



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYONİK SIVILARIN BUTİRİK ASİTİN SULU
ÇÖZELTİLERİNDEN GERİ KAZANILMASINDA
KULLANILMASI**

Aykut TÜRKMENOĞLU

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

Danışman

Doç. Dr. Dilek ÖZMEN

Haziran 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 03/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

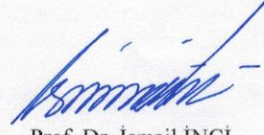
Tez Jürisi:



Doç. Dr. Dilek ÖZMEN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-3732 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu araştırmada; İyonik sıvıların, karboksilli asitlerden butirik asitin solvent ekstraksiyonuyla geri kazanılmasına etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

Bu araştırmanın yapılmasında büyük destek veren ve fikirleriyle yol gösteren tez danışmanım Doç. Dr. Dilek ÖZMEN' e değerli katkılarından dolayı en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim sırasında, destek ve yardımlarından dolayı, çok değerli hocalarım başta Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Mehmet BİLGİN' e, Sn. Prof. Dr. İsmail İNCİ' ye ve Sn. Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ' ye olmak üzere, bana desteğini esirgemeyen tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Nilay BAYLAN'a, Arş. Gör. Zeynep İLBAY'a ve Arş. Gör. Dr. Melisa LALİKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bana güvenen ve desteğini hissettiren sevgili anneme ve babama, bana her zaman yardımcı olan, özellikle de tez yazım sürecinde her konuda bana fikir veren ve yol gösteren sevgili eşim Gözde TÜRKMENOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Aykut TÜRKMENOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2.GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. EKSTRAKSİYON.....	2
2.1.1. Ekstraksiyon Çeşitleri	2
2.1.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	3
2.1.1.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCF)	3
2.1.1.3. Reaktif Ekstraksiyon	4
2.1.1.4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	4
2.1.2. Çözücüler ve Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi	10
2.2. FAZ DİYAGRAMLARI VE SIVI –SIVI DENGELERİ	14
2.2.1. Tek Bileşenli Sistemler	14
2.2.2. İki Fazlı Sistemler	14
2.2.3. Fazlararası Denge Kavramı	16
2.2.4. Fazlar Kuralı	16
2.2.5. Nernst Dağılım Yasası.....	18
2.2.6. Üç Fazlı Sistemler ve Faz Diyagramları	22
2.2.7. Bağlantı Doğruları.....	26
2.2.8. Çözünürlük Diyagramı-Sıcaklık ve Basınç İlişkisi.....	27
3.MALZEME VE YÖNTEM	29
3.1. BUTİRİK ASİT	29

3.1.1. Butirik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	29
3.1.2. Butirik Asitin Üretim Yöntemleri	30
3.1.3. Butirik Asitin Kullanım Alanları	30
3.2. KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER	31
3.2.1. 5- Metil 2- Hekzanon	31
3.2.2. Dipropil Eter	32
3.2.3. İyonik Sıvı (1-Hexyl 3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate)	32
3.3.DENEMELER.....	33
3.3.1. Çözünürlük Eğrisi Çizimi.....	33
3.3.2. Bağlantı Doğruları Çizimi	34
3.3.3. Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonu Hesaplamaları	34
3.3.4. Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü ve Seçicilik Değerlerinin Hesaplanması	35
4. BULGULAR.....	37
4.1. SU – BUTİRİK ASİT – 5 - METİL 2- HEKZANON DENEMELERİ.....	37
4.1.1. 298.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	37
4.1.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	39
4.1.3. 318.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	41
4.2. SU – BUTİRİK ASİT – DİPROPİL ETER DENEMELERİ	43
4.2.1. 298.2 K' de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	43
4.2.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	45
4.2.3. 318.2 K' de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	47
4.3. SU – BUTİRİK ASİT – HMIM PF-6 DENEMELERİ	49
4.3.1. 298.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	49
4.3.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	51

4.3.3. 318.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri	53
4.4 KORELASYON SONUÇLARI	55
4.4.1. Su (1) – Butirik Asit (2) – 5- Metil -2- Hekzanon (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri	55
4.4.2. Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri.....	55
4.4.3. Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri.....	55
4.5. DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ SONUÇLARI	59
4.6. SEÇİMLİLİK DEĞERLERİ	60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Gaz faz ve katı fazla dengede olan iki sıvı karışımından oluşan dört fazlı sistem modeli (Rydberg ve diğ., 2004).....	2
Şekil 2.2: Çözünen madde A'nın, üst katmandaki organik solvent ve alttaki su fazı arasında dağılımı (Rydberg ve diğ., 2004)	6
Şekil 2.3: 1-Dekanol + 1-Dodekanol karışımının 20 Torr basınç için T-x diyagramı (Oonk and Calvet, 2008).....	15
Şekil 2.4: Kloroform-Aseton sistemi için T=35,2 °C izotermal koşulda ve 760 torr basınç için izobarik koşulda faz diyagramları (Oonk and Calvet, 2008)	16
Şekil 2.5: Üçgen faz diyagramı (Tırnaksız, 2016)	22
Şekil 2.6: Birbiri ile kısmen karışabilen alkol, su ve benzen içeren sistemin grafiği (Tırnaksız, 2016).....	24
Şekil 2.7: A ve B' nin kısmen çözünür olduğu üçlü sıvı sistemi (Treybal, 1981).....	25
Şekil 2.8: Bağlantı doğrusu belirtilmiş bir üçgen diyagram (Campbell, 2012)	26
Şekil 2.9: Çözünürlük diyagramının sıcaklıkla değişimi (Treybal, 1981)	27
Şekil 3.1: Butirik asit yapı formülü (Demirel, 2010)	29
Şekil 3.2: 5-Metil 2-Hekzanon yapısal formülü (www.cdc.gov).....	31
Şekil 3.3: Dipropil Eter yapı formülü (MEB, 2012)	32
Şekil 3.4: HMIM PF-6 yapısal formülü (Tomida ve diğ., 2007).....	32
Şekil 3.5: Sirkülasyonlu su banyosu ve cam hücre	33
Şekil 4.1: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	38
Şekil 4.2: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	40
Şekil 4.3: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	42

Şekil 4.4: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	44
Şekil 4.5: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	46
Şekil 4.6: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	48
Şekil 4.7: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	50
Şekil 4.8: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	52
Şekil 4.9: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları	54
Şekil 4.10: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için Othmer-Tobias korelasyonları	56
Şekil 4.11: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için Othmer-Tobias korelasyonları	56
Şekil 4.12: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için Othmer –Tobias korelasyonları	57
Şekil 4.13: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için Hand korelasyonu	57
Şekil 4.14: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için Hand korelasyonu	58
Şekil 4.15: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için Hand korelasyonu	58
Şekil 4.16: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için seçimlilik grafiği	61
Şekil 4.17: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için seçimlilik grafiği	62
Şekil 4.18: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için seçimlilik grafiği	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Katı-Sıvı ekstraksiyonu kategorileri (Wright, 2015)	3
Tablo 3.1: Butirik asitin kimyasal özellikleri (Xu and Jiang, 2011)	29
Tablo 3.2: 5-Metil 2-Hekzanon kimyasal özellikleri (www.cdc.gov)	31
Tablo 3.3: Dipropil Eter kimyasal özellikleri (MEB, 2012).....	32
Tablo 3.4: HMIM PF-6 kimyasal özellikleri (Tomida ve diğ., 2007).....	33
Tablo 4.1: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	37
Tablo 4.2: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	37
Tablo 4.3: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	39
Tablo 4.4: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	39
Tablo 4.5: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	41
Tablo 4.6: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	41
Tablo 4.7: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	43
Tablo 4.8: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	43
Tablo 4.9: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	45
Tablo 4.10: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	45

Tablo 4.11: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	47
Tablo 4.12: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	47
Tablo 4.13: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	49
Tablo 4.14: 298.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	49
Tablo 4.15: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	51
Tablo 4.16: 308.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	51
Tablo 4.17: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri	53
Tablo 4.18: 318.2 K Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	53
Tablo 4.19: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için Othmer – Tobias ve Hand korelasyonu parametreleri	55
Tablo 4.20: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için Othmer – Tobias ve Hand korelasyonu parametreleri	55
Tablo 4.21: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için Othmer–Tobias ve Hand korelasyonu parametreleri	55
Tablo 4.22: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri	59
Tablo 4.23: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri	59
Tablo 4.24: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri	59
Tablo 4.25: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2-Hekzanon (3) için seçimlilik değerleri	60
Tablo 4.26: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için seçimlilik değerleri	60
Tablo 4.27: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için seçimlilik değerleri	61

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
D	: Dağılma Katsayısı
D_A	: A Bileşeninin Dağılma Katsayısı
D_B	: B Bileşeninin Dağılma Katsayısı
[A]_{org}	: Organik Fazda Çözünen Madde A' nın Konsantrasyonu
[A]_{aq}	: Rafinat Fazda Çözünen Madde A' nın Konsantrasyonu
β	: Ayırma Faktörü
y*_E	: E Noktasında E Denge Çözeltisinde C' nin Ağırlık Kesri
y*_P	: P Noktasında E Denge Çözeltisinde C' nin Ağırlık Kesri
x_R	: R Noktasında R denge Çözeltisinde C' nin Ağırlık Kesri
x_P	: P Noktasında R denge Çözeltisinde C' nin Ağırlık Kesri
P	: Faz Sayısı
F	: Serbestlik Derecesi
C	: Bileşen Sayısı
C_I	: Çözünenin 1. Fazdaki Derişimi
C_{II}	: Çözünenin 2. Fazdaki Derişimi
α	: Çözünenin 2. Solventteki Ayırma Oranı
W	: Çözünen Madde Miktarı (gr)
V₀	: W gr Çözünen İçeren Çözelti Hacmi
V₁	: Her Adımda Eklenen Çözücü Solvent Hacmi
W₁	: Birinci Adımda Ekstrakte Edilemeyen Çözünen Miktarı
W₂	: İkinci Adımda Ekstrakte Edilemeyen Çözünen Miktarı
W_n	: n'inci Ekstraksiyon Sonunda Ekstrakte Edilemeyen Çözünen Miktarı
N	: Normalite
S_{NaOH}	: Titrasyonda Harcanan NaOH Miktarı (ml)
M	: Butirik Asitin Molekül Ağırlığı (g/mol)
F	: NaOH' ın Faktörü
a	: Othmer-Tobias Korelasyon Sabiti
b	: Othmer-Tobias Korelasyon Sabiti
c	: Hand Korelasyon sabiti
d	: Hand korelasyon sabiti
w₁₁	: Suyun Rafinat Fazdaki Kütlece Yüzdesi
w₂₁	: Asitin Rafinat Fazdaki Kütle Kesri
w₂₃	: Asitin Solvent Fazdaki Kütle Kesri
w₃₃	: Solventin Solvent Fazdaki Kütle Kesri
w₁₃	: Suyun Solvent Fazdaki Kütle Kesri
S	: Ayırma Faktörü
D₁	: Suyun dağılma katsayısı
D₂	: Butirik asitin dağılma katsayısı

Kısaltmalar

Açıklama

RTILs	: Oda Sıcaklığında İyonik Sıvılar
(PF₆)⁻	: Hekzaflorofosfat anyonu
HMIM PF-6	: 1-Hekzil 3-Metilimidazolium Hekzaflorofosfat
DPE	: Dipropil Eter
PVC	: Poli Vinil Klorid
scCO₂	: Süperkritik Karbondioksit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
5M-2H	: 5-Metil-2-Hekzanon
IL	: İyonik Sıvı
CCl₄	: Karbon tetraklorür
KF	: Potasyum Florür



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYONİK SIVILARIN BUTİRİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN GERİ KAZANILMASINDA KULLANILMASI

Aykut TÜRKMENOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Dilek ÖZMEN

Gıda, kimya ve ilaç endüstrilerinde kullanım alanına sahip olan butirik asitin, fermentasyon veya yenilenebilir diğer kaynaklardan üretimi sonrası oluşan atık sulu çözeltilerinden etkili bir şekilde geri kazanılması büyük önem taşır. Bu amaçla uygun bir çözücü belirleme çalışmaları uzunca süreden beri devam etmekte olup literatürde bu konuda yapılmış çok sayıda araştırma mevcuttur.

Çalışmanın amacı, iyonik sıvıların ekstraksiyona etkisini araştırmaktır. Bu amaçla, butirik asit - su - çözücü [5-Metil 2- Hekzanon, Dipropil Eter, (1-hekzil-3-metilimidazolium hekzaflorofosfat (HMIM PF-6)] üçlü sistemlerine ait ekstraksiyon verileri sırasıyla 298.2 K, 308.2 K, ve 318.2 K sıcaklıklarda tespit edilmiş ve sonrasında bu sistemlere ait dağılma katsayısı, ayırma faktörü ve seçicilik gibi değerler hesaplanmıştır. Bağlantı doğrusu verilerine, Othmer – Tobias ve Hand korelasyonları uygulanarak deneysel verilerin güvenilirliği test edilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda kullanılan çözücülerin, butirik asiti sulu çözeltilerinden ayırmak için kullanılabilecekleri belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında, sıcaklık değişiminin denge verileri üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığı gözlemlenmiştir. İyonik sıvıların, butirik asitin sulu çözeltilerinden geri kazanımında kullanımı amacıyla seçilen HMIM PF-6'ya ait denge verileri incelendiğinde, bu iyonik sıvının çevre dostu özelliği de dikkate alındığında alternatif bir solvent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Haziran 2016, 83 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Butirik asit, Ekstraksiyon, İyonik Sıvı



SUMMARY

M.Sc. THESIS

THE USE OF IONIC LIQUIDS ON THE RECOVERY OF BUTYRIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Aykut TURKMENOGLU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies In Science And Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Dilek OZMEN

Butyric acid is used in food, chemical and pharmaceutic industry; and effective recovery of butyric acid from fermentation broth and wastewater producing from renewable resources take a great importance. For this purpose, the search of determining a feasible diluent has been proceeded for a long time. There are so many research in literature.

The aim of the study was to investigate the effect of ionic liquids on the extraction. For this purpose extraction data of ternary butyric acid-water-solvent [5-methyl-2-hexanone, dipropyl ether, 1-hexyl-3-metilimidazolium hexafluorophosphate (HMIM PF-6)] systems were determined at 298.2 K, 308.2 K and 318.2 K respectively. Distribution coefficient, selectivity and seperation factor values were calculated from the experimental data for all investigated systems. By applying Othmer-Tobias and Hand correlations to the tie-lines, the reliability of experimental data were tested.

Experimental results show that the solvents which we examined can be used for recovery of butyric acid from aqueous solutions. It was observed that the temperature change has not effect to the equilibrium data significantly between the studied temperature range. HMIM PF-6 is used as a solvent for the recovery of butyric acid from aqueous solutions to expose the ionic liquid effect on the equilibirium data. Regarding as having environmentally friendly features , HMIM PF-6 can be used as an alternative solvent.

June 2016, 83 Pages

Keywords : Butyric Acid, Extraction, Ionic Liquid



1. GİRİŞ

Karboksilli asitler, en iyi bilinen organik asit türleridir. Çok geniş bir aralıkta kimya ve gıda sektöründe kullanılırlar. Saf bakteri kültürü kullanılarak tüm hücre biyolojik dönüşümüyle veya karbonhidrat ve yenilenebilir hammaddelerden uygun biçimde elde edilebilen karboksilli asitlerin üretim maliyetlerinin çoğunu hammadde maliyeti ve diğer bazı üretim maliyetleri oluşturur. Ancak üretim sonrası maliyetleri de dikkate değer bir oranda yüksektir (Toplam üretim maliyetinin %30-40' ı gibi). Dolayısıyla, etkili bir geri dönüşüm prosesi geliştirmek, biyo kökenli hammaddeden üretimde kritik bir rol oynar. Bu da kullanılabilir geri dönüşüm alternatif metotlarının incelenmesi ihtiyacını doğurur. Örneğin; adsorpsiyon, elektrodializ ve solvent ekstraksiyonu bu metotlardan bazılarıdır [1].

Kimya ve gıda endüstrisinde, maddelerin saflaştırılmasında kullanılan diğer ayırma işlemlerine kıyasla solvent ekstraksiyonu işlemi, daha düşük maliyetli olması nedeniyle diğer ayırma işlemlerine göre daha fazla tercih sebebidir [8]. Ayrıca solvent ekstraksiyonu, çoğu polar yapıda olan çözücülerin tek başına asidi çözebilmesi sayesinde öne çıkan ekstraksiyon çeşidi olmaktadır [2].

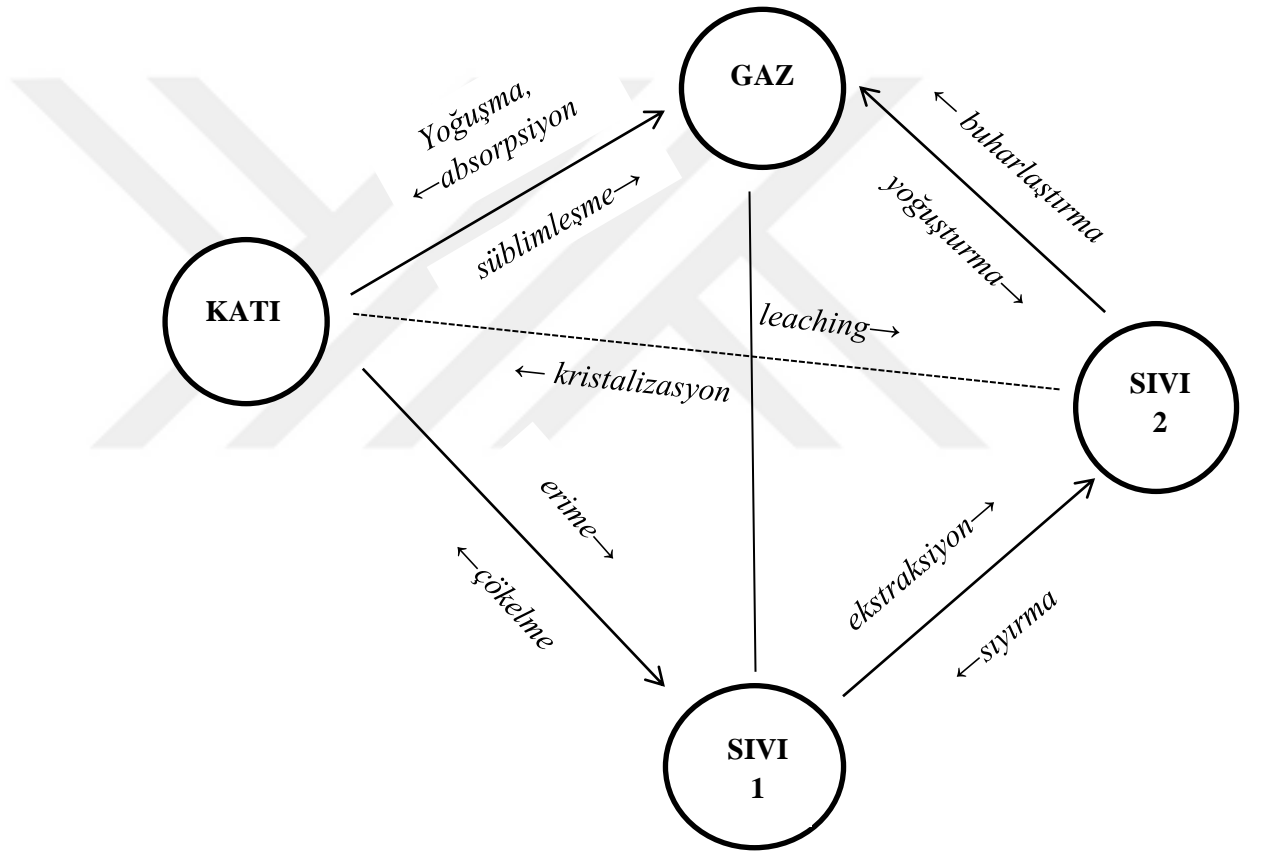
İyonik sıvılar ise geleneksel kimyasal proseslerin yerine yeni, temiz teknolojilere fırsat tanıyan solventlerin yeni bir sınıfı olarak tanımlanır. "Uçucu olmayan" bir solventten çok daha fazlasıdır, özelliklerinin benzersiz olması yenilikçi kimya sektörüne imkan tanır, seçiciliği artırır ve yeni ayırma ve ekstraksiyon proseslerini mümkün kılar. Bu özellikleri de onun, prosesin verimini artırmasını ve çevreci özellik taşımasını sağlar [3].

Bu çalışmada, karboksilli bir asit olan butirik asitin; 5 metil 2- hekzanon, dipropil eter ve 1- hexyl 3-metilimidazolium hexafluorophosphate (HMIM PF-6) çözücüleri ile sıvı-sıvı denge verileri hesaplanmıştır. 298.2 K, 308.2 K, ve 318.2 K sıcaklıklar için bu veriler ayrı ayrı belirlenerek sıcaklığın ekstraksiyona etkisi incelenmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. EKSTRAKSİYON

Şekil 2.1 de faz dönüşümleri, kimyasal bileşenlerden oluşan karışımları ayırmak için kullanılan fiziksel işlemler gösterilmektedir. Ancak 1 ve 2 sıvılarında bu dönüşüm asimetrik olarak gösterilmiştir [9].



Şekil 2.1 Gaz faz ve katı fazla dengede olan iki sıvı karışımından oluşan dört fazlı sistem modeli (örnek ; su ve organik faz) [9].

