



**İSTANBUL
ÜNİVERSİTESİ**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ORGANİK ASİDLERİN FOSFORLU BİLEŞİKLERLE VE
AMİNLERLE EKSTRAKSİYON DENGESİNİN
İNCELENMESİ**

İmge BİRMAN

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

**Danışman
Doç. Dr. Mehmet BİLGİN**

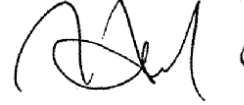
İSTANBUL

Bu çalışma 10/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Mehmet BİLGİN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi (Kimya Anabilim Dalı)



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



Doç. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince bana her konuda destek veren ve yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Doç.Dr. Mehmet BİLGİN'e en içten dileklerle teşekkürü bir borç bilirim.

Yan dal ve yüksek lisans öğrenimimde ve çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Umur DRAMUR'a da ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvardaki çalışmalarında bana yardımcı olan değerli arkadaşım Araş. Gör. Selin ŞAHİN'e, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın diğer akademisyenlerine ve çalışmalarımı destekleyen, yardımcı olan babam Atakan BİRMAN'a, annem Prof. Dr. Hüsniye BİRMAN'a ve eşim Emre BİLGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2008

İmge BİRMAN BİLGİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. EKSTRAKSİYON.....	3
2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	3
2.1.2. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi.....	5
2.2. SIVI-SIVI DENGELERİ.....	8
2.2.1. Nernst Dağılım Kanunu.....	8
2.2.2. Fazlar Kuralı.....	9
2.2.3. Üçgen Diyagramlar.....	10
2.2.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi.....	13
2.2.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi.....	14
2.2.6. Çözünürlük Diyagramı-Dağılım Katsayısı-Bağlantı Doğrusu İlişkisi.....	15
2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYON.....	18
2.4. ÜÇÜNCÜ FAZ OLUŞUMU.....	20
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	21
3.1. ORGANİK ASİTLER VE ÜRETİM METODLARI.....	21
3.1.1. Formik Asit.....	23
3.1.2. Asetik Asit.....	27

3.1.3. Propiyonik Asit.....	29
3.2. ÇÖZÜCÜLER.....	31
3.2.1. Dietil Malonat.....	31
3.2.2. Dietil Karbonat.....	33
3.2.3. Dietil Fumarat.....	34
3.3. EKSTRAKTAN OLARAK KULLANILAN AMİNLİ VE FOSFORLU BİLEŞİKLER.....	36
3.3.1. Tributilamin (TBA).....	36
3.3.2. Tri-n-Oktil Fosfin Oksit (TOPO).....	37
3.3.3. Tributil Fosfat (TBP).....	38
3.4. DENEMELER.....	40
3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi.....	40
3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi.....	41
3.4.3. Formik, Asetik, Propiyonik Asidin (TBA, TOPO, TBP + Seyreltici) ile Ekstraksiyonu.....	42
4. BULGULAR.....	43
4.1. EKSTRAKTAN OLARAK SAF ORGANİK ÇÖZÜCÜLERİN KULLANILDIĞI DENEMELER.....	43
4.1.1. Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması.....	43
4.1.1.1. <i>Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat)</i> <i>(3) Sistemlerinde Dağılma Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik Değerleri.....</i>	49
4.1.2. Su (1)- Asetik Asit (2)- (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması.....	53
4.1.2.1. <i>Su (1) – Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat)</i> <i>(3) Sistemlerinde Dağılma Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik Değerleri.....</i>	59
4.1.3. Su (1) – Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması.....	63
4.1.3.1. <i>Su (1) – Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil</i> <i>Fumarat) (3) Sistemlerinde Dağılma Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik</i> <i>Değerleri.....</i>	69

4.2. EKSTRAKTAN OLARAK ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN (AMİN VEYA FOSFORLU BİLEŞİK + ÇÖZÜCÜ) KULLANILDIĞI DENEMELER.....	73
4.2.1. Su (1) – Formik Asit (2) - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) (3) Sistemleri.....	73
4.2.2. Su (1)–Asetik Asit (2)-(Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) (3) Sistemleri....	77
4.2.3. Su(1)–Propiyonik Asit(2)-(Amin veya Fosforlu Bileşik+Çözücü)(3) Sistemleri..	80
4.3. EKSTRAKTAN OLARAK SAF TRİBUTİLFOSFAT VE TRİBUTİLAMİNİN KULLANILDIĞI DENEMELER.....	83
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	84
5.1. EKSTRAKTAN OLARAK SAF ORGANİK ÇÖZÜCÜLERİN KULLANILMASI İLE İLGİLİ DEĞERLENDİRMELER.....	84
5.2. EKSTRAKTAN OLARAK ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN (AMİN VEYA FOSFORLU BİLEŞİK + ÇÖZÜCÜ) KULLANILMASI İLE İLGİLİ DEĞERLENDİRMELER.....	88
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Üçgen diyagramda koordinatlar.....	11
Şekil 2.2	: Üç bileşenli bir sistemin eşkenar üçgende gösterilmesi.....	12
Şekil 2.3	: Üçgen diyagramda çözünürlük eğrisi.....	13
Şekil 2.4	: Sıcaklığın çözünürlük eğrisi üzerine etkisi.....	14
Şekil 2.5	: Üçgen diyagramda bağlantı doğrusu ve karışım noktası.....	15
Şekil 2.6	: Bağlantı doğrularının kesiştiği kutup noktası veren faz diyagramı.....	16
Şekil 2.7a	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu $D < 1$	17
Şekil 2.7b	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu $D = 1$	17
Şekil 2.7c	: Üçgen diyagramlarda bağlantı doğrusu $D > 1$	17
Şekil 2.8	: Bağlantı doğruları ve kritik karışma noktası.....	18
Şekil 3.1	: Deney düzeneği I.....	40
Şekil 3.2	: Deney düzeneği II.....	41
Şekil 4.1	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	44
Şekil 4.2	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	46
Şekil 4.3	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	48
Şekil 4.4	: Su (1) - Formik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları.....	49
Şekil 4.5	: Su (1) – Formik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde formik asidin dağılım katsayılarının değişimi.....	50
Şekil 4.6	: Su (1) – Formik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi.....	51
Şekil 4.7	: Su (1) – Formik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi.....	52
Şekil 4.8	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	54
Şekil 4.9	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	56
Şekil 4.10	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	58
Şekil 4.11	: Su (1) - Asetik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları.....	59
Şekil 4.12	: Su (1) – Asetik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde asetik asidin dağılım katsayılarının değişimi.....	60
Şekil 4.13	: Su (1) – Asetik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi.....	61
Şekil 4.14	: Su (1) – Asetik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi.....	62

Şekil 4.15	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	64
Şekil 4.16	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	66
Şekil 4.17	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları.....	68
Şekil 4.18	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları.....	69
Şekil 4.19	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde propiyonik asidin dağılma katsayılarının değişimi.....	70
Şekil 4.20	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi.....	71
Şekil 4.21	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – { Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF) } (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi.....	72
Şekil 4.22	: Formik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	73
Şekil 4.23	: Formik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	76
Şekil 4.24	: Asetik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	78
Şekil 4.25	: Asetik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	79
Şekil 4.26	: Propiyonik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	81
Şekil 4.27	: Propiyonik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi.....	82
Şekil 5.1	: Çözünürlük eğrilerinin kullanılan çözücülere (\diamond : dietil malonat; Δ : dietil karbonat; \square : dietil fumarat) ve asitlere {(a) formik asit, (b) asetik asit, (c) propiyonik asit} göre değişimi.....	86
Şekil 5.2	: Çözünürlük eğrilerinin kullanılan asitlere (O: formik asit; Δ : asetik asit; \square : propiyonik asit) ve çözücülere {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat } göre değişimi.....	87
Şekil 5.3	: Formik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat } performansı.....	89
Şekil 5.4	: Asetik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat } performansı.....	90
Şekil 5.5	: Propiyonik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat } performansı.....	91

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Formik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	23
Tablo 3.2	: Asetik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	28
Tablo 3.3	: Propiyonik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	30
Tablo 3.4	: Dietil Malonat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	32
Tablo 3.5	: Dietil Karbonat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	33
Tablo 3.6	: Dietil Fumarat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	35
Tablo 3.7	: Tributilamin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	36
Tablo 3.8	: Tri-n-Oktil Fosfin Oksit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	37
Tablo 3.9	: Tributil Fosfat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	39
Tablo 4.1	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	43
Tablo 4.2	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	43
Tablo 4.3	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	45
Tablo 4.4	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	45
Tablo 4.5	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	47
Tablo 4.6	: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	47
Tablo 4.7	: Su - Formik Asit – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri	49
Tablo 4.8	: Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.....	50
Tablo 4.9	: Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri	51
Tablo 4.10	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	53
Tablo 4.11	: Su (1) – Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	53
Tablo 4.12	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	55
Tablo 4.13	: Su (1) – Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	55
Tablo 4.14	: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	57
Tablo 4.15	: Su (1) -Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	57
Tablo 4.16	: Su - Asetik Asit – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri	59
Tablo 4.17	: Su (1) – Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.....	60
Tablo 4.18	: Su (1) –Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri	61
Tablo 4.19	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri	63
Tablo 4.20	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri	63

Tablo 4.21	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri.....	65
Tablo 4.22	: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri.....	65
Tablo 4.23	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi Verileri.....	67
Tablo 4.24	: Su (1) -Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri.....	67
Tablo 4.25	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, DietilFumarat) (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri.....	69
Tablo 4.26	: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, DietilFumarat) (3) sistemlerine ait dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri.....	70
Tablo 4.27	: Su (1) –Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, DietilFumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri.....	71
Tablo 4.28	: Su - Formik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler.....	74
Tablo 4.29	: Su - Asetik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler.....	77
Tablo 4.30	: Su - Propiyonik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler.....	80
Tablo 4.31	: Organik Asitlerin (Formik, Asetik ve Propiyonik Asit) saf tributilamin ile ekstraksiyonuna ait veriler.....	83
Tablo 4.32	: Organik Asitlerin (Formik, Asetik ve Propiyonik Asit) saf tributil fosfat ile ekstraksiyonuna ait veriler.....	83

SEMBOL LİSTESİ

a	: Othmer-Tobias korelasyon sabiti
b	: Othmer-Tobias korelasyon sabiti
C	: bileşen (konstituent) sayısı
C₁	: maddenin organik fazdaki konsantrasyonu (mol/l)
C₂	: maddenin rafinat fazdaki konsantrasyonu (mol/l)
D	: dağılma katsayısı
d₁	: suyun rafinat ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayısı
d₂	: asidin rafinat ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayısı
DEC	: dietil karbonat
DEF	: dietil fumarat
DEM	: dietil malonat
E	: ekstrakt faz
e	: etkime değeri
F	: bağımsız değişken sayısı (serbestlik derecesi)
f	: NaOH'in faktörü
K	: denge sabiti
M	: molekül ağırlığı (g/mol)
N	: normalite (N)
P	: faz sayısı
R	: rafinat faz
R²	: regrasyon katsayısı
S	: ayırma faktörü
T	: kullanılan toplam madde miktarı (g)
TBA	: tributilamin
TBP	: tributil fosfat
TOPO	: tri-n-oktil fosfin oksit
S_{NaOH}	: titrasyonda sarfedilen NaOH miktarı (mL)
w₁	: su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂	: asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃	: çözücü konsantrasyonu (ağ., %)
w₁₁	: rafinat fazdaki su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂₁	: rafinat fazdaki asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃₁	: rafinat fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağ., %)
w₁₃	: organik fazdaki su konsantrasyonu (ağ., %)
w₂₃	: organik fazdaki asit konsantrasyonu (ağ., %)
w₃₃	: organik fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağ., %)
Z	: yükleme değeri

ÖZET

ORGANİK ASİDLERİN FOSFORLU BİLEŞİKLERLE VE AMİNLERLE EKSTRAKSİYON DENGESİNİN İNCELENMESİ

Reaktif sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygun bir ekstraktan ile organik asitlerin yeniden kazanılmasında konvansiyonel proseslere göre yenilikçi bir seçenek olarak görülmektedir. Ekstraksiyon prosesinin dizayn edilebilmesinde, reaktif ekstraksiyona en uygun olan ekstraktanın seçilmesi için ayrılacak olan karışımın denge verilerine ihtiyaç vardır.

