunun öz suyunda bulunur. Esterlerin genellikle güzel kokuları vardır. Bu özelliğinden dolayı parfüm endüstrisinde kullanılır. Tortu giderici olarak kullanılan formik asit ayrıca uçak sanayisinde kullanılmaktadır. Endüstride karbon monoksit gazının basınç altında sodyum hidroksit ile ısıtılmasından elde edilir. [61]

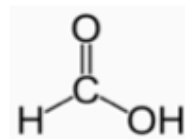
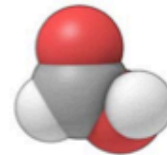


Şekil 3.5: Formik asit molekülü (Karınca asidi)

Tablo 3.1: Formik asidin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri

Görünüş	renksiz, dumanlı sıvı
Molekül Ağırlığı	46.0254 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.22 g/cm ³ , sıvı
Erime Noktası	8.4 °C
Kaynama Noktası	100.8 °C
Parlama Noktası	69 °C
Asidite (pK_a)	3.75
Viskozite	1.57 cP (26 °C' de)
Kırılma İndisi	1.3701 - 1.3721 (20 °C' de)



Formik asit kimyasal endüstrisinde, uzunca bir süre önemsiz endüstriyel kazanç sağlayan bir kimyasal bileşik olarak düşünülmüştür. Fakat 1960'larda, önemli miktarlarda formik asit, asetik asit üretiminin yan ürünü olarak elde edilmiştir. Şimdilerde çiftlik hayvanlarının yemlerinde koruyucu ve antibakteriyel olarak kullanımı artmıştır. [62]

Formik aside doğal gaz ve ham yağ alanlarında da rastlanır. Böylece, formik asidin sıvı sıvı faz davranışının genel olarak bilinmesiyle kimyasal ve petrokimyasal endüstrilerinde büyük önem taşır. [15] Formik asidin önemli bir miktarı, özellikle asetik asit gibi diğer kimyasalların üretiminde yan ürün olarak üretilir.

Kullanım Alanları: Formik asidin temel olarak, çiftlik hayvanlarının yemlerinde koruyucu ve antibakteriyel olarak kullanılır. Siloda bulunan hayvan yemlerinin ya da taze samanların üzerine püskürtüldüğünde çürüme sürecinin önüne geçer ve yemin besleyici değerini yitirmemesini sağlar. Bu nedenle büyükbaş hayvanların kışlık yemlerinde koruyucu olarak kullanımı yaygındır. Kümes hayvanları endüstrisinde ise bazen yeme salmonella bakterilerini öldürmek amacıyla eklenir. Diğer kullanım alanları:

- Mikrobik bozunmayı önlemek için gıdalarda koruyucu olarak kullanılır.
- Ham kauçuktan organik lateks üretmek için kullanılır.
- Arı üreticileri formik asidi Varoa kenesine karşı zehir olarak kullanırlar.
- Az da olsa tekstil sanayinde deri tabaklanmasında kullanılır.
- Bazı format esterler suni tatlandırıcı ve koku verici olarak kullanılırlar.
- Evlerdeki eşyalarda bulunan lekeleri çözmek için kullanılan kireç çözücüler içinde bulunan aktif bir bileşendir.

Sentetik organik kimyada, formik asit genellikle hidrit iyonlarının kaynağı olarak kullanılır. Eschweiler-Clarke reaksiyonu ve Leuckart-Wallach reaksiyonu bu uygulamaya örneklerdir.

Laboratuarda formik asit, sülfürik asidin eklenmesiyle serbest kalan karbon monoksitin kaynağı olarak kullanılır. Ayrıca formik asit formil gruplarının da kaynağıdır. Modifiye

formik asidin kullanıldığı yakıt pillerinin de geleceği parlaktır.

3.2.2. Asetik Asit

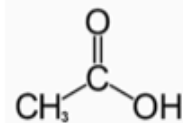
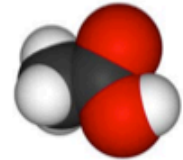
Asetik asit IUPAC tarafından tercih edilen ismidir. Bu isim Latince sirke anlamına gelen asetumdan türemiştir. Kimyasal terminolojide eşanlamı olarak *Etanoik asit* olarak da kullanılır. Diğer isimleri; *metan karboksilik asit*, *asetil hidroksit* ve *hidrojen asetattır*. Sirke asidi olmasından dolayı en tanınmış organik kimyasal bileşiktir. Kapalı formülü $C_2H_4O_2$ 'dir. Ekşi tadı ve keskin kokusu vardır. Saf sulu asetik asit 16.7 °C'ın altında renksiz kristalin katıya dönüşen renksiz hidroskopik bir sıvıdır. Asetik asit korroziftir ve buharları gözde iritasyona, burnun kurumasına ve yanmasına, boğazda şiddetli acıya ve akciğerlerde tıkanıklığa sebep olur. Buna rağmen sulu çözeltilerindeki ayrışma yeteneğine bağlı olarak zayıf asit temellidir. Asetik asit en basit karboksilik asitlerden biridir. Önemli bir kimyasal belirteç ve endüstriyel kimyasaldır. Yumuşak içecek şişelerinde kullanılan polietilen tereftalat üretiminde, fotoğraf filmi için selüloz asetat üretiminde, ahşap tutkalı polivinil asetat üretiminde ve pek çok sentetik elyaf ve kumaşın üretiminde kullanılır. Ev eşyalarında seyreltik asetik asit birikinti giderme ajanı olarak kullanılır. Yiyecek endüstrisinde asetik asit E260 kodlu katkı maddesi olarak, asitlik ayarlayıcı olarak kullanılır.

Her yıl 6,5 milyon ton asetik aside ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yaklaşık 1,5 milyon tonu geri dönüşümle elde edilmekte, geri kalanı ise petrokimyasal besleme stoklarından ya da biyolojik kaynaklardan üretilmektedir.

Tablo 3.2: Asetik asidin fiziksel özellikleri

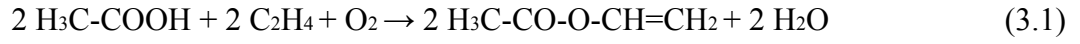
Fiziksel Özellikleri

Görünüş	renksiz sıvı ya da kristal
Molekül Ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.049 g/cm ³ , sıvı; 1.266 g/cm ³ , katı
Erime Noktası	16.05 °C (289.6 ± 0.5 K)
Kaynama Noktası	118.1 °C (391.2 ± 0.6 K)
Parlama Noktası	43 °C
Asidite (pK_a)	4.76 (25 °C' de)
Viskozite	1.22 mPa's (25 °C' de)
Kırılma İndisi	1.37 (20 °C' de)



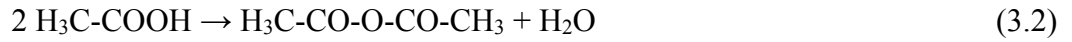
Asetik asit üreten bakteriler dünyanın her yerinde bulunmaktadır. Bira ya da şarap mayalayan herhangi bir kültür, bu alkollü içeceklerin hava ile temasının doğal bir sonucu olarak kaçınılmaz bir şekilde sirkeyi keşfetmiştir.

Kullanım Alanları: Asetik asit pek çok kimyasal bileşiğin üretimi için kimyasal bir belirteçtir. En büyük kullanım alanı *vinil asetat monomerinin* (VAM) üretimidir. Dünyada üretilen asetik asitin yaklaşık % 40-45'i bu uygulamada kullanılmaktadır. Etilen ve asetik asidin paladyum katalizörü varlığında oksijenle reaksiyonu ile VAM üretilir.



Vinil asetatın polimerizasyonu ile polivinil asetat veya daha başka polimerler oluşur. Bunlar da boya ya da yapıştırıcı olarak kullanılırlar.

Asetik anhidrit, 2 tane asetik asit molekülünün kondenzasyon ürünüdür. Tüm dünyada üretilen asetik asidin yaklaşık % 25-30'u bu amaçla kullanılmaktadır.



Asetik anhidrit kuvvetli bir asetilasyon ajanıdır. Önemli uygulaması sentetik tekstilde kullanılan selüloz asetat üretimidir. Ayrıca fotoğraf filminde kullanılır.

Asetik asit ayrıca aspirin, morfin ve diğer bileşiklerin üretiminde de kullanılan bir belirteçtir.

Sirke formundaki asetik asit solüsyonları (genellikle kütlece %5-18'lik) direk turşu yapımında kullanılır.

Saf erimiş asetik asit; tereftalik asit (TFA) üretiminde solvent olarak, polietilen tereftalat (PET) üretiminde hammadde olarak kullanılır. Ayrıca Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonunda solvent olarak kullanılır. [63]

Bir çok organik ve inorganik tuzlar asetik asitten üretilir:

- *Sodyum asetat*: Tekstil endüstrisinde ve gıda koruyucu olarak kullanılır.
- *Bakır(II)asetat*: Pigment ve mantar ilacı olarak kullanılır.
- *Aluminyum asetat ve Demir(II)asetat*: Boyalar için renk sabitleyici olarak kullanılır.
- *Paladyum(II)asetat*: Organik birleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır.

3.2.3. Propiyonik Asit

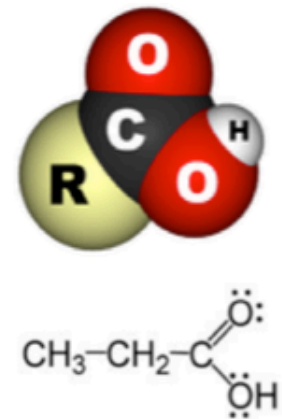
Sistematik olarak propanoik asit olarak isimlendirilir. Diğer isimleri etan karboksilik asit, etil formik asit ve metil asetik asittir. Doğal olarak meydana gelen bir karboksilik asittir. Kapalı formülü $C_3H_6O_2$ 'dir. Renksiz, keskin kokulu korozif bir sıvıdır.

Propiyonik asidin tuz ve esterlerinde bulunan $CH_3CH_2COO^-$ anyonları *propionat* olarak adlandırılır.

Tablo 3.3: Propiyonik asidin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri

Görünüş	renksiz sıvı ya da kristal
Molekül Ağırlığı	74.08 g/mol
Yoğunluk ve Faz	0.99 g/cm ³ , sıvı
Erime Noktası	-21 °C (252 K)
Kaynama Noktası	141 °C (414 K)
Parlama Noktası	54 °C
Asidite (pK_a)	4.88 (25 °C' de)
Viskozite	10 mPa's (25 °C' de)
Kırılma İndisi	1.386 (20 °C' de)



Propiyonik asit ilk kez 1844 yılında Johann GOTTLIEB tarafından şekerin bozunma ürünlerinden biri olarak tanımlanmıştır. Daha sonraki yıllarda diğer kimyacılar propiyonik asidi farklı yöntemlerle üretmişler fakat hiçbiri aynı maddeyi ürettiklerini fark etmemiştir. 1847’de Fransız kimyager Jean-Baptiste DUMAS tüm bu asitlerin aynı bileşik olduğunu saptamış ve *propionik asit* adını vermiştir. Protos Yunanca’da ilk, pion ise yağ anlamına gelmektedir. Çünkü en küçük $H(CH_2)_nCOOH$ asididir ve diğer yağlı asitlerin özelliklerini sergilemektedir. Propiyonik asit sulu çözeltiden tuz olarak elde edilen ilk yağ asididir. Sulu çözeltisinde yağ tabakası halinde yüzer. Doğada serbest propiyonik asit birkaç eterik yağda bulunur.

Kullanım Alanları: Propiyonik asit küf ve bazı bakterilerin gelişmesini engeller. Dolayısıyla üretilen propiyonik asidin büyük bir kısmı hayvan yemlerinde ve insanların tükettiği yiyeceklerde koruyucu olarak kullanılır. İnsan besinlerinde, özellikle ekmek ve diğer fırında pişmiş gıdalarda, sodyum ve kalsiyum tuzları şeklinde kullanılır. Benzer bir kullanımı da mantar önleyici ayak pudralarındadır.

Propiyonik asit kimyasal bir vasıta olarak da kullanışlıdır. Sentetik selülozik elyafları modifiye etmek için kullanılabilir. Ayrıca ecza ve böcek ilacı yapımında da kullanılır. Propiyonik asidin esterleri bazen çözücü ya da suni tatlandırıcı olarak kullanılır. [64]

Propiyonik asit eczacılık endüstrisinde selülozik çözücü olarak kullanılıyor ve fungusitler olarak kullanılan propiyonatları elde etmek için kullanılır. Ayrıca parfüm esterlerini hazırlama ve elektro kaplama endüstrisinde kullanılır. [65]

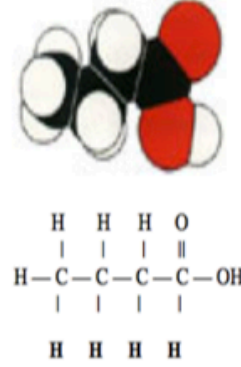
3.2.4. Bütirik Asit

Butirik asit, etilasetik asit olarak da bilinen, hayvansal ve bitkisel yağlarda ester halinde bulunan yağ asididir. Butirik asit ya da etilasetik asit yağimsı fena kokulu bir sıvıdır.

Tablo 3.4: Bütirik asidin fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₄ H ₈ O ₂
Molekül Ağırlığı	88.11 g/mol
Erime Noktası	-6.3 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	163.7 °C
Spesifik Gravite (20°/20 °C)	0.959
Kırılma İndisi (20 °C)	1.3984
Buhar Basıncı	0.8 mmHg
Buharlaşma Isısı	205 cal/g
Viskozite (20 °C)	0.0016 Pa.s
Yoğunluğu (25 °C)	0.96 g/cm ³
Disosiasyon Sabiti (25 °C)	1.515.10 ⁻⁵



Butirik asit su, etil alkol, etil eter ve diğer organik çözücülerde çözünebilen, renksiz, karakteristik kokulu, tereyağında doğal olarak bulunan orta kuvvette bir asittir. Butirik asit ($K_A = 1.48 \cdot 10^{-5}$) asetik asitten ($K_A = 1.86 \cdot 10^{-5}$) daha zayıf, laktik asitten ($K_A = 1.38 \cdot 10^{-4}$) ise oldukça zayıf bir asittir. Bozulmuş tereyağında serbest butirik asidin gliseride hidrolizi sonucu hoş olmayan bir kokuya neden olur.

Butirik asit su ile (% 18.4 butirik asit) 99.4 °C de kaynayan bir azeotrop oluşturur. Ayrıca halobenzen, alkil benzen, halo alkan ve alifatik hidrokarbonlarla da azeotrop oluşturur.

Butirik asit orta derecede güçlü bir asit olduğundan bazlarla ve güçlü oksidanlarla reaksiyona girer. Bir çok metale etki eder. [66]

Butirik asit hayvansal ve bitkisel yağlarda esterleri halinde bulunan bir yağ asididir. Zaten ismini de Yunanca ‘butoqoc= tereyağ’ kelimesinden almıştır. Bozulmuş tereyağında, peynirde, kismukta, terde ve bazı diğer vücut sıvılarında serbest halde bulunur. Bozunmuş tereyağındaki koku, butirik asit gliseridinin hidrolizi sonucu butirik asidin serbest hale geçmesidir.

Butirik asit ve onun bazı esterleri yiyecek ve parfüm endüstrisinde aromatik özellikleri sebebiyle kullanılır. Bütirik asit ayrıca eczacılık endüstrisinde de kullanılır. Fermantasyonla butirat üretimi için bir çok işlem daha önce de önerilmiştir. Bu bir anaerobik işlemdir ve üreticileri anaerobik mikroorganizmalardır. Fermantasyon

işlemleri için *Clostridium butyricum* çeşitleri bütirik asit ve bütanol üretiminde tercih edilerek kullanılmıştır. Bununla birlikte, fermantasyon işlemleri fermantasyon püresindeki (20-30 g dm^{-3}) düşük kütle üretim konsantrasyonu ve ayrıca asetatın bütiratla eş zamanlı üretimi sebebiyle henüz ticari olarak kullanılmamıştır. Şimdilerde bütirik asit petro kimyasallardan sentetik olarak üretilmektedir. Bununla birlikte bütirik asidin veya esterlerinin özellikle de yiyecek ve kozmetik endüstrilerinde ek madde olarak kullanılması, tüketicilerin doğal ürünleri için tercihleri olduğundan bu yana kaynağını önemli yapıyor. [60]

Kullanım Alanları:

Butirik asit, düşük karbon sayılı alkollerin tatlandırıcı olarak kullanılan esterlerinin üretiminde hammadde olarak kullanıldığında ticarete büyük önem taşır. Metil butirat elma, etil butirat ananas, isoamil butirat armut meyvası tatlandırıcıları olarak kullanılmaktadır. Suyu giderilmiş butirik asit de çok kullanılan plastiklerden biri olan asetat-butirat selülozunun hammaddesidir. Çok iyi kalıplama ve boyutsal kararlılık özelliklerinden dolayı selüloz asetat-butirat diş fırçası, duvar kağıdı, trabzanlar, kasket ve rütbe etiketleri, uçak aletlerinin kadran ve kontrol kolları gibi kalıplama ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Butirik asidin kalsiyum tuzu deri tabakalama işlemlerinde, asit klorürleri ise ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. [60,67]

3.3. KULLANILAN ÇÖZÜCÜ : ETİL HEPTANOAT

Kimyada esterler, bir hidroksil grubundaki hidrojen atomunun bir organik grup (bu metinde R' olarak gösterilecektir) ile yer değiştirmiş olduğu organik bileşiklerdir.