Temel ayırma işlemlerinden biri olan ekstraksiyon işleminde, homojen karışımlar verimli bir şekilde ayrılabilirler. Ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesi için iki ayrı fazın oluşması şarttır, bunun yanında ayrılması istenen maddeyi çekme özelliğine sahip bir çözücü madde kullanılır. Bu sayede ayrılacak madde, her iki fazda dağılma özelliği sayesinde belli oranlarda yer alır ve ayırma gerçekleşmiş olur. Ekstraksiyon işlemi,

ayrılması istenen maddenin bulunduğu ortama göre 2'ye ayrılır. Eğer madde katı ortamda (alaşım, v.s.) bulunuyorsa katı- sıvı ekstraksiyonu, sıvı ortamdaysa sıvı-sıvı ekstraksiyonu adını alır [20].

2.1.1. Ekstraksiyon Çeşitleri

2.1.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

“Leaching” olarak ta bilinen katı- sıvı ekstraksiyonu, çözünmeyen katı bir fazdan, bir çözücü formunda çözünebilir kısmın uzaklaştırılmasıdır. Leaching, bir bileşenin bir sıvıda çözünebilirliği veya bir kimyasal reaksiyon etkisiyle olabilmektedir. Leaching kinetiği, solventte çözünebilir kısmın ekstraksiyon oranıyla ortaya çıkar.

Katı-sıvı ekstraksiyonu 4 kategoriye ayrılır. Genellikle tüm kategoriler, sistemin tümüne uygulanma şartıyla belirlenmiştir [4].

Tablo 2.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu Kategorileri [4].

İşlem Döngüsü	Akış Yönü	Kademe	Etkileşim Yöntemi
Kesikli	Eş Yönlü Akım	Tek Kademeli	Püskürtmeli Sızıntı
Sürekli	Zıt Yönlü Akım	Çok Kademeli	Batık Sızıntı
Çok Kesikli Süreksiz	Hibrid Akım	Diferansiyel Kademeli	Katı Dispersiyonu

2.1.1.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCF)

Geleneksel ayırma işlemlerine alternatif olarak membran süreçleri gibi işlemlerin dışında kullanılan bir diğer ayırma seçeneği de süperkritik akışkanların kullanıldığı süreçlerdir. Süperkritik akışkan süreçlerinde ayırma veya reaksiyonla ayırma, kritik sıcaklığı ve basıncının üstündeki bir akışkan yani “süperkritik” koşullarda bulunan bir akışkan ortamında olur. Süperkritik koşullardaki akışkan özelliklerinin basınç ve sıcaklık değişimleriyle kolaylıkla ayarlanabilir olması, bu akışkanları (özellikle gıda, kozmetik, kimya ve biyokimya sanayine yönelik olarak) katı veya sıvılardan ekstraksiyon, saflaştırma, tanecik tasarımı, gözenek oluşturma gibi ayırma içerikli uygulamalarda ve başta polimerizasyon, yağların modifikasyonu ve atık su arıtma gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlarda ve bunu takip eden ayırma uygulamalarında oldukça başarılı ve geleneksel çözücülere göre avantajlı kılmaktadır. Süperkritik akışkanlar (başta süperkritik CO₂ olmak üzere), üründen kolaylıkla ayrılması, atık çözücü problemini ortadan kaldırması ve ayarlanabilen özellikleri sayesinde son yıllarda oldukça önem kazanmıştır [5].

2.1.1.3. Reaktif Ekstraksiyon

Reaktif ekstraksiyon, reaktör çıkışı ürün verimini artırdığı için fermentasyon sonucu oluşan üründen asidik yapıyı uzaklaştırmada büyük avantaja sahip olması, prosesin uygulanabilirliğini artırması ve hızlı ilerlemesini sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir. Genellikle, reaktif ekstraksiyonda bir solvent kullanılacaksa yüksek dağılma katsayısına sahip olması istenir [6].

Prensibi, çözücü ve çözünen arasındaki reaksiyonların kullanılmasına dayanır. Organik fazdaki çözücü, sulu fazdaki materyalle reaksiyona girer ve oluşan kompleksler organik fazda çözünür hale gelir. Hidrokarbon, fosfor ve alifatik amin çözücüler esas olarak karboksilli asitlerin reaktif ekstraksiyonunda kullanılırlar. Bu ekstraksiyon işleminde, belirtilen şu durumlar işleme büyük avantajlar sağlar. Bunlar:

1. Çözünen maddedeki fonksiyonel grupların olması, kompleks oluşumunu artırır. Asidik fonksiyonel gruplar seçiciliği artırarak çözücünün ekstrakte etme kapasitesini artırır.
2. Düşük çözünen konsantrasyonu, diğer ayırma işlemlerinden farklı olarak bir avantajdır.
3. Çözünen maddenin sudaki düşük aktivitesi de bir avantajdır. Çünkü kompleks oluşturma, çözünen aktivitesini solvent fazda büyük oranda düşürür.
4. Çözünen maddenin düşük uçuculuğu ve düşük pH ta verilen reaktör giriş besleme akımı da bu işleme artı avantajlar sağlamaktadır [7].

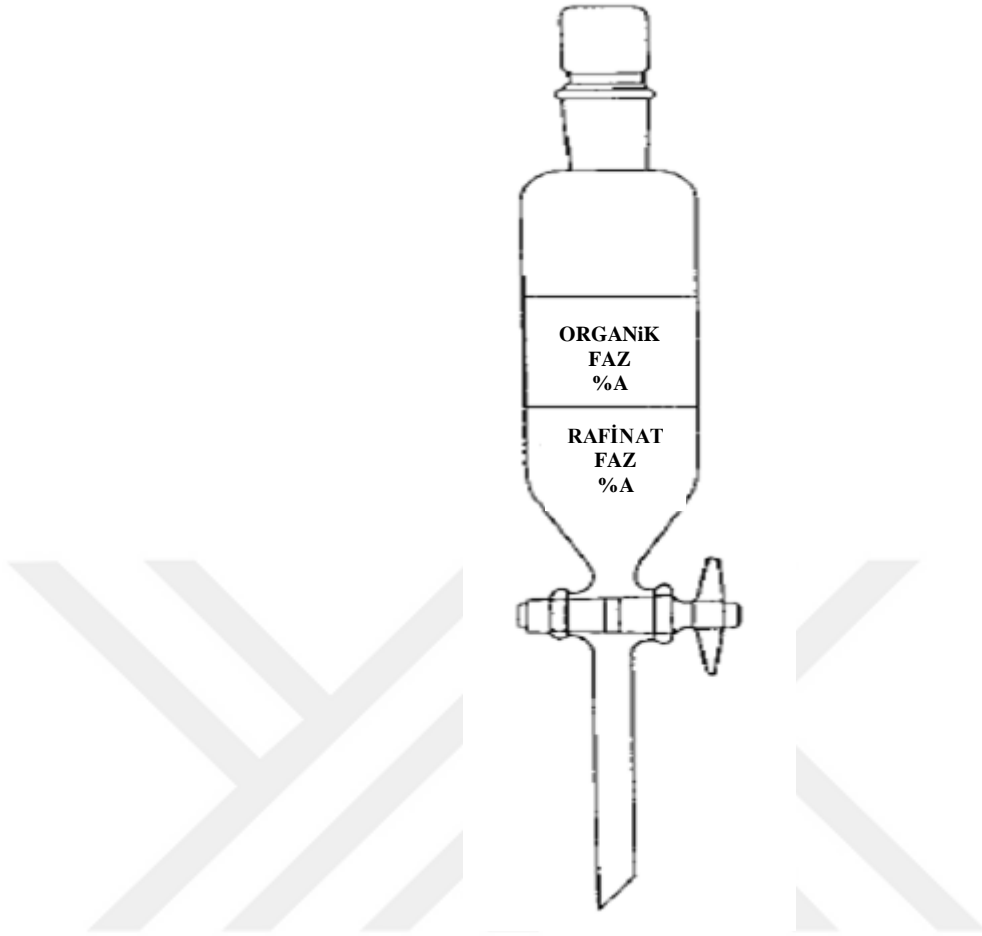
2.1.1.4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ayırma işlemleri, çözünmeyen sıvı fazlar arasındaki ilişkiyi içeren sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri olarak bilinmektedir. Tanıdık bir laboratuvar işlemi için basit bir örnek vermek gerekirse: eğer ki aseton – su çözeltisi, sıvı girişine izin verilen ve CCl_4 içeren bir ayırma hunisinde çalkalanırsa, asetonun büyük kısmı sudan ayrılmış ve CCl_4 zengin fazına geçiş yapmış olacaktır. Az miktar su ise CCl_4 tarafından çözülmüş olacak, geri kalan kısmı suya geçecek ancak bu etkiler nispeten önemsiz olacaktır. Bir diğer olası durum; bir asetik asit ve aseton çözeltisinin, birbiri içinde çözünmeyen su ve CCl_4 karışımının eklenmesiyle ayrılabilmesidir. Çalkalama ve çökeltme sonrasında, aseton ve asetik asitin her ikisi de, her iki sıvı fazda ancak farklı oranlarda bulunacaklardır. Bu tarz bir işlem “kısmi ekstraksiyon” olarak bilinir. Kısmi

ekstraksiyonun bir diğer formu ise, tek fazlı çözeltilerden soğutmayla iki fazlı bir sistemin elde edildiği yöntemdir. Bu durumda, fazlardan birinin kritik çözeltili sıcaklığının altında soğutulması gerekmektedir. İki faz da bu işlem sonunda farklı bileşimlerde olacaktır [8].

Solvent Ekstraksiyonu

Sıvı Ekstraksiyonu, bazen “solvent ekstraksiyonu” olarak ta tanımlanır. Bu işlem, bir sıvı çözeltiliye, bu çözeltilide çözünmeyen bir başka çözeltilinin eklenmesiyle sıvı çözeltiliden bileşenlerin ayrılması işlemidir. Teknik olarak, güçlü bilimsel verilere dayanılarak tanımlanmaktadır. Bilim adamları ve mühendisler, organik veya inorganik çözücülerin dağılımlarının dinamiği ve kapsamını incelemişler, bilimsel ve endüstriyel alanda karışımlardan ayrılmalarına odaklanmışlardır. (IUPAC, “Sıvı-Sıvı dağılımı” teriminin kullanılmasını önermektedir.) Solvent ekstraksiyonu prensibi şekil 2.2 de gösterilmiştir [9].



Şekil 2.2. Çözünen madde A'nın, üst faz organik solvent ve alttaki su fazı arasında solvent ilavesiyle ayrılması [9].

Ayırma hunisinde, iki çeşit sıvı bulunur ki bunlardan biri genelde su, (S_{aq}), diğeri de genelde organik solventtir (S_{org}). Örnekte de gösterildiği üzere, solvent sudan daha hafiftir (daha az yoğunluğa sahiptir). Ancak bu durumun tam tersi de mümkün olabilmektedir. Çözünen madde A, ilk olarak iki sıvıdan herhangi birinde çözünür ve en sonunda iki faz arasında dağılır [9]. Eğer orijinal çözeltiyi oluşturan bileşenler, iki faz arasında kendi kendine ve farklı oranlarda dağılmışsa, ayırma işlemi bir bakıma sonlanır ve bu ayırma işlemi, çok kademeli işlem veya gaz absorpsiyonu ve destilasyon gibi alternatiflerle artırılabilir. Bu dağılıma dengeye ulaştığında, sıvı fazdaki çözünen konsantrasyonu $[A]_{aq}$ ve solvent fazdaki A konsantrasyonu $[A]_{org}$ ile gösterilir. Çözünenin dağılım katsayısı ;

$$D = [A]_{org} / [A]_{aq} \quad (2.1)$$

olarak belirtilir ve genellikle denge durumunda organik fazda hesaplanan toplam konsantrasyonun rafinat fazdaki toplam konsantrasyona oranı olarak tanımlanır. Bu oran hesaplanırken solvent fazın rafinat fazdan daha ağır veya hafif olmasına bakılmaz. Eğer ikinci bir çözünen “B” mevcutsa, çözünen her madde için ayrı bir oran gösterilir; D_A ve D_B gibi. Eğer D_B , D_A dan farklıysa, A ve B birbirlerinden tek veya çok kademeli olarak solvent ekstraksiyonuyla ayrılabilirler. D aynı zamanda “dağılma faktörü” olarak ta adlandırılır [9].

Basit bir başka örnek de bu işlemin kapsamını ve onun özelliklerini açıklayabilir. Sudaki bir asetik asit çözeltisi, eğer etil asetat gibi bir sıvıyla çalkalanacak olursa, asitin bir kısmı, ancak nispeten az miktarda su, ester fazına geçiş yapacaktır. Su ve ester fazın yoğunluk farklarından dolayı, çalkalama durduğunda çökeliş birbirlerinden ayrılacaklardır. Ester fazında asit- su oranı, orijinal çözelti ve uzaklaştırılan su çözeltisinden farklı olacağından dolayı, ayrılma derecesi gözükmiş olacaktır. Bu işlem, çok kademeli etkileşime bir örnektir, ayrıca kesikli veya sürekli işlemlerde dahi başarılabilmektedir. Uzaklaştırılan su ise daha fazla esterle tekrar tekrar ekstrakte edilebilir ve böylece bu çözeltide kalan asit miktarı azaltılabilir veya bir fazın ters akım akışını hazırlayabiliriz. Bir diğer olasılık ta, farklı fazları içermeyen çözeltilerde bir çeşit ters akım sürekli etkileşim aparatı kullanmaktır. Reflux (Geri Döngü) kullanmak, destilasyonda olduğu gibi, mümkün olan daha yüksek ayırma işlemini sağlayabilir. Buna benzer tüm işlemlerde, ekstrakte edilen çözeltiye “besleme”, besleme sıvısının etkileşimde olduğu sıvıya ise “solvent” adı verilir. Eğer işlem sonunda elde edilen ürün, solvent bakımından zenginse “ekstrakt” veya “çözünen”, çözünmüş maddenin uzaklaştırıldığı maddeden arta kalan atık sıvı ise “rafinat” olarak adlandırılır.

Daha karmaşık prosesler, besleme akımı bileşenlerini ayırmak için iki solvent kullanabilir. Örneğin, para (p) ve orto (o) – benzoik asit karışımı, çözünmeyen sıvılar olan kloroform ve su arasında dağılmasıyla ayrılabilir. Kloroform, tercihen p – izomeri, su ise o - izomeri çözmektedir. Bu duruma çift solvent ekstraksiyonu veya kısmi ekstraksiyon adı verilir.

Sıvı ekstraksiyon uygulamaları çeşitli kategorilerde değerlendirilir. Bu kategoriler, ekstraksiyonun, diğer ayırma işlemlerine göre daha avantajlı ve kıyaslanabilir olduğu durumlarda yapılmaktadır.

Diğer kütle transfer operasyonlarıyla kıyaslandığında, maliyet önem kazanmaktadır. Destilasyon ve evaporasyon, direkt uygulanan ayırma metotlarıdır ve bu metotlar esasen saf bileşenlerden oluşan ürünlere uygulanmaktadır. Bir başka deyişle sıvı ekstraksiyonu, ayrılması zorunlu olan yeni çözeltiler meydana getirir ve bu çözeltiler sıklıkla destilasyon veya evaporasyonla ayrılırlar. Dolayısıyla, örneğin asetik asit, suyla seyreltilmiş bir çözeltiden ayrılabilir. Bu işlem destilasyonla daha zor ama nispeten ekstraksiyonla kolayca bir solvante ayrılabilir ve bu işlemi elde edilen ekstraktın destilasyonu işlemi takip eder. Özellikle suyun destilasyonla uzaklaştırılmasının zorunlu olduğu daha seyreltik çözeltiler içinse, ekstraksiyon daha ekonomiktir. Ve bu durum, özellikle çoğu solventin buharlaşma ısısının, sudan ciddi anlamda düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ekstraksiyon, yüksek vakum altında ve çok düşük sıcaklıklarda, ısıl bozunmadan korunmak için destilasyona alternatif bir ayırma işlemi olabilir. Örneğin uzun zincirli yağ asitleri, yüksek vakum destilasyonu ile bitkisel yağlardan ayrılabilir. Ancak buna alternatif ise daha ekonomik olduğundan dolayı sıvı propanla yapılan ekstraksiyondur. Tantalum ve Niyobyum da, iki mol KF (Potasyum Florür) ile çok zor bir kısmi kristalizasyon işlemi ile ayrılabilir. Buna alternatif ise nispeten daha kolay olan metil izobütil ketonla hidroflorik asit çözeltisinin sıvı ekstraksiyonudur.

Sıvı ekstraksiyonu kimyasal metotlara bir alternatiftir, çünkü kimyasal metotlarda reaktanlar kullanılır ve bu durum sıklıkla kimyasal yan ürünlerin pahalı bertaraf etme problemine yol açar. Sıvı ekstraksiyonu ise hiçbir kimyasal tüketimine veya yan ürün oluşumuna yol açmaz ve bu sebepten daha az maliyetlidir. Uranyum, vanadyum, hafniyum-zirkonyum, tungsten-molibden ve atom enerjisi fisyon ürünleri işlemleri de sıvı ekstraksiyonuyla ekonomik olarak saflaştırılabilir. Ayrıca bu işlemde en son solventin tekrar geri kazanılma maliyetleri de göz önünde bulundurulmuştur. Ayırma işlemlerinde diğer alternatifler mümkün gözükmemektedir; destilasyonda, ısıyı artırarak elde edilen buhar fazı ve sıvı fazın, benzer bileşenlerden oluşması ve dolayısıyla kimyasal olarak çok benzer olması gerekir. Ayırma sonucu oluşan ürün, bileşenlerin buhar basıncına bağlı olarak oluşur. Sıvı ekstraksiyonunda; tam tersine, iki fazın da ana bileşenleri kimyasal olarak çok farklıdır. Ve bu da ayırma işlemi kimyasal türe göre mümkün kılmaktadır. Örneğin aynı molekül ağırlığına sahip aromatik ve parafinik hidrokarbonların destilasyonla ayrılmaları mümkün değildir. Çünkü buhar basınçları

yaklaşık olarak birbirine eşittir. Ancak çeşitli solventlerle, ekstraksiyon yöntemiyle kolayca ayrılabilirler. Bu solventlere örnek: sıvı sülfür dioksit, dietilen glikol, ve sülfolan verilebilir (Bu tarz işlemlerde ekstraktif destilasyon da uygundur fakat solventle sadece buhar fazı ekstrakte edilebilir. Buna karşın sıvı fazın ekstraksiyonu sıvı ekstraksiyonudur. Tahmin edileceği gibi ikisi için de benzer solventler uygundur.) [8]. Solvent ekstraksiyonu; ilaç ve biyomedikal alanlardan, ağır organik maddeler ve metallerin eldesine kadar çok sayıda kimyasal endüstride saf kimyasal bileşenleri elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Çoğu eczacılık ürünleri örneğin penisilin, çok kompleks karışımlardan üretilir ve sadece uygun bir ayırma aparatıyla sıvı ekstraksiyonuyla elde edilmektedir. Ayrıca analitik kimyada, çevreye verilen atıkların saflaştırılması işleminde de kullanılır [9].

Solvent Ekstraksiyonunun Çevresel Uygulamaları

Atık sularındaki toksik metal içeriğini azaltma zorunluluğundan dolayı uygun bir ayırma prosesi seçmek endüstri için gereklidir. Solvent ekstraksiyonunun hidrometalurji için çok verimli bir ayırma prosesi olmasına rağmen, atıkların yeniden işlenmesi ve geri dönüşümünde daha az ilgi görmektedir. Bunun bir sebebi de, atık maddelerin arıtılması ve iyileştirmesindeki talebin, birincil öncelikli hidrometalurjiden farklı olmasıdır. Dolayısıyla atıklardaki metallerin kombinasyonları, metal cevherinden özütlenen sıvıdan epey farklı olabilmektedir. Bu da reaksiyon için gerekli farklı seçicilikte maddeler kullanılmasını zorunlu hale getirir. Ayrıca arıtılmış maddedeki talep, çevreye verilecek deşarj ürünündeki sınır değerler sebebiyle, prosesteki geri dönüşüme ihtiyaca nazaran çok daha fazladır. Son olarak, ekstraktan formundaki organik kirleticilerin uzaklaştırılması, çevreye zarar verebilme ihtimalini doğurur ki bu da uzaklaştırılan metallerin çevreye verdiği zarara benzer. Bu organik kirleticiler aktif karbonla uzaklaştırılabilir, ancak bu durum ek üniteler gerektirir ve ek maliyet anlamına gelir. Şu da belirtilmelidir ki, proses suyu, maliyeti önemsenecek kadar küçük değildir. Dolayısıyla tesisteki geri dönüşüm suyu, ekonomik açıdan önemli olabilir. Bu durumda yüksek derişimlerde safsızlıklara izin verilebilir.

Atık arıtmada eğer gelecekte solvent ekstraksiyonu önemli rol oynayacaksa, belirtilen bazı farklı özellikler bulunmalıdır, bunlar :

1. Biyo çözümler reaktanlar ve çözücüler kolay bulunmalı.

2. Solvent kaybını en aza indirecek ekipman.
3. Solventin ortamdaki daha iyi ayrılması ve daha iyi bir geri dönüşüm sistemi.
4. Sızıntıyı azaltmak için daha geliştirilmiş bir sıvı membran sistemi [10].