Bu çalışmanın amacı, organik asitlerin fosforlu bileşiklerle ve aminlerle ekstraksiyon dengesinin incelenmesidir. Çalışmada organik asitler olarak karboksilli asitler olan formik asit, asetik asit ve propiyonik asit; seyreltici olarak da dietil malonat, dietil karbonat ve dietil fumarat kullanılmıştır. Ekstraktan olarak amin bileşiklerinden tributilamin, fosforlu bileşiklerden tri-n-oktil fosfin oksit ve tributil fosfat kullanılmıştır.

Çalışmada önce su – karboksilli asit (formik asit, asetik asit, propiyonik asit) – dibazik ester (dietil malonat, dietil karbonat, dietil fumarat) üçlü sistemlerine ait çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları $T= 298.15 \text{ K}$ de deneysel olarak tespit edilmiştir. Dağılma katsayıları, ayırma faktörleri ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Deneysel verilerin güvenilirliği bağlantı doğrularına Othmer Tobias korelasyonu uygulanarak kontrol edilmiştir. Sonuçlar tablolar ve grafikler halinde gösterilmiştir.

Daha sonra ekstraksiyon etkinliğini arttırmak için ekstraktan olarak tributilamin, tri-n-oktil fosfin oksit ve tributil fosfatın yukarıda adı geçen organik çözücüler içindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılmış ve sonuçlar saf çözücülerle yapılan ekstraksiyonla karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak formik asit, asetik asit ve propiyonik asitlerin seyreltik sulu ortamlarından ekstraksiyonu için kullanılan çözücüler içinde en uygun çözücünün dietil malonatın olduğu, (tributil amin + dietil malonat) çözücü sisteminin ise reaktif ekstraksiyonda en iyi sonucu veren ekstraktan karışımı olduğu görülmüştür.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE EXTRACTION EQUILIBRIA OF ORGANIC ACIDS WITH PHOSPHORUS CONTAINING COMPOUNDS AND AMINES

Reactive liquid-liquid extraction for the recovery of the organic acids by a suitable extractant has been found to be a promising alternative to the conventional processes. For the design of extraction process, equilibrium data of the mixture is required to select the proper extractant for reactive extraction.

The aim of this study was to investigate the effect of the extraction equilibrium of organic acids with phosphorus-compounds and amines. In this work, formic acid, acetic acid and propionic acid were used as organic acids. Diethyl malonate, diethyl carbonate and diethyl fumarate were used as diluents. As extractant, tributyl amine were taken representing amin compound, and tri-n-octyl-phosphine oxide and tri-n-butyl phosphate were taken as phosphorus-compound.

The solubility curves and the tie-lines of water – carboxylic acid (formic acid, acetic acid, propionic acid) – dibasic ester (diethyl malonate, diethyl carbonate, diethyl fumarate) ternary systems were determined experimentally at $T = 298.15$ K. The distribution coefficients, separation factors and selectivity values were obtained from experimental results. The reliability of the experimental tie-line data are checked using Othmer-Tobias correlation. The results were shown on tables and figures.

In order to improve the extraction efficiency, the solutions of various concentrations of tributyl amine, tri-n-octyl-phosphine oxide and tri-n-butyl phosphate in organic solvents were used as extractant. The results were compared with the extractions performed with pure solvents.

It was found that diethyl malonate appears to be a useful among the used solvents for the extraction of formic, acetic and propionic acids from its aqueous solutions. It was observed that (tributyl amine + diethyl malonate) solvent system as extractant has given the best results in reactive extraction process of our study.

1. GİRİŞ

Endüstriyel kimya, mühendislik alanındaki araştırma, geliştirme ve teknolojik gelişmelerin getirdiği ilerlemelerle kendine özgü bir disiplin olarak karşımıza çıkmaktadır. Çalışma alanları birçok tekniklerin yürütülmesini gerektirmektedir. Termik yöntem tekniği de bunlardan biridir. Termik temel işlemler sınıflandırıldığında destilasyon, rektifikasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon, kristalizasyon, membran ayırma, kromatografi ve ekstraksiyon gibi birçok alt basamaklara ayrıldığı ve bu tekniklerin tek başına veya birbirlerini tamamlayarak kullanıldığı bilinmektedir.

Özellikle bunlardan sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği 2. Dünya savaşı yıllarında penisilin üretiminde ve uranyum-plütonyum kazanımında kullanılmasıyla ön plana çıkmıştır [1].

Karbon bileşikleri sayısının 12 milyon civarında olduğu bilinmektedir. Kimya, fizik, biyoloji, eczacılık, tıp ve diğer teknik alanlardaki araştırmalarda, kimya mühendisliği tekniklerinin kullanılması, araştırmacıları yeni bilgilere ulaştırmakta, bilinen 12 milyon karbon bileşiğine her gün yenileri eklenmektedir [2].

Karbon bileşiklerinden olan organik asitler, kimyasallarda ve eczacılıkta, biyoteknolojide, gazlar ve yanıcı maddeler teknolojisinde, petro-kimya rafinelerinde, gıda ve yem endüstrisinde, enerji ve çevre teknolojilerinde, kozmetik, tekstil, kağıt sanayinde metal ve değerli taşların temizlenmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Üretim süreçlerinde oluşan organik asit içeren sulu atıklardan ve yan ürünlerden, bu asitlerin geri kazanımı ekonomik açıdan önem taşımakta olup, maliyeti düşük olan yöntem ve teknikler tercih edilmektedir.

Enerji ve kullanılacak olan aparatların tasarım maliyetleri ve uygun olan çözücülerin, farklı çözücüler kullanılarak tespit edilmesi ve ürün kalitesini bozmadan uygun olan ayırma prosesinin seçimi önemlidir.

Bu çalışmada; organik asitlerin sulu çözeltilerinden uygun bir şekilde ekstraksiyonu için çeşitli organik çözücüler ve (amin / fosforlu bileşik + seyreltici) sistemleri kullanılmıştır. Amaç, ekstraktan olarak amin veya fosforlu bileşik içeren çözücü sistemleri kullanıldığında verimin nasıl değiştiğini saptamak ve sistemler arasında verimi yüksek olan ayırma prosesini seçmektir.

Ekstraktan olarak sadece amin veya fosforlu bileşikler kullanılması durumunda maliyetin fazla ve toksik etkinin yüksek olacağı bilinmektedir. Burada “toksik etki” terimi, hem ayrılacak ürün olan organik asidin saflığını hem de kontinü üretim esnasında fermantasyon ortamında bulunan bakterilerin sağlıklı çalışmasını kastetmektedir. Bu nedenle (amin / fosforlu bileşik + seyreltici) sistemlerinde ekstraktanı seyreltmek amacıyla kullanılan organik çözücüler hem toksik etkiyi hem de maliyeti azaltırken viskoziteyi de düzenleyerek ekstraksiyon işleminin daha kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır [3-4].

Organik asitler olarak endüstride çok yaygın olarak kullanılan karboksilli asitlerin homolog serileri olan formik asit, asetik asit ve propiyonik asitler seçilmiş olup, organik çözücü olarak da son yıllarda “yeşil kimya” (green chemistry) grubunun üyeleri olarak anılan ve hegzan, heptan gibi klasik hidrokarbon çözücülere göre çok daha az toksik etkiye sahip, bu itibarla çevre dostu çözücüler sınıfına da giren dietil malonat, dietil karbonat ve dietil fumarat tercih edilmiştir [5-6].

Öncelikle su (1) - asit (2) – çözücü (3) üçlü sisteminlerine ait çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları 298.15 K’de deneysel olarak bulunmuş olup sonuçlar tablolar ve grafikler halinde değerlendirilmiştir.

Daha sonra aynı asitlerin, (amin / fosforlu bileşik + seyreltici) sistemleri arasındaki dağılımları 298.15 K’de incelenmiş ve ekstraksiyon üzerine farklı seyreltici oranlarının etkisi irdelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon (lat. extrahere) elde etme, ayırma, ortaya çıkarma, çekme anlamları ile Türkçe'ye çevrilebilir. Ekstraksiyon kimya endüstrisinde birçok alanda kullanılan verimli bir ayırma işlemidir. İstenen maddenin katı veya sıvıdan uygun bir çözücüyle elde edilmesinin teknik terimidir. Kabaca sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki faz ile olan ilişkisinin farklılığından yararlanılarak bir fazdan diğer faza geçmesi yani ayrılmasıdır.

Ekstraksiyonu; katı-sıvı, sıvı-sıvı ve yüksek basınçlı ekstraksiyon (hochdruck extraktion-destraktion) olarak düşünebiliriz [7].

Katı-sıvı ekstraksiyon katı içerisindeki bir maddenin bunu çözebilen bir sıvı yardımıyla alınması işlemidir. Burada fazlar önemlidir. Katı faza “ekstrakte edilen”, saf sıvıya “ekstrakte eden”, elde edilen sıvı karışımına da “ekstrakt” denir. Bu karışımların geri kazanılmasında kristalizasyon ve buharlaşma teknikleri de devreye girer. Şeker pancarından şekerin, bitkilerden esansın, yağlı tohumlardan yağın elde edilmesi katı-sıvı ekstraksiyonuna örnektir. Kahveden kafeinin elde edilmesi ise yüksek basınçlı ekstraksiyona bir örnektir.

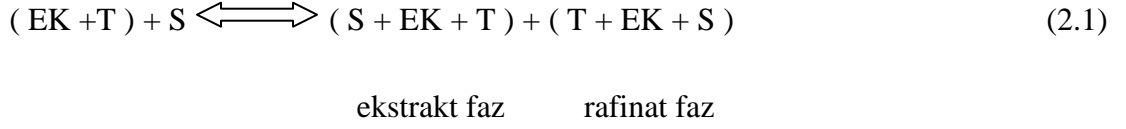
2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu sıvı faz içerisindeki bir maddeyi, bu maddeyi çözebilen ve ilk sıvı faz ile karışmayan veya çok az karışan ikinci bir sıvı kullanılarak çekme işlemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu “çözücü ekstraksiyonu” olarak da adlandırılır.

Destilasyona tercih edilme nedeni ayrışacak olan bileşenlerin birbirlerine yakın olan kaynama noktaları varsa veya azeotrop teşkil etmesi gibi durumlardır. Ayrıca bileşenlerde kaynama noktası kaynaklı bozunmalar oluyorsa sıvı-sıvı ekstraksiyonunun tercih edilmesi zaruridir.

Ekstraksiyon prosesi aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Ekstraksiyon (Entropi artması)



EK : Ekstrakt maddesi

T : Taşınan madde

S : Çözücü (solvent)

Ekstrakt faz rektifikasyon veya yinelenen ekstraksiyon ile aşağıdaki ayırma sürecini tamamlar.



EK : Saf ekstrakt madde

S : Saf çözücü

T : Taşınan madde

Yukarıdaki proste görüldüğü gibi karışım ve çözücü temasa getirildikten sonra ekstrakt ve rafinat fazlar oluşmuştur. Daha sonra ekstrakt fazdan saf madde ve saf çözücü geri kazanılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu çözücü ekstraksiyonu veya ayrışması olarak da bilinen, birbirinde çözünmeyen iki farklı sıvının (su ve organik çözücü gibi) bağıl çözünürlüğüne bağlı olarak bu bileşikleri ayrıştırma metodudur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu kimya laboratuvarlarının temelini oluşturan bir prostedir, çünkü maddenin üretilmesi kadar ayrıştırılması ve saflaştırılması da büyük önem arz eder [7].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu nükleer işlemlerde, çekirdek enerji teknolojisinde, hidrometalurjide, atıksu teknolojisinde (fenol tutucu atıklar), ağır metal iyonları olan atıklarda, biyoteknolojide, maden cevheri proseslerinde, kaliteli organik bileşiklerin üretiminde, parfüm ve aromaların ekstraksiyonunda kullanılır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu genel olarak şu durumlarda tercih edilir;

- Ayrılan komponentlerin uçucu olmadığı durumlarda,
- Kaynama noktalarının birbirine çok yakın olduğu durumlarda,
- Destilasyon esnasında sıcağa duyarlı olmalarında,
- Ayrılan karışımın komponentleri termik hassasiyete sahipse, yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak istenmeyen yan ürünler oluşuyorsa veya ısıya hassas farmakolojik ürünler olan antibiyotiklerin ayrılmasında kullanılır [7].

Yukarıdaki değerlendirmelerin yanında ekstraksiyon, destilasyon ve ekstraktif destilasyon için cihaz malzeme ve tasarım tutarları ile ayrıca mukayeseli hesaplamalar yapılarak seçilecek teknik yöntem belirlenir.

Fermantasyon ile üretim yapılan proseslerde (etil alkol, asetik asit, sitrik asit üretimi vb.) son ürünün seyreltik ortamdan saflaştırılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesleri klasik destilasyon prosesleri yerine kullanılabilir. Bu konuda yapılan araştırmalardan faydalanarak pilot çaptaki prosesler kurulup gerekli teknik bilgiler bu proseslerden sağlanabilir [8].