Etil heptanoat heptanoik asit ve etanolün kondenzasyonu sonucu oluşan esterdir. Üzüme benzeyen kokusu sebebiyle koku endüstrisinde kullanılır. [68]

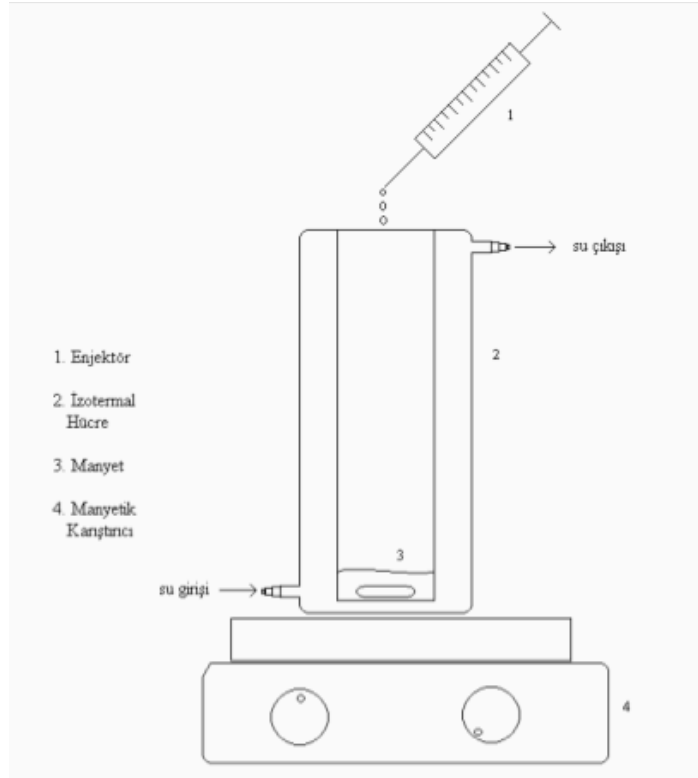
Tablo 3.5: Etil heptanoatın kimyasal özellikleri

IUPAC ismi	Etil heptanoat
Diğer isimleri	Etil enantat
	Etil heptilat
	Heptanoik asit etil ester
	Enantik asit etil ester
Özellikleri	
Molekül formülü	$C_9H_{18}O_2$
Molar kütle	158.27 g/mol
Yoğunluk	0.860 g/cm ³
Erime noktası	-66 °C
Kaynama noktası	188-189 °C
Not: 25 C 100 kPa'daki değerlerdir.	

3.4. DENEMELER

3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Çözünürlük eğrisinin çizilmesi için asit - çözücü ve asit - su ikili sistemlerinin belli oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Oranları belli bu homojen karışımlar izotermal cam bir hücreye alınmıştır. Asit - çözücü ikili karışımlarının her birine ortamı heterojen hale getirecek olan su bir enjektör yardımı ile damla damla ilave edilmiştir. Ortam heterojen hale geldiği anda su sarfiyatı kaydedilerek komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece çözünürlük eğrisinin çözücü kolu bileşimleri bulunup üçgen diyagramda işaretlenmiştir. Aynı işlemler asit-su ikili karışımlarına uygulanarak çözünürlük eğrisinin rafinat kolu bileşimleri elde edilmiştir. Bu noktalar da üçgen diyagram üzerinde işaretlenmiştir. Oluşturulan organik ve rafinat kol eğrileri birleştirilerek su-asit-çözücü üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi tamamlanmıştır.



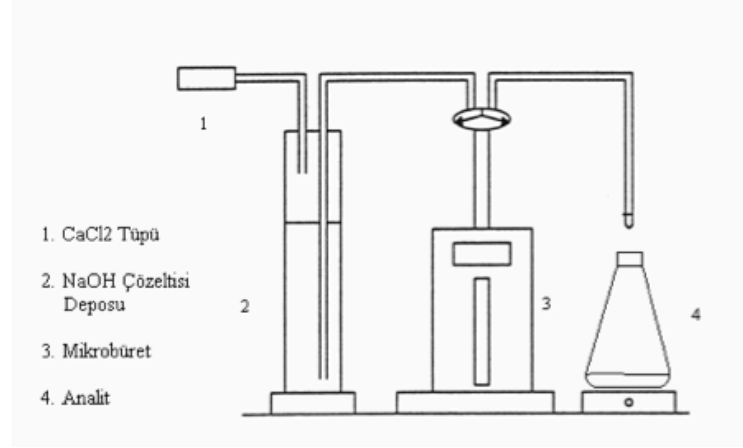
Şekil 3.6: Deney düzeneği I

3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Çözünürlük eğrisi çizildikten sonra, bu eğrinin altında seçilen noktalara karşılık gelen karışımlar hazırlanarak, 288.15 K, 298.15 K ve 308.15 K’de 2 saat süre ile su banyosunda çalkalanmaya bırakılmıştır. Karışan numuneler santrifüj tüplerine aktarılıp 2000 rpm’de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Alt ve üst fazlar farklı enjektörlerle numune şişelerine alınmıştır. Her bir fazdan belli bir miktar madde alınıp 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. Bu şekilde ekstrakt ve rafinat fazlardaki asit miktarları tayin edilmiştir. Sarfiyatlardan yararlanılarak % asit miktarına geçilmiştir. Yüzde olarak asit miktarları organik ve rafinat kollar üzerinde işaretlenerek bağlantı doğruları çizilmiştir.

$$g_{\text{asit}} = (N \times f \times S_{\text{NaOH}} \times M / e) \times 10^{-3} \quad (3.3)$$

$$\% \text{ asit} = (g_{\text{asit}} / T) \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.7: Deney düzeneği II

3.4.3. Korelasyonlar

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğru verilerinin güvenilirliğini test etmek için Othmer ve Tobias [69], Bachman [5] ve Hand [5] tarafından önerilen korelasyon uygulanabilir.

Othmer-Tobias,

$$\ln ((100-w_{BB})/(w_{BB})) = a \ln ((100-w_{CC})/(w_{CC})) + b \quad (3.5)$$

Bachman,

$$w_{CC} = a (w_{CC}/w_{BB}) + b \quad (3.6)$$

Hand,

$$w_{AC}/w_{CC} = a (w_{AB}/w_{BB}) + b \quad (3.7)$$

bağıntılarıyla ifade edilir.

4. BULGULAR

4.1. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR

Su – Formik Asit – Etil Heptanoat üçlü sistemine ait sıvı-sıvı denge verileri 288.15, 298.15 ve 308.15 K’da belirlenmiştir.

4.1.1. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K

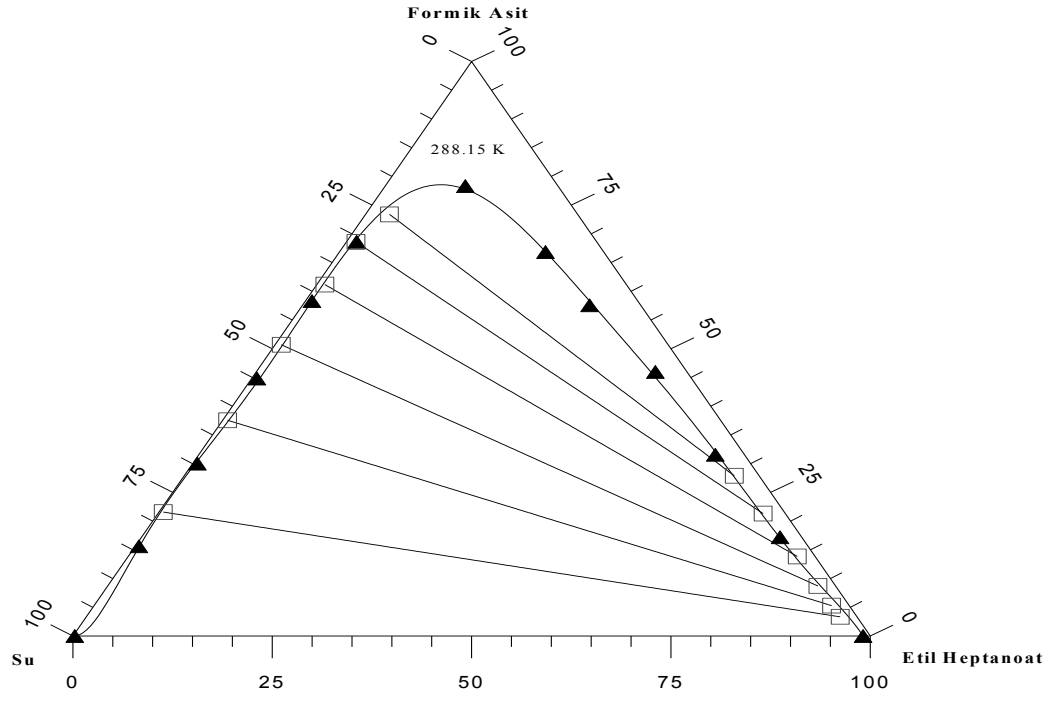
Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.2’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri
288.15 K

w_1	w_2	w_3
99.78	0	0.22
83.93	15.60	0.47
69.40	29.99	0.61
54.52	44.81	0.67
40.87	58.30	0.83
30.11	68.62	1.27
11.64	78.31	10.05
7.30	66.84	25.86
6.41	57.57	36.02
3.96	45.97	50.07
3.66	31.53	64.81
2.72	17.19	80.09
0.90	0	99.10

Tablo 4.2: Su (1) -Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri
288.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
77.89	21.56	0.55	2.10	3.33	94.57
61.83	37.54	0.63	2.20	5.28	92.52
48.52	50.70	0.78	2.21	8.70	89.09
37.82	61.18	1.00	2.22	13.84	83.94
30.20	68.60	1.20	2.78	21.29	75.93
23.60	73.40	3.00	3.10	27.87	69.03



Şekil 4.1: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K ▲ : çözünürlük eğrisi, □: bağlantı doğrusu, 288.15 K

4.1.2. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K

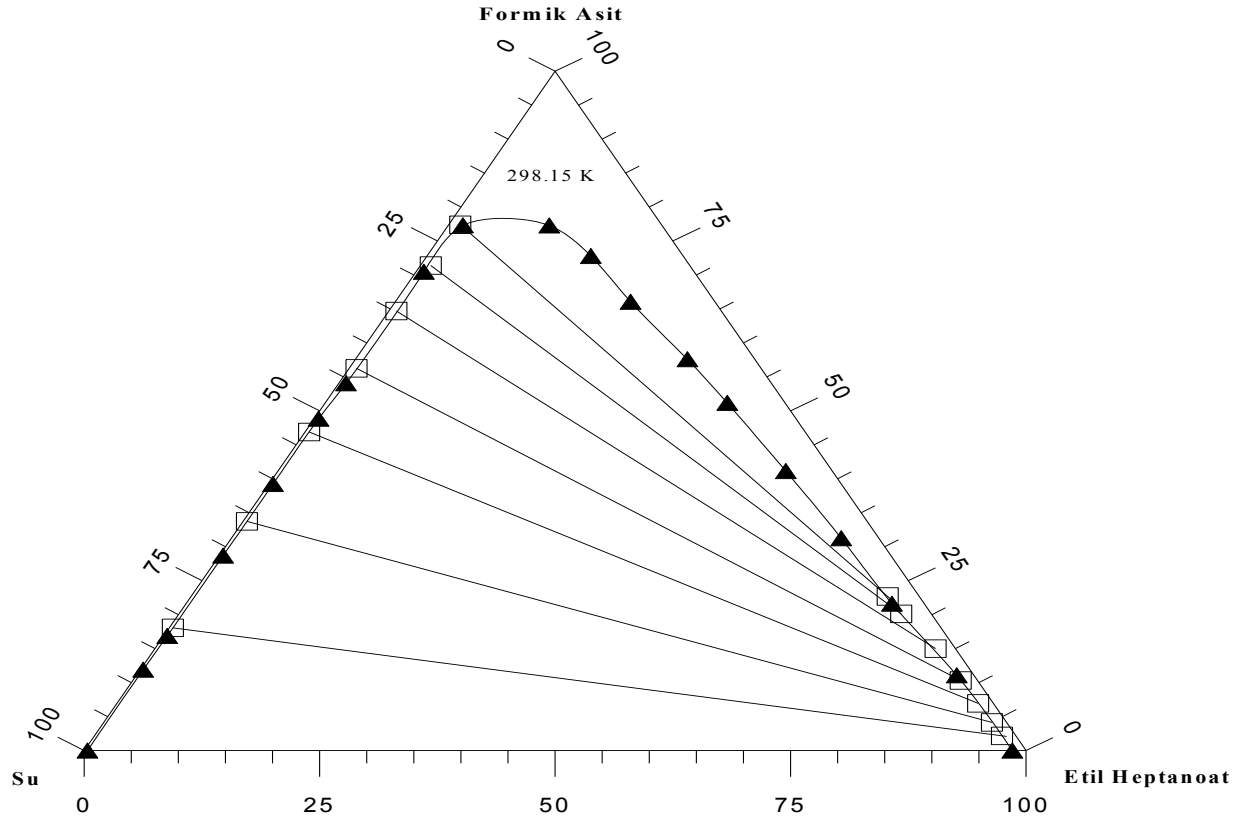
Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.3’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.4’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15 K

w_1	w_2	w_3
99.65	0	0.35
87.80	11.89	0.31
82.77	16.85	0.38
70.91	28.68	0.41
60.35	39.23	0.42
50.70	48.86	0.44
45.18	54.07	0.75
28.70	70.49	0.81
21.13	77.31	1.56
11.98	77.29	10.73
9.81	72.79	17.40
8.95	66.07	24.98
7.14	57.61	35.25
6.12	51.18	42.70
4.93	41.13	53.94
3.98	31.25	64.77
3.42	21.60	74.98
1.81	11.07	87.12
1.45	0	98.55

Tablo 4.4: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
81.57	18.04	0.39	1.47	2.15	96.38
65.87	33.72	0.41	1.55	4.12	94.33
52.68	46.89	0.43	1.60	6.94	91.46
42.97	56.25	0.78	1.77	10.30	87.93
34.50	64.70	0.80	2.10	15.00	82.90
27.50	71.40	1.10	3.20	20.10	76.70
21.38	77.40	1.22	3.35	22.66	73.99



Şekil 4.2: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◻: bağlantı doğrusu, 298.15 K

4.1.3. Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K

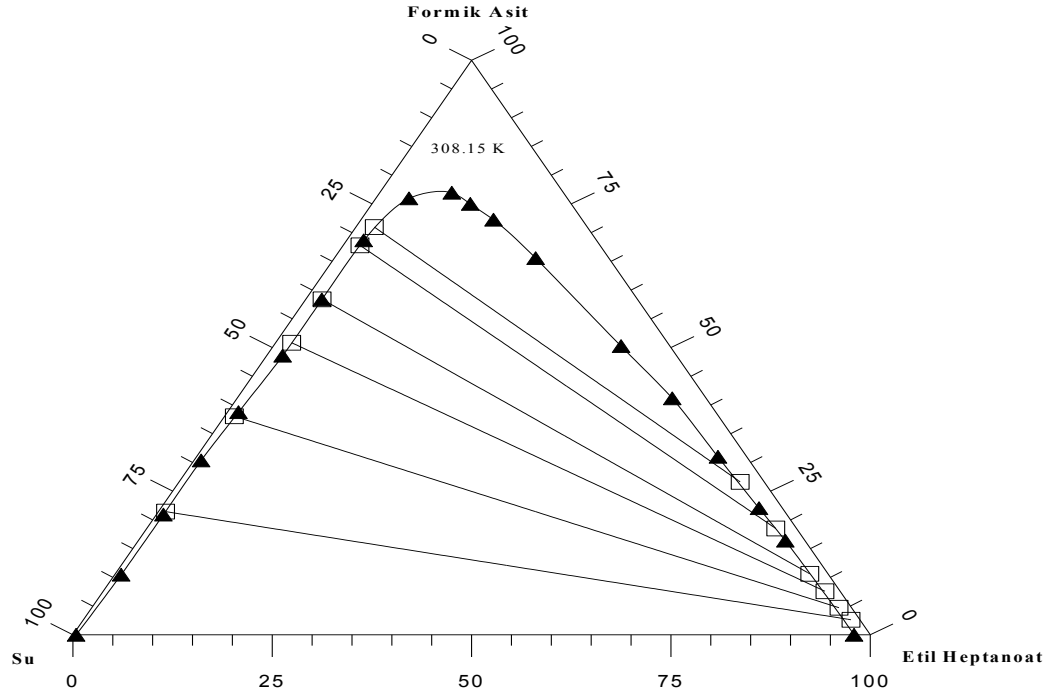
Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.5’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.6’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.3’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K

w_1	w_2	w_3
99.61	0	0.39
88.74	10.45	0.81
78.20	20.91	0.89
68.76	30.33	0.91
59.87	38.75	1.38
49.41	48.58	2.01
39.61	58.37	2.02
29.21	68.66	2.13
19.87	75.97	4.16
14.01	76.96	9.03
12.68	75.00	12.32
11.14	72.25	16.61
9.20	65.56	25.24
6.11	50.26	43.63
4.25	41.14	54.61
3.61	30.97	65.42
2.93	22.03	75.04
2.45	16.37	81.18
2.02	0	97.38

Tablo 4.6: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
77.67	24.43	0.90	1.10	2.61	96.29
60.75	38.02	1.23	1.56	4.70	93.74
47.15	50.84	2.01	1.89	7.57	90.54
39.55	58.40	2.05	2.27	10.60	87.13
30.11	67.79	2.10	2.60	18.50	78.90
26.72	70.98	2.30	3.00	26.61	70.39



Şekil 4.3: Su (1) - Formik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, □: bağlantı doğrusu, 308.15 K

4.2. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR

Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat üçlü sistemine ait sıvı-sıvı denge verileri 288.15, 298.15 ve 308.15 K’da belirlenmiştir.