2.1.2. Çözücüler ve Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Genellikle ekstraksiyon işlemlerinde solvent olarak kullanılmak için çok sayıda madde vardır. İstenilen ekstraksiyonu sağlayabilecek düzeyde özelliklere sahip bir solventin bulunması zordur. Ancak bazı özelliklerin olması gereklidir [8]. Çözücü ve çözünen arasındaki etkileşim, rafinat fazda çözünenin düşük aktivitesini yenebilecek kadar güçlü olmalı ancak rejenerasyonu zorlaştıracak veya mümkün kılamayacak kadar yüksek de olmamalıdır. Ekstraksiyon kimyasında solvent seçim kriterinden bahsedilecek olursa genel kriter, prosesdeki diğer solventlerle karışabilirliklerdir. Solvent seçimi, solventin çözebilme yeteneği, denge halindeki durumu ve oluşan reaksiyona etkisine bağlı olarak değişir. Örneğin polar olmayan organik bileşenler, n-hekzan ve siklohekzan gibi apolar çözücülerde belli oranda çözünürler ancak polar bileşenlerdeki çözünürlüğü oldukça düşüktür [11]. Karboksilli asitler polar yapıda olduğu için, bu tür asitlerin ekstraksiyonunda polar yapıda solvent seçimi çok önemlidir [12]. Kimyasal gruplara göre en yaygın kullanılan solventler şu şekilde belirtilebilir:

- _ Alkoller : (amil, bütil, etil, izopropil v.s.)
- _ Esterler : (amil, bütil, etil asetat)
- _ Glikol eterler, ketonlar (aseton, metil etil keton)
- _ Klorlandırılmış Hidrokarbonlar (etil ve metilen klorid v.s.)
- _ Petrol türevli hidrokarbonlar (benzen, tolüen , ksilen v.s.) [11].

Reaktif ekstraksiyonda, Tribütil Fosfat (TBP) ve trioktil fosfin oksitini (TOPO) gibi organofosfor çözücüler de kullanılmaktadır. Bu çözücüler, karbon bağlı oksijen verici çözücülere (örnek olarak metil izobütil keton) göre daha yüksek dağılım oranı sağlar. Uzun zincirli alifatik amin çözücüler ise, karboksilli asitlerin geri dönüşümünde gelecek vadetmektedir. Uzun zincirli aminler suda minimum çözünürlüğe sahiptir. Çözücünün maddi olarak kaybını da önler. Isıl kararlılığa sahip olup destilasyon ve diğer yüksek sıcaklıkta rejenerasyon metodlarının uygulanmasını sağlar. Tersiyer aminler, primer ve sekonder aminlere oranla daha çok tercih edilirler [13].

Oda Sıcaklığında Sıvı Halde Bulunan İyonik Sıvılar

Düşük erime noktasına (oda sıcaklığının altında) sahip, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan organik tuzlardır. Diğer erimiş tuzlarla birlikte (erimiş NaCl veya 1074K gibi erime noktasının üstünde ısıtılarak elde edilen NaCl); sıvı fazda katyon ve anyonlardan meydana gelmektedir. Ancak, basit erimiş tuzların aksine oda sıcaklığında iyonik sıvılar, organik katyonlar ve organik veya inorganik anyonlardan meydana gelmektedir. 1914' te ilk olarak Paul Walden tarafından tanımlanmalarından bu yana, kendilerine has karakteristiklerinden dolayı araştırma kurumlarından dikkate değer bir ilgi görmeye başlamıştır [14].

Oda sıcaklığında iyonik sıvılar (RTILs), düşük buhar basıncı, yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılık, yanmama özelliği ve ayarlanabilir karışabilirliği v.b. sebeplerden dolayı son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. RTILs, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır; örneğin, katalizör, solvent ve yağlayıcı olarak elektrolitler, piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi enerji depolama alanlarında kullanımları görülebilir.

Oda sıcaklığında sıvı haldeki iyonik sıvılar, daha çok, yapılarının isteğe bağlı olarak değiştirilebildiği ve tasarlandığı katyon ve anyonlardan meydana gelmektedir. Dolayısıyla, spesifik bir görevi olan RTILs, uygun bir şekilde yapısının modifiye edilmesi sayesinde elde edilebilmektedir.

İyonik sıvılar, oda şartları veya buna yakın sıcaklıklarda sıvı fazda bulunan yüklü materyallerdir. İyonik sıvılar, alkali halidler gibi sıradışı coulomb kuvvetleri sebebiyle yüksek erime noktasına sahip tuzlardan farklıdır. Düşük erime noktaları ve kendine has özellikleri spesifik proseslere uyarlanabilmektedir. Düşük erime noktasına (<150°C) sahip olmalarındaki sebep büyük oranda asimetric katyonların topluca bozunmalarıdır. İyonik bileşimleri kararlı yapıdadır ve ortamda (IL) olsa dahi çözünen iyonlar, çoğu durumda güçlü yapıda bulunurlar [3]. İyonik kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan ihmal edilebilir buhar basıncı, bu materyaller bazı reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanıldıkları zaman bir avantaj oluşturmaktadır. Geniş sıvılaştırma aralığı ve uygun çözünme davranışı, oda sıcaklığında iyonik sıvıların sahip olduğu bir özelliktir ve solvent olarak görev yapmalarına yardımcı olmaktadır. Ek olarak, gücünü bir solvent olarak birleştirdiğinde, katalizör olarak ta kullanılabilir. IL,

azeotropik ve ekstraktif destilasyonlar için de kullanılmaktadırlar. Yüksek ısı kararlılıkları olduğundan, nispeten yüksek sıcaklıklarda çalışma gerektiren durumlarda yağlayıcı materyal olarak ta kullanılmaktadır. Güneş panellerinde kullanımları, iyonik sıvıların bir özelliği olan yüksek iyon taşınabilirliği fırsatından yararlanılması sayesinde gerçekleşmektedir. Organik yapılarının doğası gereği, iyonik sıvılar, istenen özelliklerde ve uygulamalara uyarlanabilecek sınırsız sayıda mümkün yapıyı sunabilmektedir. Ancak bunu başarabilmek için, varolan yapı- özellik ilişkisinin ne olduğunu anlamak kritik bir önem taşımaktadır.

Hayattaki herşey gibi, iyonik sıvılar mükemmel özelliklerinin yanı sıra, bazı dezavantajları da barındırmaktadırlar. Örneğin, diğer yaygın solventlere göre daha yüksek viskoziteye sahip olma eğilimindedirler. Bu durum kütle transferi oranını düşürür ve sıvıyı taşıma maliyetlerini de artırır. Sulu ortamlar için, toksik özelliğe sahip olduğu kadar nem tutucu özelliğe de sahiptirler. Deneysel ve teorik çalışmalar, negatif etkilerini azaltırken aynı zamanda özelliklerini optimize etme amacıyla da günümüzde devam etmektedir [15].

Çözücü seçimi için gerekli özellikler şunlardır :

Ayrırma Faktörü

Solvent B'nin, A ve C' nin bileşenleriyle oluşturduğu çözeltilerde uygulanan ekstraksiyon işleminde ne kadar etkili olduğu şu şekilde belirlenir: C ve A' nın, dengede B zengin fazı ve A zengin fazındaki oranları ölçülerek karşılaştırılır. Oranların oranı; yani ayırma faktörü, β ile gösterilir ve bu oran destilasyonun bağıl uçuculuğu ile benzer özelliktedir. Eğer E ve R dengedeki ekstrakt ve rafinat fazlar ise;

$$\beta = \frac{(C' \text{ nin E deki ağırlık kesri}) / (A' \text{ nin E deki ağırlık kesri})}{(C' \text{ nin R deki ağırlık kesri}) / (A' \text{ nin R deki ağırlık kesri})} \quad (2.2)$$

$$= \frac{y^*_{E} (A' \text{ nin R deki ağırlık kesri})}{x_{R} (A' \text{ nin E deki ağırlık kesri})} \quad (2.3)$$

Tüm yararlı ekstraksiyon işlemleri için ayırma faktörü değeri, 1' den yüksek bir değerde olmalıdır, birden yüksek değerler dolayısıyla daha iyi bir ayırma işlemi anlamına gelir. ayırma faktörü değeri eğer 1 ise, ayırma işlemi mümkün olmaz.

Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı 1' den büyük olduğunda bir anlam ifade etmese de; büyük değerler, ekstraksiyonda daha az solvent gerektireceğinden çok istenen bir durumdur.

Geri Dönüştürülebilirlik

Solventi tekrar tekrar kullanabilmek için solventin geri dönüşümü daima gereklidir ve bu genelde diğer kütle transfer operasyonlarıyla yapılır. Bu operasyonlardan en sık kullanılanı ise destilasyondur. Eğer destilasyon kullanılacaksa; solvent, ekstrakte edilecek çözünenle benzer kaynama noktasına sahip (azeotrop) yapıda olmamalıdır. Ayrıca karışımlar, yüksek bağıl uçuculuk özelliği göstermeli ve düşük maliyetli geri dönüşüm sağlamalıdır. Bu özellik, solvent ve çözünenin her birinde bulunur ve ısı maliyetini azaltmak için daha fazla uçucu olmaları ve daha az miktar gerektirmeleri anlamını taşır. Eğer solventin uçucu hale getirilmesi zorunluysa, sahip olduğu gizli buharlaşma ısısı düşük olmalıdır.

Yoğunluk

Doğru sıvı fazların yoğunlukları arası fark, hem sürekli ekipman etkisi hem de etkili bir ayırma için gereklidir. Daha büyük yoğunluk farkı daha iyi bir ayırma anlamına gelir.

Arayüzey Gerilimi

Daha yüksek ara yüzey gerilimi, emülsiyonların birleşmesinin daha da kolaylaşacağı anlamına gelecektir. Ancak bir başka yönden ise bir sıvının dağılımının (dispersiyon) daha zor olacağı anlamına gelir. Burada önemli olan çözücü – çözünen etkileşimi olduğundan yüksek arayüzey gerilimi tercih edilir.

Kimyasal Reaktiflik

Solvent, sistemin diğer bileşenlerine karşı kimyasal olarak kararlı ve inert olmalıdır. Ayrıca bu kimyasal olarak kararlı olma ve inert olma özelliğini, ayırma işleminin gerçekleştiği kabın yapıldığı malzemelere karşı da göstermelidir.

Viskozite, Buhar Basıncı ve Donma Noktası

Bu özellikler de solventin kolayca saklanabilmesi için de düşük değerlerde olmalıdır. Solvent; toksik olmayan, yanıcı olmayan ve düşük maliyetli bir kimyasal olmalıdır [8].

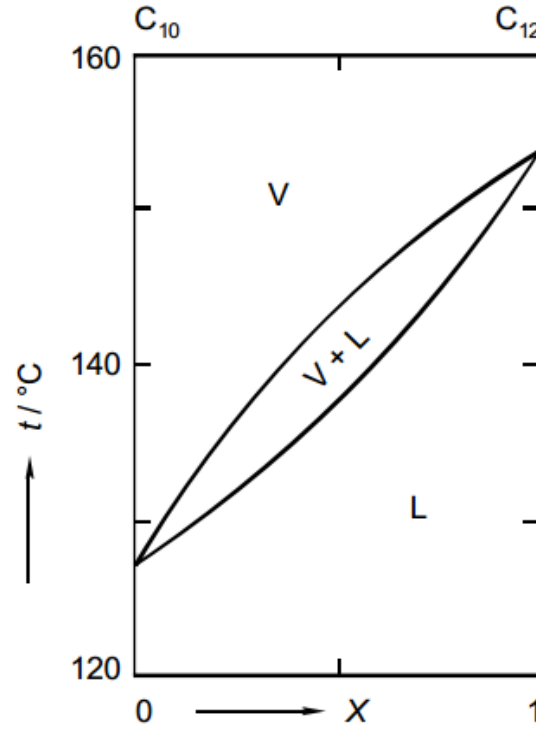
2.2. FAZ DİYAGRAMLARI VE SIVI –SIVI DENGELERİ

2.2.1. Tek Bileşenli Sistemler

Saf maddeler genel olarak üç halde bulunurlar: katı, sıvı ve gaz. Bu üç hal, maddenin bulunduğu ortamın sıcaklık ve basıncına bağlı olarak değişir. Maddenin bu üç halinden her biri bir fazı temsil eder: katı, sıvı ve buhar fazı. Örneğin herhangi bir katı metal, bir kap içerisinde ve yeterli sıcaklığa kadar fırında ısıtılmaya başlanırsa, metal eriyecek ve sıvı forma ulaşacaktır. Isıtılmaya devam ederse bu durumda kaynama meydana gelir metal, kabı buhar veya gaz olarak terk eder. Burada metalin bulunduğu kaba ısı giriş-çıkışı olduğundan sistem açık sisteme bir örnek teşkil eder. Aynı işlemin tersi uygulandığında da yani metal soğutulmaya devam ederse önce sıvı, sonra da katı hale geçecektir. Eğer kaba bir basınç uygulanırsa, buhar fazı sıkıştırılmış olur ve hacim düşer. Sonrasında tekrar basınç düşürülüp sıcaklık azaltıldığında yine metal sıvı form ve son olarak katı forma geçer. Dolayısıyla sistem burada sadece saf metalden oluştuğu için “tek fazlı sistem” olarak bilinir [17].

2.2.2. İki Fazlı Sistemler

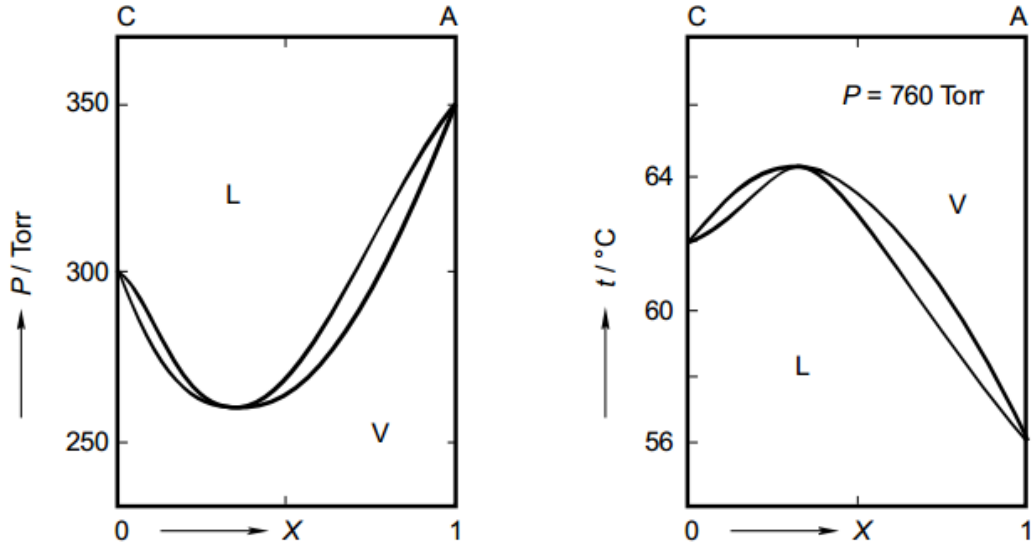
İki fazlı sistemlerin denge verilerinin bulunmasında, sabit sıcaklık (izotermal) ve sabit basınç (izobarik) koşullarında çalışmalar yapılır. Çalışma yapan kişi çalışma öncesinde iki bağımsız değişkenden birini kullanır ve sonuçta sıcaklık- bileşim veya basınç- bileşim faz diyagramını oluşturur.



Şekil 2.3: 1-Dekanol + 1-Dodekanol Karışımının 20 Torr Basınç İçin T-X Diyagramı. L: Sıvı Faz V: Buhar Fazı L+V: Sıvı ve Buhar Fazını Birlikte Temsil Eder [16].

Bu diyagram, fazları oluşturan A ve B moleküllerinin nötral karakterde olduğu karışımlar için geçerlidir. Burada nötral terimi, A ve B molekülünü çevreleyen hem A, hem de B moleküllerinin birbiriyle etkileşime girmemesi anlamını taşır [16].

Nötral karakter taşımayan kloroform-aseton karışımı içinse hem izotermal, hem de izobarik koşullarda faz diyagramları ise aşağıdaki gibidir;



Şekil 2.4. : C+A Sistemi İçin $T=35,2^{\circ}\text{C}$ İzotermal Koşulda ve 760 Tor Basınç İçin İzobarik Koşulda Faz Diyagramları [16].

2.2.3. Fazlararası Denge Kavramı

Faz diyagramları, denge durumundaki fazlar arasındaki ilişkiyi temsil eder. Bu diyagramlar; fazlar farklı sıcaklıklarda dönüşmeye yatkın olduklarından dolayı her sıcaklık için çizilmeleri gereklidir.

Faz diyagramlarında gösterilen denge koşulları heterojen denge olarak bilinir, çünkü maddenin farklı hallerinin birarada olduğu koşulları belirtir. Ancak iki veya daha fazla fazın ortak bir dengeye erişmesi için, her bir fazın kendi içinde homojen olması gerekir. Genelde bunun anlamı, her fazın; çevre tarafından kısıtlanan koşullarda mümkün olabilecek en düşük serbest enerjide olmaları anlamına gelir [17].

2.2.4. Fazlar Kuralı

Faz diyagramının yapısı, büyük oranda termodinamiğin kurallarıyla şekillenir. Bunların başında Gibbs Faz Kuralı gelir. Bu kural bize; en yüksek değerdeki ve bir kimyasal sistemde birarada bulunabilen P fazı + serbestlik derecesi F' nin, bileşenlerin toplamı $C+2$ ye eşit olduğunu açıklar

$$P+F= C+2 \quad (2.4)$$

P fazı, sistemin homojen, kesin sınırlı bir yüzeye sahip, muhtemelen tek başına mekanik olarak ayrılabilen ve sistemin bir parçası olan homojen kısımdır. Örnek olarak gaz,sıvı ve katı haller verilebilir.

Serbestlik derecesi F, sistem dışında kontrol edilebilir koşullar olan sıcaklık, basınç ve bileşimi ifade eder. Bu parametreler birbirinden bağımsız değişkenlerdir, ayrıca sistemin denge durumunu açık bir şekilde tanımlamak için, kesin olarak saptanmalıdırlar.

Bileşenler C, sistemi oluşturan birbirinden bağımsız değişkenlerden en küçük değere sahip olanıdır. Dayanıklı bileşiklerden oluşan karışımlarda örneğin tuz+su gibi, bileşen sayısı 2 olarak düşünülür. ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$). Ancak bu, bileşenlerden her ikisinin de yapısının bozulamayacağı bir sıcaklık ve basınç değeri için dikkate alınır. Böyle bir koşul sağlanamazsa bileşen sayısı 4 olarak hesaba katılır (Na, Cl, H, O). Fazlar kuralının uygulaması şu basit örnekle açıklanabilir: Saf bir metalin, denge durumunda katı, sıvı ve gaz fazlarının olduğu koşulları göz önüne alalım. Bu durumda 3 faz vardır ve sadece saf metal elimizde bulunduğundan dolayı bileşen sayısı 1 dir. Fazlar kuralı, serbestlik derecesini bulmak için uygulanırsa ;

$$F = C+2-P \quad (2.5)$$

$$F = 1+2-3=0 \quad (2.6)$$

Yani bir serbestlik derecesi yoktur ve bu da bize buradaki 3 fazın da sadece tek bir basınç ve tek bir sıcaklıkta gözüktüğünü gösterir. Elbette ki bileşim sabittir, çünkü elimizde sadece tek çeşit madde vardır. Eğer deneysel olarak bulunan spesifik basınç ve sıcaklık değerlerinden oluşan koşullar uygulanırsa, diğer şartlara bakmaya gerek kalmayacaktır çünkü fazlar kuralı bize koşullardan hiçbirinin değiştirilmemesi gerektiğini şart koşar. Ayrıca 3 fazı birarada temsilen bir faz diyagramı çizilecekse, koordinatların sıcaklık, basınç ve diyagramda tek noktayla işaretlenmiş 3 faz olacağı da açıktır [17].

2.2.5. Nernst Dağılım Yasası

Eğer karışmayan ya da az miktarda karışan sıvılardan oluşan bir sisteme, her iki solventte de çözünebilen bir madde eklenirse, belli oranda her iki fazda da yayılacaktır. Deneysel olarak, sabit sıcaklıkta ve denge durumunda, çözünen maddenin konsantrasyonu her iki fazda belli bir orana sahiptir. Dolayısıyla eğer C_1 ve C_2 , çözünenin her bir fazdaki konsantrasyonu ise ;

$$C_I / C_{II} = D \quad (2.7)$$

olacaktır ve D sabiti burada “dağılım” veya “ayırılma” katsayısı olarak bilinir. Nernst, C_I / C_{II} oranının, sadece çözünen maddenin her iki fazda da benzer moleküler türe sahip olduğunda sabit olduğunu bulmuştur. Bu “Nernst Dağılım Yasası” olarak ta bilinir [18].

Çözünen Maddenin Solventlerin Herhangi Birinde Çözünme Veya Ayrışması Durumunda Dağılım Katsayısı

Çözünen maddenin (X) Hem solvent I, hemde solvent II de çözüldüğünü düşünelim. Ayrıca X solvent 2’ de, A ve B’ ye ayrışıyor olsun. Denge de ;



Çözünen madde X, solvent 2 de 2 bileşene ayrıldığı için denge konsantrasyonu $C_2(1- \alpha)$ olacaktır. Burada α , X in solvent 2 deki ayrışma oranıdır. Dolayısıyla dağılım katsayısı D;

$$D = \frac{C_I}{C_{II} (1 - \alpha)} \quad (2.9)$$

olacaktır.