2.1.2. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücünün seçimi, prosesin ekonomikliği açısından büyük önem taşımaktadır. Kullanılacak olan çözücülerin seçiminde; seçicilik, dağılma katsayısı, çözücü çözünürlüğü, sıvı fazlar arasındaki yoğunluk, geri kazanabilirlik, yüzey gerilim, kimyasal aktivite, maliyetin düşük olması dikkate alınması gereken hususlardır [8-10].

Ekstraksiyon için uygun olduğu düşünülen çözücünün ayrılmak istenen karışım ile verdiği sıvı-sıvı dengelerinin, önceden tespitinde fayda vardır. Etkin bir ekstraksiyon sistemi dizayn edebilmek için o sisteme ait sıvı-sıvı denge verilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Yapılan çok sayıda çalışmada ekstraksiyon için çözücü karışımlarının kullanılmasının, hem ekonomiklik hem de çözücü tasarrufu bakımından tek çözücünün kullanıldığı duruma göre daha avantajlı olduğu görülmüştür [9].

Son zamanlarda çözücü karışımı ile ekstraksiyonun pek çok endüstriyel alanda kullanımında önemli artış olmuştur. Çözücü karışımları iki veya daha fazla bileşenli olabilir. En basit durum iki çözücünün birbirinde tamamen karıştığı haldir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü karışımı kullanarak, tek bir çözücü ile elde edilemeyecek çözücü kapasitesine, yani ekstrakte edilecek maddeyi daha fazla çözme yeteneğine ve daha yüksek dağılma oranına sahip olunur. Ayrıca bu şekilde çözücünün uygun olmayan diğer özelliklerinin (viskozite, yoğunluk, vb.) iyileştirilmesi sağlanabilir [10].

1) Seçicilik : Etkili bir ayırma için yüksek seçicilik en önemli unsurdur. Yüksek kapasite ve en iyi çözünürlük arzu edilen bir durumdur. Bir çözücünün iki maddenin ayrılmasındaki etkinliği ekstrakt fazda A'nın B'ye oranının rafinat fazdaki oranına bölünmesidir. Bu orana seçicilik denir. Bu oran çalışmadaki maliyetlerin düşürülmesi için çözücünün bileşenlerden birini kolay çözmesi diğerini ise çözmemesi veya çok zor çözmesinin bir ölçüsüdür.

2) Dağılma katsayısı : Üçlü sistemde dağılma katsayısı fazların kompozisyonuna bağlı olup sabit bir değeri yoktur. Dağılma katsayısı yüksek bir değer taşıyorsa daha iyi bir ayırışmadan söz edilir.

$$\text{Dağılma Katsayısı} = \frac{\text{g mol madde / L ekstrakt faz}}{\text{g mol madde / L rafinat faz}} \quad (2.3)$$

$$\text{Denge Oranı} = \frac{\text{g mol su / L ekstrakt faz}}{\text{g mol su / L rafinat faz}} \quad (2.4)$$

$$\text{Ayırma Faktörü} = \frac{\text{Dağılma Katsayısı}}{\text{Denge Oranı}} \quad (2.5)$$

3) Çözücü çözünürlüğü : Yüksek çözünürlük genelde istenen bir durumdur ancak çözücünün rafinat fazla karşılıklı çözünürlükleri az olmalıdır.

Çözücünün geri kazanımı ile ekonomik kayıpları minimize etmek gereklidir. Bir çözücü, çözünen maddenin aşırıyla temas halinde ise, çözeltideki çözünmüş maddenin konsantrasyonu belirli bir değere erişir ve bu değerde sabit kalır, böylece çözelti ile çözünen denge durumuna gelirler.

Çözünürlük, laboratuvar ve endüstride, maddelerin hazırlandığı, ayrıldığı, arıtıldığı, geri kazanıldığı sayısız prosesin temeli olup, aynı zamanda jeolojik ve diğer doğal olayların pek çoğu için denetleme faktörüdür.

4) Yoğunluk : Fazların yoğunluk farkları ne kadar büyük olursa fazların ayrılması o kadar kolay olur.

5) Geri kazanılabilirlik : Çözücünün geri kazanımı genellikle destilasyonla olur. Mevcut sistem azeotrop oluşturuyorsa sistem özel olarak ele alınmalıdır. Çözücü ve ayrılacak bileşenin relatif uçuculukları arasındaki fark mümkün olduğunca büyük olmalıdır [11]. Kritik noktadan genellikle uzak bir şekilde çalışılmalıdır.

6) Fazlar arasındaki yüzey gerilim : Fazlar arası yüzey gerilim esnek bir zara benzer. Bu gerilim sıvının serbest yüzüne ait ise buna yüzey gerilim denir. İki sıvının sınır yüzeyine ait ise buna ara yüzey (yüzeyler arası) gerilim denir. Çözünmüş maddeler yüzey gerilim veya yüzeyler arası gerilim etki biçimlerine göre kapiler aktif olanlar ve kapiler aktif olmayan olarak ikiye ayrılırlar.

Organik asitler, alkoller, esterler, eterler, aminler, ketonlar kapiler aktiftirler. Willard Gibbs 1878'de yüzey aktifliğin çözünen cismin yüzeyde ve çözelti içinde farklı dağılımından ileri geldiğini göstermiştir. Tepe noktasında kritik sıcaklıkta dengede bulunan fazlar arasında yüzey gerilim sıfırdır [12].

7) Kimyasal reaksiyona girebilme kabiliyeti : Çözücü ve çözeltinin bileşenleri arasında kimyasal bir reaksiyonun olması arzu edilmez. Böyle bir reaksiyon istenmeyen ürünlerin oluşumuna ve madde kaybına neden olur. Bunun yanında zehirsiz, düşük korozivite, yüksek alevlenme ve patlama noktası (yanıcı olmaması), düşük basınç ve viskozite aynı zamanda düşük maliyet çözücü seçiminde etkili olabilecek diğer özelliklerdir [13].

2.2. SIVI-SIVI DENGELERİ

Ekstraksiyonun teorik olarak anlaşılması için; faz dengeleri, dağılım kanunu, fazlar kuralının bilinmesi ve seçilecek olan ekstraksiyon aparatının tanınması önemlidir. Dağılım katsayısı, çözünürlük eğrisi, bağlantı doğrusu gibi kavramların bilinmesi ve bunların aralarındaki ilişkilerinin incelenmesi gerekir.

Dengeler, en önemli unsurlardan biridir. Ekstraksiyon prosesinde de laboratuvarında veya endüstride bütün dengeler için geçerli olan kuralları şöyle özetleyebiliriz.

- Moleküler sistemlerdeki denge dinamiktir ve zıt reaksiyon hızlarının eşit olması sonucu ortaya çıkar.
- Bir sistem denge durumuna doğru kendi kendine gider. Başlangıçta dengede olan bir sistemin dengesi çevresindeki bir değişikliğin sonucu olarak bozulursa, sistem buna karşı tekrar dengenin kurulması yönünde bir tepkime gösterir.
- Denge durumuna hangi yolla hangi yönden erişilirse erişilsin, dengenin mahiyeti ve özellikleri aynıdır.
- Dengedeki bir sistem iki zıt eğilimin uzlaştığı bir durumu temsil eder. Bunlardan biri en düşük enerjili duruma erişme, diğeri ise en büyük moleküler karmaşa veya maksimum entropi eğilimidir [14].

2.2.1. Nernst Dağılım Kanunu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun temel prensibidir. Birbiri içerisinde çözünmeyen (veya çok az çözünen) iki sıvıya, bunların içinde çözünebilen bir madde (çözücü) ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen maddenin her iki sıvı arasında dağılması sağlanmış olur.

Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler yapıda ise belli bir sıcaklıkta denge kurulduktan sonra, maddenin her iki sıvıdaki ağırlıkça konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise, bu konsantrasyonlar arasında aşağıdaki ifade geçerlidir [15].

$$D = C1/ C2 \quad (2.6)$$

D : Dağılma katsayısı

C1, C2 : Maddenin her iki sıvıdaki (C1: ekstrakt faz, C2: rafinat faz) dağılma konsantrasyonlarıdır.

Verim hesaplamaları genel olarak dağılma katsayıları ile ifade edilmektedir

Bu kural, Nernst Walter Hermann tarafından bulunmuştur. Bu nedenle Nernst Dağılım Kanunu olarak adlandırılır.

Bu temel prensipte; yüksek ekstrakt konsantrasyonlarında dağılma katsayısı, konsantrasyona bağlıdır [16].

$$(D = D (C1)) \quad (2.7)$$

2.2.2. Fazlar Kuralı

Çok fazlı sistemlerin termodinamik analizinde diğer bir önemli kavramda bileşendir. Bir sistemdeki bileşenlerin sayısı, sistemde bulunan elementlerin, parçacıkların veya bileşiklerin sayısı olmayabilir.

Örneğin saf su, tek bileşenli bir sistemdir, oysa su içerisindeki NaCl çözeltisi iki bileşenli bir sistemdir. Diğer taraftan bir Cu-Au-Ni katı çözeltisi, bakır, altın ve nikel gibi üç bileşen içermektedir.

Fazlar kuralı, denge halinde bulunan sistemin bir veya birçok fazla (P) ve bileşen sayısı (C) dengesinin korunabilmesidir. J.W.Gibbs tarafından 1878 yılında ortaya konan ve denge halindeki bir sistemin dengesini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısının bilinmesidir. Buna Gibbs Fazlar Kuralı denir.

$$F + P = C + 2 * \quad (2.8)$$

F : Serbestlik derecesi sayısını (Serbest Değişken Sayısını)

P : Fazların sayısını

C : Bileşen sayısını gösterir.

* : Sıcaklık ve basıncı temsil etmektedir.

İkili veya üçlü faz diyagramları atmosferik koşullar (sabit basınç) göz önüne alındığında faz kanunu;

$$F = C - P + 1 \quad (2.9)$$

olarak yazılır.

Üç bileşenli sistemlerde, $F = 5 - P$ olan fazlar kuralı, sabit basınç ve sıcaklıkta, üç bileşenli sistem için;

$$F = 3 - P \quad \text{olur.} \quad (2.10)$$

Tek fazlı homojen bir karışımda, $F = 2$ ve iki sıvı fazlı heterojen karışım alanında, $F = 1$ dir. Heterojen karışım alanında, iki sıvı fazın eşdeğer olmasıyla, tepe noktasında sistem değişkensizdir [12].

2.2.3. Üçgen Diyagramlar

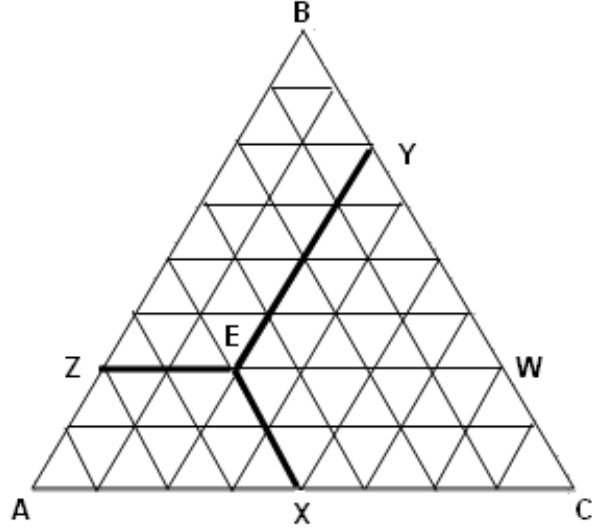
İki bileşenli ($C=2$) sistemlerde fazlar bir doğru üzerinde, üç bileşenli ($C=3$) sistemlerde ise bir üçgen üzerinde gösterilir. Üç bileşenli sistemlerin serbestlik dereceleri, sistemdeki fazların sayısına bağlı olarak değişir.

Fazlar kuralına göre, denge faktör sayısının belirlenmesi sıcaklık ve basınca göre değişmektedir. Üç fazlı bölgelerde sistemlerin serbestlik derecesi sıfırdır. Fazların sayısı arttıkça çizimler, iki, üç ve dört boyutlu uzayda çizilmesi gerekirken, çizim zorluğundan dolayı, üç bileşenli faz diyagramları sabit basınç ve sıcaklık esas alınarak, iki boyutlu uzayda, yani eşkenar üçgen üzerinde gösterilmektedir. Denge ilişkileri üçgenler üzerinde gösterilebildiğinden, üçgenin bilinen temel koordinatlarından faydalanılır.

a. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir E noktasından üçgen yüzeylerine paralel doğrular çizildiğinde, bu doğru parçalarının uzunlukları toplamı üçgenin bir kenar uzunluğuna eşittir (Şekil 2.1).

$$AB = AC = BC = EX + EY + EZ \quad (2.11)$$

b. Üçgenin içindeki herhangi bir noktadan, üçgen yüzeylerine çizilen dikmelerin uzunlukları toplamı, üçgenin yüksekliğine eşittir.