4.2.1. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K

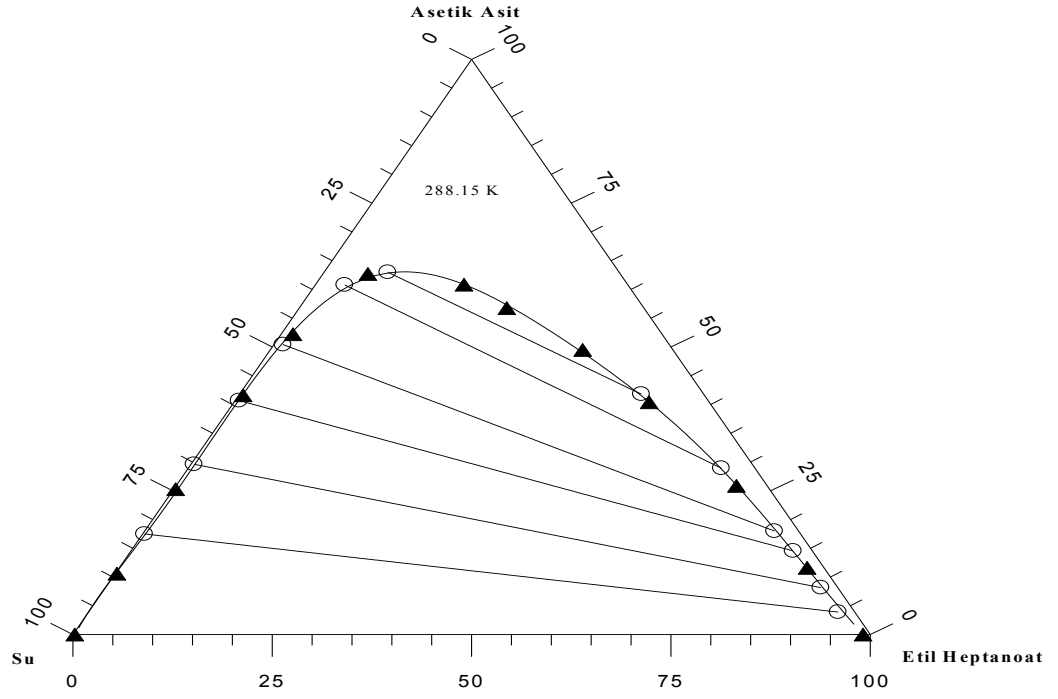
Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.7’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.8’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.4’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri
288.15 K

w_1	w_2	w_3
99.78	0	0.22
89.20	10.57	0.23
74.50	25.26	0.24
57.86	41.58	0.56
46.30	52.22	1.48
31.66	62.70	5.64
20.55	60.83	18.62
17.21	56.75	26.04
11.32	49.49	39.19
7.54	40.37	52.09
3.86	25.83	70.31
2.12	11.59	86.29
0.90	0	99.10

Tablo 4.8: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri
288.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
82.29	17.48	0.23	2.06	3.90	94.04
70.00	29.60	0.40	2.10	8.14	89.76
58.83	40.67	0.50	2.39	14.53	83.08
48.44	50.44	1.12	3.00	17.98	79.02
35.51	60.79	3.70	4.20	28.91	66.89
29.00	63.00	8.00	7.80	41.79	50.41



Şekil 4.4: Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○: bağlantı doğrusu, 288.15 K

4.2.2. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K

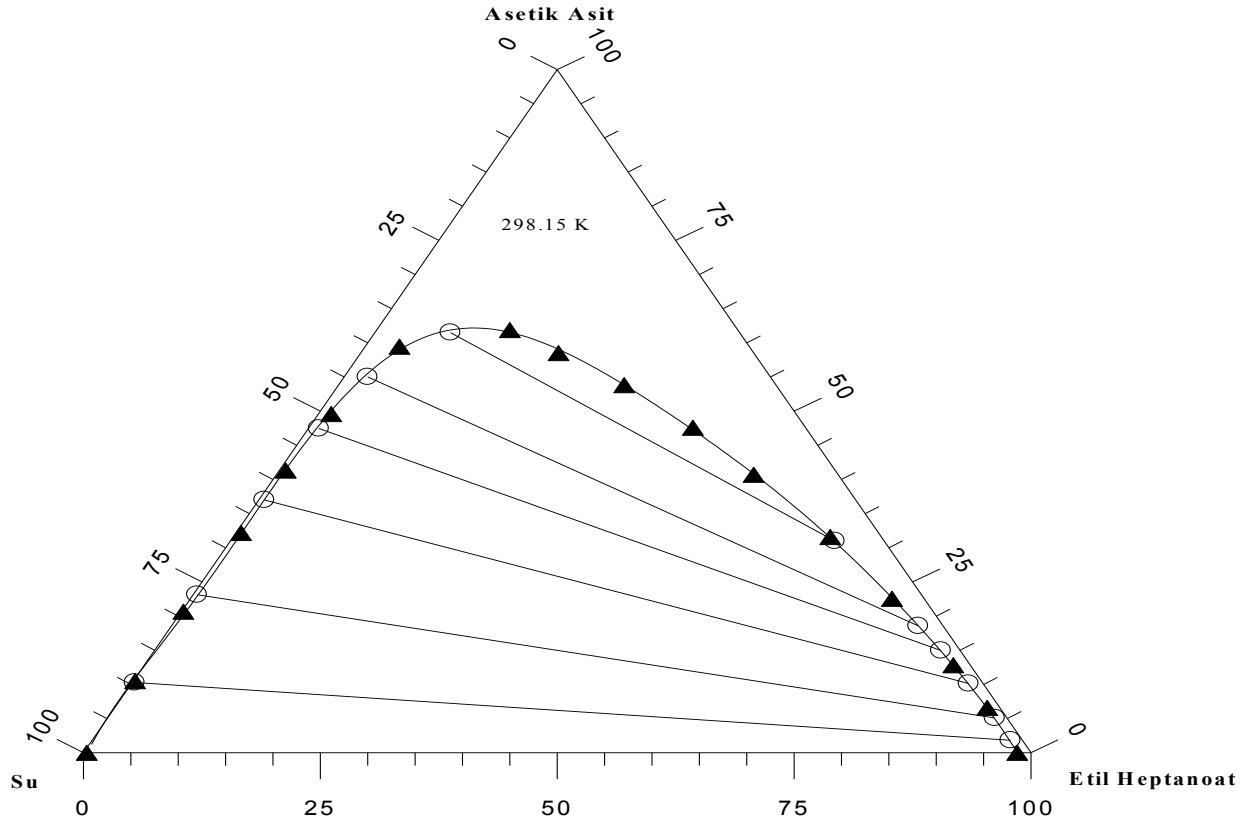
Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.9’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.10’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.5’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri
298.15 K

w_1	w_2	w_3
99.65	0	0.35
89.33	10.47	0.20
79.13	20.64	0.23
67.30	32.16	0.54
58.00	41.30	0.70
49.07	49.59	1.34
36.92	59.46	3.62
24.06	61.88	14.06
20.62	58.51	20.87
16.03	53.82	30.15
11.89	47.58	40.53
8.91	40.69	50.40
5.40	31.56	63.04
3.40	22.53	74.07
1.80	12.80	85.40
1.33	6.57	92.10
1.45	0	98.55

Tablo 4.10: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri
298.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
89.45	10.28	0.27	1.23	1.82	96.95
76.45	23.13	0.42	1.26	5.09	93.65
62.40	37.00	0.60	1.50	10.12	88.38
51.43	47.47	1.10	2.00	14.96	83.04
42.50	55.03	2.47	2.60	18.55	78.85
30.50	61.50	8.00	5.20	31.00	63.80



Şekil 4.5: Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○: bağlantı doğrusu, 298.15 K

4.2.3. Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K

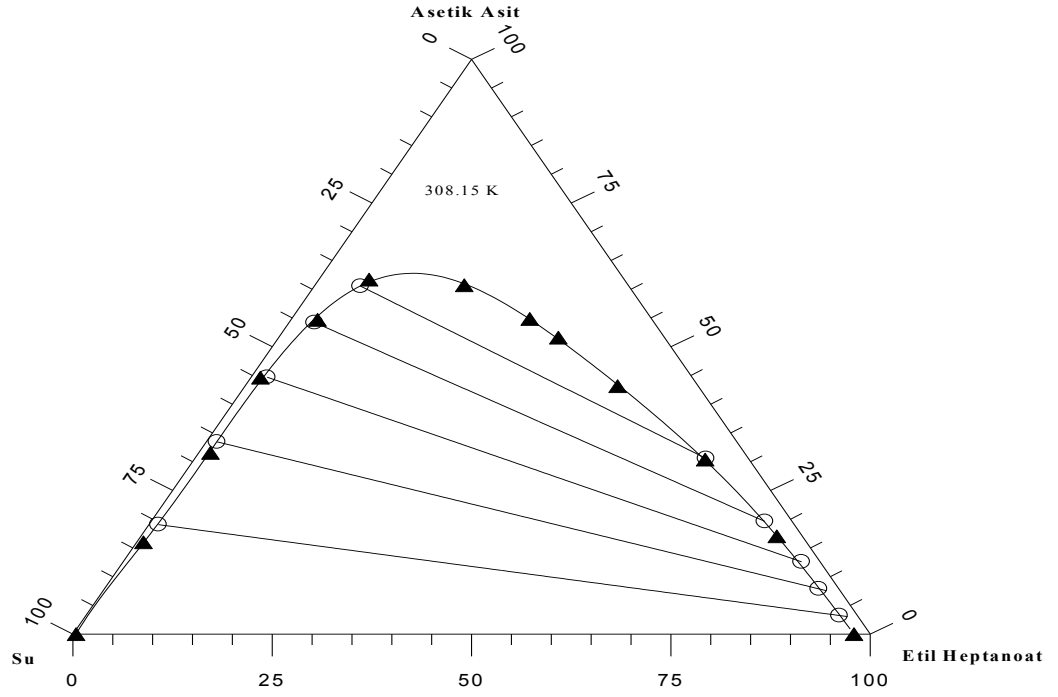
Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.11’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.12’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.6’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K

w_1	w_2	w_3
99.61	0	0.39
83.16	15.98	0.86
67.00	31.53	1.47
54.18	44.62	1.20
41.98	54.69	3.33
32.01	61.68	6.31
20.57	60.71	18.72
15.28	54.84	29.88
13.31	51.59	35.10
10.10	43.14	46.76
5.52	30.35	64.13
3.20	17.01	79.79
2.02	0	97.98

Tablo 4.12: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
79.75	19.04	1.21	1.23	3.23	95.54
65.20	33.44	1.36	1.50	7.87	90.63
53.29	44.71	2.00	2.30	12.57	85.13
42.58	54.22	3.20	3.40	19.60	77.00
33.65	60.55	5.80	5.30	30.55	64.15



Şekil 4.6. Su (1) - Asetik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ○: bağlantı doğrusu, 308.15 K

4.3. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR

Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat üçlü sistemine ait sıvı-sıvı denge verileri 288.15, 298.15 ve 308.15 K’da belirlenmiştir.

4.3.1. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K

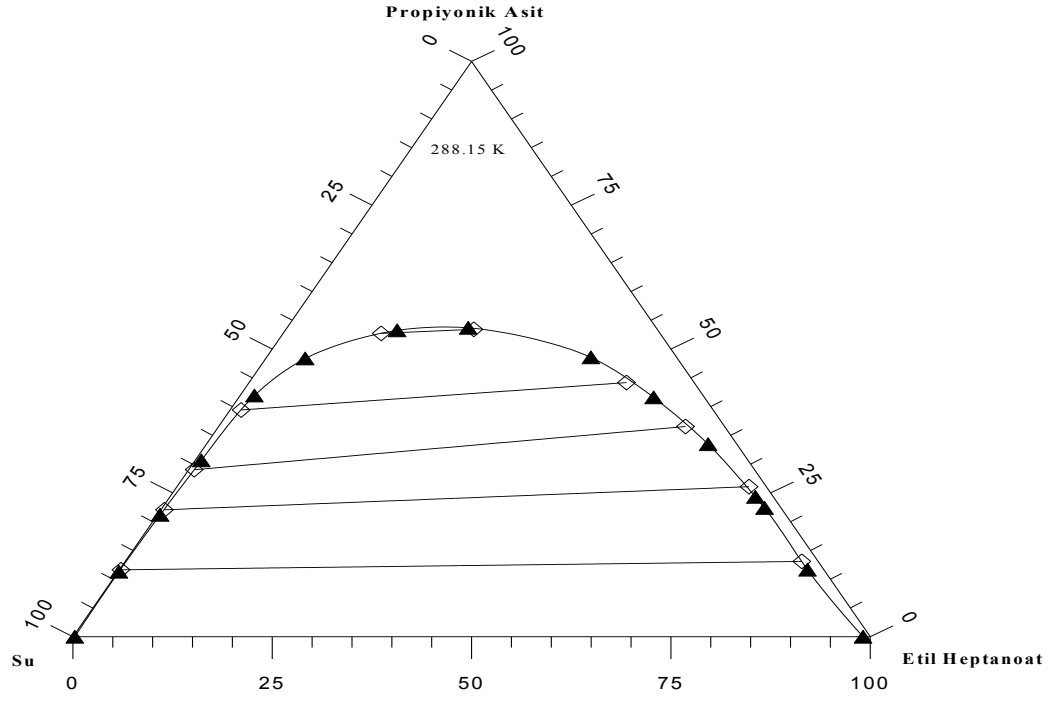
Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.13’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.14’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.7’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K

w_1	w_2	w_3
99.78	0	0.22
88.60	11.29	0.11
78.48	21.18	0.34
68.59	30.64	0.77
56.28	41.92	1.80
46.69	48.37	4.94
32.71	53.26	14.03
23.57	53.71	22.72
10.75	48.56	40.69
6.37	41.59	52.04
3.60	33.45	62.95
2.25	24.30	73.45
2.05	22.38	75.57
2.04	11.65	86.31
0.90	0	99.10

Tablo 4.14: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
88.16	11.62	0.22	2.04	13.08	84.88
77.50	22.05	0.45	2.15	26.07	71.78
70.28	29.02	0.70	4.90	36.52	58.58
59.20	39.40	1.40	8.47	44.18	47.35
34.97	52.73	12.30	23.00	53.44	23.56



Şekil 4.7: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 288.15 K

4.3.2. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K

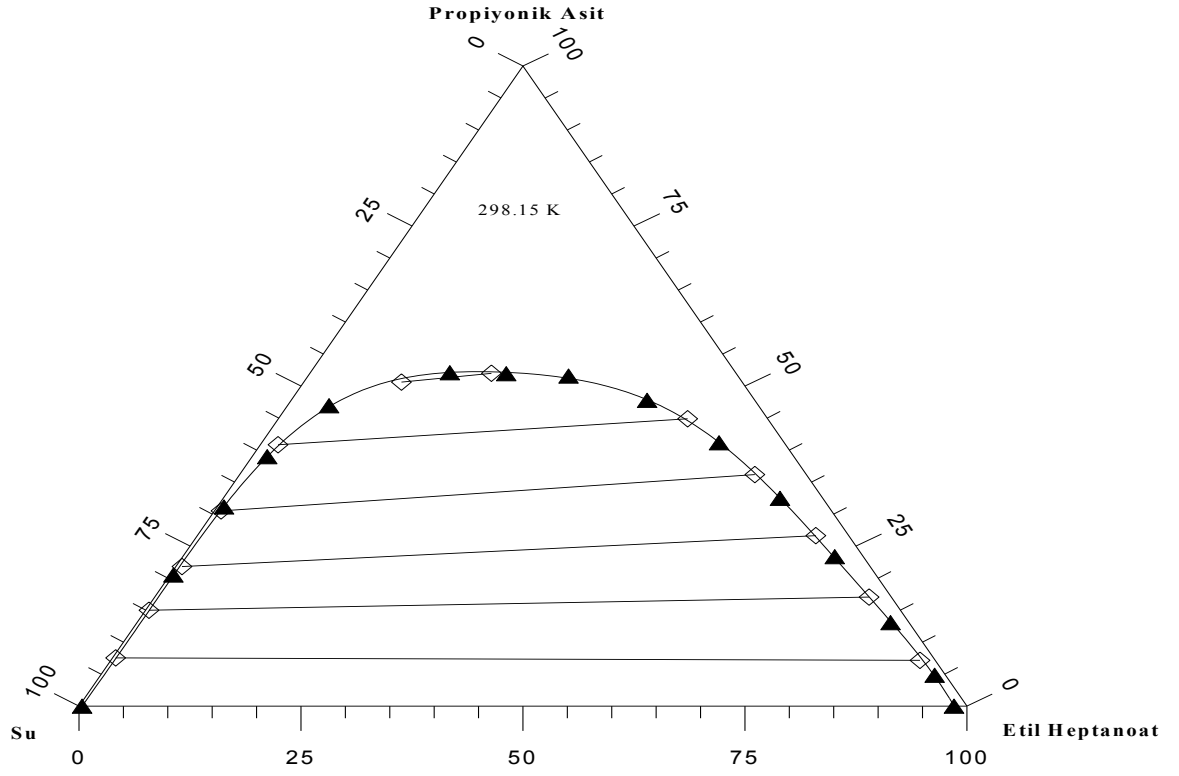
Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.15’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.16’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.8’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.15: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 298.15 K

w_1	w_2	w_3
99.65	0	0.35
79.14	20.47	0.39
68.12	31.10	0.78
59.33	38.95	1.72
48.37	46.93	4.70
32.20	52.08	15.72
25.93	51.93	22.14
19.10	51.56	29.34
12.12	47.77	40.11
7.35	41.13	51.52
4.81	32.46	62.73
3.21	23.33	73.46
2.08	13.03	84.89
1.22	4.81	93.97
1.45	0	98.55