Dağılım Yasasının Solvent Ekstraksiyonuna Uygulanması

Solvent ekstraksiyonu, dağılım yasasının en önemli uygulama alanlarından biridir. Eğer çözünenin yapısı çözeltilde benzer kalırsa, çözeltilen ayrılabilen miktar hesaplanabilir. V_0 , W gr çözünen içeren çözelti hacmi ve V_1 de her adımda eklenen çözücü solvent hacmi olsun. W_1 , ekstraksiyonun ilk adımında çözeltilen ekstrakte edilemeyen çözünen miktarı olsun. Bu durumda çözücüdeki çözünen konsantrasyonu;

$$\frac{W - W_1}{V_1} \quad (2.10)$$

ve orijinal solventte $\frac{W_1}{V_0}$ olur. Bu durumda Dağılım Katsayısı;

$$D = \frac{\text{Orjinal Çözücüdeki Çözünen Konsantrasyonu}}{\text{Çözücü Solventteki Çözünen Konsantrasyonu}} \quad (2.11)$$

$$= \frac{W_1 / V_0}{(W - W_1) / V_1} = \frac{W_1 \cdot V_1}{V_0 \cdot (W - W_1)} \quad (2.12)$$

Veya;

$$W_1 = \frac{D V_0 W}{(W_1 + D V_0)} \quad \text{olur} \quad (2.13)$$

İkinci adımda, aynı V_1 hacminde solvent kullanılır ve kalan çözünen miktarı W_2 olursa, ekstrakte edilen miktar $W_1 - W_2$ olur ve dağılım katsayısı;

$$D = \frac{W_2 / V_0}{(W_1 - W_2) / V_1} \quad (2.14)$$

veya;

$$W_2 = W_1 \cdot \left(\frac{D.V_0}{V_1 + D.V_0} \right) \quad (2.15)$$

Eğer (2.13) te bulunan W_1 değeri (2.15) denkleminde yerine yazılırsa,

$$W_2 = W \cdot \left(\frac{D.V_0}{V_1 + D.V_0} \right)^2 \text{ olur.} \quad (2.16)$$

Eğer ekstraksiyon prosesi “n” sayıda tamamlanırsa, n. ekstraksiyon sonunda, halen ekstrakte edilmeyen çözünen miktarı şu şekilde belirtilir :

$$W_n = W \cdot \left(\frac{D.V_0}{V_1 + D.V_0} \right)^n \quad (2.17)$$

Başka bir deyişle, tek adımda tüm n V_1 hacimde çözücü kullanılırsa , ekstrakte edilmemiş çözünen miktarı W_n^1 ;

$$W_n^1 = W \cdot \left(\frac{D.V_0}{n.V_1 + D.V_0} \right) \quad (2.18)$$

veya;

$$W_n^1 = W \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{n.V_1}{D.V_0}} \right) \quad (2.19)$$

Ayrıca (2.17) eşitliği şu şekilde de yazılabilir

$$W_n = W \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{V_1}{D.V_0}} \right)^n \quad (2.20)$$

$$\frac{V_1}{D.V_0} = Y \text{ yazılırsa, son eşitlik ;}$$

$$W_n = W \cdot \left(\frac{1}{1 + Y} \right)^n \quad (2.21)$$

$$= W \cdot \left(\frac{1}{1 + nY + \frac{n(n-1)}{2} Y^2 + \dots} \right) \quad (2.22)$$

Benzer şekilde (2.19) denklemi de;

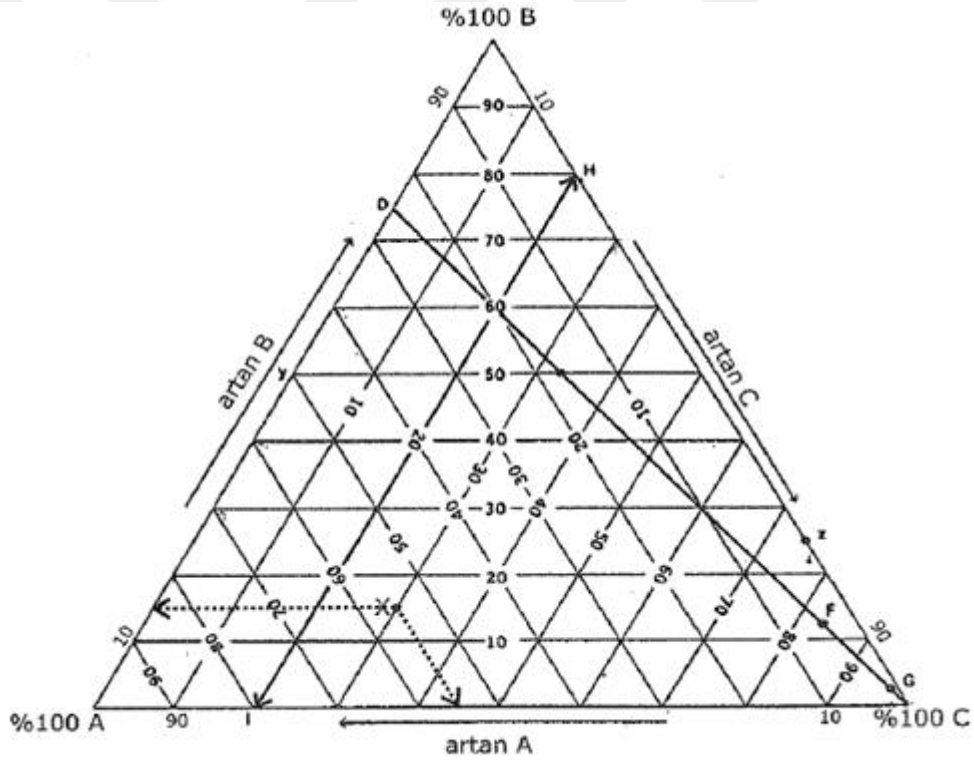
$$W_n^1 = W \cdot \left(\frac{1}{1 + n.Y} \right) \quad (2.23)$$

(2.22) eşitliğinde paydanın değeri (2.23) ten büyüktür, dolayısıyla ekstrakte edilemeyen çözünen miktarı (W_n), tek adımda ilerleyen ekstraksiyonda kalan çözünen miktarına göre düşük olacaktır. Dolayısıyla çok kademeli bir proses, tek kademeye oranla daha iyi olacaktır [18].

Ekstraksiyon, en az üç bileşenden oluşan sistemlerin kullanıldığı bir işlemdir. Çözünmeyen fazların büyük kısmı kimyasal olarak çok farklı olmasına rağmen, genellikle üç bileşenin tamamı tüm fazlarda en azından bir miktar bulunur. Üçlü karışımların miktar ve konsantrasyonlarını tanımlamada üçgen diyagramlar kullanılır.

2.2.6. Üç Fazlı Sistemler ve Faz Diyagramları

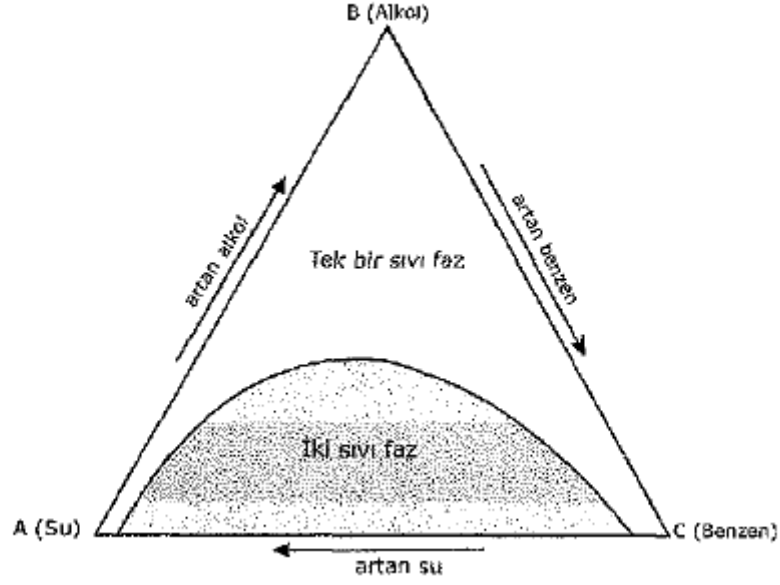
Üç fazlı sistemler, adından da anlaşılacağı üzere üç bileşenden oluşan sistemlerdir. Üçlü sistemler üç bileşenden oluşmalarına rağmen, tek bir fazdan oluşan homojen görümlü olarak hazırlanabilirler. Bu durum bileşenlerin birbiri içinde kısmen veya tümüyle çözünüp çözünmemesine bağlıdır. Bu tip sistemlerin faz diyagramlarının çıkarılmasında üçgen faz diyagramları kullanılır [19].



Şekil 2.5: Üçgen Faz Diyagramı [19].

Üçgen faz diyagramının her bir köşesi, üç bileşenden birinin % 100, diğerinin ise % 0 olduğunu gösterir. Üçgenin kenarları üzerindeki her bir nokta, iki bileşenden oluşan bir karışıma ait içerik oranlarını verir. AB kenarı A ve B bileşenlerinden, BC kenarı B ve C bileşenlerinden, CA kenarı ise C ve A bileşenlerinden oluşur. Her bir kenar 100 eşit parçaya bölünmüştür. Mesela AB kenarı üzerindeki Y noktası % 50 A ve % 50 B maddesini içermektedir. BC doğrusu üzerindeki Z noktası ise, %75 C ve % 25 B

bileşenini içermektedir. Bir kenar üzerinde bileşenlerin hangisinin azalıp, hangisinin artacağını saptayabilmek için her üç kenarda da, aynı yöne doğru hareket edilmesi gerekir (saat yönü veya saat yönünün tersi). Genelde daha fazla kullanılması nedeniyle burada saat yönüne doğru olan hareket esas alınacaktır. Buna göre AB kenarı üzerinde ilerlerken, B'nin oranı artarken, A'nın oranı azalacak BC kenarı üzerinde ilerlerken C'nin oranı artarken, B'nin oranı azalacak ve CA kenarı üzerinde ilerlerken ise, A'nın oranı artarken C'nin oranı azalacaktır. Üçgenin içindeki herhangi bir nokta, toplamı % 100 olacak şekilde, üç komponenti belli oranlarda içeren karışımı verir. Üçgen içindeki herhangi bir noktanın A, B ve C bileşenlerinin % değerlerini bulmak için, bu noktadan başlatılan ve üçgenin herbir kenarına paralel olan üç doğrunun çizilmesi gerekir. Bu doğruların kenarları kestiği noktalar A, B veya C bileşenlerinin % oranlarını verir. İki bileşenin % değerlerinin bulunması ile üçüncü bileşenin % oranı hesapla da bulunabilir. Şekil 2.5'te gösterilen X noktasına ait bileşenlerin % oranlarını saptamak amacıyla bu noktadan başlayıp AB kenarına paralel olarak çizilen doğrunun BC kenarını kestiği nokta C bileşeninin, BC kenarına paralel olarak çizilen doğrunun CA kenarını kestiği nokta A elemanının ve CA kenarına paralel olarak çizilen doğrunun AB kenarını kestiği nokta B bileşeninin % oranını verir. Üçgen faz diyagramının iki önemli özelliği vardır: Bunlardan birincisi, herhangi bir kenardan karşı köşeye, mesela AB kenarından C köşesine bir doğru çizildiğinde, doğru üzerindeki her nokta için A bileşeninin B bileşenine oranının sabit olmasıdır. Bu durum BC kenarından A köşesine veya CA kenarından B köşesine çizilen doğrular için de geçerlidir. İkinci özellik, kenarlardan birine çizilen paralel üzerindeki her nokta için bileşenlerden birinin oranının sabit olmasıdır. Mesela AB kenarına paralel olarak çizilen HI doğrusunun üzerindeki her noktada C bileşeninin %'si aynıdır (%20). Benzer şekilde BC kenarına paralel olarak çizilen doğru üzerindeki her noktada A bileşeninin oranı ve CA kenarına paralel olarak çizilen doğru üzerindeki her noktada da B bileşeninin oranı değişmez. Üç bileşenden oluşan bir sistemde, bileşenlerden ikisi veya üçü birbirleri içinde karışarak tek bir faz oluşturamayabilirler. Bunlar birbirleri ile kısmen karışan sıvılardır. Bu duruma örnek olarak su, alkol ve benzenden oluşan sistem verilebilir (Şekil 2.6).

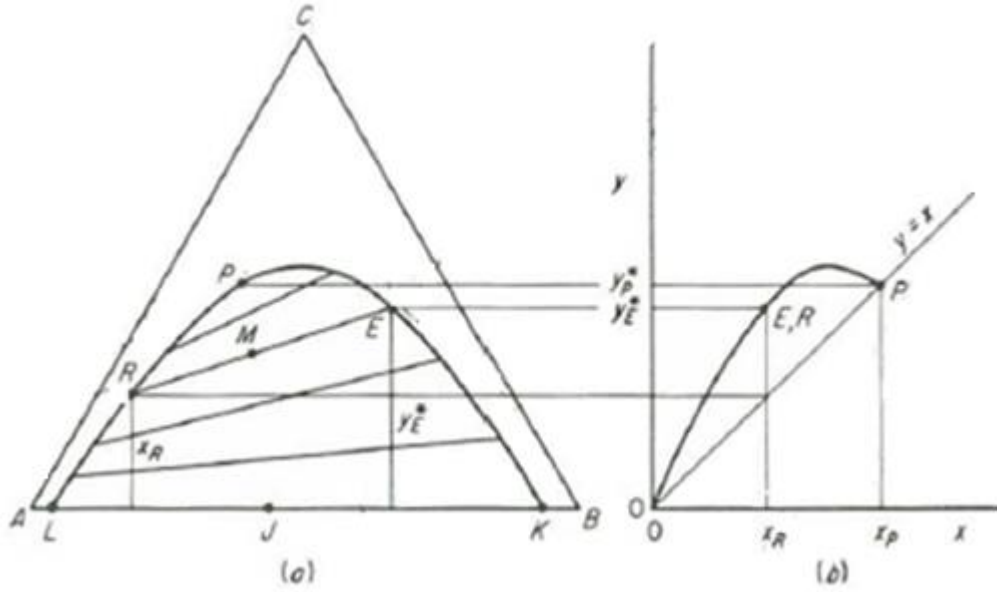


Şekil 2.6. Birbiri İle Kısmen Karışabilen Alkol, Su Ve Benzen İçeren Sistemin Grafiği [19].

Koyu renkli bölge, tam karışmama nedeniyle faz ayrışmasının görüldüğü bölgedir. Heterojen bölge diyagramında alkolün hem benzen, hem de su ile her oranda karışarak tek bir faz oluşturduğu; su ve benzenin ise, bu özelliğe sahip olmadığı görülmektedir. Üçgenin içindeki alanda ise, üç bileşenin karışarak tek bir faz oluşturduğu bölgeyle beraber faz ayrışmasının görüldüğü bir alan da mevcuttur. Faz ayrışmasının görüldüğü bölgenin şeklinin simetrik olup olmaması, üçüncü bileşenin (alkolün) diğer iki bileşen içindeki çözünürlüğüne bağlıdır.

Bir Çift Kısmen Çözünabilir Komponent İçeren Üçlü Sıvı-Sıvı Sistemleri

Bu tip sistemler ekstraksiyon işleminde en yaygın sistemlerdir. Tipik örnekleri ise su (A) – kloroform (B) – aseton (C) ve benzen (A) – su (B) – asetik asit (C) karışımlarıdır. Üçgen koordinatlar, izotermler veya diyagramlar olarak sabit sıcaklıklarda kullanılırlar. Şekil 2.7 incelenirse; sıvı C, A ve B de tamamen çözünürken, A ve B birbirleri içinde sınırlı oranda çözünürler ve bu durum doymuş L ve K çözeltilerinin oluşmasına sebep olmaktadır. L, A bakımından ve K da B bakımından zengindir. A ve B ne kadar çözünmez olurlarsa, o kadar gibi üçgenin uç noktalarına daha yakın olacaklardır (L ve K gibi). L ve K arasında herhangi bir yerde alınan J ikili karışımı,



Şekil 2.7 :A ve B nin kısmen Çözünür olduğu üçlü sıvı sistemi [8].

L ve K şeklinde çözünmeyen iki faza ayrılacak, fazların her birinin birbirine bağlı olan miktarları da J' nin yerine göre değişecektir.

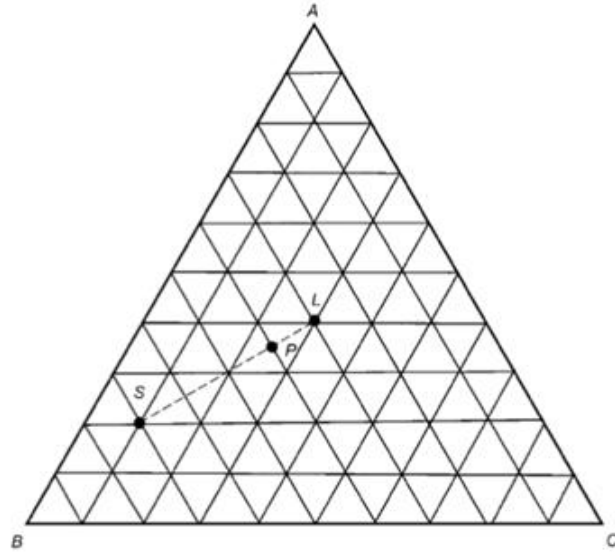
LRPEK eğrisi binodal (çözünürlük) eğrisi olarak tanımlanır ve C eklendikçe A ve B zengin fazlarındaki çözünürlüğün bir işaretidir. Bu eğrinin dışındaki herhangi bir karışım ise sıvı fazda homojen bir karışım olacaktır. M gibi eğrinin içindeki herhangi bir üçlü karışım noktası, doymuş sıvı fazların denge bileşimlerini ifade eder ve bunlar da A bakımından zengin "R" ve B bakımından zengin "E" dir. RE doğrusu, bu denge bileşimlerini birbirine bağlayan bir bağlantı doğrusudur. Bu doğru, karışımı temsil eden M noktasından geçmek zorundadır. Ayrıca iki fazlı bölgede sonsuz sayıda bağlantı doğrusu vardır, birkaç tanesi üçgen diyagramda gösterilmiştir. Nadiren birbirlerine paraleldirler ve eğimleri de genellikle tek yönde yavaşça değişir. Nispeten daha az sistemlerde bağlantı doğrusunun eğimi değişiktir ve biri yatay olabilmektedir. Bu tip sistemler "solutropik" olarak adlandırılır. P noktası, yani dönüm noktası, son bağlantı doğrusu ve noktasının bulunduğu noktadır ve bu nokta A maddesince ve B maddesince zengin çözünürlük dönüm noktasında yer alır. Ancak bu nokta, C' nin çözünürlük eğrisinde maksimum olduğu noktayı genelde belirtmez.

E çözeltilisinde C' nin yüzdesi açıkça R den yüksektir ve bu durum B zengin fazında C nin dağılımını kolaylaştırır. Bu durum rahatlıkla dağılım diyagramında $y = x$ diyagonalinin üstünde (E , R) noktasıyla gösterilebilir (Şekil 2.7.b). Bu noktada C

zengin fazındaki C'nin kütle kesri / R zengin fazındaki C'nin kütle kesri, yani “dağılma katsayısı”, tüm sistemdekenden daha yüksektir. C'nin bağlantı doğrularının en sonuncusundaki konsantrasyonu, eğer her biri için bir grafik üzerinde işaretlenirse bize şekilde gösterilen dağılım eğrisini verir. Eğer şekil 2.7.a'daki gibi bağlantı doğrularına zıt yönde bir eğimi varsa, dağılım eğrisi diyagonalin altında olacaktır. Dağılım eğrisi, deneysel olarak az sayıda bağlantı doğrusu belirlendiğinde, bu doğrular arasında interpolasyon yapmak için kullanılabilir. İnterpolasyonun diğer metotlarının da ayrıca kullanılması mümkündür [8].

2.2.7. Bağlantı Doğruları

Herhangi bir 3 komponentli karışımın faz diyagramı göz önüne alalım (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Bağlantı Doğrusu Belirtilmiş Bir Üçgen Diyagram [17].