Şekil 2.1 : Üçgen diyagramda koordinatlar

Üçlü sistemin A, B ve C maddelerinden oluştuğu durumda, üçgenin A, B ve C diye simgelenen köşeleri sırasıyla saf (% 100) A, B ve C konumlarını göstermektedir.

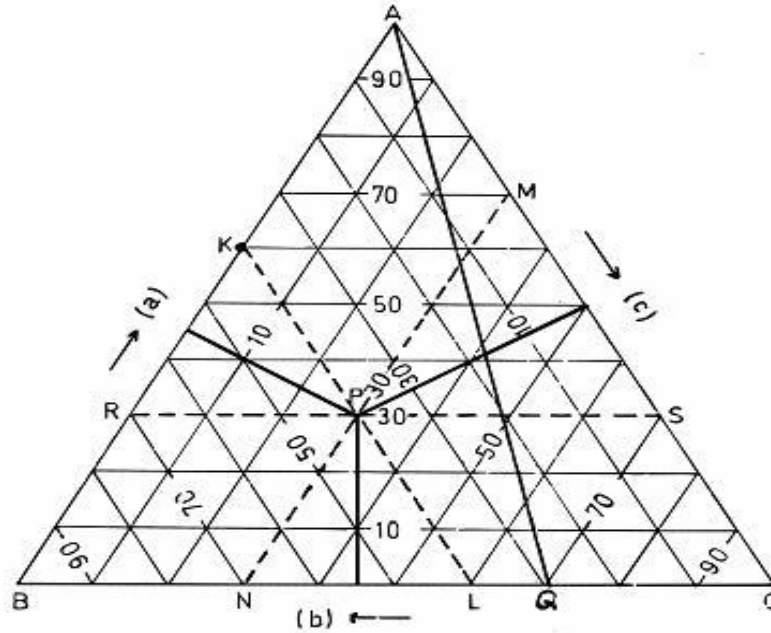
Üçlü karışımlarda bütün kompozisyonlar bir nokta ile gösterilir. Eşkenar üçgende köşe noktaları saf bileşenleri, yan kenarları ikili (binary) karışımları, iç bölgesi ise üçlü (ternary) karışımı gösterir. Bunlar homojen veya heterojen olabilir.

Genel olarak eşkenar üçgenin her bir kenarı 100 birim olarak, eşit parçalara bölünerek, koordinatlarından da faydalanmak suretiyle, üçgenin her bir köşesine yerleştirilen saf bileşenlerin yüzdeleri, sabit basınç ve sıcaklıkta, mol veya kütle olarak ifade edilebilir (Şekil 2.2).

Üç bileşenli sistemler için, üçgen diyagramlarda aşağıdaki özellikler yer almaktadır;

- a) Üçgenin her bir köşesi saf bileşenlerden birini temsil eder.
- b) Üçgenin herhangi bir kenarı üzerinde bulunan bir nokta, iki bileşenli karışımı gösterir.

- c) Bir köşe noktası ile karşıt kenarı birleştiren doğru üzerinde her noktada diğer iki bileşenin relatif oranları sabittir.
- d) Eşkenar üçgen kenarlarına çizilen paralel doğrular sayesinde karışımların ölçeklendirilmesi kolaylıkla yapılır.
- e) Üçgenin içindeki bölgede üçlü karışım oluşturularak, homojen ve heterojen bölgeler çözünürlük eğrisi ile ayrılarak gösterilebilir.

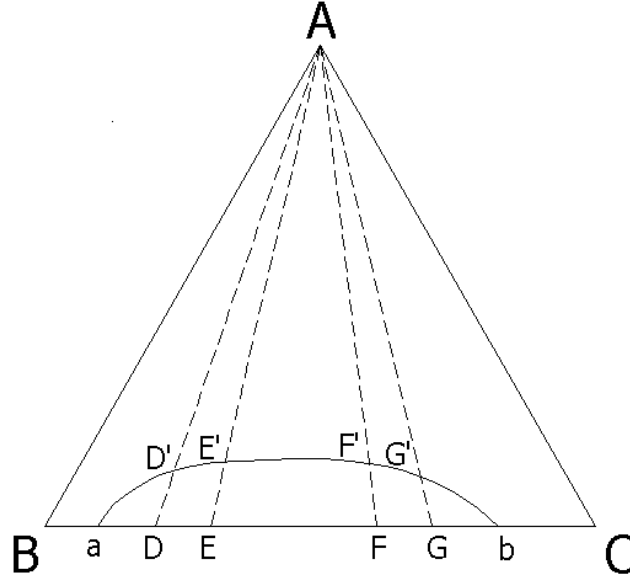


Şekil 2.2 : Üç bileşenli bir sistemin eşkenar üçgende gösterilmesi

Ekstraksiyon işleminin yürütülebilmesi için en az bir karışımın oluşması ve fazların karşılıklı etkileşim göstermesi gerekmektedir. B ve C karışımları, birbiri içinde çözünmediği veya az çözüldüğünde, her iki karışım da çözünebilir A bileşeninin karışıma ilave edilmesiyle, B ve C karışımlarının birbiri içerisindeki çözünürlüğü artırılır. Bu durumda oluşan kompozisyon üçgen faz diyagramına taşınabilir [17].

Şekil 2.2'de karışımların oranı % 30 A, % 40 B ve % 30 C olarak ifade edilebilir.

2.2.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi



Şekil 2.3 :Üçgen diyagramda çözünürlük eğrisi

Birbirinde sınırlı bir çözünürlük gösteren iki sıvı (B ve C) ve bunlarda tamamen çözünebilen bir madde (A) söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil 2.3'de görüldüğü gibidir. Diyagramda a ve b noktaları A maddesi yokken B ve C sıvıları arasındaki karşılıklı sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Buna göre bileşimi a ve b arasında olan bir B-C ikili karışımı, kompozisyonları a ve b ile gösterilen iki faza bölünür. D bileşimindeki karışıma A bileşeni ilave edildiğinde mevcut iki fazın oranı gitgide değişir ve fazlardan biri (burada C içeriği fazla olan faz) gitgide azalarak D noktasında kaybolur ve karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktaya ayrılma noktası denir. E,F,G ikili karışımları için de benzer işlem uygulandığında üç bileşenin bir arada homojen karışım oluşturdıkları sınırlar (E', F', G') tespit edilebilir.

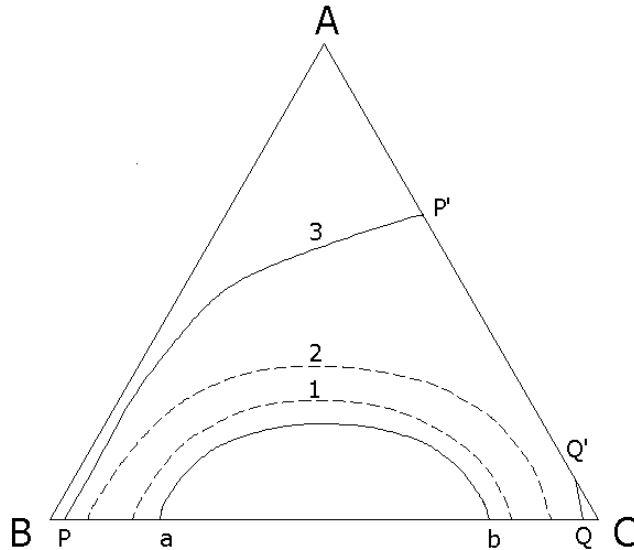
Bununla beraber, homojen ikili karışımlar hazırlayıp ortamı heterojen kılacak üçüncü bir bileşenle titrasyon yaparak da ayrılma noktaları bulunabilir. Bu noktaların birleştirilmesi ile elde edilen eğri, üçlü sistemin “çözünürlük eğrisi” (binodal eğri)'dir [15].

2.2.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi

Bir maddenin çözünmesiyle elele giden entalpi değişimi biliniyorsa, sıcaklık değişmelerinin çözünürlük üzerindeki etkisini önceden kestirmek mümkündür. Bunun için, genel denge ilkelerini hatırlamak yeterlidir.

Dengesi bozulan bir sistemin, bu dengeyi yeniden kuracak yönde bir tepkime göstermesi, Le Chatelier ilkesi ile açıklanabilir: “Başlangıçta denge halinde bulunan bir sistemin, dengesini tayin eden etkenlerden herhangi birinde bir değişiklik yapılırsa, sistem buna karşı değişikliği mümkün oranda küçültecek yönde bir tepkime gösterir.” [14].

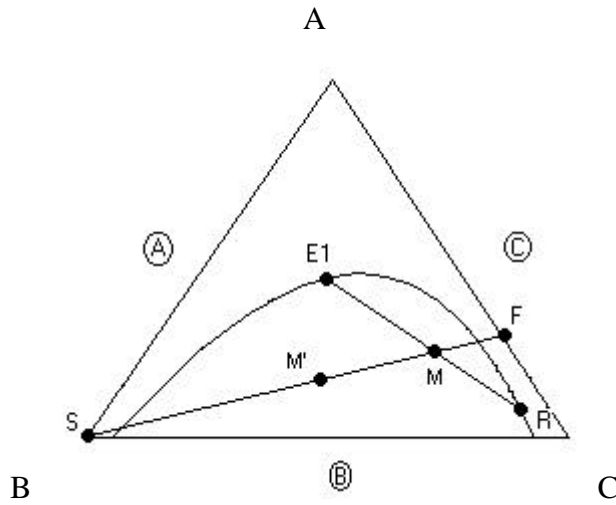
Çözünürlük eğrisinin (çözünürlük izotermi) sıcaklığın artması veya azalması durumunda bölgedeki konumu da değişecektir. Karışma ve ayrılma noktaları da değişeceğinden çözünürlük eğrisi üzerinde temsil edilen bağlantı doğruları da (konode) etkilenecektir. Sıcaklığın düşürülmesi ile çözünürlük azalır ve ayrılma alanının büyümesine neden olur (Şekil 2.4). Sıcaklığın yükselmesi ise; yüksek çözünürlükten dolayı ayrılma alanının küçülmesine ve daha ileri bir sıcaklıkta yok olmasına neden olur. Çözünürlük izotermi tayin edilirken işlemler sabit sıcaklıkta yapılmalıdır [15].



Şekil 2.4: Sıcaklığın çözünürlük eğrisi üzerine etkisi

2.2.6. Çözünürlük Diyagramı-Dağılma Katsayısı-Bağlantı Doğrusu İlişkisi

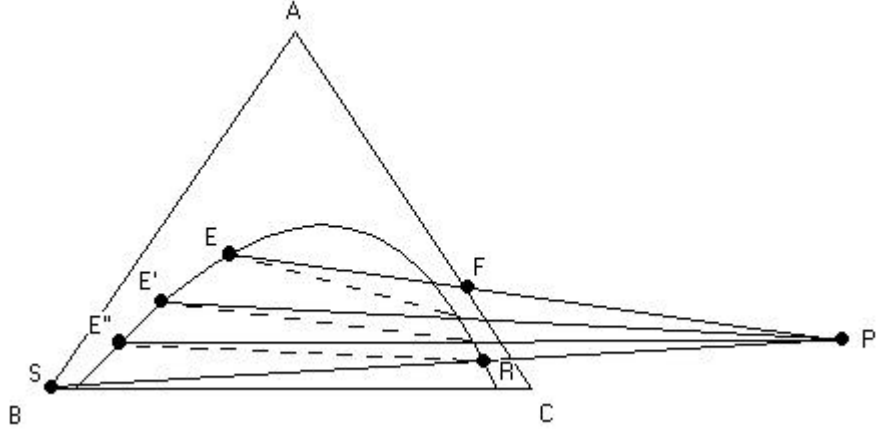
Üç bileşenin karşılıklı olarak çözünmesi sonucu oluşturdukları homojen ve heterojen karışımlar çözünürlük eğrisiyle ayrılırlar. Çözünürlük eğrisinin altındaki bölge olan heterojen alanda hazırlanan bir karışım, fazlar kuralına (dengesine) göre, çözünürlük eğrisi üzerinde oluşan noktalarda fazlara ayrılır. Bu iki noktayı birleştiren doğruya Bağlantı Doğrusu, Denge Doğrusu veya Konjugen Hattı (Konode) denir [15].