Tablo 4.16: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 298.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
92.11	7.53	0.36	1.70	7.14	91.16
84.64	14.98	0.38	2.50	17.02	80.48
77.50	21.80	0.70	3.70	26.62	69.68
68.75	30.50	0.75	5.80	36.16	58.04
57.18	40.82	2.00	9.00	44.89	46.11
38.38	50.62	11.00	27.56	52.00	20.44



Şekil 4.8: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 298.15 K

4.3.3. Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K

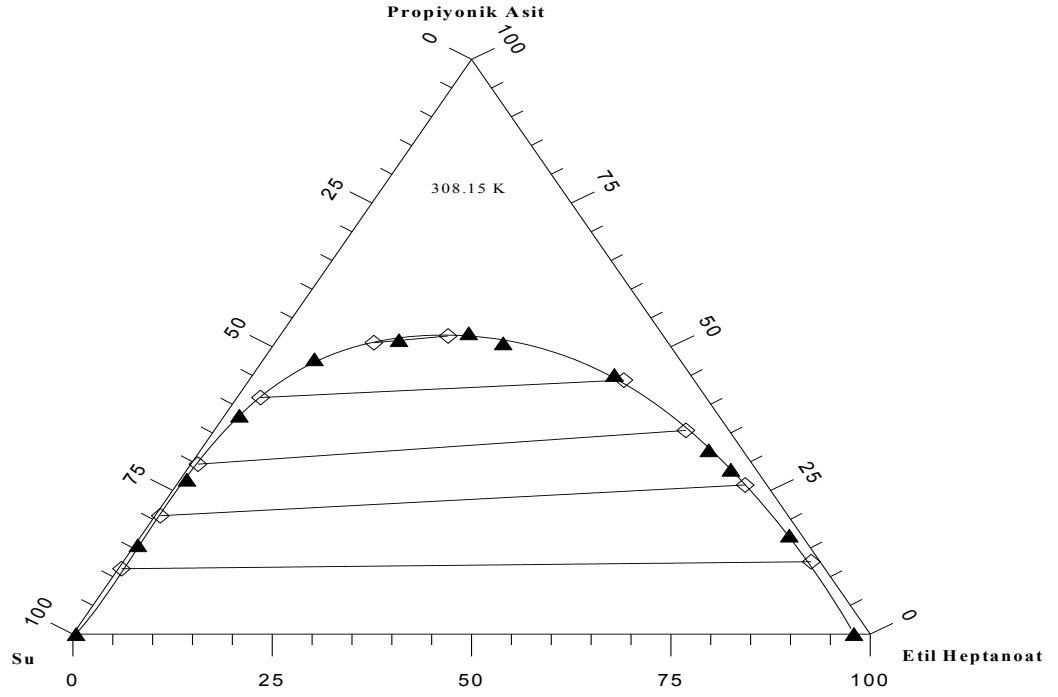
Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.17’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.18’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.9’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.17: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 308.15 K

w_1	w_2	w_3
99.61	0	0.39
84.14	15.45	0.41
72.28	26.86	0.86
60.13	37.99	1.88
45.80	47.82	6.38
33.53	51.15	15.32
24.19	52.33	23.48
20.75	50.59	28.66
9.53	45.08	45.39
4.25	31.97	63.78
3.19	28.58	68.23
1.58	17.13	81.29
2.02	0	97.98

Tablo 4.18: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 308.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
88.23	11.37	0.40	1.10	12.59	86.31
78.75	20.59	0.66	2.70	25.94	71.36
69.54	29.56	0.90	5.40	35.43	59.17
55.90	41.15	2.95	8.80	44.20	47.00
36.90	50.70	12.40	27.00	51.88	21.12



Şekil 4.9: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, ◇ : bağlantı doğrusu, 308.15 K

4.4. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMİNE AİT DENEYSEL BULGULAR

Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat üçlü sistemine ait sıvı-sıvı denge verileri 288.15, 298.15 ve 308.15 K’da belirlenmiştir.

4.4.1. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 288.15 K

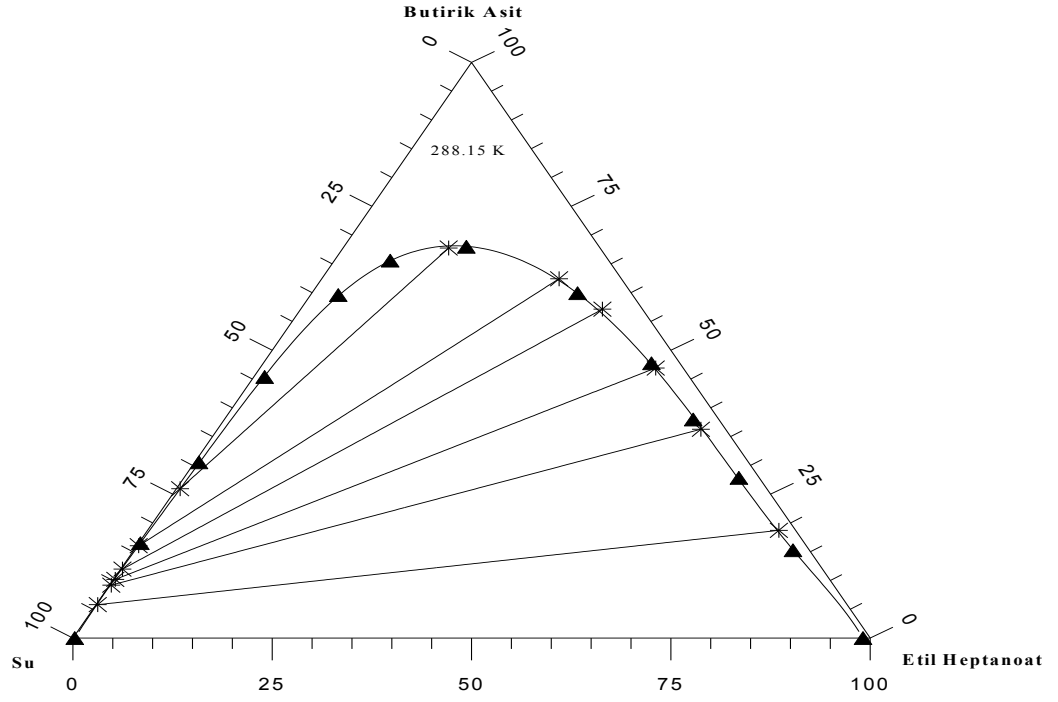
Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.19’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.20’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.10’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.19: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri 288.15 K

w_1	w_2	w_3
99.78	0	0.22
83.30	16.47	0.23
68.93	30.51	0.56
53.28	45.35	1.37
36.94	59.58	3.48
27.42	65.56	7.02
16.67	67.97	15.36
6.74	59.92	33.34
3.56	47.74	48.70
3.21	37.95	58.84
2.55	27.82	69.63
2.05	15.25	82.70
0.90	0	99.10

Tablo 4.20: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri 288.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
93.99	5.79	0.22	2.10	18.70	79.20
90.59	9.19	0.22	3.10	36.26	60.64
89.60	10.18	0.22	3.44	46.92	49.64
87.80	11.97	0.23	5.00	57.14	37.86
83.75	16.02	0.23	7.80	62.42	29.78
73.59	25.94	0.47	19.00	67.75	13.25



Şekil 4.10: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 288.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, * : bağlantı doğrusu, 288.15 K

4.4.2. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 298.15 K

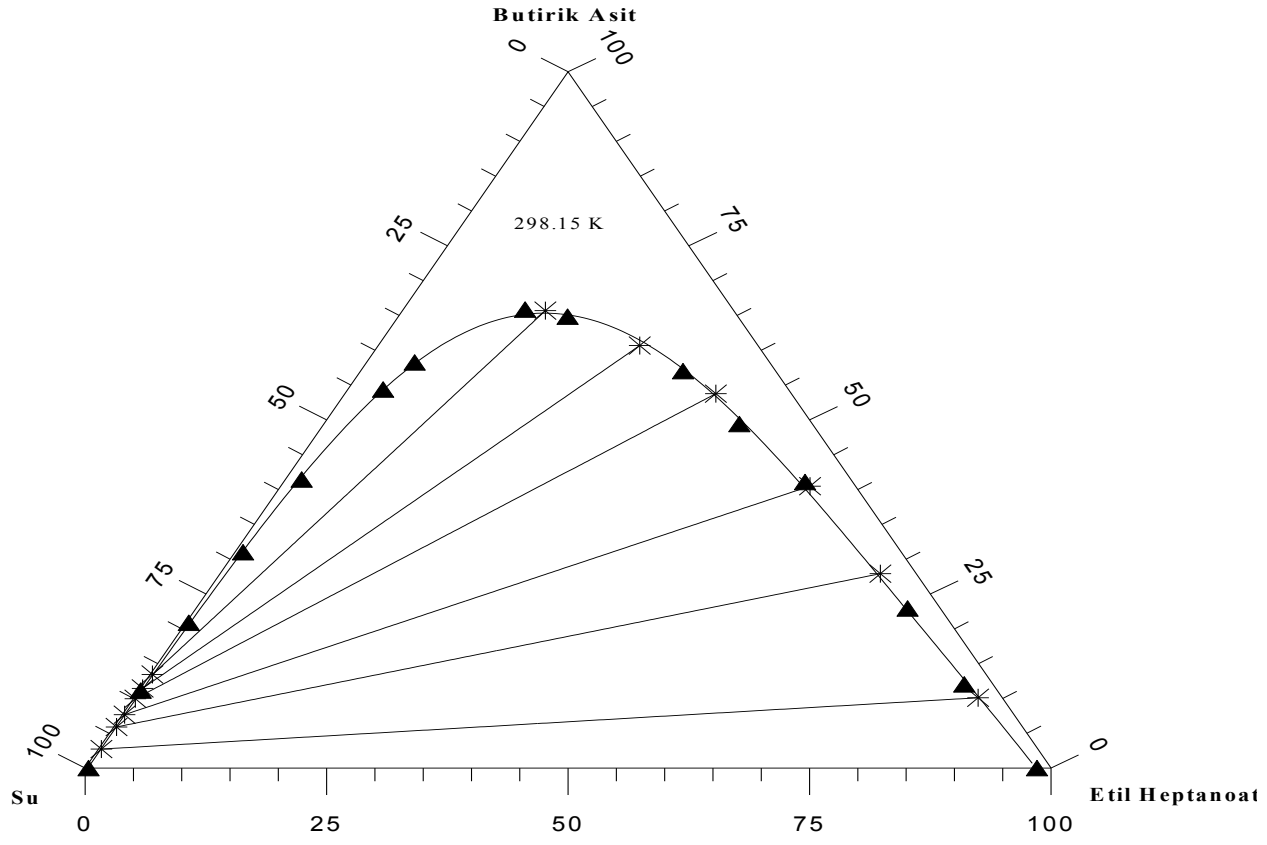
Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.21’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.22’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.11’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri
298.15 K

w_1	w_2	w_3
99.65	0	0.35
88.69	11.13	0.18
78.84	20.86	0.30
68.16	31.00	0.84
56.87	41.43	1.70
41.97	54.37	3.66
36.76	58.26	4.98
21.52	65.86	12.62
17.65	64.83	17.52
9.60	57.00	33.40
7.55	49.42	43.03
4.93	41.07	54.00
3.38	22.92	73.70
2.97	12.01	85.02
1.45	0	98.55

Tablo 4.22: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri
298.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
96.96	2.72	0.32	2.50	10.09	87.41
93.81	5.90	0.29	3.70	27.91	68.39
92.10	7.66	0.24	4.70	40.48	54.82
89.83	9.96	0.21	7.80	53.78	38.42
88.34	11.44	0.22	12.24	60.69	27.07
86.32	13.43	0.25	19.50	65.70	14.80



Şekil 4.11: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

Diyagramı, 298.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, *: bağlantı doğrusu, 298.15 K

4.4.3. Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemi, 308.15 K

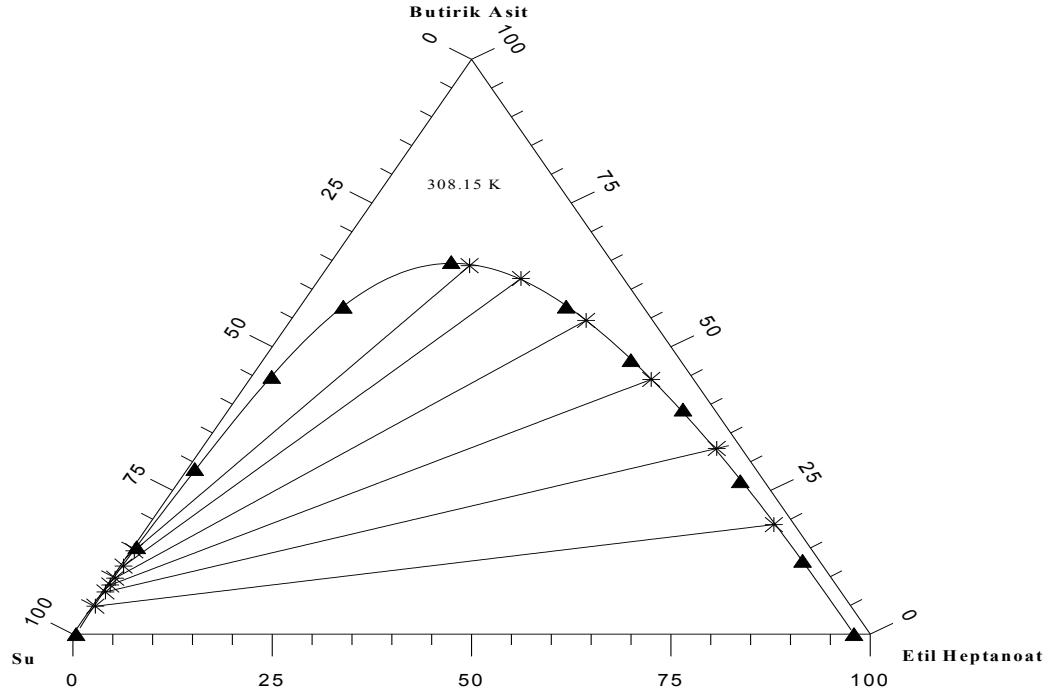
Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.23’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.24’ de verilmiştir. Sisteme ait çözünürlük diyagramı ise Şekil 4.12’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.23: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük Eğrisi Verileri
308.15 K

w_1	w_2	w_3
99.61	0	0.39
84.45	15.10	0.45
70.38	28.70	0.92
52.70	44.75	2.55
37.62	56.95	5.43
20.19	64.73	15.08
9.64	56.98	33.38
6.17	47.67	46.16
3.95	39.04	57.01
3.00	26.58	70.42
2.10	12.74	85.16
2.02	0	97.97

Tablo 4.24: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemi Bağlantı Doğrusu Verileri
308.15 K

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}
94.76	4.85	0.39	2.55	19.05	78.40
92.26	7.34	0.40	3.10	32.29	64.61
91.05	8.54	0.41	5.30	44.32	50.38
89.85	9.73	0.42	8.33	54.59	37.08
87.74	11.83	0.43	12.88	61.87	25.25
85.07	14.49	0.44	18.20	64.10	17.70



Şekil 4.12: Su (1) - Butirik Asit (2) – Etil Heptanoat (3) Sistemi Çözünürlük

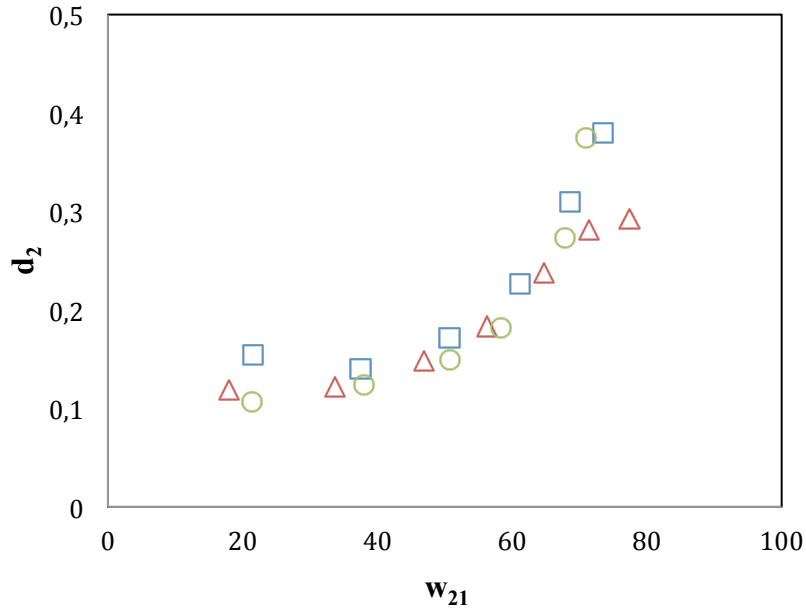
Diyagramı, 308.15 K. ▲ : çözünürlük eğrisi, *: bağlantı doğrusu, 308.15 K

4.5. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ

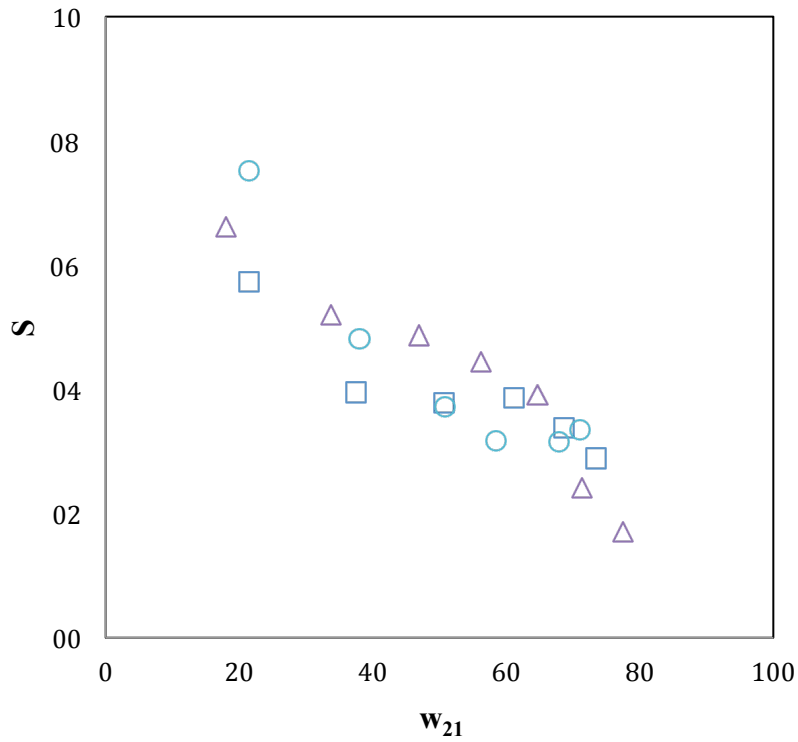
Su – Formik Asit – Etil Heptanoat Sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.25’ de verilmiş olup bunların sulu fazdaki formik asit konsantrasyonu ile değişimleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’da gösterilmiştir.