Orjinal iki bileşenin eklenmesiyle karışımın bileşenleri bir doğru üzerinde yer alacaktır. Örneğin S ve L noktaları;

$$S = \%20A + \%70B + \%10C \quad (2.24)$$

$$L = \%40A + \%30B + \%30C \quad (2.25)$$

yi temsil eder. Örneğin, 1 birim S ile 3 birim L karışımını analiz edersek sonuç;

$$0,25x\%20A + 0,75x\%40A = \%35A \quad (2.26)$$

$$0,25x\%70B + 0,75x\%40B = \%40B \quad (2.27)$$

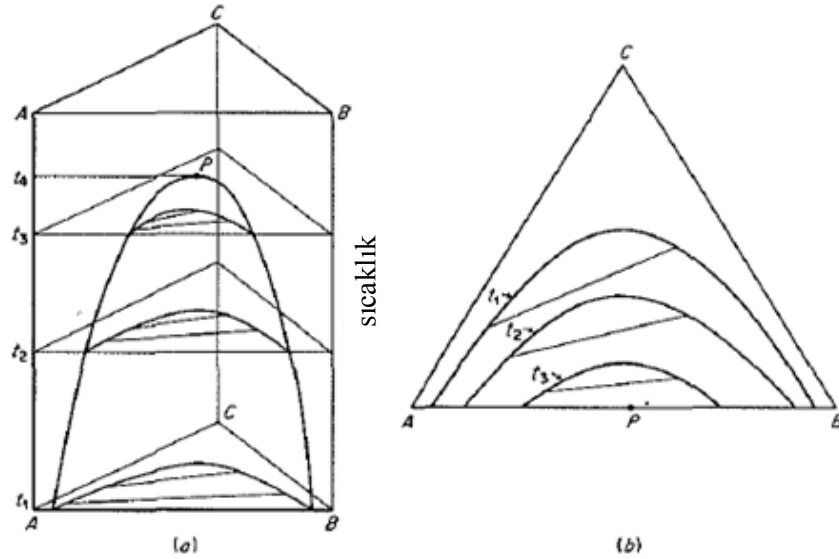
$$0,25x\%10C + 0,75x\%30C = \%30C \quad (2.28)$$

olur ve bu bize Şekil 2.8 de görüldüğü gibi P noktasını temsil eder ve bu nokta S ve L noktalarıyla aynı doğru üzerindedir. Seçilen bir bileşimi veya ne oranda karıştıklarını dikkate almadan, toplam bileşim orijinal iki çözeltinin eklendiği bu doğru üzerinde yer almalıdır.

SL doğrusu, bağlantı doğrularının bir karakteristiğidir. Çünkü hem izobarik, hem de izotermal şartlarda çizilmiştir [17].

2.2.8. Çözünürlük Diyagramı-Sıcaklık ve Basınç İlişkisi

Sıcaklığın etkisini detaylı olarak göstermek için üç boyutlu şekil 2.9.a da gösterilen grafiğe ihtiyaç vardır.



Şekil 2.9: Çözünürlük Diyagramının Sıcaklıkla Değişimi [8].

Bu grafikte sıcaklık dikey eksenle belirtilmiştir ve izotermal üçgenler prizma boyunca kısımlar halinde görülür. Bu sistemlerin çoğu için, sıcaklık artışıyla A ve B nin karşılıklı çözünürlüğü artar, t₄ gibi bazı sıcaklıkların üstündeyse A ve B tamamen çözünür ve bu sıcaklık “kritik çözelti sıcaklığı” olarak tanımlanır. Yüksek sıcaklıklarda artan

çözünürlük, üçlü sistemin denge durumunu dikkate değer biçimde etkiler. Bu durum en iyi Şekil 2.9.b deki gibi izotermelerin temel üçgen diyagramda çizilmesiyle belirtilmiştir. Sadece heterojen bölge sıcaklık artışıyla azalmaz, aynı zamanda bağlantı doğrularının eğimleri de değişir. Çözünmeyen sıvı fazların yapısına bağlı olan sıvı ekstraksiyon işlemleri, t_4 sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sürdürülmelidir.

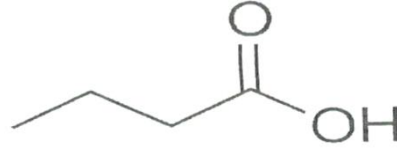
Çözünürlük Eğrisi-Basıncın etkisi

Çok yüksek basınçlar hariç, sıvı –sıvı dengelerinde basıncın etkisi çok düşüktür ve genellikle ihmal edilebilir. Dolayısıyla çizilen tüm grafiklerde, yeterince yüksek basıncın olduğu ve dolayısıyla tamamen sıvı sistemin (buhar fazın olmadığı) bulunduğu kabul edilir. Örneğin çözeltilinin buhar basıncının üstündeki değerlerde çalışma yapılabilir. Ancak eğer basınç, çözeltilinin buhar basıncından daha düşük bir değere düşürülürse, bir buhar fazı ortaya çıkacaktır ve bu da sıvı-sıvı dengesinin bozulmasına yol açar [8].

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 BUTİRİK ASİT

Monokarboksilli bir asit olan butirik asit; kısa zincirli, bitkisel ve hayvansal yağlarda, esterleri halinde bulunan bir yağ asidi çeşididir [20].



Şekil 3.1 Butirik Asit Yapı Formülü [20].

3.1.1. Butirik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Butirik asit, oda şartlarında sıvı, akışkan ve uçucu yağlara benzer yapıdadır. Açık formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ olan butirik asitin tuzları ve esterleri “butirat” olarak bilinir [21]. Bileşenlerine ayrılmadan destile edilebilir. Renksiz, kokusu asetik asite benzer ve acıdır, dolayısıyla izovalerik aside de çok benzer. Kokusundan dolayı tanınması çok kolaydır, tadı da çok keskin ve güçlü asit tadındadır [22]. Tablo 3.1, butirik asitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirtmektedir.

Tablo 3.1: Butirik Asitin Kimyasal Özellikleri [21].

IUPAC adı	Butanoik Asit
Kimyasal Formül	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$
Kapalı Formül	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Yoğunluk (10 °C) (g /ml)	0.9675
Kaynama Noktası (°C)	163.5
Erime Noktası (°C)	-7.9
Molekül Ağırlığı (g / mol)	88.11
pK _a (25 °C)	4.82
Yanma ısısı (kJ/mol)	2194

3.1.2. Butirik Asitin Üretim Yöntemleri

Yenilenebilir kaynaklardan butirik asit üretimi, petrokimya endüstrisinin sebep olduğu çevre kirliliği ve tüketicinin daha çok doğal içerikli gıda, ilaç ve kozmetik ürünleri tercih etmesi sebebiyle, şu anki petrol bazlı kimyasal maddelerden üretime göre daha fazla ilgi görmektedir. Ayrıca geleceğin yakıtı olarak görülen hidrojen de, butirik asit üretim yöntemi olan ve düşük maliyetli biyokütlenin hammadde olarak kullanıldığı, anaerobik fermantasyondan elde edilen bir yan üründür ve dolayısıyla fermantasyon prosesine değer katmaktadır. Butirik asit eldesinin en doğal yolu, hidrolizlenmiş lignoselülozik biyokütleden elde edilen "*Clostridium tyrobutyricum*" adlı anaerobik bakteriyle yapılan fermentasyondur. Hemiselüloz hidrolizi, sıcak su ekstraksiyonuyla bize bütirik asit fermentasyonu için gerekli düşük maliyetli ksilozu sağlar [23]. Ayrıca bütirik asit üreten birçok bakteri de mevcuttur ki bunlar *Butyribacterium*, *Butyriovibrio*, *Sarcina*, *Eubacterium*, *Fusobacterium*, *Megasphera*, *Roseburia* ve *Coproccus* tür. Bunlardan, butirik asit üretiminde en çok kullanılanları da *Clostridium*, *Butyribacterium*, ve *Butyriovibrio* dur. *Clostridium* türleri, ticari açıdan çok yüksek üretim kapasitesi olduğu için en çok tercih edilen türdür. En çok tercih edilen substratlar (enzimler etkisiyle sindirilen besinler) ise glukoz, ksiloz, laktoz, nişasta ve gliseroldür. Diğer substratlar selüloz ve CO₂ de bütirat üretiminde kullanılabilir [24].

3.1.3. Butirik Asitin Kullanım Alanları

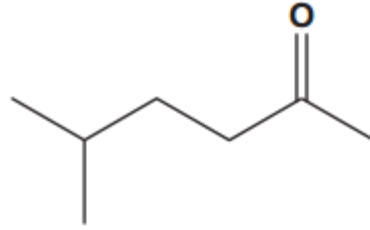
Butirik asit, kimya endüstrisinde bütiril polimerlerin sentezinde, gıda endüstrisinde ise gıdadaki tereyağına benzer lezzet oranının artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Butirat esterleri, gıdalarda meyve aromasının artırılması amacıyla, katkı maddesi olarak ve parfüm üretiminde aromatik bileşenler olarak kullanılmaktadır. Bütirik asit ise kısa zincirli yağ asitlerinden biridir ve kalın bağırsak kanseri ile hemoglobinopati (talasemi ve akdeniz anemisi) türü hastalıklarda tedavi edici etkisi bilinmektedir [25].

3.2. KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

Bu çalışmada, öncelikle organik solventlerden 5-metil-2-hekzanon ve dipropil eter çözücü olarak kullanılmıştır ve iyonik sıvı olarak 1-hexyl 3-metilimidazolium hekzaflorofosfat tercih edilmiştir.

3.2.1. 5- Metil 2- Hekzanon

Renksiz, sudan daha düşük yoğunluğa sahip ve ekstraksiyonda kullanılan bir keton türüdür. Suda az miktarda çözünür. Çoğu asitle tepkimeye girebilmekte ve yanıcı gazlar (H₂ gibi) ile ısı açığa çıkarabilmektedir. Nitroselüloz, selüloz asetat, bütiratlar, akrilik ve vinil polimerler için solvent olarak kullanılmaktadır [26].



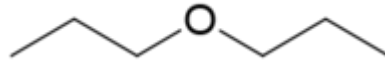
Şekil 3.2 5- Metil 2- Hekzanon Yapısal Formül.*

Tablo 3.2 : 5- Metil 2- Hekzanon Kimyasal Özellikleri.*

IUPAC adı	Metil İzoamil Keton
Kimyasal Formül	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
Kapalı Formül	C ₇ H ₁₄ O
Yoğunluk (20 °C) (g/ml)	0.8875
Kaynama Noktası (°C)	144.9
Erime Noktası (°C)	-73.9
Molekül Ağırlığı (g/mol)	114.19
Viskozite (20 °C) (cP)	0.8 cP
Sudaki Çözünürlük (20 °C)	% 0.54 (Çok az)

*<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0815.html>

3.2.2. Dipropil Eter



Şekil 3.3 Dipropil Eter Yapısal Formül [27].

Polar yapıya sahip olmaları ve aynı karbon sayısındaki alkollere oranla kaynama noktalarının çok daha düşük olmaları nedeniyle çözücü özellikleri yüksektir ve ekstraksiyonda solvent olarak tercih edilmektedir [27].

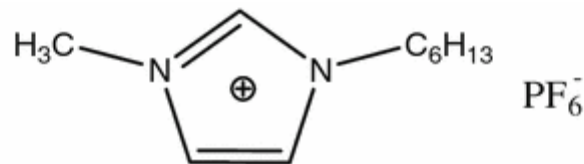
Tablo 3.3 : Dipropil Eter Kimyasal Özellikleri [27].

IUPAC adı	1- Propoksipropan
Kimyasal Formül	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
Kapalı Formül	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$
Yoğunluk (20 °C) (g /ml)	0.736
Kaynama Noktası (°C)	89.64
Erime Noktası (°C)	-123
Molekül Ağırlığı (g /mol)	102.18
Buhar Basıncı (302.6 K) (kPa)	10.47 *
Sudaki Çözünürlük (20 °C) (g/lt)	3

*[28].

3.2.3. İyonik Sıvı (1-Hexyl 3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate)

(PF_6^-) (hekzaflorofosfat) anyonu ile hekzil ve metil bağlı imidazolium katyonundan oluşan oda sıcaklığında sıvı haldeki iyonik sıvı, daha düşük erime noktasına sahip olması ve üstün çözücü özellikleri sebebiyle ekstraksiyon işlemlerinde geleneksel solventlerin yerine tercih edilmektedir. Endüstride ise özellikle PVC (Poli Vinil Klorid) üretiminde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [29].



Şekil 3.4 HMIM PF-6 Yapısal Formülü [30].

Tablo 3.4 : HMIM PF-6 Kimyasal Özellikleri [30].

Kapalı Formül	$C_{10}H_{19}F_6N_2P$
Yoğunluk (20 °C) (g /ml)	1.304
Isıl İletkenlik (20 °C) (W.m⁻¹.K⁻¹)	0,145
Erime Noktası (°C)	-73,5
Molekül Ağırlığı (g /mol)	312,24
Viskozite (25°C) (cP)	497
Sudaki Çözünürlük	Çözünmez

3.3.DENEMELER

3.3.1. Çözünürlük Eğrisi Çizimi

Butirik asit–su–çözücü üçlü sıvı–sıvı karışımının çözünürlük eğrisinin belirlenmesinde, öncelikle asit – su ve asit- çözücü karışımları belli oranlarda hazırlanmış ve başlangıçta heterojen olan karışım homojen oluncaya ya da homojen olan karışım heterojen oluncaya kadar üçüncü bileşen yavaşça eklenerek, yüzde bileşimler bulunmuştur. Belirlenen tüm bu değerler, üçgen diyagramda işaretlenmiş ve diyagramda çözünmezlik alanları belirlenmiştir. Bütün bu çalışmalar her bir çözücü için 298.2 K, 308.2 K ve 318.2 K sıcaklıklarda tekrarlanmıştır.

**Şekil 3.5:** Sirkülasyonlu Su Banyosu ve Cam Hücre

3.3.2. Bağlantı Doğruları Çizimi

Çözünürlük eğrisinin belirlenmesiyle eğrinin altında kalan kısım yani “çözünmezlik alanı” belirlenir. Bu alanda yaklaşık orta noktalarda keyfi belirlenen noktalarda üçlü sıvı-sıvı karışımları oluşturulmuş ve sonrasında tüm karışımlar her bir sıcaklıkta 90 dakika çalkalanmaya bırakılmıştır. Daha sonra karışımlar santrifüj tüplerine aktararak 3000 rpm de 20 dakika santrifüj işlemi yapılmıştır. 90 dakikalık karıştırma ve santrifüj süresi ile santrifüj hızı, yapılan ön denemelerle belirlenmiştir. İşlem sonrasında tüplerde belirgin biçimde ayrılan fazlar ayrı ayrı numune şişelerine aktarılıp hem rafinat hem de solvent fazdaki asit miktarı 0,1 N NaOH ile titre edilerek belirlenmiştir. Çözünürlük eğrisinin hem rafinat hem de solvent kolundaki su ve çözücü yüzdeleri de bağlantı doğrularının çizilmesiyle tespit edilmiştir.

N : Normalite (0.1 N)

S_{NaOH} : Titrasyonda harcanan NaOH miktarı (ml)

M : Butirik Asitin Molekül Ağırlığı (88.11 g/mol)

f : NaOH' in faktörü (1)

e : Etkime değeri (1)

$$\text{Asit miktarı (g)} = N \cdot f \cdot S_{NaOH} \cdot M \cdot 10^{-3} \cdot e \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Asit} = (\text{g asit} / \text{toplam kütle}) \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.3.3. Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonu Hesaplamaları

Bağlantı doğrusu verilerinin güvenilirliği, literatürde önerilen Othmer- Tobias (3.1) ve Hand (3.2) korelasyonlarıyla test edilmektedir. Bu amaçla, öncelikle su, asit ve çözücülerin her bir fazdaki kütlece yüzdeleri tablolarda belirtilmiş ve her bir bağlantı doğrusu için de bu verilerin x-y ekseninde bir doğru denklemi oluşturup oluşturmadığı gözlenmiştir. Her bir bileşenin kütlece yüzdelerini belirtirken Su (1) – Asit (2) – Çözücü (3) sıralaması izlenmiştir.

Othmer-Tobias Korelasyonu

Bu korelasyon için önerilen denklem şu şekilde ifade edilir [31] ;

$$\ln [(100 - w_{33})/ w_{33}] = a + b \cdot \ln [(100 - w_{11})/ w_{11}] \quad (3.3)$$

şeklinde bir doğru denklemi oluşturması gerekir. Böylece denklemdeki a ve b değerleri aşağıdaki terimleri ifade eder.

w_{11} : suyun daha fazla olduğu rafinat fazdaki kütlece yüzdesi;

w_{33} : çözücünün ekstrakt fazdaki kütlece yüzdesi anlamına gelmektedir.

a: Othmer- Tobias korelasyon sabiti

b: Othmer- Tobias Korelasyon doğrusu eğimi

Hand Korelasyonu

Benzer şekilde su (1) – asit (2) – çözücü (3) sistemi için aşağıdaki verilere dayalı bir başka korelasyon ifadesi de Hand tarafından önerilmiştir [32] ve şu şekildedir;

$$\ln [(w_{23}/w_{33})] = c + d \cdot \ln[(w_{21}/w_{11})] \quad (3.4)$$

w_{11} : suyun rafinat fazdaki kütlece yüzdesi;

w_{21} : asitin rafinat fazdaki kütle kesri

w_{23} : asitin ekstrakt fazdaki kütle kesri

w_{33} : solventin ekstrakt fazdaki kütle kesri

c: Hand Korelasyon sabiti

d: Hand korelasyon doğrusu eğimi

3.3.4. Dağılma Katsayısı, Ayırma Faktörü ve Seçicilik Değerlerinin Hesaplanması

Elde edilen tüm rafinat faz ve solvent faz kütlece yüzde değerleri kullanılarak asitin (D_1) ve suyun (D_2) dağılma katsayısıyla ayırma faktörü (S) ve seçicilik değerleri hesaplanabilir. Kullanılan formüller aşağıdaki gibidir:

$$D_1 = w_{13} / w_{11} \quad (3.5)$$

$$D_2 = w_{23} / w_{21} \quad (3.6)$$

$$S = D_2 / D_1 \quad (3.7)$$

S: Ayırma Faktörü

D_1 : Suyun dağılma katsayısı

D_2 : Butirik asitin dağılma katsayısı

w_{23} : Asitin ekstrakt fazdaki kütle kesri

w_{21} : Asitin rafinat fazdaki kütle kesri

w_{11} : Suyun rafinat fazdaki kütlece yüzdesi

w_{13} : Suyun ekstrakt fazdaki kütle kesri



4. BULGULAR

4.1. SU – BUTİRİK ASİT – 5 - METİL 2- HEKZANON DENEMELERİ

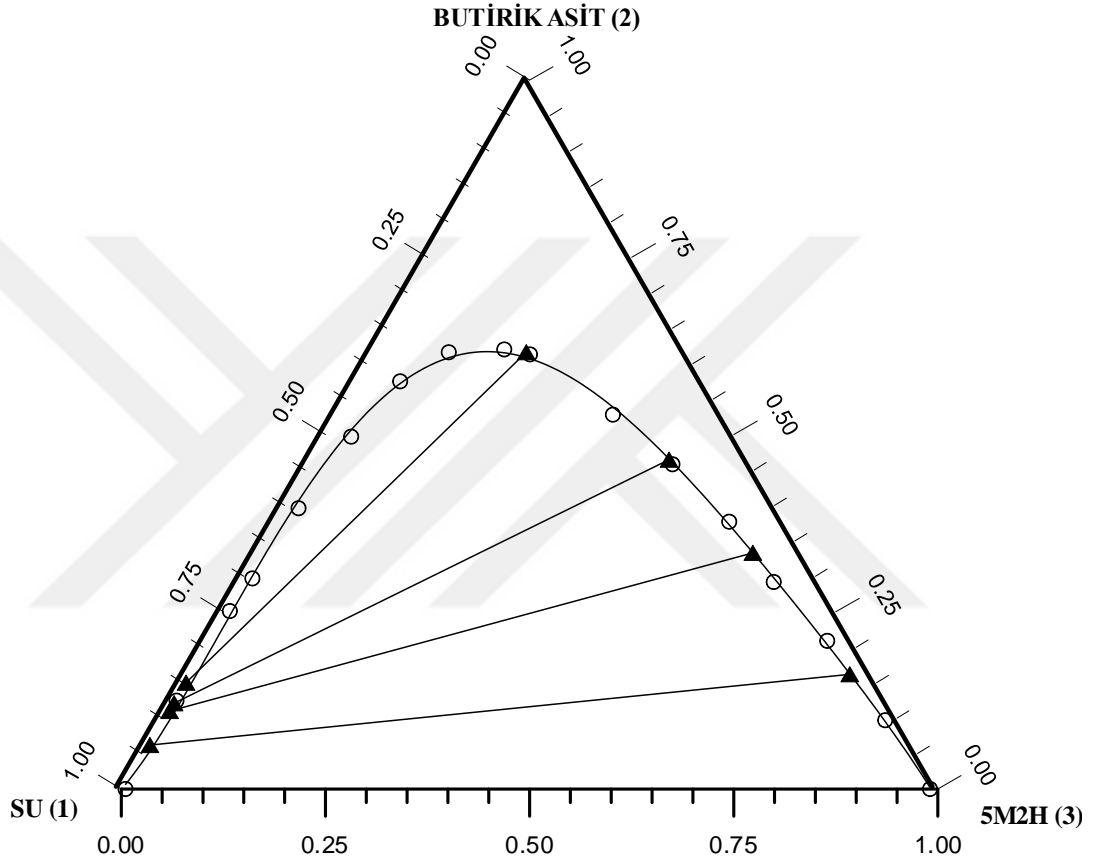
4.1.1. 298.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.1 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (298.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.96	0	99.04
2	1.61	9.70	88.69
3	3.11	20.87	76.02
4	5.50	29.16	65.34
5	6.70	37.69	55.61
6	9.62	45.76	44.62
7	13.39	52.83	33.78
8	19.32	61.34	19.34
9	22.13	62.27	15.60
10	29.11	61.61	9.28
11	37.07	57.54	5.39
12	47.04	49.66	3.30
13	58.50	39.60	1.90
14	69.07	29.71	1.22
15	74.16	25.12	0.72
16	87.01	12.47	0.52
17	99.49	0	0.51

Tablo 4.2 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (298.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	39.57	10.27	50.16	93.40	6.20	0.40	2.70	16.18	81.12
2	34.84	20.67	44.49	88.59	11.00	0.41	6.00	33.31	60.69
3	29.92	40.48	29.60	87.49	12.10	0.41	9.70	46.45	43.85
4	29.11	50.88	20.01	84.57	15.00	0.43	19.60	61.61	18.79



Şekil 4.1 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (298.2 K).