Şekil 2.5 : Üçgen diyagramda bağlantı doğrusu ve karışım noktası

Heterojen alanda oluşan karışımındaki M noktası, çözünürlük eğrisi üzerinde oluşan fazların karşılıklı oluşturduğu kompozisyon olup, karışıma ilave edilen bileşenden dolayı yinelenen M' (Karışım Noktası) noktaları oluşturur (Şekil 2.5).

Bağlantı yani denge doğruları birbirine paralel olmayan doğrulardır. Bu doğruların uzantıları bazı karışımlar için P noktasında (Şekil 2.6) kesişerek bir kutup noktası oluşturduğu halde, bazı karışımlar için ise bir kutup noktası vermezler.



Şekil 2.6 : Bağlantı doğrularının kesiştiği kutup noktası veren faz diyagramı

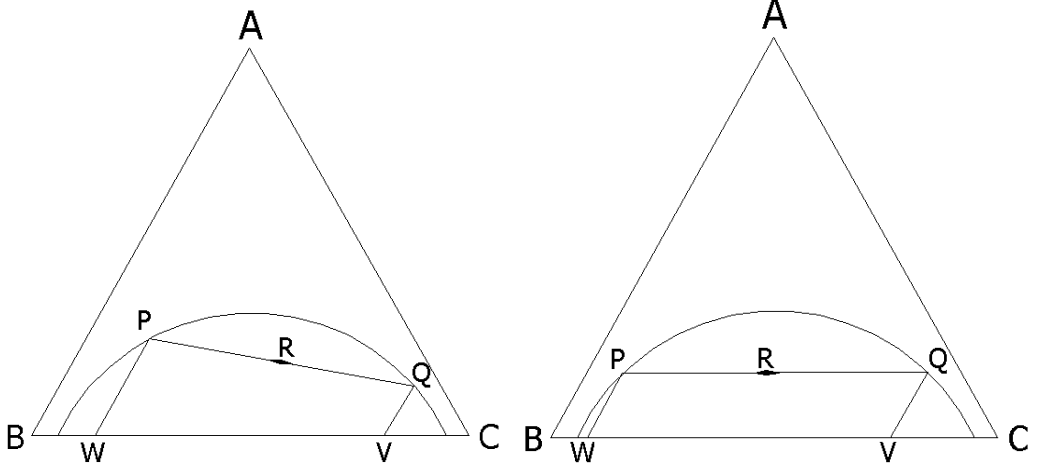
Bir faz diğerine net olarak dönüşmüyorsa, bu iki faz birbiriyle denge durumundadır denir.

R noktasındaki bir üçlü karışımın bir arada dengede bulunan P ve Q fazlarına ayrıldığı kabul edilirse, P fazı B bakımından, Q fazı da C bakımından zengindir (Şekil 2.7.a/b/c). P ve Q noktalarından üçgen kenarına çizilen paralellerin uzunlukları (PW, QV) bu iki fazdaki A bileşeninin konsantrasyonu ile orantılıdır. A bileşeninin B ve C arasındaki dağılım katsayısı;

$$D = \frac{\text{Q fazındaki A konsantrasyonu}}{\text{P fazındaki A konsantrasyonu}} = \frac{QV}{PW} \quad (2.12)$$

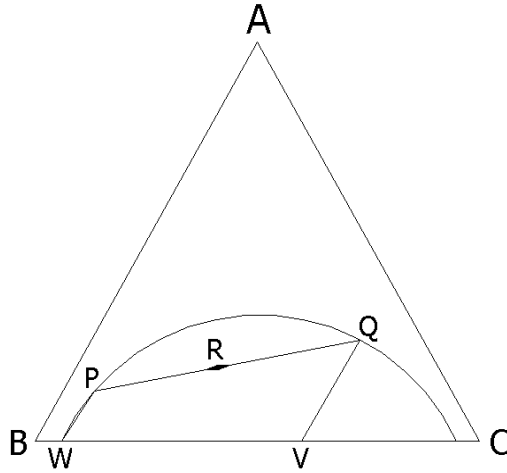
olacaktır. Buradan dağılım katsayısı ve bağlantı doğrusunun birbiri ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 2.7 a, b ve c' de dağılım katsayıları üçgendeki konumlarına göre belirtilmiştir.



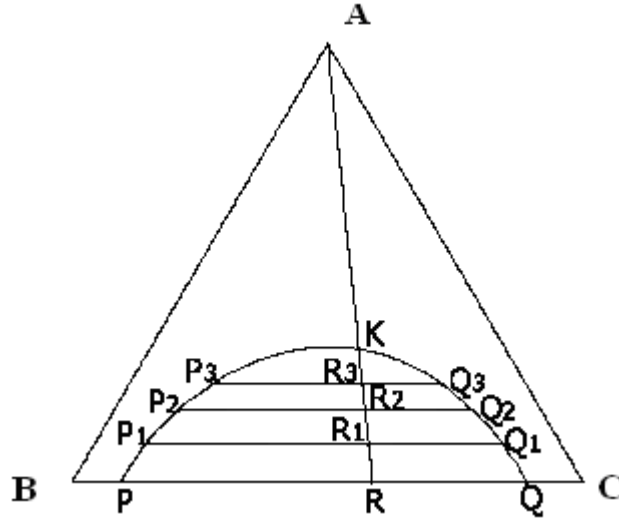
Şekil 2.7.a : Üçgen diyagramlarda bağlantı
doğrusu $D < 1$

Şekil 2.7.b : Üçgen diyagramlarda bağlantı
doğrusu $D = 1$



Şekil 2.7.c : Üçgen diyagramlarda bağlantı
doğrusu $D > 1$

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi R (R_1 , R_2 , R_3) değerleri; heterojen karışımların kompozisyonlarını, P ve Q noktaları da buna karşılık olan fazları temsil etmektedirler. Heterojen karışım A maddesinin kontrollü olarak ilave edilmesiyle, bağlantı doğruları (P_1-Q_1 ’den P_3-Q_3 ’ e) gittikçe kısalır.



Şekil 2.8 : Bağlantı doğruları ve kritik karışma noktası

Bağlantı Doğruları, artan A değerlerinde gittikçe kısaltılmaya başlar öyle ki şekildeki K noktasında, bağlantı doğrusu bir nokta haline gelir. P ve Q fazlarının kompozisyonu aynı olur. Fazlar homojen faza geçer ve dağılım katsayısı da $D=1$ sabit olur. İşte bu K noktasına Tepe Noktası veya Kritik karışma noktası denir [18].

2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYON

Hidrofilik yapıya sahip olan asitler (laktik asit gibi) yapıları gereği yaygın olarak kullanılan organik çözücülerle çok az ekstrakte edilirler. Bu nedenle sulu fazdan geri kazanılması için reaktif ekstraksiyon düşünülebilir. Uygun bir ekstraktan ile bu asitlerin reaktif ekstraksiyonu iyi sonuçlar veren konvensiyonel bir prosestir. Reaktif ekstraksiyon, ekstraktan ve ekstrakte edilecek olan madde arasında oluşan reaksiyonla gerçekleşir.

Organik fazdaki ekstraktan, sulu fazdaki madde gibi davranır ve organik fazda çözünebilen bir kompleks oluşturur. Bu kompleks organik fazda çözünür. Ekonomik bir geri kazanım için yüksek dağılma katsayıları gereklidir.

Karboksilli asitlerin reaktif ekstraksiyon yöntemiyle sulu çözeltilerinden geri kazanılması için genellikle uzun zincirli tersiyer aminler kullanılır. Ekstraksiyon sırasında kullanılan amin bir organik çözücü ile seyreltilir. Buradaki amaç ekonomik olmasının yanında, çözücü fazın viskozite ve yoğunluğunun kontrol edilebilmesidir.

Organik asitlerin geri kazanılmasında kullanılan reaktif ekstraksiyona ait denge reaksiyonunu aşağıdaki şekilde gösterebiliriz [19].



A: Asit

B: Amin

Oluşan kompleks pq kompleksidir.

Denge sabiti;

$$K_{pq} = [A_p B_q]_{org} / [A]^p \cdot [B]^q \quad (2.14)$$

şeklinde gösterilebilir.

Ekstraksiyon sonucu oluşan kompleksle kullanılan seyreltici arasında kuvvetli bir etkileşim varsa denge reaksiyonunu şu şekilde gösterebiliriz.



A: Asit

B: Amin

D: Seyreltici

$$K_{pqr} = [A_p B_q D_r] / [A]^p \cdot [B]^q \cdot [D]^r \quad (2.16)$$

Yükleme değeri ise organik fazdaki asit konsantrasyonunun organik fazdaki toplam amin konsantrasyonuna oranıdır. Yükleme değeri, birim ekstraktan başına, organik fazdaki asit miktarı olarak tanımlanabilir [20].

$$Z = C_A \text{ org.} / C_B \text{ tot.} \quad (2.17)$$

Z : Yükleme değeri

C_A : Organik fazdaki asit konsantrasyonu

$C_B \text{ tot.}$: Organik fazdaki toplam amin konsantrasyonu

2.4. ÜÇÜNCÜ FAZ OLUŞUMU

Organik seyrelticiler içinde çözünen uzun zincirli tersiyer aminlerle laktik asidin ekstraksiyonunda sulu ve organik fazlar arasında bir üçüncü faz oluşumu söz konusu olabilir ve bu yüksek devirdeki santrifujle bile giderilemez.

Üçüncü faz oluşumu ekstraksiyonu kısıtlayan bir durumdur. Emülsiyon oluşumunu önlemenin en iyi yolu organik çözücüye modifiye edicinin ilavesidir. Bu da uzun zincirli bir alifatik alkol olabilir. Bazen uzun veya kısa zincirli tersiyer amin karışımı da üçüncü fazın oluşumunu engeller. Üçüncü faz oluşumunu önleme faz ayrımını kolaylaştırır ve çalışma süresini kısaltır [19].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ORGANİK ASİTLER VE ÜRETİM METODLARI

Organik asitler asidik özelliklere sahip organik bileşiklerdir. Asiditeleri yapılarındaki karboksil grubundan $-\text{COOH}$ kaynaklanan karboksilli asitler en yaygın organik asitlerdir. $-\text{OSO}_3\text{H}$ grubunu içeren sülfonik asitler, diğerlerine göre kuvvetli asitlerdir. Asidin eşlenik bazının bağlı stabilitesi onun asiditesini belirler. Diğer gruplarda $-\text{OH}$, zayıf olarak asidite verebilir. Biyolojik sistemlerde organik bileşikler yalnız bu grupları ihtiva etse de organik asit olarak bahsedilmez. Genel olarak organik asitler kuvvetli mineral asitler gibi suda tamamen çözünmeyen zayıf asitlerdir. Formik asit ve asetik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asitler su ile karışabilir fakat benzoik asit gibi yüksek molekül ağırlığına sahip organik asitler moleküler (nötral) formda çözülemez. Organik asitlerin çoğu organik çözücülerde çözünür. Düşük karbonlu (C-C4) karboksilik asitler suyla karışabilir ve keskin kokuya sahip korozyif sıvılardır. (C5–C9) suda kısmen çözünebilen yağlı sıvılar olup, C10 ve üstündekiler suda çözünmez [21].

Karboksilli asitler organik sentez yoluyla aşağıdaki yöntemlerle elde edilirler.

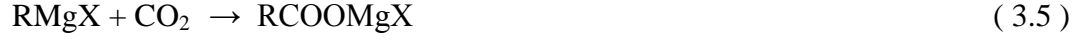
1. Primer alkol veya aldehitlerin oksidasyonu

Primer alkoller bir derece yükseltgenirse aldehitler oluşur. Aldehitler yükseltgenirse karboksilli asitler oluşur. Yani primer alkoller 2 kademe yükseltgenirse karboksilli asitler oluşur.