Tablo 4.25: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri

Sıcaklık	$d_1 (w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	$S (d_2 / d_1)$
288.15 K	0.027	0.1545	5.72
	0.0356	0.1406	3.95
	0.0455	0.1716	3.77
	0.0587	0.2262	3.85
	0.0921	0.3103	3.37
	0.1314	0.3797	2.89
298.15 K	0.018	0.1192	6.62
	0.0235	0.1222	5.20
	0.0304	0.148	4.87
	0.0412	0.1831	4.44
	0.0609	0.2381	3.91
	0.1164	0.2815	2.42
	0.1567	0.2928	1.87
308.15 K	0.0142	0.1068	7.52
	0.0257	0.1236	4.81
	0.0401	0.1489	3.71
	0.0574	0.1815	3.16
	0.0864	0.2729	3.16
	0.1123	0.3749	3.34



Şekil 4.13: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılma Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C



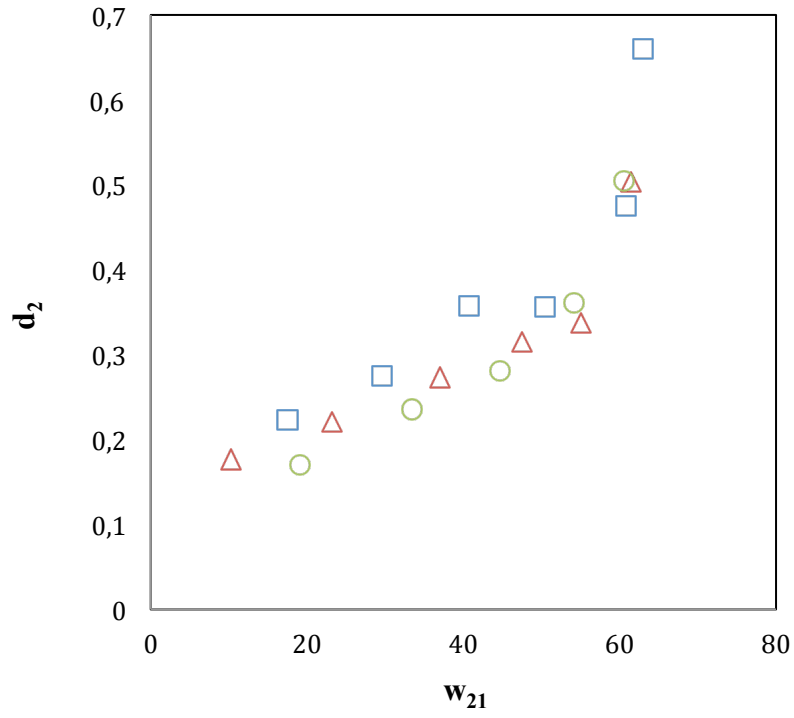
Şekil 4.14: Su (1) - Formik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

4.6. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ

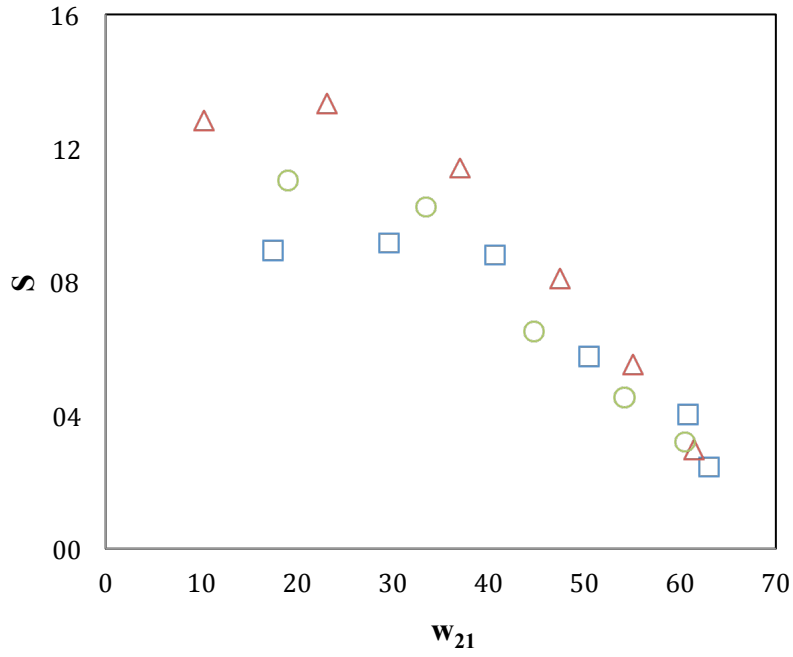
Su – Asetik Asit – Etil Heptanoat Sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.26’ de verilmiş olup bunların sulu fazdaki asetik asit konsantrasyonu ile değişimleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

Tablo 4.26: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri

Sıcaklık	$d_1 (w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	$S (d_2 / d_1)$
288.15 K	0.025	0.2231	8.92
	0.03	0.275	9.17
	0.0406	0.3573	8.80
	0.0619	0.3565	5.76
	0.1183	0.4756	4.02
	0.269	0.6603	2.45
298.15 K	0.0138	0.177	12.83
	0.0165	0.2201	13.34
	0.024	0.2735	11.40
	0.0389	0.3151	8.10
	0.0612	0.3371	5.51
	0.1705	0.5041	2.96
308.15 K	0.0154	0.1696	11.01
	0.023	0.2353	10.23
	0.0432	0.2811	6.51
	0.0798	0.3615	4.53
	0.1575	0.5045	3.20



Şekil 4.15: Su (1) - Asetik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C



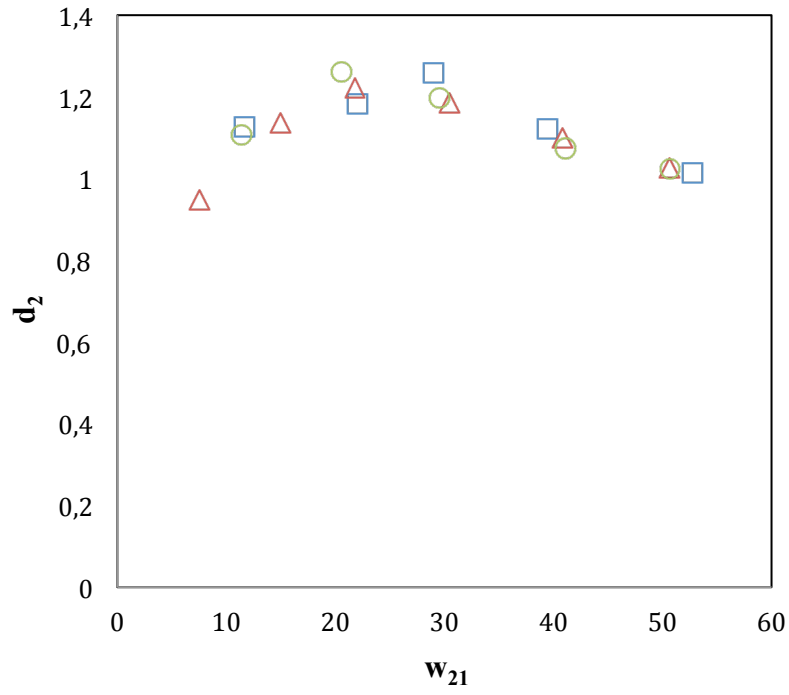
Şekil 4.16: Su (1) - Asetik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

4.7. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ

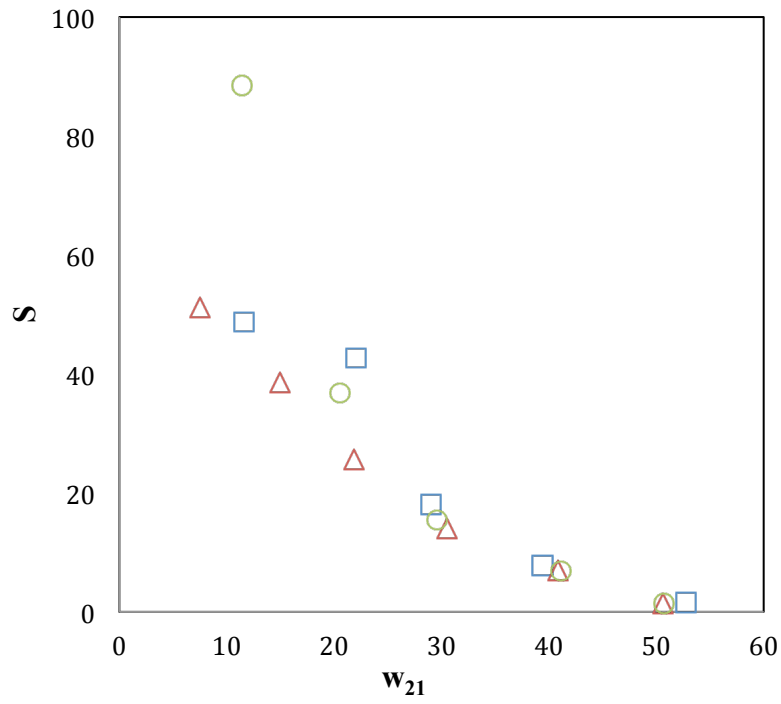
Su – Propiyonik Asit – Etil Heptanoat Sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.27’ de verilmiş olup bunların sulu fazdaki propiyonik asit konsantrasyonu ile değişimleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Tablo 4.27: Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri

Sıcaklık	$d_1 (w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	$S (d_2 / d_1)$
288.15 K	0.0231	1.1256	48.73
	0.0277	1.1823	42.68
	0.0697	1.2584	18.05
	0.1431	1.1213	7.84
	0.6577	1.0135	1.54
298.15 K	0.0185	0.9482	51.25
	0.0295	1.1362	38.52
	0.0477	1.2211	25.60
	0.0844	1.1856	14.05
	0.1574	1.0997	6.99
	0.7181	1.0273	1.43
308.15 K	0.0125	1.1073	88.58
	0.0343	1.2598	36.73
	0.0777	1.1986	15.43
	0.1574	1.0741	6.82
	0.7317	1.0233	1.40



Şekil 4.17: Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C



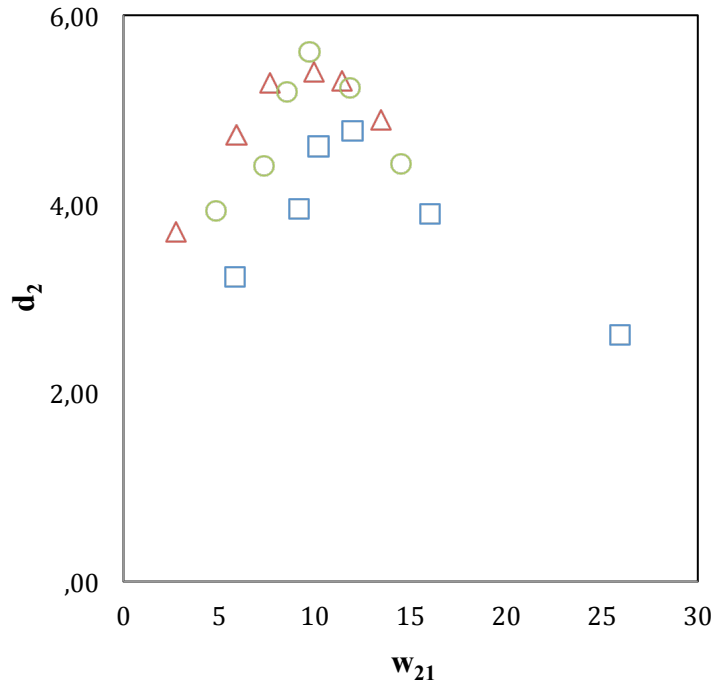
Şekil 4.18: Su (1) - Propiyonik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

4.8. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ

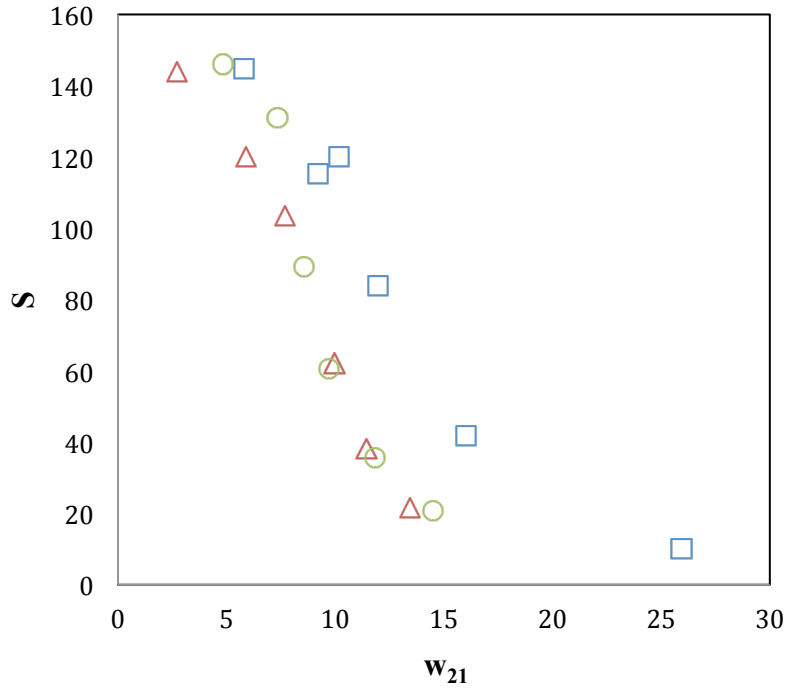
Su – Butirik Asit – Etil Heptanoat Sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.28’ de verilmiş olup bunların sulu fazdaki butirik asit konsantrasyonu ile değişimleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

Tablo 4.28: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) Sistemlerine ait Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü Değerleri

Sıcaklık	$d_1 (w_{13}/w_{11})$	$d_2 (w_{23}/w_{21})$	$S (d_2 / d_1)$
288.15 K	0.0223	3.2297	144.83
	0.0342	3.9456	115.37
	0.0384	4.609	120.03
	0.0569	4.7736	83.89
	0.0931	3.8964	41.85
	0.2582	2.6118	10.12
298.15 K	0.0258	3.7096	143.78
	0.0394	4.7305	120.06
	0.051	5.2846	103.62
	0.0868	5.3996	62.21
	0.1386	5.3051	38.28
	0.2259	4.892	21.66
308.15 K	0.0269	3.9278	146.01
	0.0336	4.3992	130.93
	0.0582	5.1897	89.17
	0.0927	5.6105	60.52
	0.1468	5.2299	35.63
	0.2139	4.4237	20.68



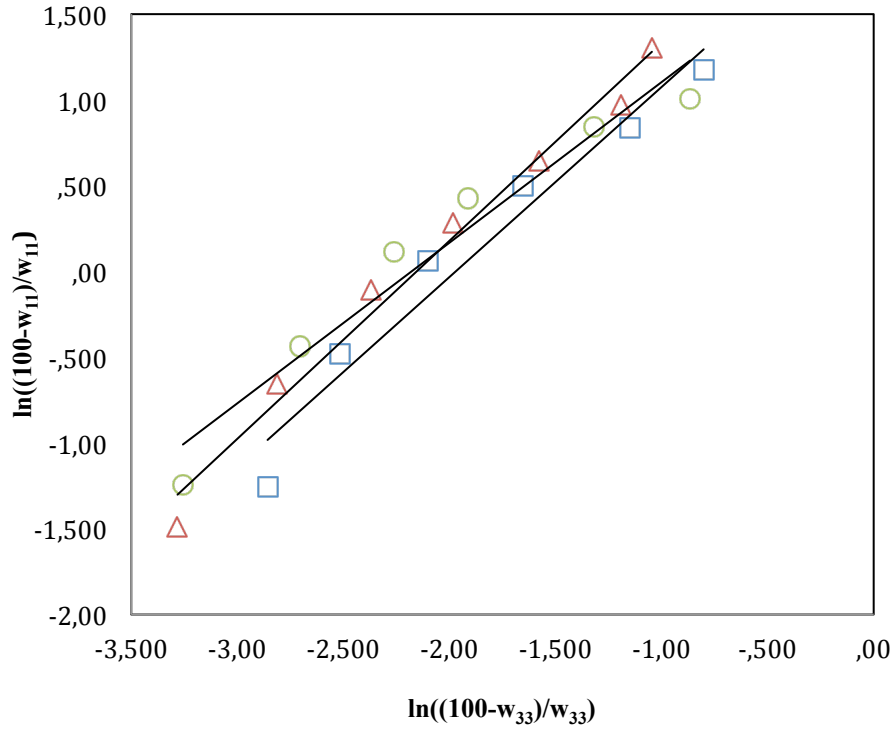
Şekil 4.19: Su (1) - Butirik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Dağılım Katsayılarının Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C



Şekil 4.20: Su (1) - Butirik Asit (2) -Etil Heptanoat (3) Sisteminde Ayırma Faktörlerinin Değişimi □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

4.9. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBIAS KORELASYON VERİLERİ

Su - Formik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Othmer-Tobias Korelasyonları Şekil 4.21’de ve Othmer-Tobias Parametreleri Tablo 4.29’de gösterilmiştir.