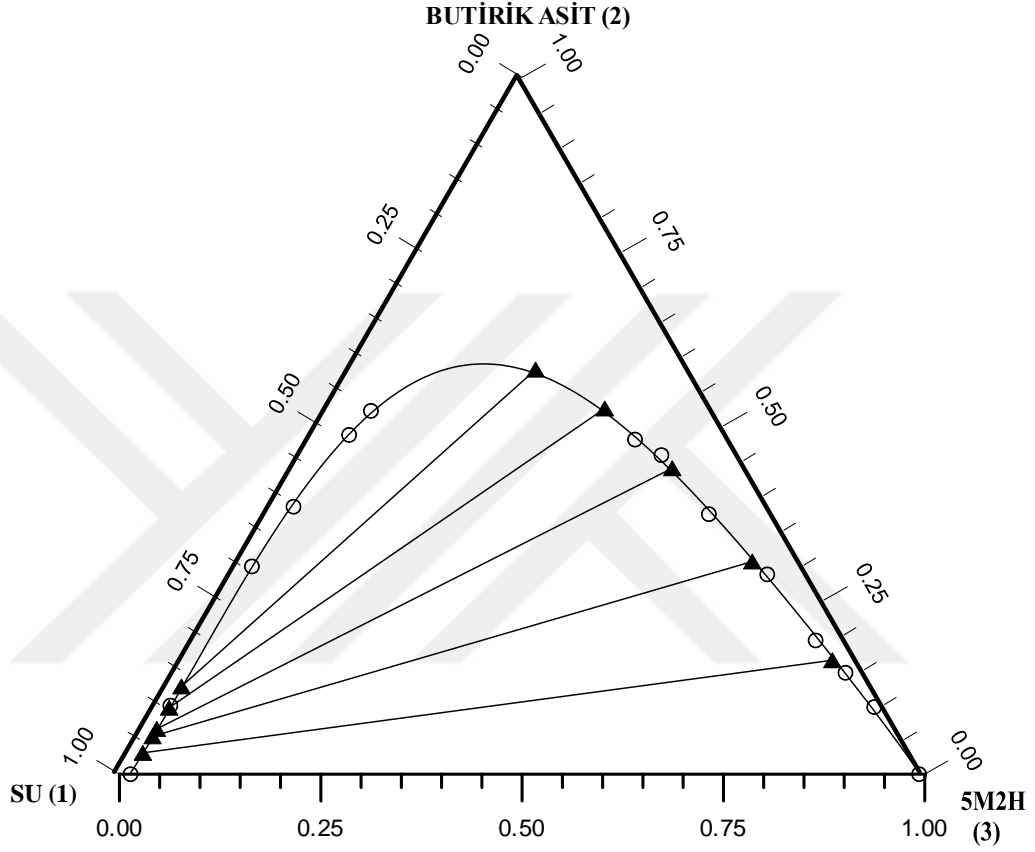
4.1.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.3: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (308.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.70	0	99.30
2	1.46	9.63	88.91
3	2.57	14.55	82.88
4	3.96	19.19	76.85
5	5.22	28.67	66.11
6	8.15	37.31	54.54
7	9.81	45.78	44.41
8	11.97	48.01	40.02
9	42.71	52.13	5.16
10	47.14	48.68	4.18
11	59.20	38.38	2.42
12	68.65	29.81	1.54
13	88.76	9.84	1.40
14	98.62	0	1.38

Tablo 4.4 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (308.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	44.60	10.03	45.37	95.56	3.06	1.38	3.30	16.35	80.35
2	39.47	19.96	40.57	93.17	5.44	1.39	6.16	30.52	63.32
3	34.52	30.29	35.19	92.11	6.50	1.39	9.41	43.90	46.69
4	29.52	40.23	30.25	89.05	9.54	1.41	13.50	52.47	34.03
5	24.65	50.12	25.23	86.00	12.59	1.41	19.30	58.05	22.65



Şekil 4.2 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (308.2 K).

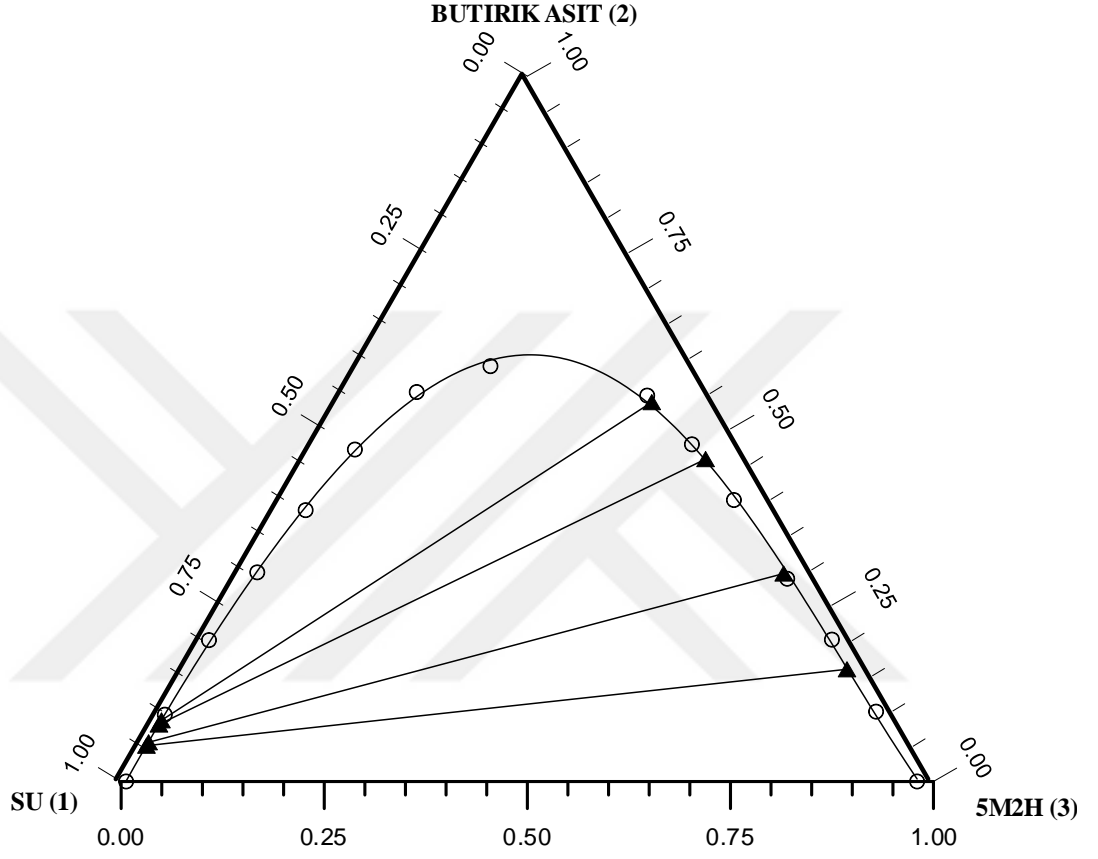
4.1.3. 318.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.5 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (318.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	2.02	0	97.98
2	2.12	9.90	87.98
3	2.45	20.11	77.44
4	3.64	28.74	67.62
5	4.62	39.90	55.48
6	5.84	47.80	46.36
7	7.89	54.71	37.40
8	25.10	58.88	16.02
9	36.01	55.21	8.78
10	47.70	47.06	5.24
11	58.06	38.46	3.48
12	68.42	29.65	1.93
13	79.17	20.04	0.79
14	89.89	9.47	0.64
15	99.39	0	0.61

Tablo 4.6 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (318.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	42.47	10.00	47.53	94.35	5.07	0.58	2.70	15.90	81.40
2	37.18	20.94	41.88	93.84	5.56	0.60	3.70	29.48	66.82
3	31.66	32.80	35.54	91.31	8.08	0.61	5.21	45.70	49.09
4	25.24	45.08	29.68	90.70	8.67	0.63	7.80	53.77	38.43



Şekil 4.3 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5-Metil 2- Hekzanon (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (318.2 K).

4.2. SU – BUTİRİK ASİT – DİPROPİL ETER DENEMELERİ

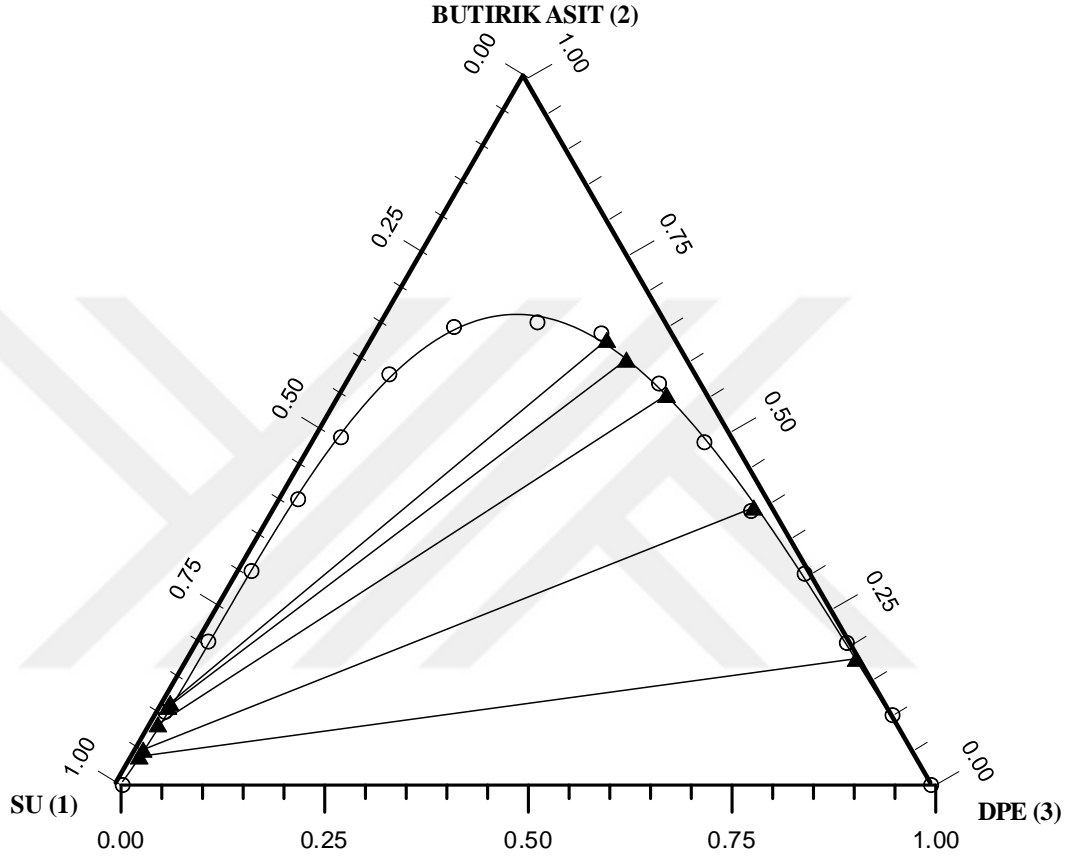
4.2.1. 298.2 K' de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.7: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (298.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.56	0	99.44
2	0.36	9.87	89.77
3	0.86	20.09	79.05
4	1.15	29.87	68.98
5	3.29	38.74	57.97
6	4.16	48.46	47.38
7	5.58	56.76	37.66
8	9.11	63.85	27.04
9	16.18	65.41	18.41
10	26.75	64.75	8.50
11	38.04	58.06	3.90
12	48.42	49.16	2.42
13	58.06	40.40	1.54
14	68.86	30.25	0.89
15	79.15	20.28	0.57
16	89.43	10.33	0.24
17	99.80	0	0.20

Tablo 4.8 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (298.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	44.31	10.36	45.33	95.75	4.04	0.21	0.84	17.86	81.30
2	39.66	20.31	40.03	94.79	5.00	0.21	2.72	39.23	58.05
3	34.62	30.18	35.20	91.19	8.58	0.23	5.46	55.16	39.38
4	29.35	40.76	29.89	88.71	11.06	0.23	7.90	60.14	31.96
5	24.32	50.83	24.85	88.17	11.59	0.24	8.90	62.94	28.16



Şekil 4.4 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (298.2 K).

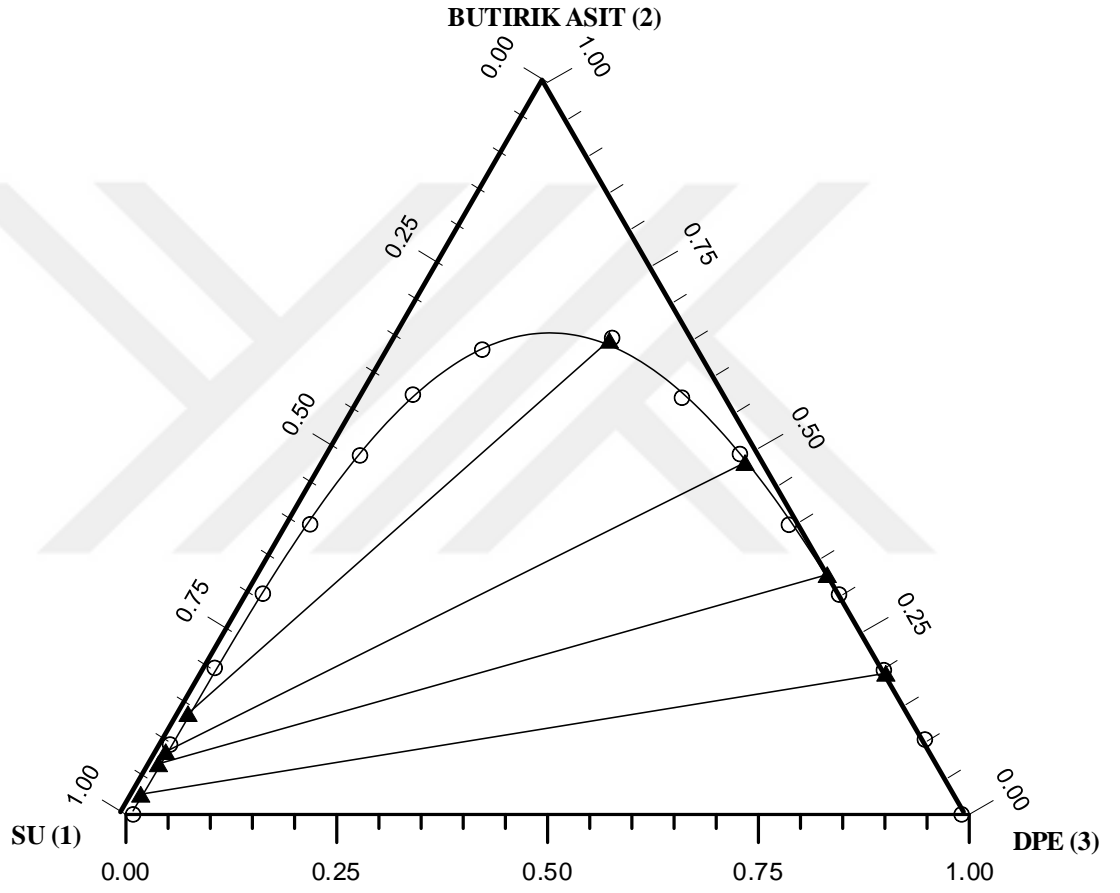
4.2.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.9: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (308.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	90.00	9.54	0.46
2	79.47	20.01	0.52
3	68.69	30.15	1.16
4	58.35	39.62	2.03
5	47.73	49.03	3.24
6	37.31	57.33	5.36
7	26.01	63.48	10.51
8	0.14	10.23	89.63
9	0.27	19.70	80.03
10	0.42	30.03	69.55
11	1.60	39.56	58.84
12	2.58	49.22	48.20
13	5.61	56.91	37.48
14	9.81	65.07	25.12
15	99.15	0	0.85
16	0.90	0	99.10

Tablo 4.10: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (308.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	45.71	8.37	45.92	96.87	2.75	0.38	0.25	19.27	80.48
2	39.91	20.08	40.01	92.68	6.92	0.40	0.46	32.75	66.79
3	33.63	32.71	33.66	91.00	8.57	0.43	2.55	48.06	49.39
4	29.71	40.33	29.96	85.75	13.77	0.48	10.29	64.76	24.95



Şekil 4.5 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (308.2 K).

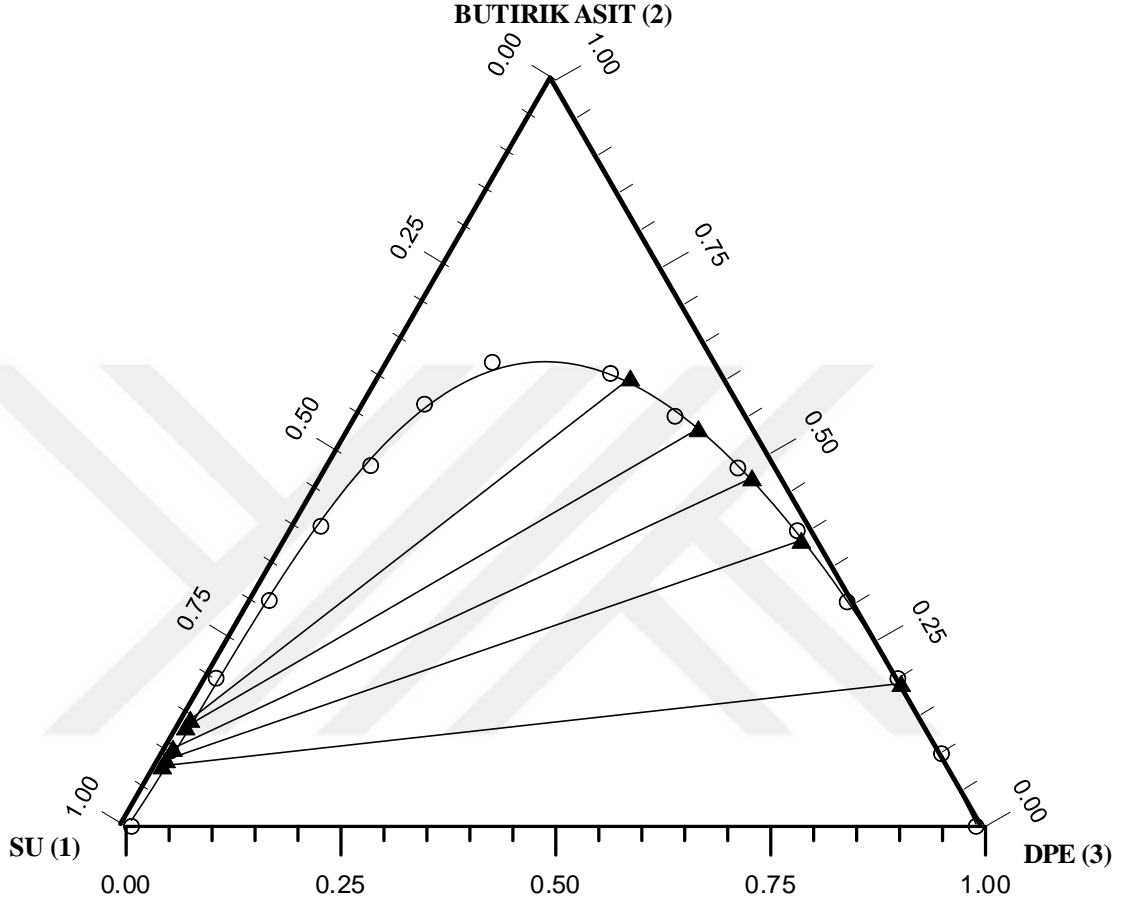
4.2.3. 318.2 K' de Su (1) – Butirik Asit (2) –Dipropil Eter (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.11: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (318.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	89.76	10.11	0.13
2	79.6	19.85	0.55
3	68.21	30.26	1.53
4	57.23	40.21	2.56
5	47.38	48.33	4.29
6	37.00	56.56	6.44
7	26.31	62.17	11.52
8	0.26	9.74	90.00
9	0.31	19.8	79.90
10	1.07	30.07	68.86
11	2.10	39.61	58.29
12	4.82	48.01	47.17
13	8.67	54.94	36.39
14	13.3	61.79	26.02
15	99.37	0	0.63
16	1.10	0	98.9

Tablo 4.12: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (318.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	43.88	12.28	43.84	91.74	8.11	0.15	0.23	19.15	80.62
2	37.53	24.6	37.87	90.89	8.92	0.19	2.27	38.33	59.4
3	31.21	36.78	32.01	89.31	10.45	0.24	3.82	46.70	49.48
4	27.57	44.48	27.95	86.40	13.33	0.27	6.77	53.28	39.95
5	23.42	52.79	23.79	85.35	14.34	0.31	11.29	60.08	28.63



Şekil 4.6 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (318.2 K).