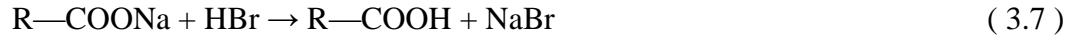


2. Nitrillerin hidrolizi



3. Grignard bileşiklerinin CO₂ ile reaksiyonu (H₂SO₄ katalizörlüğünde)

4. Karboksilli Tuzlarından,



Karboksilat tuz Karboksilli asit

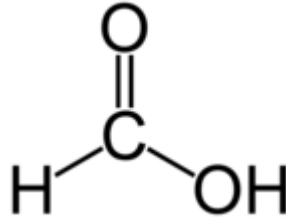
Karboksilli asitlerin molekülleri arasında dihidrojen bağı vardır. Bundan dolayı aynı karbon sayılı, eter, aldehit, keton ve alkollerden daha yüksek sıcaklıkta kaynarlar. Su ile hidrojen bağı oluşturabildiklerinden suda kolayca çözünürler. Ancak zayıf asit olduklarından suda az iyonlaşırlar. Molekül ağırlığı arttıkça iyonlaşma yüzdeleri azalır. Homolog sıra oluşturabilirler. Aktif metallerle H₂ gazı açığa çıkarırlar. Alkoller yalnızca K ve Na gibi metallerle tepkime verirken, asitler ise K, Na, Mg, Zn gibi metallerle de tepkime verirler. Bu özellik karboksilli asitleri alkollerden ayırır.

Yağ ve gazların aktivitesinin sağlanmasında basit organik asitlerden olan formik ve asetik asit kullanılır. Bu organik asitler metallerle HCl ya da HCl ve HF karışımları gibi kuvvetli mineral asitlerinden daha az reaktif olurlar. Bu nedenle organik asitler yüksek sıcaklıklarla yada asit ve boru ile uzun süreli kontaminasyonlarda tercih sebebidir. Sitrat ve asetat gibi konjuge bazlı organik asitler biyolojik uyumlu yağ çözeltilerinde kullanılır.

Biyolojik sistemler hidroksil ve karboksil grupları içeren laktik ve sitrik asit gibi birçok kompleks organik asitler oluştururlar. İnsan kanı ve idrarı da amino asitlerin, nörotransmitterlerin ve yiyecek bileşiklerinden kaynaklı bağırsak bakteri aktivesinden kaynaklanan organik asit ayrışım bileşiklerini içerir.

Günümüzde özellikle gıda sanayinde karboksilli asitlerin doğal yollarla üretilmeleri (fermantasyon prosesi) tercih edilen bir yöntemdir. Düşük uçuculuktaki karboksilli asitlerin fermentasyon karışımından eldesine ait konvansiyonel yöntemler reaktif ekstraksiyona dayanmaktadır [22].

3.1.1. Formik Asit (HCOOH)



Formik asit (lat: acidum formicum) renksiz, aşındırıcı, yakıcı ve akıcı bir sıvıdır.

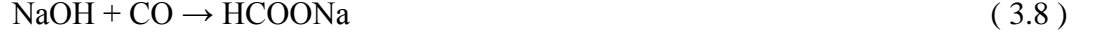
Latince ifadesi olan formicum, “formica” karıncadan gelmektedir. 1671 yılında John Ray tarafından kırmızı karıncalardan izole edilerek elde edildiği için karınca asidi olarak adlandırılmıştır. Isırgan otunda (yakıcı), kelebeklerde (cerura vinula) ve karıncalarda savunma amaçlı kullanılabildiği gibi avlanma maksadıyla da kullanılır.

Tablo 3.1: Formik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sistemik adı	Formik asit
Diğer adı	Methanoik asit
Kimyasal formülü	HCOOH
Kapalı formülü	CH ₂ O ₂
Molekül ağırlığı	46.0254 g/mol
Erime noktası	-8.4 °C
Kaynama noktası (760 mmHg)	100.8 °C
Yoğunluğu (20°C)	1.22 g /cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	Su, ethanol, glikol
Yanma(parlama) noktası	69 °C
Asitlik (pKa)	3.75

Su, etanol ve glikol ile çözünebilen en temel karbon asitidir. Formik asit kimyasal endüstride karbonmonoksit sentezinden elde edilir.

Sodyum hidroksit 8 bar ve 120 °C 'de karbon monoksitle sodyum formiata dönüşür.



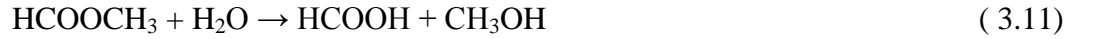
Sodyum formiat sülfürik asitle formik asit ve sodyum sülfata dönüşür.



Metanolden de karbonmonoksit vasıtasıyla formik asit iki aşamada elde edilir. Ara ürün olan formik asit metil ester ortaya çıkar. Sonuçta metanol geri kazanılır.

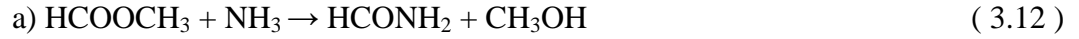


Metanol 80 °C de ve 40 atm.de karbonmonoksitle formik asit metil esteri oluşturur.



Formik asit metil ester su ile olan işlem sonucu formik asit elde edilirken, metanol tekrar geri kazanılır. Günümüzde endüstride tercih edilen yöntemdir.

Formik asit metil esterin hidrolizinde, fazla miktarda su kullanıldığından üreticiler indirekt elde etmek için amonyak kullanırlar. İki aşamalı bu süreçte yan ürün olarak amonyum sülfatın ortaya çıkması istenmeyen bir durumdur.



Formikasit + Amonyak \rightarrow Formamid + Methanol



Formamid burada sülfürik asitle olan reaksiyonunda formikasit ve amonyum sülfat elde edilir. Bir diğer işlemde KOH ile kloroformun hidrolizidir. Hidrosiyanik asit yardımı ile de formik asit elde edilebilir. Yan ürün olarak asetik asitin bütandan elde edilmesinde ortaya çıkar. Metanolden imal etmek ise ikincil bir tekniktir. Metanol, formaldehit ve formik asite dönüştürülür.

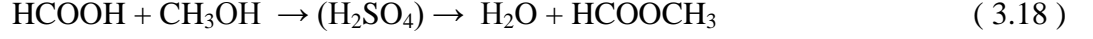
Formik asidin reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



- Metallerle reaksiyona girdiğinde metal formiat ve hidrojene ayrılır.
- Sodyum, formik asitle reaksiyona girince sodyum formiat oluşur ve H₂ açığa çıkar.



- Alkollerle bir katalizör eşliğinde (H₂SO₄) reaksiyona girdiğinde su ve metil ester oluşur.



Formik asit E236 numarası adı altında balık sebze ve meyve ürünlerinin uzun süreli saklanabilmesi için kullanılır. E237 ve E238 numaralı sodyum ve kalsiyum formiat da katkı maddesi olarak kullanılır. Tıpta antiromatizmal olarak ve genetik alanda kullanılır.

Tekstil ve deri endüstrisinde aşındırma, yakma ve su geçirmezlik özelliklerinde kullanılır. Türkiye 250'nin üzerindeki deri işleme tesisi için Almanya'dan yüksek miktarda formik asit ithal etmektedir [23].

Formik asidin tuzları olan di formiyatlar, anti bakteriyel oldukları için antibiyotiklere karşılık olarak yem sanayinde oldukça geniş yer tutarlar. Bakterileri yok ettiğinden dezenfektan maddesi olarak kullanılmaktadır.

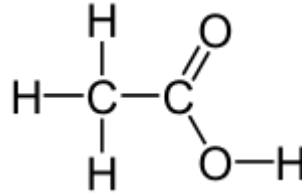
Kimya endüstrisinde genel olarak organik sentezlerde ve lastik üretiminin nötralizasyonunda formik asitten faydalanılır. Elektronik üretim aşamalarında lehimleme sürecinde indirgeme maddesi olarak değerlendirilir. Arıcılıkta varroa (parazit) akarlarının yok edilmesinde, havaalanlarında iniş pistlerinde buzlanmayı önlemek için kullanılır. Bunların dışında değerli taşların ve mücevherlerin temizlenmesinde kullanılmaktadır.

Formik asidin atmosfere salınan SO₂'in emilimi prosesinde asit regülatörü olarak kullanımı, sağlık ve ileri teknoloji, araştırma geliştirme alanlarında kullanımı ile ilgili birçok proje yürütülmektedir.

Gelecekte formik asidin mobil telefonlar ve taşınabilen elektronik cihazlar için mikroenerji donanımlı bir enerji kaynağı olması için çalışmalar yürütülmektedir [23].

Formik asidin konsantre buharı ve deriye teması gözleri ve solunum yollarını tahriş etmekte, kızarıklıklara, kabarcıklara neden olmaktadır. Formik asit üretiminin sürekli yapıldığı endüstriyel alanlarda; koruma gözlüğü ve aside dayanıklı eldiven kullanılmalıdır. Havada %12 - %38 arasındaki bir hacimde formik asit buharı patlayıcı karışım teşkil edebilir. Nikel katalizörleri ve nitrometan kullanımında patlama tehlikesi vardır. Buharı havadan ağır olduğu için yanıcıdır.

3.1.2. Asetik Asit (CH₃COOH)



Asetik asit, karboksilli asitlerden olup, formik asit gibi suda çok iyi çözünür. 16.64 °C altında berrak sıvı halden buzlu bir görünüme geçtiğinden, donmuş asetik asit (acidum aceticum glaciale) olarak da adlandırılır.

%100'lük saf asetik asit oda sıcaklığında berrak ve renksizdir. Keskin sirke kokusuna sahip bir sıvıdır. 118.5 °C'de azeotrop teşkil etmez. Tabiatта serbest olarak bazı bitki özlerinde ve hayvanların salgılarında bulunur. Karbonhidratların yükseltgenmesiyle oluşur.

Tablo 3.2 : Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sistemantik adı	Asetik asit
Diğer adı	Etanoik asit
Kimyasal formülü	CH ₃ COOH
Kapalı formülü	C ₂ H ₄ O ₂
Molekül ağırlığı	60.052 g/mol
Erime noktası	16.64 °C
Kaynama noktası	118.5 °C
Yoğunluğu (20°C)	1.046 g/cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	Her oranda
Yanma (parlama) noktası	37°C
Asitlik (pKa)	4.76

Hromatka ve Ebner 1949'da etanolun oksidasyonu ile asetik asit elde ettiler. Fermantasyon durma noktası < %5 O₂ 'dir [24]. Asetik asit teknik olarak biyolojik veya sentetik yolla imal edilebilir. Odunun kuru destilasyonu ile 350 °C'de, % 82 su, % 7 çözünmüş katran ve % 8 – 10 asetik asit elde edilebilir.

Metanol karbonizasyonu ile saf asetik asit üretimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Böyle proseste bir metanol molekülüne bir CO molekülü ilave edilir.

Kimya Endüstrisinde kullanılan asetik asit bu yöntemle elde edilir.



Asetaldehitin yükseltgenmesiyle eldesi diğer bir yöntemdir.



Sentetik yöntemlerin dışında besin sanayinde kullanılmak üzere şekerli ve nişastalı besin maddeleri fermantasyon ile alkole dönüştürülür.

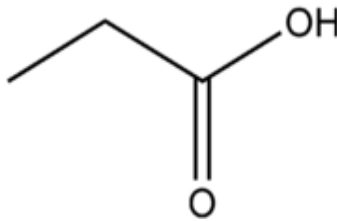
Daha sonra asetik asit bakterilerinin katılımı ile etil alkol asetaldehit üzerinden enzimatik olarak asetik asite yükseltgenir.



Metaller (Fe, Mg, Zn) seyreltilmiş asetik asitle tuzlarını oluştururlar. Asetik asit tuzlarına asetat denir. Alkollerle esterleri teşkil ederler. Katalizatör vasıtasıyla etanol ile reaksiyonu sonucu asetik asit etil ester ortaya çıkar.

Asetik asit sanayide birçok kimyasal maddenin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kireç kalıntı ve tortularını, cam ve madeni yüzeylerdeki birikmeleri temizlemekte, sirke üretiminde ve gıda sanayinde katkı maddesi olarak (E260), plastik maddelerde ve tutkal imalatında kullanılan polivinil asetatın üretiminde, tekstil ve deri endüstrisinde, çözücü olarak kimya sektöründe (etil ve butil asetat), ve fotoğraf filmlerinde kullanılmak üzere selüloz asetatın yapımında kullanılmaktadır.

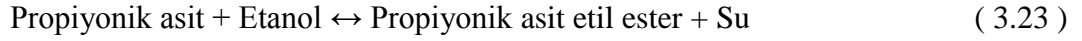
3.1.3. Propiyonik Asit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$)



Propiyonik asit (yunanca protos ve pion “yağ”) renksiz, keskin hoş olmayan ekşimsi kokulu, yağlı akışkan bir sıvıdır. Formik asit ve asetik aside göre daha zayıf bir karbon asididir.

Sulu tuz çözeltilerinde yağ tabakası oluşturmaktadır. Tuzları ve esterleri propiyonatlar olarak adlandırılırlar. Her durumda su, alkol, etanol, eter ve kloroformda çözünür. Birçok sıvıyla azeotrop bir karışım verir [25].