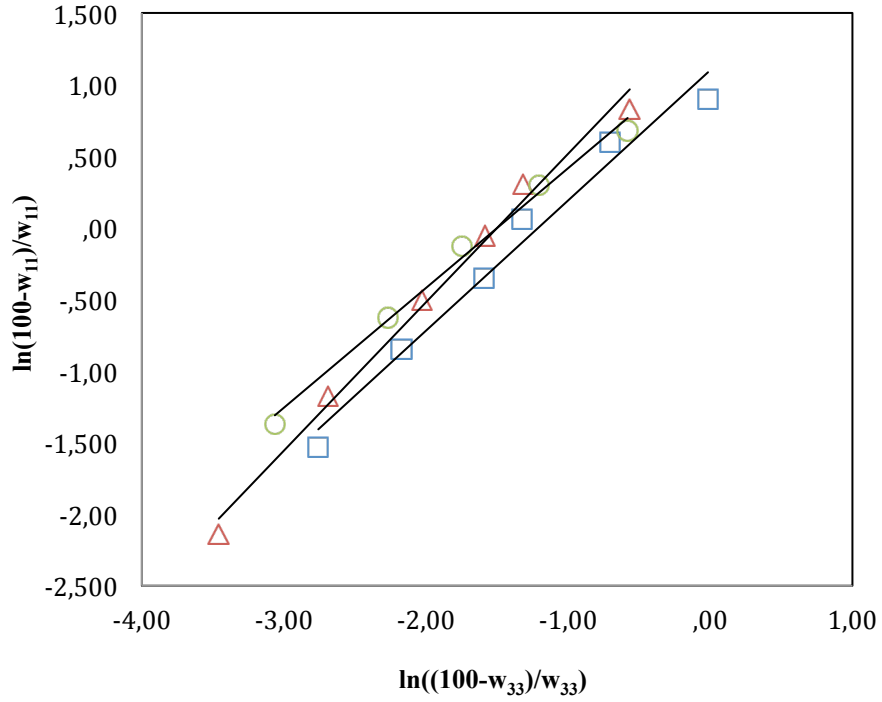
Şekil 4.21: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.29: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	1.1076	2.1827	0.957
25	1.1545	2.4877	0.9833
35	0.9363	2.0399	0.9509

4.10. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBIAS KORELASYON VERİLERİ

Su - Asetik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Othmer-Tobias Korelasyonları Şekil 4.22’de ve Othmer-Tobias Parametreleri Tablo 4.30’da gösterilmiştir.



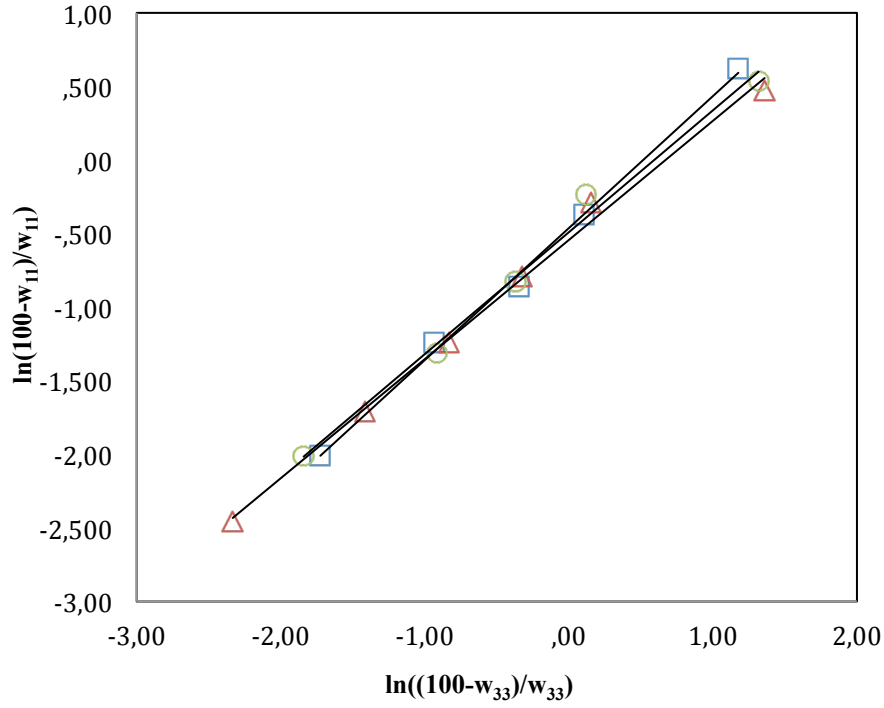
Şekil 4.22: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.30: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	0.9092	1.1005	0.9758
25	1.036	1.5538	0.9911
35	0.8364	1.253	0.9921

4.11. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBIAS KORELASYON VERİLERİ

Su - Propiyonik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Othmer-Tobias Korelasyonları Şekil 4.23’de ve Othmer-Tobias Parametreleri Tablo 4.31’da gösterilmiştir.



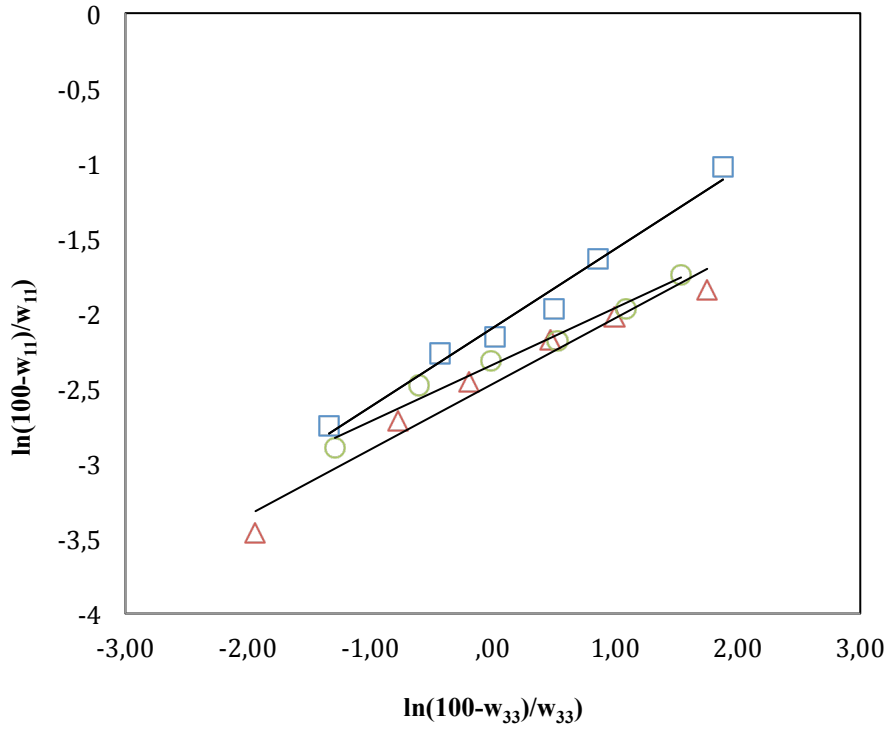
Şekil 4.23: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.31: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	0.8967	-0.4625	0.9968
25	0.8095	-0.5433	0.9954
35	0.8282	-0.4906	0.9915

4.12. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT OTHMER-TOBIAS KORELASYON VERİLERİ

Su - Butirik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Othmer-Tobias Korelasyonları Şekil 4.24’de ve Othmer-Tobias Parametreleri Tablo 4.32’de gösterilmiştir.



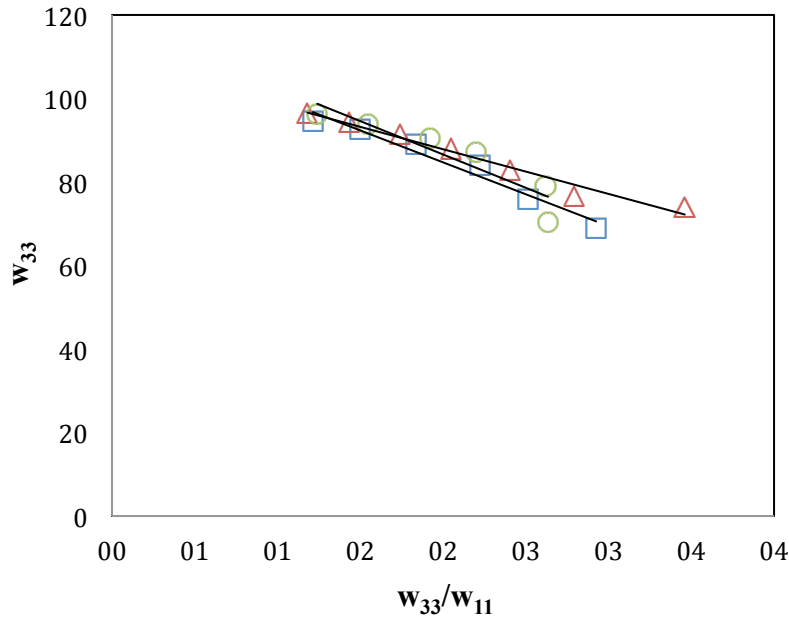
Şekil 4.24: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.32: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	0.5261	-2.0972	0.9791
25	0.4378	-2.4697	0.9622
35	0.5261	-2.0972	0.979

4.13. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ

Su - Formik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Bachman Korelasyonları Şekil 4.25’de ve Bachman Parametreleri Tablo 4.33’da gösterilmiştir.



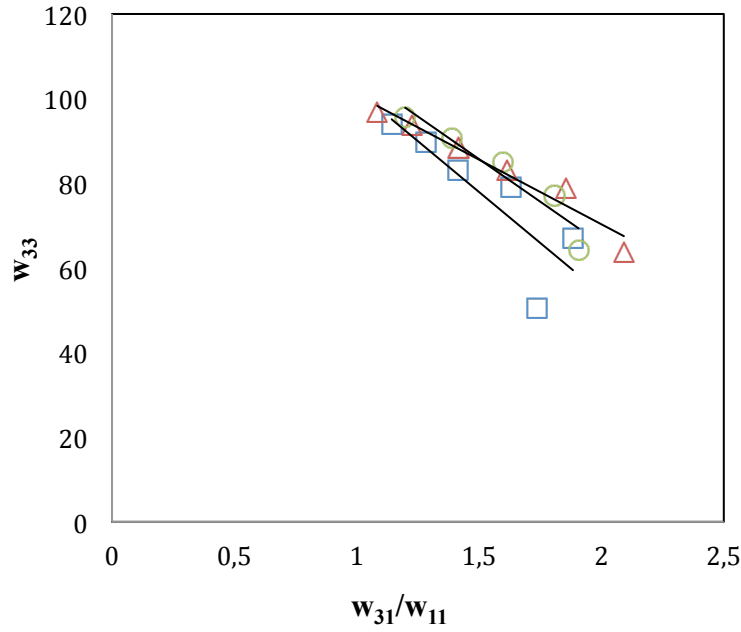
Şekil 4.25: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.33: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	-15.286	115.28	0.9638
25	-10.707	109.26	0.9733
35	-15.968	118.53	0.8563

4.14. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ

Su - Asetik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Bachman Korelasyonları Şekil 4.26’de ve Bachman Parametreleri Tablo 4.34’de gösterilmiştir.



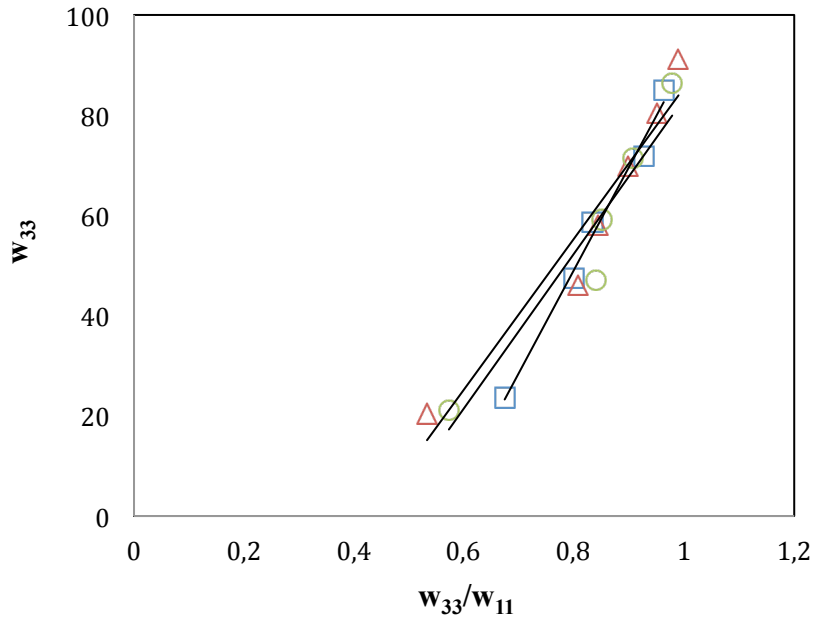
Şekil 4.26: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.34: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	-48.106	150.09	0.7149
25	-30.526	131.36	0.953
35	-40.249	146.09	0.9056

4.15. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ

Su - Propiyonik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Bachman Korelasyonları Şekil 4.27’de ve Bachman Parametreleri Tablo 4.35’de gösterilmiştir.



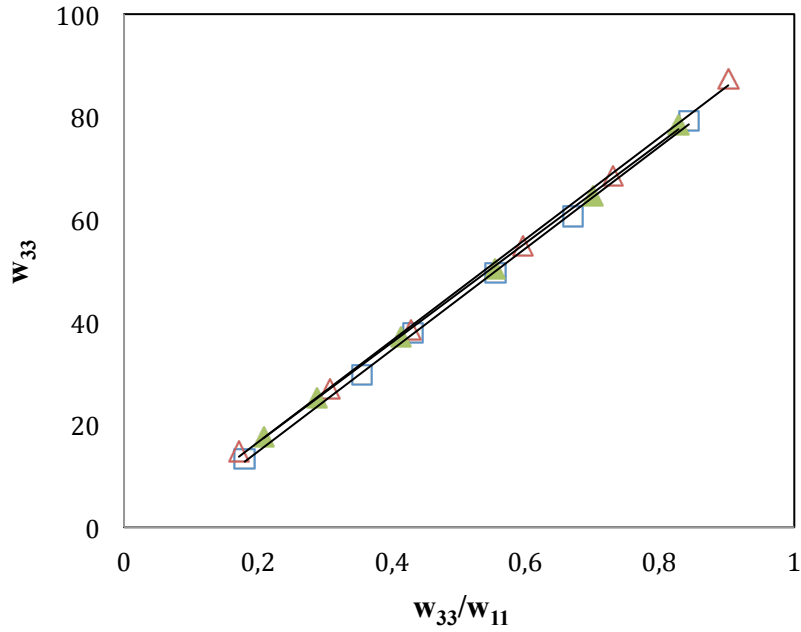
Şekil 4.27: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları □: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.35: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	205.29	-115.06	0.9883
25	150.55	-65.05	0.936
35	154.37	-71.084	0.9184

4.16. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT BACHMAN KORELASYON VERİLERİ

Su - Butirik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Bachman Korelasyonları Şekil 4.28’de ve Bachman Parametreleri Tablo 4.36’de gösterilmiştir.