4.3. SU – BUTİRİK ASİT – HMİM PF-6 DENEMELERİ

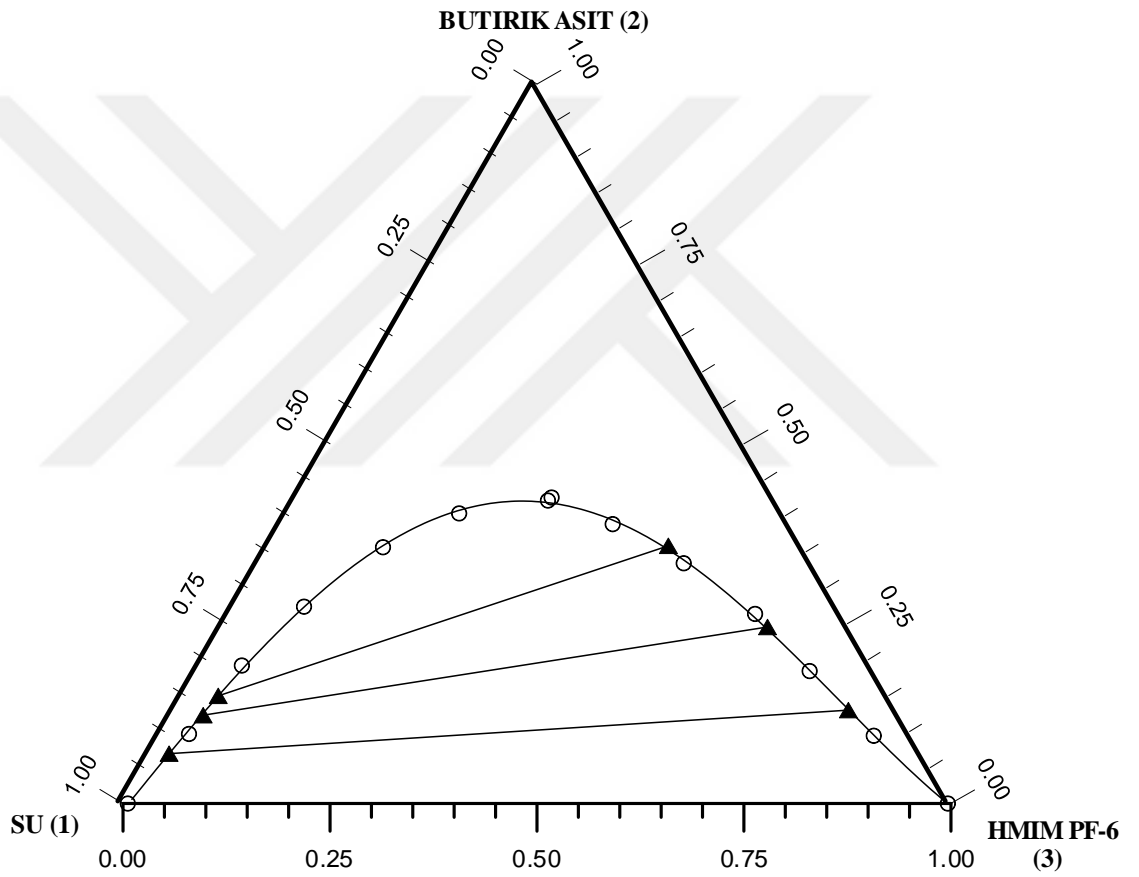
4.3.1. 298.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMİM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.13: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMİM PF-6 (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (298.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	87.2	9.67	3.13
2	76.06	19.18	4.76
3	64.46	27.36	8.18
4	50.79	35.62	13.59
5	39.24	40.32	20.44
6	27.62	42.11	30.27
7	4.61	9.42	85.97
8	7.86	18.41	73.73
9	10.48	26.35	63.17
10	15.58	33.39	51.03
11	21.44	38.83	39.73
12	26.97	42.53	30.50
13	0.37	0	99.63
14	99.43	0	0.57

Tablo 4.14: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMİM PF-6 (3) üçlü SIVI-SIVI sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (298.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	44.24	10.04	45.72	90.97	6.93	2.10	5.89	12.98	81.13
2	38.83	19.57	41.6	84.18	12.28	3.54	9.88	24.54	65.58
3	33.74	29.61	36.65	81.02	14.96	4.02	16.22	35.82	47.96



Şekil 4.7 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (298.2 K).

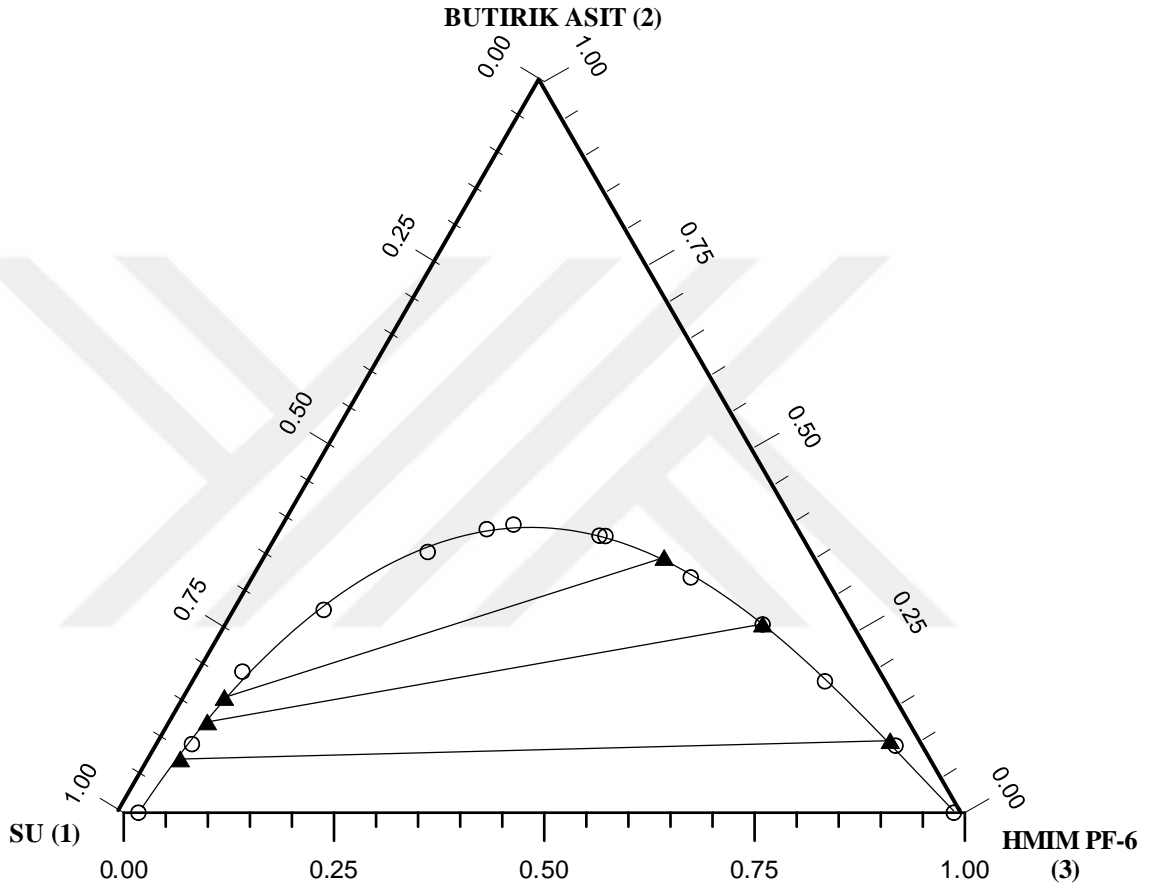
4.3.2. 308.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.15 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (308.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	87.20	9.38	3.42
2	76.24	19.30	4.46
3	62.36	27.74	9.90
4	46.03	35.66	18.31
5	37.46	38.78	23.76
6	24.50	37.89	37.61
7	3.66	9.17	87.17
8	7.65	17.97	74.38
9	11.17	25.75	63.08
10	16.50	32.18	51.32
11	23.81	37.84	38.35
12	33.96	39.41	26.63
13	98.25	0	1.75
14	1.32	0	98.68

Tablo 4.16 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (308.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	45.47	8.09	46.44	89.60	7.34	3.06	3.95	9.85	86.20
2	40.01	20.20	39.79	83.85	12.41	3.74	11.14	25.80	63.06
3	35.06	28.95	35.99	80.15	15.76	4.09	18.30	34.90	46.80



Şekil 4.8 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (308.2 K).

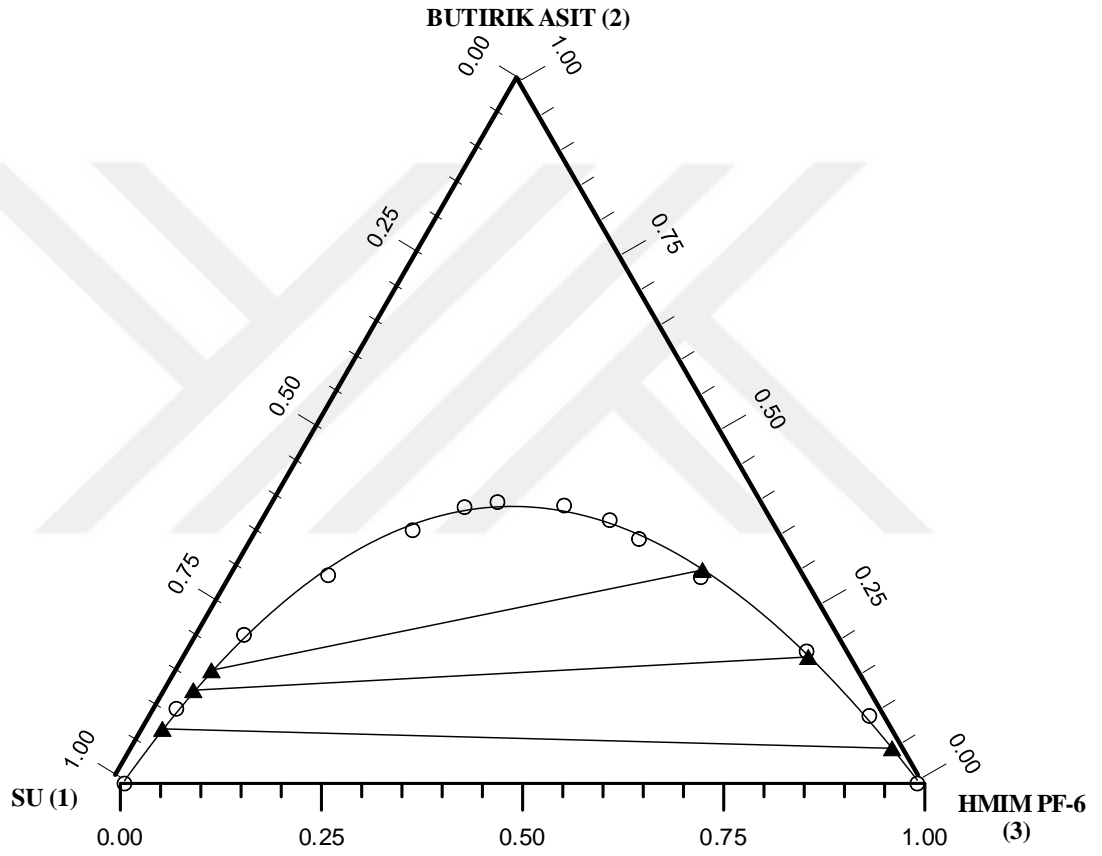
4.3.3. 318.2 K de Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) Sıvı – Sıvı Denge Verileri

Tablo 4.17 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri (318.2 K).

Deney No	w ₁	w ₂	w ₃
1	99.49	0	0.51
2	0.94	0	99.06
3	88.22	9.64	2.14
4	75.05	19.17	5.78
5	60.74	26.86	12.40
6	47.34	32.66	20.00
7	34.98	36.29	28.73
8	22.19	33.96	43.85
9	2.54	8.72	88.74
10	6.18	17.04	76.78
11	14.55	26.60	58.85
12	19.77	31.53	48.70
13	26.92	35.84	37.24
14	39.40	35.64	24.96

Tablo 4.18 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait bağlantı doğrusu verileri (318.2 K).

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Solvent Faz		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	48.07	4.04	47.89	91.25	7.05	1.70	1.8	4.55	93.65
2	44.88	14.00	41.12	84.91	12.04	3.05	6.33	16.32	77.35
3	41.02	21.27	37.71	81.38	14.60	4.02	13.87	27.53	58.60



Şekil 4.9 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) üçlü sıvı-sıvı sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları (318.2 K).

4.4. KORELASYON SONUÇLARI

4.4.1. Su (1) – Butirik Asit (2) – 5- Metil -2- Hekzanon (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri

Tablo 4.19: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Othmer – Tobias ve Hand Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık (K)	Othmer-Tobias Korelasyonu Parametreleri			Hand Korelasyonu Parametreleri		
	a	b	R ²	c	d	R ²
298.2	-3.455	25.983	0.9636	5.4362	2.67	0.9033
308.2	-2.1386	21.909	0.9317	4.216	1.6877	0.984
318.2	-3.5548	38.828	0.9239	7.127	2.9172	0.9285

4.4.2. Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri

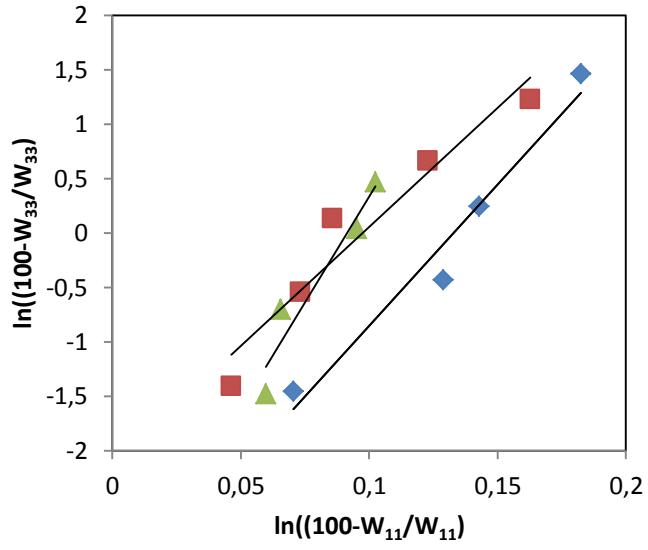
Tablo 4.20: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Othmer – Tobias ve Hand Korelasyonu Parametreleri.

Sıcaklık (K)	Othmer-Tobias Korelasyonu Parametreleri			Hand Korelasyonu Parametreleri		
	a	b	R ²	c	d	R ²
298.2	4.7752	1.8953	0.9236	4.443	1.7762	0.9201
308.2	3.5454	1.5052	0.9167	3.1709	1.3432	0.9190
318.2	6.1421	2.9855	0.8861	5.6705	2.7743	0.8746

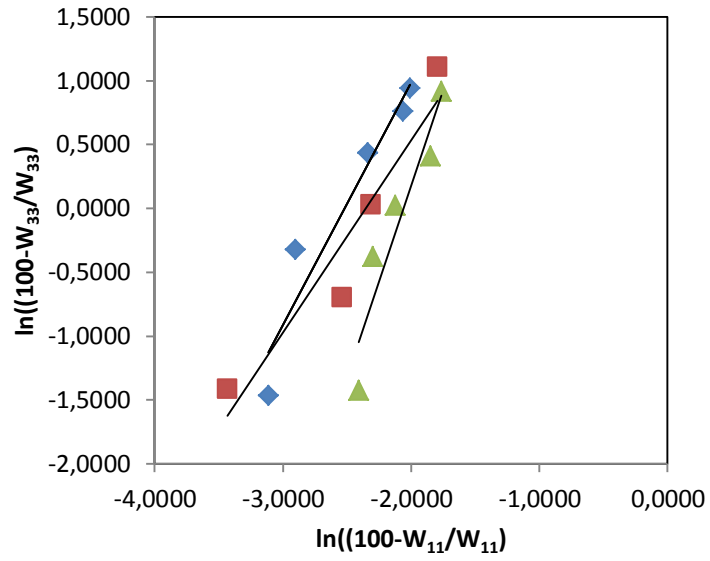
4.4.3. Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Othmer – Tobias Ve Hand Korelasyonu Verileri

Tablo 4.21: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Othmer – Tobias ve Hand Korelasyonu Parametreleri.

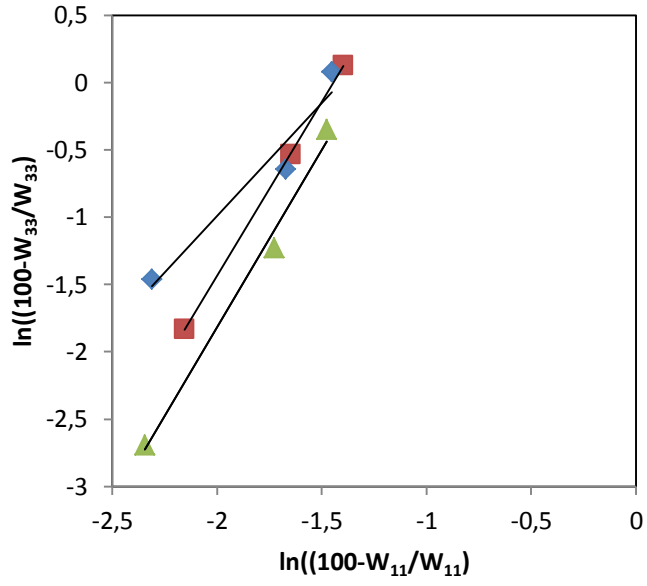
Sıcaklık (K)	Othmer-Tobias Korelasyonu Parametreleri			Hand Korelasyonu Parametreleri		
	a	b	R ²	c	d	R ²
298.2	2.3645	1.6777	0.9430	2.3642	1.6481	0.9588
308.2	3.7276	2.5829	0.9999	3.1980	2.1445	1.0
318.2	3.4486	2.6343	0.9910	3.7039	2.6391	0.9945



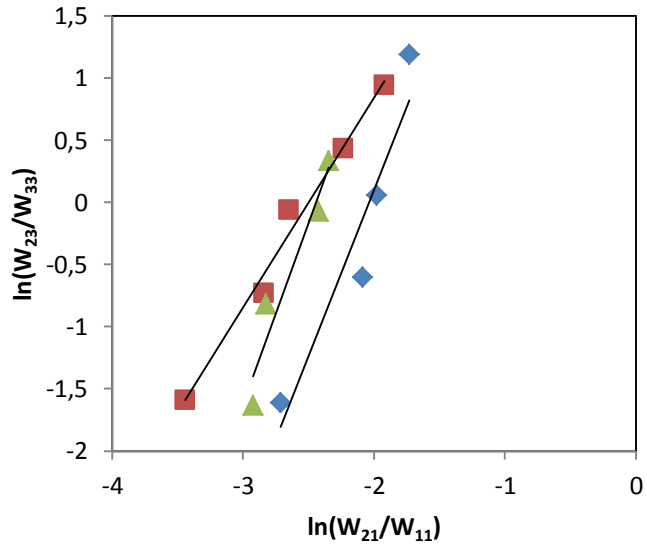
Şekil 4.10: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Othmer – Tobias Korelasyonları (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).



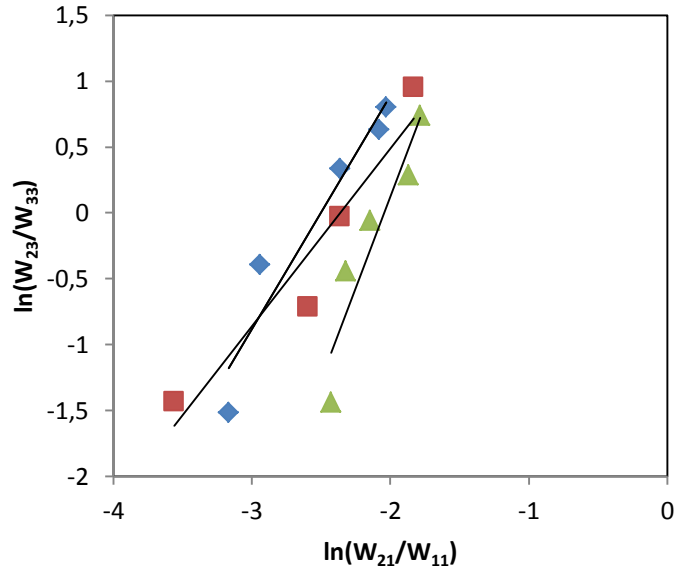
Şekil 4.11: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Othmer – Tobias Korelasyonları (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).



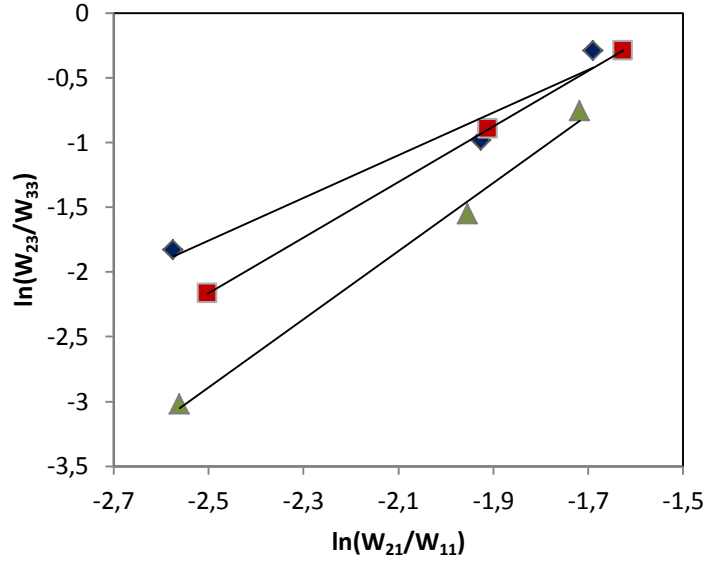
Şekil 4.12: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Othmer – Tobias Korelasyonları (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).



Şekil 4.13: Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Hand Korelasyonu (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).



Şekil 4.14: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Hand Korelasyonu (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).



Şekil 4.15: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Hand Korelasyonu (\diamond : 298.2 K, \square : 308.2 K, Δ : 318.2 K).

4.5. DAĞILMA KATSAYISI VE AYIRMA FAKTÖRÜ SONUÇLARI

Tablo 4.22 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık (K)	D ₁	D ₂	S
298.2	0.0289	2.6096	90
	0.0677	3.0281	44
	0.1108	3.8388	34
	0.2317	4.1073	17
308.2	0.0345	5.3431	154
	0.0661	5.6102	84
	0.1021	6.7538	66
	0.1516	5.5	36
	0.2244	4.6108	20
318.2	0.0286	3.1360	109
	0.0394	5.3021	134
	0.0570	5.6559	99
	0.0859	6.2018	72

Tablo 4.23 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık (K)	D ₁	D ₂	S
298.2	0.0087	4.4207	503
	0.0286	7.8460	273
	0.0598	6.4289	107
	0.0890	5.4376	61
	0.1009	5.4305	53
308.2	0.0025	7.0072	2715
	0.0049	4.7326	953
	0.0280	5.6079	200
	0.1200	4.7029	39
318.2	0.0025	2.3612	941
	0.0249	4.2970	172
	0.0427	4.4689	104
	0.0783	3.9969	51
	0.1322	4.1896	31

Tablo 4.24 : Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri.

Sıcaklık (K)	D ₁	D ₂	S
298.2	0.0647	1.8730	28
	0.1173	1.9983	17
	0.2001	2.3943	11
308.2	0.0440	1.3419	30
	0.1328	2.0789	15
	0.2283	2.2144	9
318.2	0.0197	0.6453	32
	0.0745	1.3554	18
	0.1704	1.8856	11

4.6. SEÇİMLİLİK DEĞERLERİ

Her iki faz için, solventin olmadığı baz alınarak, asitin kütlece yüzdesinin asit ve suyun kütlece yüzde toplamına oranı yani “seçimlilik” değerleri diyagramda gösterilebilir. Böylece solvent etkinliğinin sıcaklık artışıyla nasıl değiştiğini görebiliriz.

Tablo 4.25 : Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Seçimlilik Değerleri.

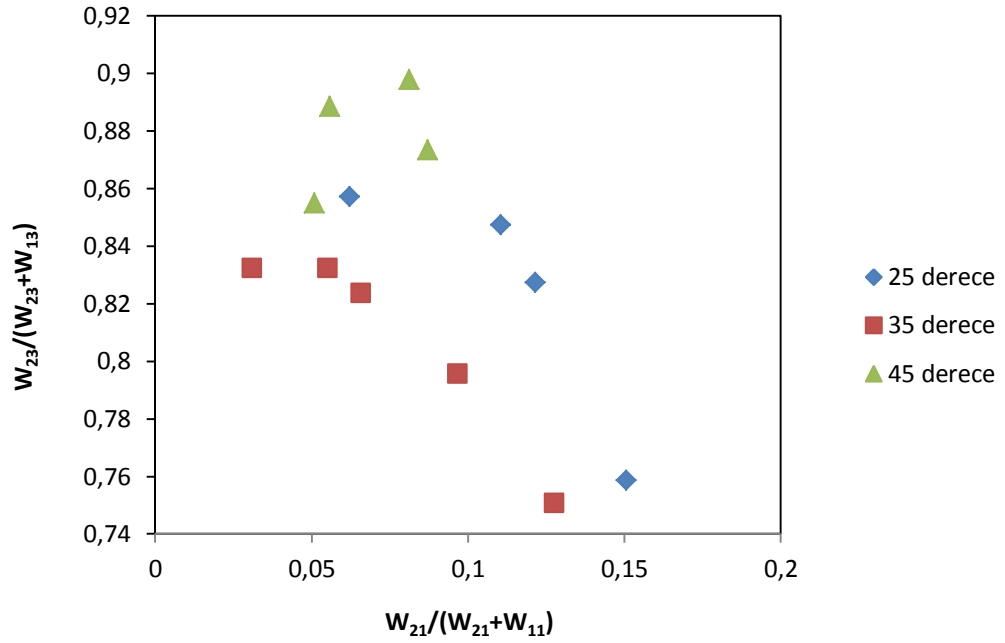
Sıcaklık (K)	$W_{21}/(W_{21}+W_{11})$	$W_{23}/(W_{23}+W_{13})$
298.2	0.0622	0.8570
	0.1104	0.8474
	0.1215	0.8272
	0.1506	0.7587
308.2	0.0310	0.8321
	0.0552	0.8321
	0.0659	0.8235
	0.0968	0.7954
	0.1277	0.7505
318.2	0.0510	0.8548
	0.0559	0.8885
	0.0813	0.8976
	0.0872	0.8733

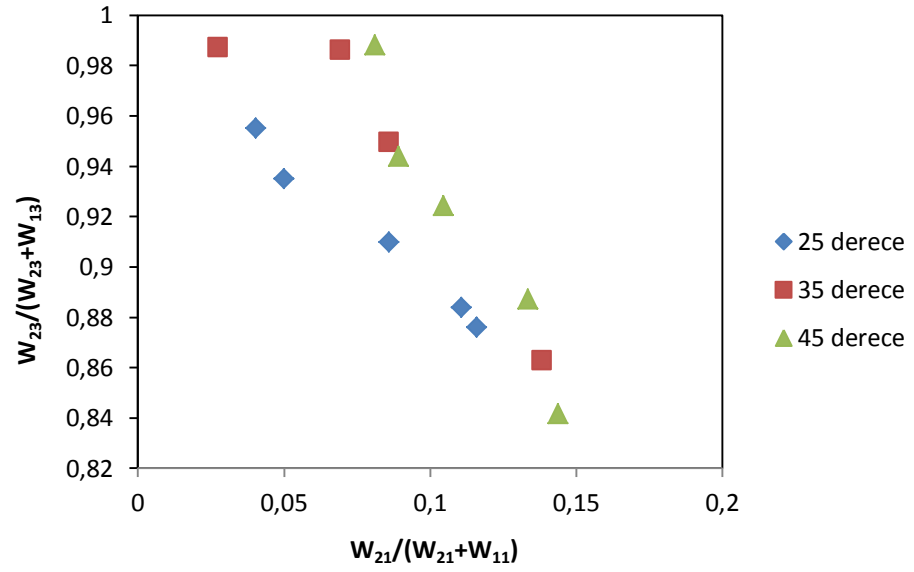
Tablo 4.26 : Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) İçin Seçimlilik Değerleri.

Sıcaklık (K)	$W_{21}/(W_{21}+W_{11})$	$W_{23}/(W_{23}+W_{13})$
298.2	0.0404	0.9550
	0.0501	0.9351
	0.0859	0.9099
	0.1108	0.8838
	0.1161	0.8761
308.2	0.0276	0.9871
	0.0694	0.9861
	0.0860	0.9496
	0.1383	0.8628
318.2	0.0812	0.9881
	0.0893	0.9440
	0.1047	0.9243
	0.1336	0.8872
	0.1438	0.8418

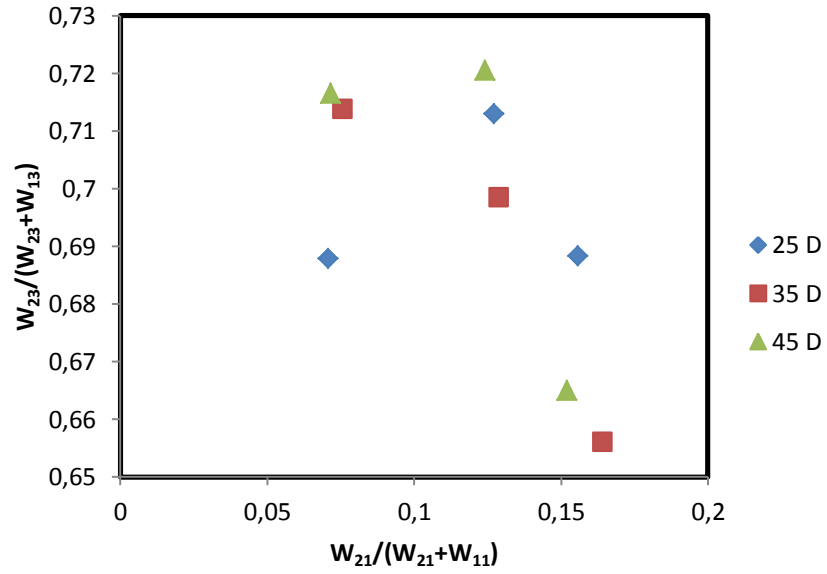
Tablo 4.27: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) İçin Seçimlilik Verileri.

Sıcaklık (K)	$W_{21}/(W_{21}+W_{11})$	$W_{23}/(W_{23}+W_{13})$
298.2	0.0707	0.6878
	0.1273	0.7129
	0.1558	0.6883
308.2	0.0757	0.7137
	0.1289	0.6984
	0.1643	0.6560
318.2	0.0717	0.7165
	0.1241	0.7205
	0.1521	0.6649

**Şekil 4.16:** Su (1) – Butirik Asit (2) – 5 - Metil 2- Hekzanon (3) İçin Seçimlilik Diyagramı.



Şekil 4.17: Su (1) – Butirik Asit (2) – Dipropil Eter (3) için Seçimlilik Diyagramı.



Şekil 4.18: Su (1) – Butirik Asit (2) – HMIM PF-6 (3) için Seçimlilik Diyagramı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, butirik asitin sulu çözeltilerinden geri kazanılmasında seçilen üç solventin etkinliği üç farklı sıcaklıkta araştırılmıştır. Atmosfer basıncında yapılan çalışmalarda keton, eter ve iyonik sıvı gruplarına ait çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücülerle tespit edilen su-butirik asit-çözücü sıvı-sıvı denge verileri, çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları, 298.2 K, 308.2 K ve 318.2 K sıcaklıklarda belirlenmiştir. Ayrıca dağılma katsayısı, ayırma faktörü ve seçimlilik değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.22-4.27).

Literatürde, butirik asitin sulu ortamdan geri kazanılması için yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur [33-42]. Bilgin'in [33] çözücü olarak oleil alkol kullandığı çalışmasına paralel olarak, bu çalışmada da sıcaklığın, çözünmezlik alanının büyüklüğü üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olmadığı, ayrıca seçimlilik değerlerine bakıldığında, sıcaklık artışının solventin asiti çözebilme performansına büyük bir etkide bulunmadığı da görülebilir (Şekil 4.16-4.18).

Korelasyonlarda R^2 değerlerine bakıldığında ise sonuçlar, deneysel denge verilerinin güvenilir olduğunu göstermektedir (Tablo 4.19-4.21).

Bu çalışmada; asitin dağılma katsayısı göz önüne alınarak bir sıralama yapıldığında, HMIM PF-6, 5-metil-2-hekzanon, dipropil eter sırasında artış olduğu görülmektedir. Benzer sıralama ayırma faktörü için de geçerlidir. Butirik asit için elde edilen en düşük dağılma katsayısı (D_2) değeri 0.6453 ile 318.2 K de HMIM PF-6' ya aitken; en yüksek dağılma katsayısı dipropil eter için 7.8460 ile 298.2 K' de hesaplanmıştır (Tablo 4.22-4.24). Benzer şekilde ayırma faktörleri için de en yüksek değer 2715 değeri ile 308.2 K'de dipropil eter için elde edilmiştir.

Lalikoğlu ve Bilgin'in [34] çalışmasında da belirttiği gibi, dağılma katsayısı ve ayırma faktörü, solvent seçiminde en önemli kriterleri oluşturmaktadır; deneysel sonuçlar incelenen üç solventin de butirik asitin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılabileceklerini göstermiştir.

Güncel bir konu olan “iyonik sıvıların sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanımları” nı incelemek üzere yaptığımız bu çalışmadaki sonuçlar incelendiğinde; HMIM PF-6’ nın, butirik asitin sudan ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılabilirdiğini göstermektedir. Kullanılan diğer solventlerin çevreye olan etkileri gözönüne alınırsa, iyonik sıvıların pahalı olmalarına rağmen bir tercih nedeni olması mümkündür.



KAYNAKLAR

- [1]. López-Garzón, C.S. and Straathof, A. J.J., 2014, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnology Advances*, 32, 873-904.
- [2]. Şenol A., 2013, Optimum extraction equilibria of the systems (water + carboxylic acid+1-hexanol/Alamine): Thermodynamic modeling, *Fluid phase equilibria*, 360, 77-87.
- [3]. Holbrey J.D and Rogers R.D., 2002, *Green chemistry and ionic liquids: synergies and ironies*, industrial applications for green chemistry, In: Rogers R. D. and Seddon K. R. (ed)., Chapter 1, American Chemical Society, Washington, ISBN :0-8412-3789-1, 4-5.
- [4]. Wright G.D., 2015, *Mathematical modeling of the solid-liquid extraction of phenolic-rich compounds from pinus contorta bark*, Thesis (Degree of Master), University of Toronto.
- [5]. Dinçer S., Baran-Acaralı, N., Uzun N. İ. Ve Deniz Ş., 2007, A Second Option In Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 25 (2), 106-128.
- [6]. Keshav A., Norge P., Wasewar K. L., 2012, Reactive extraction of citric acid using tri-n-octylamine in nontoxic natural diluents: part1–equilibrium studies from aqueous solutions, *Appl Biochem Biotechnol*, 167, 197-213.
- [7]. Hong, Y. K., Hong, W. H. and Han D. H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6, 386-394.
- [8]. Treybal R.E., 1981, *Mass-transfer operations*, 3rd ed., Mcgraw-Hill, Singapore, ISBN: 0-07-066615-6.
- [9]. Rydberg, J., Cox, M., Musikas C. and Choppin G. R., 2004, *Solvent extraction principals and practice*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, ISBN: 0-8247-5063-2.
- [10]. Aguilar, M. and Cortina, J. L., 2008, *Solvent extraction and liquid membranes*, Crc Press, Florida, ISBN: 978-0-8247-4015-3.
- [11]. Nelson, W. M., 2003, *Green solvents for chemistry*, Oxford University Press, New York, ISBN : 0-19-515736-2.
- [12]. Bilgin, M., Hasdemir, İ. M., İnci, İ., 2001, Malik Asitin Aliquat-336 İle Seyreltilmiş Çözücüler Varlığında Ekstraksiyonu., *Pamukkale üniversitesi mühendislik bilimleri dergisi*, 7 (3), 395-399.

- [13]. Tamada, J. A., 1989, *Extraction of carboxylic acids by amine extractants*, Thesis (Ph.D.), University of California.
- [14]. Li S., 2014, *Molecular modeling of ionic liquids: structure, dynamics and electrochemical performance in supercapacitors*. Thesis (PhD), Vanderbilt University.
- [15]. Cadena, C., 2006, *Molecular modeling of the thermophysical and transport properties of ionic liquids*, Thesis (PhD), University of Notre Dame.
- [16]. Oonk, H. A. J. and Calvet, M. T., 2008, *Equilibrium between phases of matter Phenomenology and thermodynamics*, Springer, Netherlands, ISBN: 978-1-4020-6408-1.
- [17]. Campbell, F. C., 2012, *Phase diagrams—understanding the basics*, ASM International, Ohio, ISBN: 1-61503-815-3.
- [18]. Singh, N.B. Das, S. S. and Singh A. K., 2009, *Physical chemistry volume 2*, New Age International, New Delhi, ISBN: 978-81-224-2940-4.
- [19]. Tirnaksız, F., 2016, http://www.ekutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern_farmasotik/9.pdf, [Ziyaret tarihi: 12 Mart 2016].
- [20]. Demirel, M., 2010, *Butirik asitin sulu ortamlardan ayrılmasının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [21]. Xu, Z. and Jiang, L., 2011, Butyric Acid, *Comprehensive biotechnology*, 3, 207-215.
- [22]. Chevreul, M. E., 2009, *A Chemical Study of Oils and Fats of Animal Origin*, Aocs Press, Urbana IL, ISBN: 978-2-9533244-0-2.
- [23]. Jaros, A. M., 2014, *Butyric acid production from renewable resources*, Thesis (PhD), Michigan State University.
- [24]. Yang, S. T., Yu, M., Chang, W. L. and Tang, I. C., 2013, *Anaerobic fermentations for the production of acetic and butyric acids*. Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers, In: Yang, S. T., El-Enshasy, H. and Thongchul, N. (ed)., Chapter 19, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 351-355.
- [25]. Liu, M. X. 2005, *Production of butyric acid and hydrogen by metabolically engineered mutants of clostridium tyrobutyricum*, Thesis (PhD), The Ohio State University.
- [26]. Hathaway, G. J. and Proctor, N. H., 2004, *Chemical hazards on the workplace*, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 0-471-26883-6.

- [27]. Milli Eğitim Bakanlığı, 2012, *Alkoller ve eterler*, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Alkoller%20Ve%20Eterler.pdf, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2016].
- [28]. Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C. and Muñoz, R., 2007, Phase equilibria involved in extractive distillation of dipropyl ether + 1-propyl alcohol using 2-ethoxyethanol as entrainer, *Fluid phase equilibria*, 255 (1), 62-69.
- [29]. Hou, L. X., and Wang, S., 2011, Study on ionic liquid [bmim]PF₆ and [hmim]PF₆ as plasticizer for PVC paste resin, *Polymer Bulletin*, 67, 1273-1283.
- [30]. Tomida, D., Kenmochi, S., Tsukada, T. and Qiao, K., 2007, Thermal conductivities of [bmim][PF₆], [hmim][PF₆], and [omim][PF₆] from 294 to 335 K at pressures up to 20 Mpa, *International journal of thermophysics*, 28 (4), 1147-1160.
- [31]. Othmer, D. O., and Tobias, P. E., 1942, Liquid-liquid extraction data-toluene and acetaldehyde systems, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 36 (6), 690-692.
- [32]. Hand, D. B., 1929, Dimeric distribution, *The journal of physical chemistry*, 34 (9), 1961-2000.
- [33]. Bilgin M., 2006, Phase equilibria of liquid (water + butyric acid + oleyl alcohol) ternary system, *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 1634–1639
- [34]. Lalikoğlu M., Bilgin M., 2014, Ternary phase diagrams for aqueous mixtures of butyric acid with several solvents: Experimental and correlated data, *Fluid Phase Equilibria*, 371, 50-56
- [35]. A. Ghanadzadeh Gilani, H. Ghanadzadeh Gilani, S.L. Seyed Saadat, M. Janbaz, 2013, Ternary liquid–liquid equilibrium data for the (water + butyric acid + n-hexane or n-hexanol) systems at T= (298.2, 308.2, and 318.2) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 60, 63-70
- [36]. K. Beyazıt, G. Aslı, Ş.İ. Kırbaşlar, 2014, Phase Equilibria of (water+butyric acid+butyl acetate) ternary systems at different temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 379, 185-190
- [37]. A. Ghanadzadeh Gilani, H. Ghanadzadeh Gilani, S.L. Seyed Saadat, 2014, Solubility and Tie-Line data for the aqueous solutions of butyric acid with 1-octanol and 2-ethyl-1-hexanol at various temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 361, 45-53
- [38]. Liejin Luo, Dong Liu, Libo Li, Yun Chen, 2015, Phase Equilibria of (water+propionic acid or butyric acid+2-methoxy-2-methyl propane) ternary systems at 298.2 K and 323.2 K, *Fluid Phase Equilibria*, 403, 30-35

- [39]. H. Ghanadzadeh Gilani, A. Ghanadzadeh Gilani, M. Janbaz, S. Shekarsaraee, 2012, Experimental determination and correlation of tie-line data for the system (water+butyric acid+methylcyclohexane) at four temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 332, 151-158
- [40]. A. Ghanadzadeh Gilani, H. Ghanadzadeh Gilani, F. Amouzadeh, 2014, Tie line data for the (water + butyric acid + n-butyl alcohol or amyl alcohol) at $T = (298.2, 308.2, \text{ and } 318.2)$ K and (water + butyric acid + isoamyl alcohol) at $T = 298.2$ K, 2014, *J. Chem. Thermodynamics*, 71, 103-111
- [41]. H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, S. Asgharzadeh, M. Moghadam, 2012, Measurement and correlation of phase equilibrium data of the mixtures consisting of butyric acid, water, cyclohexanone at different temperatures, *J. Chem. Thermodynamics*, 47, 288-294
- [42]. H. Ghanadzadeh Gilani, A. Ghanadzadeh Gilani, M. Janbaz, 2013, (Liquid + liquid) equilibria of aqueous solutions of butyric acid with n-heptane and toluene at $T = (298.2, 308.2, \text{ and } 318.2)$ K, *J. Chem. Thermodynamics*, 57, 152-159



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Aykut TÜRKMENOĞLU
Uyruğu	T.C.
Doğum Yılı, Yeri	1982, Tekirdağ / Çorlu
E-mail	turkmenogluaykutt@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ /Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı /Kimya Mühendisliği Programı	2016
Lisans	Osmangazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Programı	2005
Lise	Edirne Fen Lisesi	1999