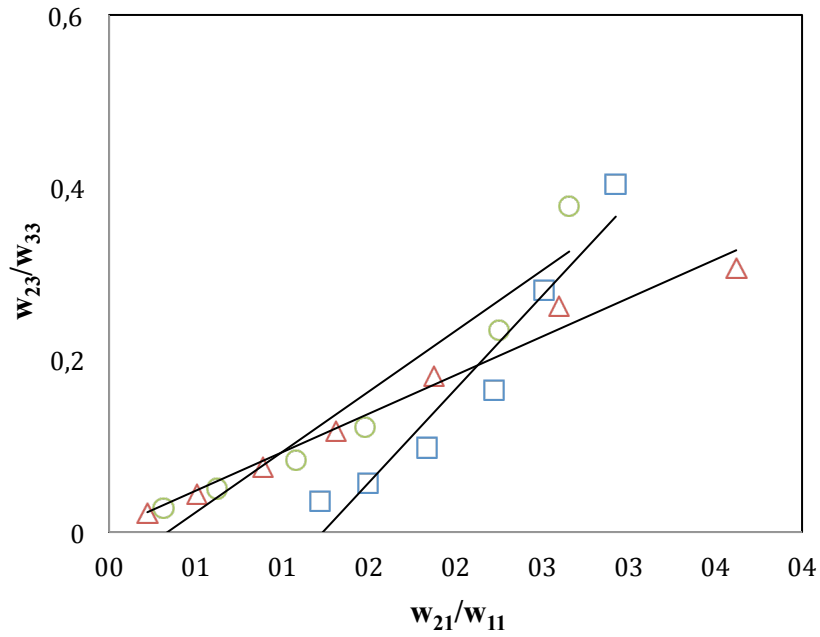
Şekil 4.28: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Bachman korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.36: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Bachman korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	99.222	-5.0935	0.9995
25	99.14	-3.2554	0.9987
35	97.249	-2.8846	0.9994

4.17. SU – FORMİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ

Su - Formik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.29’da ve Hand Parametreleri Tablo 4.37’da gösterilmiştir.



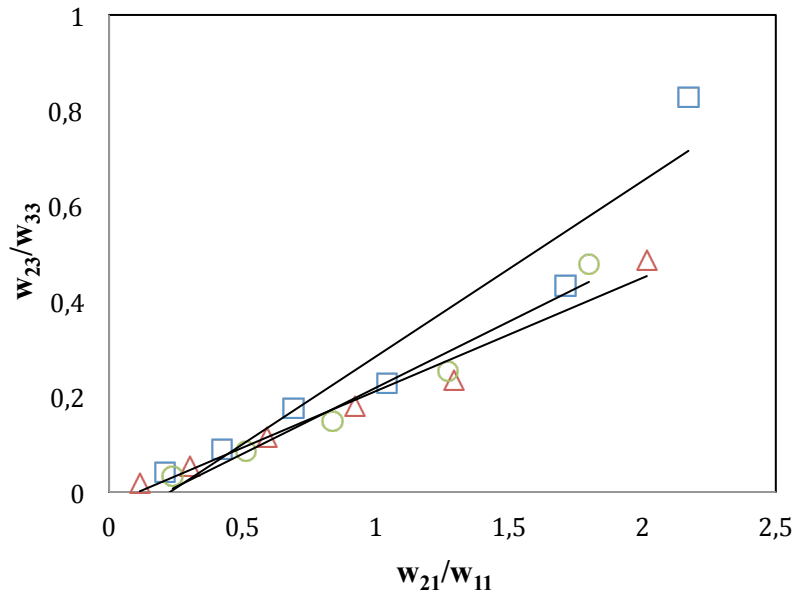
Şekil 4.29: Su (1) - Formik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.37: Su (1) - Formik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	0.2165	-0.2663	0.9378
25	0.0894	0.0032	0.9815
35	0.1404	-0.0475	0.9238

4.18. SU – ASETİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ

Su - Asetik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.30’de ve Hand Parametreleri Tablo 4.38’de gösterilmiştir.



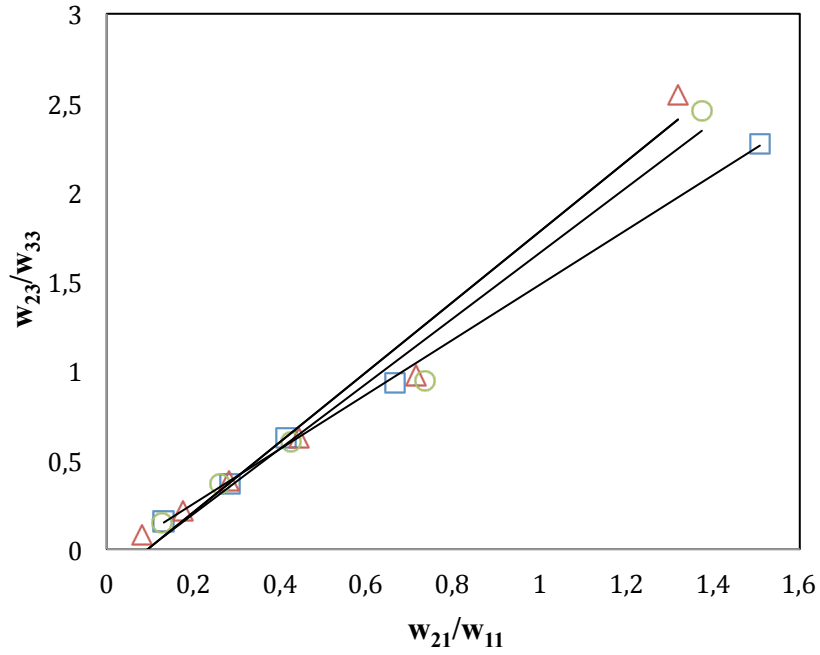
Şekil 4.30: Su (1) - Asetik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.38: Su (1) - Asetik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	0.3679	-0.84	0.9217
25	0.2373	-0.026	0.9735
35	0.2776	-0.0591	0.9651

4.19. SU – PROPİYONİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ

Su - Propiyonik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.31’de ve Hand Parametreleri Tablo 4.39’da gösterilmiştir.



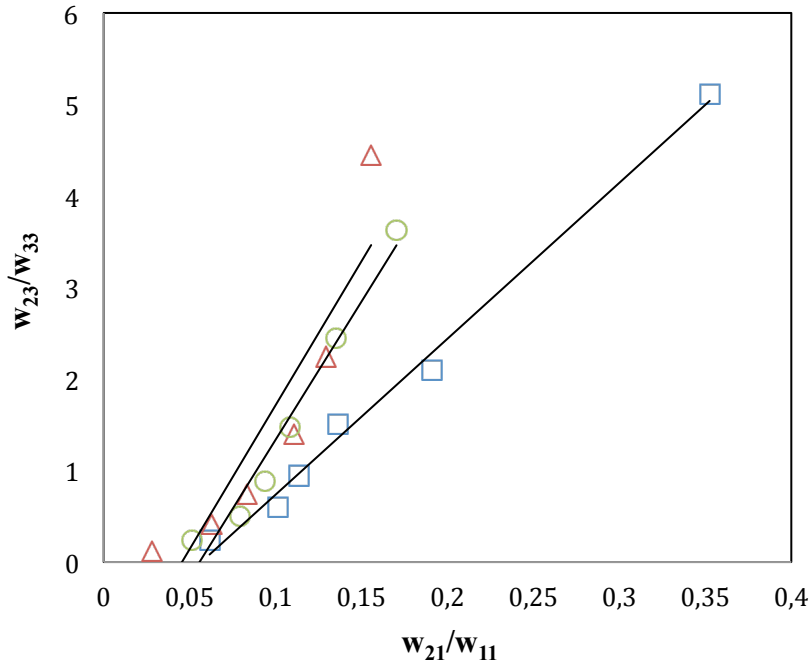
Şekil 4.31: Su (1) - Propiyonik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.39: Su (1) - Propiyonik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri

Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	1.535	-0.0534	0.9987
25	1.967	-0.1868	0.9769
35	1.8298	-0.1696	0.9768

4.20. SU – BUTİRİK ASİT – ETİL HEPTANOAT SİSTEMLERİNE AİT HAND KORELASYON VERİLERİ

Su - Butirik Asit -Etil Heptanoat sistemine ait Hand Korelasyonları Şekil 4.32’de ve Hand Parametreleri Tablo 4.40’da gösterilmiştir.



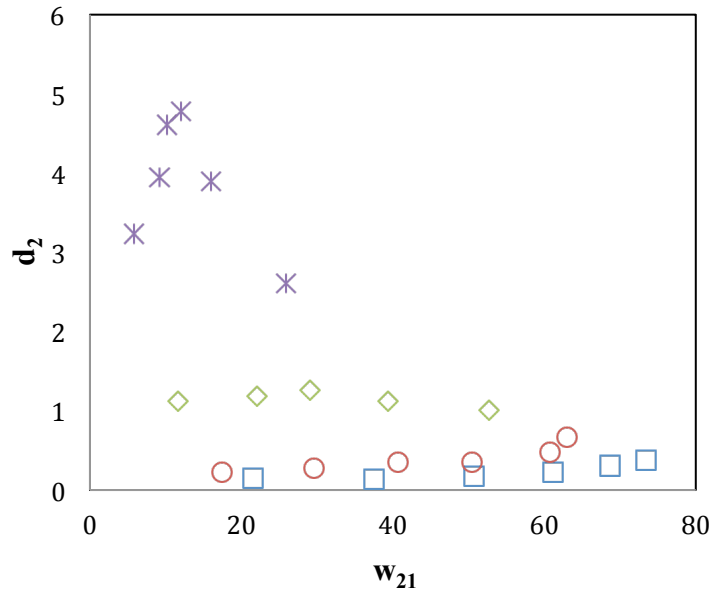
Şekil 4.32: Su (1) - Butirik asit (2) – Etil Heptanoat (3) sistemine ait Hand korelasyonları
□: 15 °C Δ: 25 °C ○: 35 °C

Tablo 4.40: Su (1) - Butirik Asit (2) - Etil Heptanoat (3) üçlü sistemlerine ait Hand korelasyon parametreleri

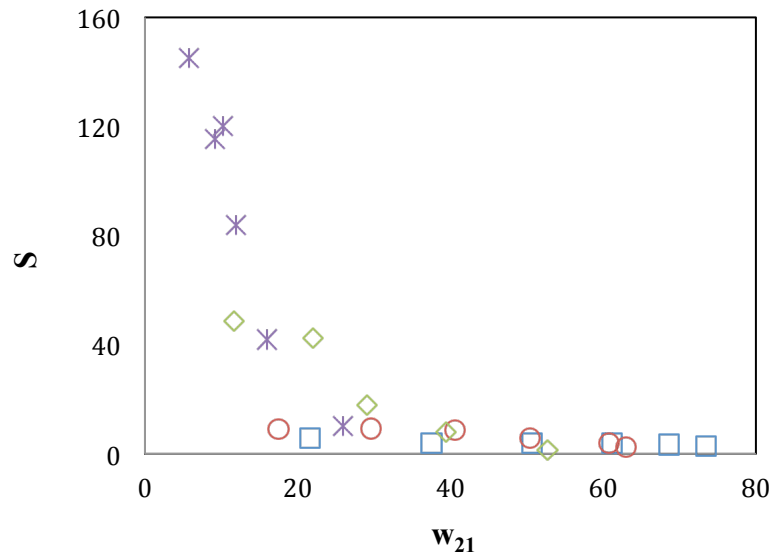
Sıcaklık °C	a	b	R ²
15	17.04	-0.9676	0.9925
25	31.474	-1.4333	0.8287
35	30.211	-1.6846	0.9631

4.21. DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ DEĞERLERİNİN KULLANILAN ASİTLERE GÖRE KARŞILAŞTIRILMASI

1. Dağılma katsayısı ve Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması 15 °C için Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de gösterilmiştir.

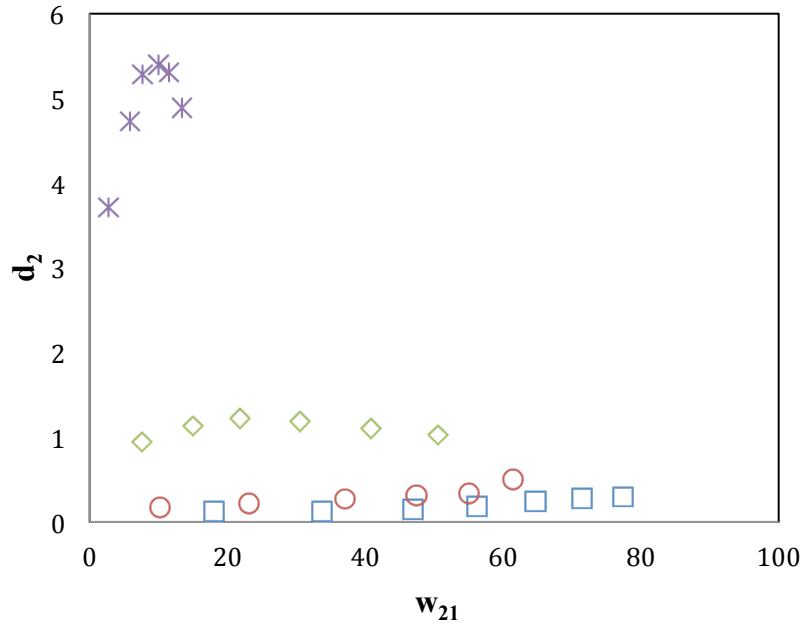


Şekil 4.33: Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 288.15 K.
□: Formik Asit ○: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit



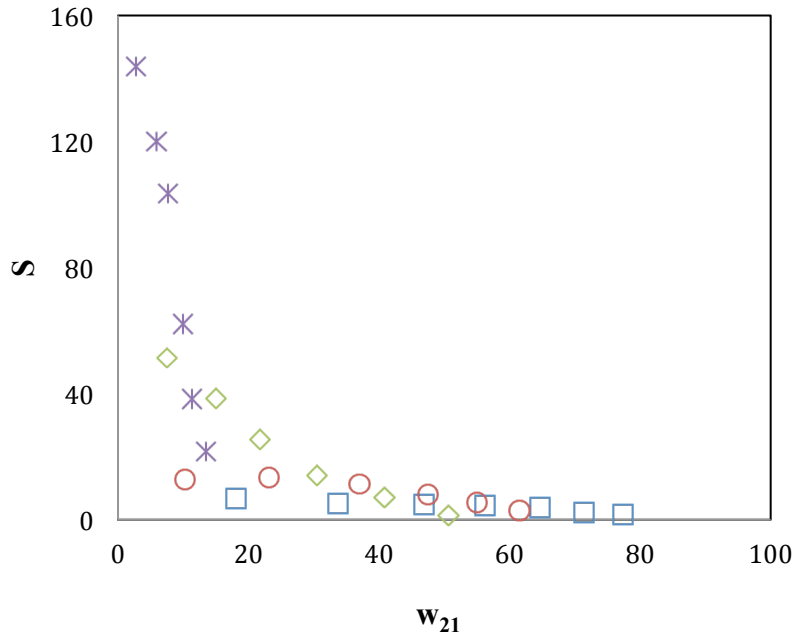
Şekil 4.34: Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 288.15 K.
□: Formik Asit ○: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit

2. Dağılma katsayısı ve Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması 25 °C için Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'de gösterilmiştir.



Şekil 4.35: Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 298.15 K.

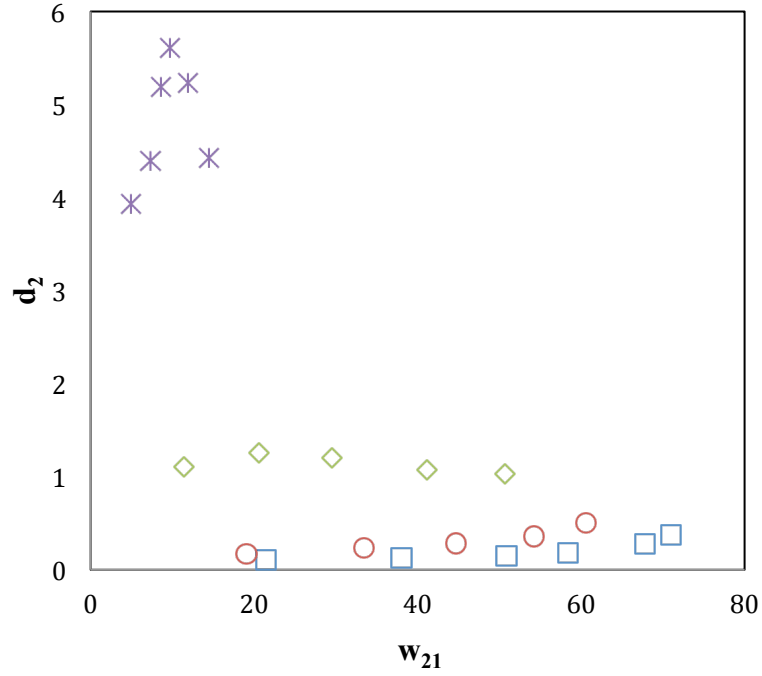
□: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit



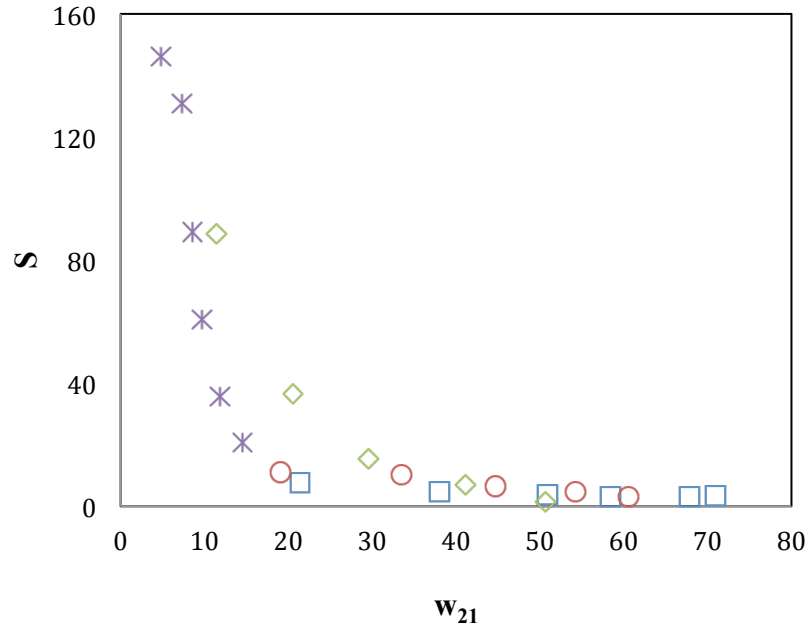
Şekil 4.36: Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 298.15 K.

□: Formik Asit O: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit

3. Dağılma katsayısı ve Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması 35 °C için Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



Şekil 4.37: Dağılma katsayısı değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 308.15 K.
□: Formik Asit ○: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit



Şekil 4.38: Ayırma faktörü değerlerinin kullanılan asitlere göre karşılaştırılması, 308.15 K.
□: Formik Asit ○: Asetik Asit ◇: Propiyonik Asit *: Butirik Asit

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Su - Karboksilli Asit (Formik Asit, Asetik Asit, Propiyonik Asit ve Butirik Asit) - Etil Heptanoat üçlü sistemlerinin 288.15 K, 298.15 K ve 308.15 K'deki sıvı-sıvı denge verileri deneysel olarak belirlenmiş ve incelenen her bir sisteme ait dağılma katsayıları ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Su- Formik Asit- Etil Heptanoat ve Su- Asetik Asit- Etil Heptanoat sistemleri için asitin dağılma katsayılarının incelenen her üç sıcaklık için 1'den küçük olduğu görülmüştür. Su- Propiyonik Asit- Etil Heptanoat ve Su- Butirik Asit- Etil Heptanoat sistemleri için asitin dağılma katsayılarının incelenen her üç sıcaklık için 1'den büyük olduğu görülmüştür. İncelenen karboksilli asitleri karşılaştırdığımızda formik asitten butirik asite doğru gidildikçe yani asit molekülü büyüdükçe dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Dağılma katsayısının büyük olması, pratik açıdan bu çözücünün karbon sayısı daha fazla olan asidi sulu çözeltilerinden karbon sayısı daha az olan aside göre daha kolay ekstrakte edebileceğinin bir işaretidir. Denge verileri belirlenen karboksilli asitler için, incelenen sıcaklık değişimlerinin dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri üzerinde önemli bir ölçüde değişime neden olmadıkları görülmüştür.

Çözünürlük eğrisi verilerinin incelenen her bir karboksilli asit için yine incelenen sıcaklıklar için sıcaklık değişiminden büyük ölçüde etkilenmedikleri görülmüştür.

Deneysel verilerin güvenilirliğini test etmek için deneysel verilere Othmer-Tobias, Bachman ve Hand korelasyonları uygulanmış, Othmer-Tobias korelasyonlarında tüm asit ve tüm sıcaklıklar için korelasyon katsayısı (R^2) 0.95'in üzerinde belirlenmiştir. Bachman korelasyonu ise formik asit 308.15 K için 0.8563, asetik asit 288.15 K için 0.7149, diğer bütün asit ve bütün sıcaklık değerleri için 0.90'dan daha büyük R^2 değerleri vermiştir. Hand korelasyonu butirik asit 308.15K 'de 0.8287 diğer tüm asit ve tüm sıcaklık değerleri için ise 0.92'den daha büyük R^2 değerleri belirlenmiştir. Korelasyon katsayıları değerleri göz önüne alındığında deneysel verilerin güvenilir olduğu görülmektedir.

Etil heptanoatın, su ile karşılıklı çözünürlüğü ve incelenen her bir asit ve her bir sıcaklığa ait sıvı-sıvı denge diyagramları göz önüne alındığında karboksilli asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Elde edilen denge verileri göz önüne alındığında, Formik Asit'ten Bütirik Asit'e doğru gidildikçe dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerlerinin arttığı dolayısı ile ekstraksiyon işlemi için gerekli kademe sayısının azalacağı söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. SEADER, J. D., HENLEY, E. J., 1998, *Separation Principles Process*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 0-471-58626-9.
2. ŞAHİN, S., 2006, *Karboksilli Asitlerin Sulu Çözeltilerinde Ekstraksiyonunda Sıvı Faz Denge Verilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. YENİOVA, H., *Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu [online]*, Ankara, Ankara Üniversitesi, <http://chem.eng.ankara.edu.tr/411/LL-Extraction-1.pdf> [Ziyaret Tarihi: 2 Kasım 2011].
4. SHERWOOD, T.K., PIGFORD, R.L., 1952, *Absorpsiyon and Extraction*, McGraw-Hill Book Co., New York.
5. TREYBAL, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill Book Co., New York.
6. ÇEHRELİ, S., GÜNDOĞDU, T., 2011, Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 303:168-173.
7. SENOL, A., 2005, Liquid - liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: modeling phase equilibria using a solvatochromic approach, *Fluid Phase Equilibria*, 227:87-96.
8. ÇEHRELİ, S., 2006, Liquid – liquid equilibria of ternary systems (water + carboxylic acid + cumene) at 298.15 K., *Fluid Phase Equilib.*, 248:24-28.
9. OZMEN, D., 2008, Determination and correlation of liquid liquid equilibria for the (water+carboxylic acid+dimethyl maleate) ternary systems at T=298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 269:12-18.
10. BILGIN, M., BIRMAN, I., 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. SENOL, A., 2005, Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Water + Carboxylic acid + 1-Octanol/Alamine 336) at 293.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 50:713-718.
12. SENOL, A., 2004, Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic acid + Methylcyclohexanol) at 293.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 49:1815-1820.

13. SENOL, A., 1999, Extraction equilibria of formic and acetic acids using (alamine 336/diluent) and conventional solvent systems: modelling considerations, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32:717-731.
14. SENOL, A., 2000, Extraction equilibria of formic and levulinic acids using alamine 308/diluent and conventional solvent systems, *Sep. Purif. Technol.*, 21:165-179.
15. INCE, E., KIRBAŞLAR, Ş. İ., ŞAHİN, S., 2007, Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Water + Formic Acid + Dibasic Esters, *J. Chem. Eng. Data*, 52:1889-1893.
16. INCE, E., 2005, Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + dimethyl glutarate ternary system, *Fluid Phase Equilibria*, 50, 1539–1542.
17. ALJIMAZ, A. S., FANDARY, M.S.H., ALKANDARY, J.A. AND FAHIM, M.A., 2000, "Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System: Water + Acetic Acid + 1-Heptanol", *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2), 301-303.
18. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., SARIRI, R., 2004, (Liquid + liquid) equilibria for (water + acetic acid + 2-ethyl-1-hexanol): experimental data and prediction, *J. Chem. Thermodynamics*, 36:1001-1006.
19. LETCHER, T. M. and REDHI, G. G., 2002, Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile + a carboxylic acid + water) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 193:123-133.
20. KIRBAŞLAR, Ş. İ., INCE, E., YUKSEL, S., 2005, (Liquid-liquid) equilibria of the (water + acetic acid + dibutyl phthalate) system, *J. Chem. Thermodynamics*, 37:1256-1260.
21. MIAO, X., ZHANG, H., WANG, T. and HE, M., 2007, Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Methyl tert-Butyl Ether, *J. Chem. Thermodynamics*, 52, 789-793.
22. HU, S., CHEN, Q.-L., ZHANG, B.J., LIANG, Y.I., GAO, X.-N., 2010, Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water + acetic acid + sec-butyl acetate, *Fluid Phase Equilibria*, 293, 73-78.
23. BLANCO, A., CORREA, J. M., ARCE, A., CORREA, A., 1987, Liquid-liquid equilibria of the system water + acetic acid + methyl ethyl ketone at several temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 32, 151-162.
24. COLOMBO, A., BATTILANA, P., RAGAINI, V., BIANCHI, C. L., CARVOLI, G., 1999, Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water + acetic acid + ethyl acetate and water + acetic acid + isophorone(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one), *J. Chem. Eng. Data*, 44:35-39.

25. DRAMUR, U., TATLI, B., 1993, Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + phthalic esters (dimethyl phthalate and diethyl phthalate) ternaries, *J. Chem. Eng. Data*, 38:23-25.
26. SAYAR, A. A., TATLI, B., DRAMUR, U., 1991, Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + cyclohexyl acetate ternary, *J. Chem. Eng. Data*, 36:378-382.
27. TORUL, O., GULTEKIN, N., NOHUT, S., DURAN, C., 1992, Liquid-liquid equilibrium for ternary systems composed of diethyl phenylmalonate + acetic acid + water and diethyl methylmalonate + acetic acid + water at 294, 298 and 308 K, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 474-478.
28. CORREA, J. M., BLANCO, A., ARCE, A., 1989, Liquid-liquid equilibria of the system water + acetic acid + methyl isopropyl ketone between 25 and 55 °C, *J. Chem. Eng. Data*, 34, 414-419.
29. INCE, E., KIRBAŞLAR, Ş. İ., 2002, Liquid-liquid equilibria of the water - acetic acid – butyl acetate system, *Braz. J. Chem. Eng.*, 19, 243-254.
30. KIRBAŞLAR, Ş. İ., ŞAHİN, S., BILGIN, M., 2007, Liquid-liquid equilibria of (water + acetic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1108-1112.
31. ROY, B. C., KABIR, M. J., RAHMAN, M. S., 2005, Ternary phase equilibrium data for acetic acid - water - solvent systems and separation of acetic acid from aqueous solution, *Journal of Applied Sciences*, 5, 720-723.
32. INCE, E., 2005, Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate, *Fluid Phase Equilibria*, 230, 58–63.
33. FAHIM, M. A., AL-MUHTASEB, S. A. AND AL-NASHEF, I. M., 1997, Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + 1-hexanol, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 183-186.
34. FAHIM, M.A., AL-MUHTASEB, S. A., 1996, "Liquid-liquid Equilibria of the Ternary System: Water + Acetic Acid + 2-Methyl-2- Butanol", *J. Chem. Eng. Data*, 41,1311-1314.
35. AL-MUHTASEB, S. A., FAHIM, M.A., 1996, "Phase Equilibria of the Ternary System: Water/ Acetic Acid/2-Pentanol", *Fluid Phase Equilibria*, 123, 189-203.
36. FAHIM, M.A.,AL-MUHTASEB, S. A., AL-NASHEF, I. M., 1996, "Phase Equilibria of the Ternary System: Water/ Acetic Acid/1-Pentanol", *J. Chern. Eng. Data*, 41,562-565.
37. FAHIM, M.A., QADER, A. and HUGHES, M.A., 1992, "Extraction Equilibria of Acetic and Propionic Acids from Dilute Aqueous Solution by Several Solvents", *J. of Separation Science and Technology*, 27(13), 1809-1821.

38. BILGIN, M., BIRMAN, I., 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.
39. KIRBASLAR, I., SAHIN, S., BILGIN, M., 2007, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 39:1463–1469.
40. ÇEHRELİ, S., ÖZMEN, D., TATLI, B., 2005, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethylphthalate) at several temperatures, *J.Chem. Thermodynamics*, 37, 1144-1150.
41. ÇEHRELİ, S., TATLI, B., DRAMUR, U., 1999, “Liquid-Liquid Equilibria of Water–Propionic Acid–Solvent (n-Butyl Acetate, Propyl Acetate and Isopropyl Acetate) Ternaries”, *Chim. Acta Turc.*, 27(2), 53-61.
42. ÖZMEN, D., ÇEHRELİ, S., DRAMUR, U., 2005, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures, *J.Chem. Thermodynamics*, 37, 837-842.
43. ÇEHRELİ, S., TATLI, B., BAĞMAN, P., 2005, (Liquid-liquid) equilibria of (water-propionic acid-cyclohexanone) at several temperatures, *J. Chem. Thermodynamics*, 37:1288-1293
44. ÖZMEN, D., 2006, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + methyl isoamyl ketone or diisobutyl ketone or ethyl isoamyl keton) at T = 298.2K, *Fluid Phase Equilibria*, 250, 70–75.
45. ÖZMEN, D., 2007, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dipropyl ether or diisopropyl ether) at T = 298.2 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 123–127.
46. KIRBAŞLAR, Ş. İ., INCE, E., ŞAHİN, S., DRAMUR, U., 2007, (Liquid-liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 39:1493-1499.
47. KIRBAŞLAR, Ş. İ., ŞAHİN, S., BİLGİN, M., 2006, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + alcohol): ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 38:1503-1509.
48. PAHLAVANZADEH, H., BAKHSHI, H. and GOLAMREZA, P., 2007, Phase Equilibria of a Ternary System of Water + Propionic Acid + Diethyl Ketone, *Journal of Chem. Eng. Of Japan*, 40, No:4, 281-287.
49. ARCE, A., BLANCO, A., SOUZA, P. and VIDAL, J., 1993, Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Propanoic Acid + Methyl Isobutyl Ketone at Various Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 38:201-203.

50. ARCE, A., BLANCO, A., SOUZA, P. and VIDAL, I., 1995, Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Mixtures Water + Propanoic Acid + Methyl Ethyl Ketone and Water + Propanoic Acid + Methyl Propyl Ketone, *J. Chem. Eng. Data*, 40:225-229.
51. TAGHIKHANI, V., VAKILI-NEZHAAD, G. R., KHOSHKBARCHI, M. K., SHARIATY-NIASSAR M., 2001, Liquid-liquid equilibria of water + propionic acid + methyl butyl ketone and of water + propionic acid + methyl isopropyl ketone, *J. Chem. Eng. Data* 46, 1107-1109.
52. ÖZMEN, D., DRAMUR, U., TATLI, B., 2004, Liquid-Liquid Equilibria of Propionic Acid-Water- Solvent (n-Hexane, Cyclohexane, Cyclohexanol and Cyclohexyl Acetate) Ternaries at 298.15 K, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 647-657.
53. BILGIN M., ARISOY, C., 2006, Liquid phase equilibria of (water + propionic acid + oleyl alcohol) ternary system at several temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 250, 59–63.
54. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., BAHRPAIMA, Kh., SAADAT, S. L. S., 2008, (Liquid + liquid) equilibria for (water + propionic acid + 2-ethyl-1-hexanol): Experimental data and correlation, *J. Chem. Thermodynamics*, 40:879-884.
55. MOHSEN-NIA, M., JAZI, B., AMIRI, H., 2009, Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point method, *J. Chem. Thermodynamics*, 41, 859–863.
56. BILGIN, M., 2006, Phase equilibria of liquid (water + butyric acid + oleyl alcohol) ternary system, *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 1634–1639.
57. BILGIN, M., KIRBASLAR, S. I., OZCAN, O., DRAMUR, U., 2005, (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + isoamyl alcohol) ternary system, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, 297–303.
58. KIRBASLAR, S. I., SAHIN, S., BILGIN, M., 2007, (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 284–290.
59. KIRBASLAR, S. I., BILGIN, M., BATIR, D., 2005, (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + cyclohexyl acetate) ternary system, *J. Chem. Thermodynamics* 37, 175–180.
60. KIRBAŞLAR, Ş. İ., ŞAHİN, S., BİLGIN, M., 2007, (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + esters) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 39:1279-1285.

61. Milli Eğitim Bakanlığı, 2009, Kimya Teknolojisi, Karboksilli Asitler [online], Ankara, <http://cygm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/KarboksilliAsitler.pdf> [Ziyaret Tarihi: 2 Kasım 2011]
62. The Free Encyclopedia, Wikipedia, *Ethyl heptanoate* [online] http://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid [Ziyaret Tarihi: 2 Kasım 2011]
63. The Free Encyclopedia, Wikipedia, *Ethyl heptanoate* [online] http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acidn [Ziyaret Tarihi: 2 Kasım 2011]
64. OTHMER, K., 1947, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 11, 173-177.
65. KIM, J., PARK, D., 2005, Liquid - Liquid Equilibrium for the Ternary Systems of Solvents+Water+Propionic Acid at 25°C and Atmospheric Pressure, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(2):256-263.
66. ARISOY, Ç., 2005, *Karboksilli Asitlerin Ekstraksiyonunda Çözücü Seçimi ve SıvıSıvı Denge Verilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
67. ZIGOVA, J. and STURDIK, E., 2000, Advances in Biotechnological production of Butyric Acid, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 24,153-160.
68. The Free Encyclopedia, Wikipedia, *Ethyl heptanoate* [online], http://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_heptanoate [Ziyaret Tarihi: 2 Kasım 2011]
69. OTHMER, D.,F., TOBIAS, P.E., 1942, Tie-Line Correlation, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 693-696.

ÖZGEÇMİŞ

ÇAĞLA DEMİREL

09.11.1987’de İstanbul/Şişli’de doğdu. İlköğrenimini İlhami Ahmed Örnekal İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Terakki Vakfı Özel Şişli Terakki Lisesi’nde tamamladı. 2005 yılında Öğrenci Seçme ve Yerleştirme Merkezi tarafından yapılan üniversite giriş sınavı sonucunda İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’ne girmeye hak kazandı. 2007 yılında yaz döneminde stajını Ali Raif İlaç San. A. Ş.’de tamamladı. İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümünü 2009 yılında başarıyla tamamladı. İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans öğrencisidir.