Örneğin,

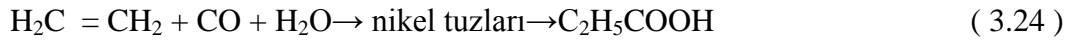


Bu reaksiyon için sıcaklık ve katalizör (H_2SO_4) gereklidir.

Tablo 3.3: Propiyonik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sistemik adı	Propiyonik asit
Diğer adı	Metil asetik asit veya Etil formik asit
Kimyasal formülü	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Kapalı formülü	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Molekül ağırlığı	74.08 g/mol
Erime noktası	-21.5 °C
Kaynama noktası (760 mmHg)	141.15 °C
Yoğunluğu (20°C)	0.9934 g /cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	Her oranda
Asitlik (pKa)	4.88

Propiyonik asit teknikte, etilen, karbonmonoksit ve su ile nikel tuzlarının tepkimesi ile elde edilir.



Propiyonik asidin laboratuvarında bakır oksitle oksidasyonu 1-Proponal veya propiyonik aldehit elde edilmesine imkan tanır. Endüstriyel olarak propan aldehitin yükseltgenmesiyle elde edilir.



Propiyonik asit asetik asit gibi antiseptiktir ve uzun süreli korumalarda katkı maddesi olarak mayalanmış gıdalardan ekmek ve unlu mamüllerde, tereyağı ve peynir aromasında kullanılmaktadır. Esterleri çiçeksi ve meyvemsi kokuları nedeniyle parfüm ve yapay tatlandırıcıların yapımında kullanılır [26]. Eczacılıkta, tıpta, veterinerlikte ve ziraatte propiyonik asitin esterlerinden faydalanılmaktadır.

Böcek ilaçlarında, zirai kimyasallarda, kauçuk ve boyalarda, plastiklerde kullanılır. Farelerde yapılan deneylerde kanser benzeri değişikliklere neden olduğu gerekçesiyle 1988'de Almanya'da yasaklanmış fakat yeni Avrupa Birliği standartlarında kullanımına tekrar izin verilmiştir [27].

3.2. ÇÖZÜCÜLER

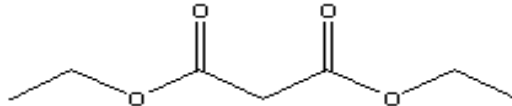
Genel anlamda çözücü dendiğinde, gazları, diğer sıvıları ve katıları çözme işleminde rol oynayan aktif etkenler anlaşılır. Günlük yaşamda çözücü kavramı maddelerde istenmeyen kokuları önlemede sağlık ve çevre koruma önlemlerinde karşımıza çıkar.

Çözücüler maddeleri ayırmada, temizlemede, bölmede, karışımlarda ve değişimlerinde önemlidirler. Teknik olarak kullanılan çözücüler;

- Su
- Organik çözücüler; Alkol, Ester, Eter, Benzol, Toluel, Alkanlar'dır [6].

Tezdeki çalışmalarda kullanılan çözücüler (dietil malonat, dietil fumarat ve dietil karbonat) hakkında genel bilgiler aşağıdaki gibidir.

3.2.1. Dietil Malonat



Malonik asit 1858’ de malik asidin oksidasyonu ile elde edilmiş olup Latince ifadesi “malum” elmadan gelmektedir. Malik asitin diğer adıda elma asididir.

Malonik asit (IUPAC sistematik adı propanedioic acid) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ yapısı ile dikarboksilik asittir. Dikarboksilik asitlerde karbon zinciri uzunluğu C2 ile C24 arasındır. C24’den uzun yapısı çok nadirdir.

Ester ve Tuzları “malonatlar” olarak adlandırılırlar. Dietil malonat (DEM), malonik asidin dietil esteridir [28].

Dietil malonatin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.4: Dietil Malonat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

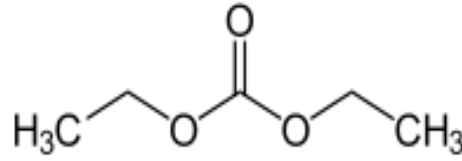
Sistematik adı	Dietil Malonat
Diğer adı	Propanedioic acid diethyl ester
Kimyasal formülü	$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
Kapalı formülü	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$
Molekül ağırlığı	160.17 g/mol
Erime noktası	-50 °C
Kaynama noktası	199 °C
Yoğunluğu (20°C)	1.055 g/cm ³ , sıvı
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	Çok az
Yanma(parlama)noktası	93 °C

Malonik asit molekülünde 2 karboksil grubuyla birlikte bulunan oldukça basit bir dikarboksilik asittir. Dietil malonat formunda, her iki hidroksil grubunun (-OH) yerini birer ethoksi (- O Et ; - OCH₂CH₃) grubu almıştır. Metilen grubu (-CH₂-), dietil malonat molekülünün, malonik kısmının ortasında iki karbonil grupla (-C (=O)-) ilişkilidir. Dietil malonat renksiz ve hoş kokulu, 199 °C’de kaynama noktasına sahip bir sıvıdır [29].

Malonik asit ve esterleri aktif metilen gruplarıdır. Ara ürünler olarak 1,3-dikarboksilik asitli metilen gruplarından, barbituratların, B1 ve B6 vitaminlerinin sentezinde, tarımsal kimyasallarda ve eczacılıkta kullanılır. Ayrıca tatlandırıcı ve hoş kokulu bileşiklerin elde edilmesinde faydalanılır.

Yüksek zincirli karbonlu olanları metal işlerindeki sıvı bileşenlerinde, yüzey aktif maddelerinde, yağlama maddelerinde, tekstilde nemlendirici ve yumuşatıcı olarak temel ürünlerin ara bileşenleri olarak kullanılmaktadır. Düşük zincirli olanlardan daha çok akışkanlaştırıcı ve çözücü olarak yararlanır.

3.2.2. Dietil Karbonat



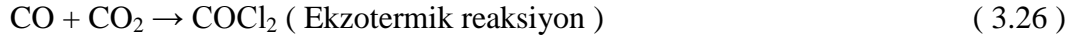
Tablo 3.5: Dietil Karbonat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CAS No.	105 – 58 – 8
Sistematik adı	Dietil Karbonat
Diğer adı	Carbonicaciddiethylester Ethyl carbonate , Diatol
Kimyasal formülü	(CH ₃ CH ₂ O) ₂ CO
Kapalı formülü	C ₅ H ₁₀ O ₃
Molekül ağırlığı	118.13 g/mol
Erime noktası	- 43 °C
Kaynama noktası	126.8 °C
Yoğunluğu (25°C)	0.975 g/ml
Sudaki çözünürlüğü	çözünmez
Yanma (parlama) noktası	25°C
Buhar basıncı (20°C)	1.1 kPa

Dietil karbonat oda sıcaklığında, açık, berrak formülü etere kokan bir sıvıdır. Kimyada nitroselüloz, selüloz eter, sentetik ve doğal reçine elde edilmesinde çözücü olarak kullanılır. Organik sentezlerde önemli bir ara ürün olarak kullanılır.

Eczacılıkta; farmasötikte ve böcek ilaçları endüstrisinde, lityum iyonlu elektrolit pil karışımlarında kullanılmaktadır. Alkol, ester ve ketonlarla karışım verebilmektedir. Orta derecede toksik, tahriş edici ve kuvvetli narkotik özelliğindedir.

Elde edilmesinde karbonil klorür (fosgen) ve etanol kullanılır. Fosgen* ile olan reaksiyonunda (susuz) % 1'lik etanol kullanılır [30].



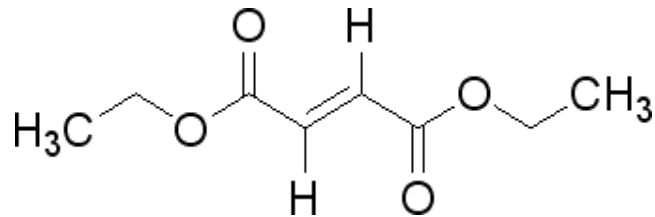
Elde edilen dietil karbonat, hoş kokulu ve zehirli olmayan bir sıvıdır.

Laboratuvarında, karbon tetraklorit ve oleum'dan ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) elde edilebilir.



*Fosgen, (karbonil klorür); $\text{O}=\text{CCl}_2$ oda sıcaklığında gaz haline geçer ve solunduğunda akciğerdeki hücrelerde, hidroliz sonucu HCl oluşturarak, hücrenin yıkımına neden olur. Kimyasal silah olarak ta kullanıldığından oldukça tehlikeli ve ölümcüldür. Endüstriyel anlamda daha çok difosgen ve trifosgen olarak kullanımına rastlanmaktadır.

3.2.3. Dietil Fumarat



Tablo 3.6: Dietil Fumarat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CAS No.	623 – 91 – 6
Sistemik adı	Dietil Fumarat
Diğer adı	E-2-Butenedioic acid diethyl ester
Kimyasal formülü	$C_2H_5OCOCH=CHCOOC_2H_5$
Kapalı formülü	$C_8H_{12}O_4$
Molekül ağırlığı	172.20 g/mol
Erime noktası- (Bozunma ve süblimleşme yok)	0.2 °C
Kaynama noktası– (Bozunma yok)	218 - 219 °C – 1013 hPa basınçta
Yoğunluğu (20°C)	1.0520 g/cm ³ , relatif yoğunluk
Sudaki çözünürlüğü (25°C)	3.1 g/l çözünebilir
Yanma (parlama) noktası	104 °C
Buhar basıncı (25°C)	260 Pa
Partition katsayısı log ₁₀ P _{ow}	Log Pow 2.12 (25°C)

Dietil Fumarat, Malathion'un ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) elde edilme prosesinde kullanılan, molekül ağırlığı 172.2 g/mol olan, beyaz kristal ve renksiz bir sıvıdır [31].

Halen Türkiye'de de zirai ilaçlar kategorisinde, % 2, % 25 ve 190 gr/l' lik kullanıma sunulan malathion, süs bitkilerinden, sebze, yem, meyve, tütün, mısır, pamuk ve tüm Akdeniz ürünlerinde insektisist kullanılmaktadır. Ancak malathion'un, oldukça zehirli olan malaaxon'a dönüşmesi ve insan yaşamı için tehlike arz edip etmediği araştırma konusudur.

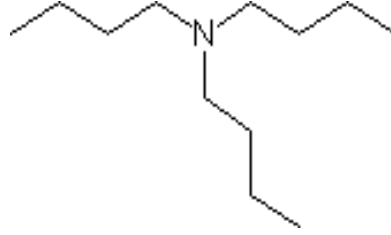
Dietil Fumarat, asidik solüsyonlarda stabildir. Nötral veya alkali solüsyonlarda stabilitesini kaybeder [32].

Endüstride tarım ve zirai ilaçlarda, tatlandırıcılarda, ara ürün olarak plastikleştirici akışkanlarda ve yüzey kaplama cilalarında kullanılır.

Suyla karışması iyi sonuç vermez. Göz ve cilt için tahriş edici, solunum ile sindirim sistemi açısından tehlikelidir. Tıpta, mutajenisite ve kopyalama gibi alanlarda yapılan araştırmalarda kullanılmaktadır. Nörotoksik etkisi hakkında henüz bir sonuç saptanmamıştır [32].

3.3. EKSTRAKTAN OLARAK KULLANILAN AMİNLİ VE FOSFORLU BİLEŞİKLER

3.3.1. Tributilamin (TBA)



Tablo 3.7: Tributilamin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

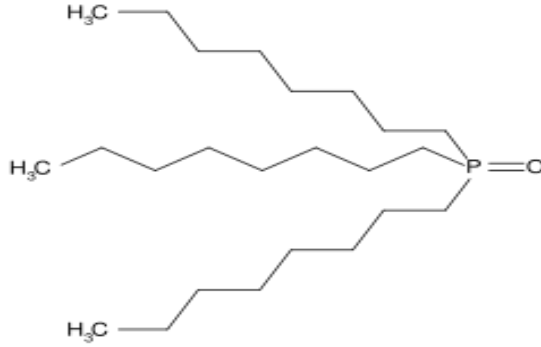
CAS No.	102-82-9
Sistemik adı	Tributilamin
Diğer adı	Tributylamine , Tris-n-butylamine
Kimyasal formülü	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}]$
Molekül formülü	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$
Molekül ağırlığı	185.36 g/mol
Erime noktası	- 70 °C
Kaynama noktası aralığı	216-217 °C
Yoğunluğu	0.78 g/cm ³
Sudaki çözünürlüğü	Az çözünür
Yanma (parlama) noktası	86 °C

Tributilamin donuk sarı renkli, berrak bir sıvıdır. Genelde çözücü olarak kullanılmaktadır. Ara madde olarak farmasötiklerin imalatında, quaterner (dördüncül) amonyum bileşiklerinde, yağ katkı maddelerinde, yüzey aktif maddelerinde ve korozyon önleyicilerde faydalanılan aminlerdendir.

Karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda, birçok bilimsel araştırma ve endüstriyel uygulamada başarılı sonuçlar veren yüksek zincirli aminler kullanılmaktadır [33].

Ekstraksiyon işleminde amini seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin de aminin ekstraksiyon gücü üzerinde etkili olduğu görülmüştür [34].

3.3.2. Tri-n-Oktil Fosfin Oksit (TOPO)



Hoş kokulu, beyaz renkli kristal toz şeklinde olup, yüksek kaynama noktası gerektiren organik çözücülerle kullanılır.

Tablo 3.8: Tri-n-Oktil Fosfin Oksit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CAS No.	78 – 50 – 2
Sistemik adı	Tri-n-oktil fosfin oksit - TOPO
Diğer adı	Tri-n-oktylphosphin oxide
Kimyasal formülü	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$
Molekül formülü	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$
Molekül ağırlığı	386.64 g/mol
Erime noktası	50-55 °C
Kaynama noktası aralığı	201-202 °C (2 Torr)
Yoğunluğu (15°C)	0.88 g/cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	1g/l
Yanma (parlama) noktası (383 K)	110 °C

Organik asitlerin ekstraksiyonunda, ekstraktan olarak tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), tributil fosfat (TBP) ve yüksek molekül ağırlıklı alkil aminlerle ekstraktan olarak uzun süredir çalışılmaktadır.

TOPO oldukça toksik olan fosfor triklorid'den (PCl_3) veya fosfin'den (PH_3) sentezlenir. Fosfin ile fosgen benzer söylemlerinden dolayı karıştırılmaktadır. Fosgen'de ($COCl_2$) fosfor bulunmamaktadır.

TOPO'nun mükemmel kimyasal stabilitesi, yüksek kaynama noktası aralığı ve sudaki düşük çözünürlüğü ekstraktan olarak kullanılmasına olanak sağlar.

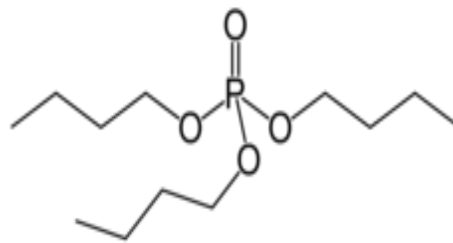
Kuvvetli bir elektron verici ve proton alıcısıdır, bu nedenle metaller ve karboksilli asitler için kompleks oluşturuca ajan olarak, kesikli ekstraksiyonda ve sıvı kromatografisinde kullanılır. Gaz kromatografisiyle hassas fosfor tespiti için uygun olabilen bir fosfor atomu içerir. Kaynama noktasına ulaşmadan dekompoze olur [35].

TOPO, tersiyer alkilfosfin olarak özellikle, metal iyonları için ekstraktan olarak önemlidir. Cylec Industries Inc. Şirketi bu bileşiklerden bazılarını imal ederek, "CYANEX" adı altında tescilli olarak üretimini sürdürmektedir. CYANEX921; % 93'lük, Tri-n-oktil fosfin oksitin ticari adıdır. Kısaca C921 olarak yazılmaktadır.

Bu bileşikler nitelikli, seçkin ekstraksiyon etkileriyle, kimyasal stabilite ve düşük maliyetleri nedeniyle uygun vasıfları taşıdıklarından tercih edilmektedirler [36].

C301 veya C921 bineer karışımları uranyumun sulu HNO_3 ve H_2SO_4 ortamından, ekstrakte edilmesinde kullanılmıştır [37].

3.3.1. Tributyl Fosfat (TBP)

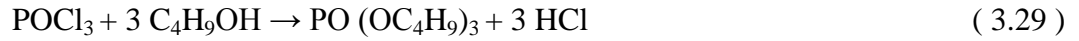


Tablo 3.9: Tributül Fosfat Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

CAS No.	126 – 73 – 8
Sistematiik adı	Tribütül fosfat
Diğer adı	Tri-n-butyl-phosphate
Kimyasal formülü	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ₃ PO
Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
Molekül ağırlığı	266.32 g/mol
Erime noktası	<-80 °C
Kaynama noktası	~130 °C (5 hPa)
Yoğunluğu (25°C)	0.978 g/ cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C)	0.4 g/l
Yanma (parlama) noktası	>150°C
Buhar basıncı (20°C)	0.008 mbar

Renksiz, kokusuz, az uçucu olup suda çok az çözünür. Alken ve fosfor oksitlerle ayrışabilir. 1013 mbar / 20 °C 'de sıvı halde bulunmaktadır. Yanma eğilimini 100 °C den sonra gösterir.

Laboratuvardaki sentezi fosforil klorid ve butil alkol ile gerçekleşir.



Kullanım alanları :

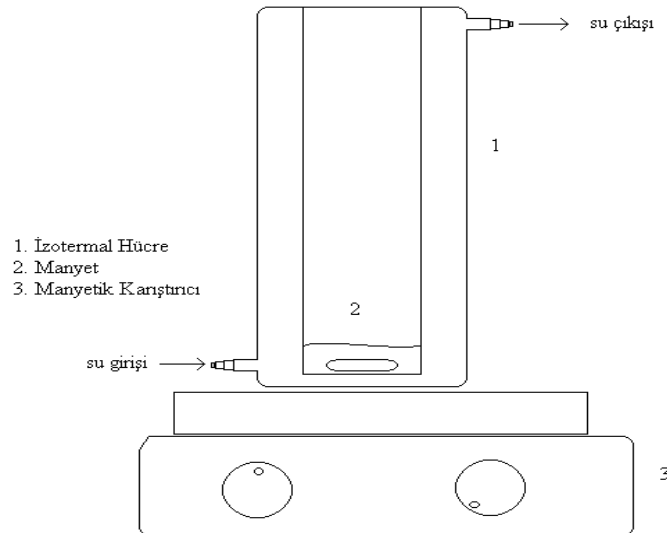
- Endüstride en fazla uçakların hidrolik yağlarında,
- Ayrıştırma ve saflaştırmada,
- Zirkonyum, hafniyum ayırma işleminde,
- Elektro-kimyasal süreçlerde,
- Tekstilde, boyalarda, mürekkepte, floresan boyalarında kullanılmaktadır.
- Ayrıca tarım sektöründe ve nükleer yakıt proseslerinde konsantre çözücü olarak kullanılmakta olup, uranyum, plutonyum ve toryumun sıvı-sıvı ekstraksiyonundan nükleer yakıt elde edilmesinde %30-40' lık bir solüsyon olarak ilave edilmektedir. Tahmini yıllık üretimi dünya genelinde 3000-5000 ton arasındadır [38].

2002 yılında Çin'den Kuzey Kore'ye 20 ton TBP ihraç edilmesiyle, TBP'nin ekstraktan olarak uranyum bazlı nükleer silah elde edilmesinde kullanılacağı haberi 20 Aralık 2002 tarihli The Washington Times'ta Bill Gertz tarafından kaleme alınmıştır.

3.4. DENEMELER

3.4.1. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Çözünürlük eğrisinin çizilmesi için asit - çözücü ve asit - su ikili sistemlerinin belli oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Oranları belli bu homojen karışımlar Şekil 3.1'de görüldüğü gibi izotermal cam bir hücreye alınmıştır. Asit - çözücü ikili karışımlarının her birine ortamı heterojen hale getirmek damla damla su ilave edilmiştir. Ortam heterojen hale geldiği anda su sarfiyatı kaydedilerek komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece çözünürlük eğrisinin çözücü kolu bileşimleri bulunup üçgen diyagramda işaretlenmiştir. Aynı işlemler asit-su ikili karışımlarına uygulanarak ortamı heterojen hale getirmek için bu kez damla damla çözücü ilave edilmiş ve çözünürlük eğrisinin rafinat kolu bileşimleri oluşturulmuştur. Bu noktalar da üçgen diyagram üzerinde işaretlenmiştir. Oluşturulan organik ve rafinat kol eğrileri birleştirilerek su-asit-çözücü üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi tamamlanmıştır.



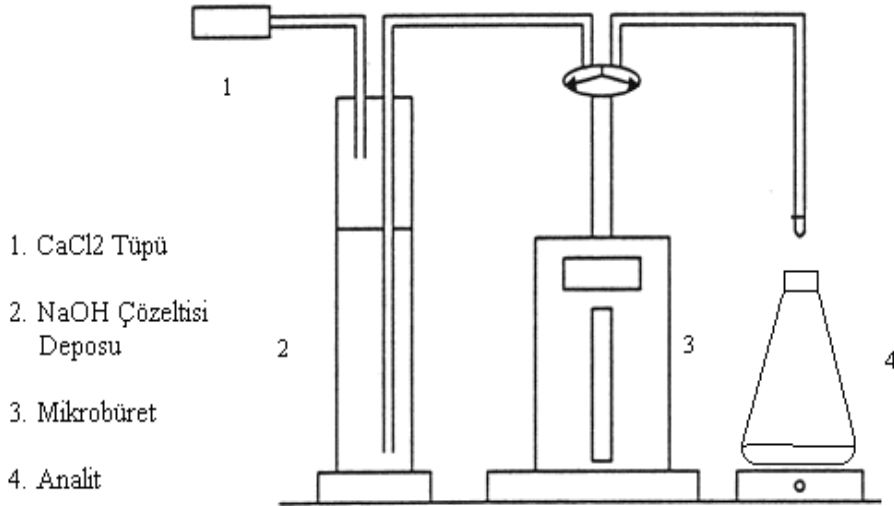
Şekil 3.1: Deney düzeneği I

3.4.2. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Çözünürlük eğrisi çizildikten sonra, bu eğrinin altında seçilen noktalara karşılık gelen karışımlar hazırlanarak, 298.15 K'de 3 saat süre ile su banyosunda çalkalanmaya bırakılmıştır. Karışan numuneler santrifüj tüplerine aktarılıp 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Alt ve üst fazlar farklı enjektörlerle numune şişelerine alınmıştır. Her bir fazdan belli bir miktar madde alınıp 0.1 N NaOH ile Şekil 3.2'deki deney düzeneğinde görüldüğü gibi titre edilmiştir. Bu şekilde ekstrakt ve rafinat fazlardaki asit miktarları tayin edilmiştir. Sarfiyatlardan yararlanılarak % asit miktarına geçilmiştir. Yüzde olarak asit miktarları organik ve rafinat kollar üzerinde işaretlenerek bağlantı doğruları çizilmiştir.

$$g_{\text{asit}} = (N \times f \times S_{\text{NaOH}} \times M / e) \times 10^{-3} \quad (3.30)$$

$$\% \text{ asit} = (g_{\text{asit}} / T) \times 100 \quad (3.31)$$



Şekil 3.2: Deney düzeneği II

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğru verilerinin güvenilirliğini test etmek için Othmer ve Tobias tarafından önerilen korelasyon uygulanabilir [39]. Bu korelasyon ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$\ln \left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}} \right) = a + b \ln \left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}} \right) \quad (3.32)$$

3.4.3. Formik, Asetik, Propiyonik Asidin (TBA, TOPO, TBP + Seyreltici) ile Ekstraksiyonu

Ekstraktan olarak tributil amin, tri-n-oktil fosfin oksit ve tri butil fosfatın, seyreltici olarak kullanılan dietil malonat, dietil karbonat ve dietil fumarat içindeki farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. 5 mL ekstraktan karışımı (amin veya fosforlu bileşik + seyreltici) ve 5 mL yaklaşık %10'luk asit çözeltileri bir erlene alınarak NÜVE ST 402 model bir çalkalayıcı su banyosunda 298,15 K'de 5 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler santrifüj tüplerine alınıp 5000 rpm devirle 20 dakika santrifüj edilmiştir. Rafinat (sulu) fazlar enjektörler yardımıyla numune şişelerine alınmış, daha sonra bunlardan enjektör ile bir miktar alınıp 0,1 N NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilerek rafinat fazdaki asit miktarları bulunmuştur. Organik fazdaki asit konsantrasyonu ise kütle balansından hesapsal yolla bulunduktan sonra yükleme faktörleri hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. EKSTRAKTAN OLARAK SAF ORGANİK ÇÖZÜCÜLERİN KULLANILDIĞI DENEMELER

4.1.1. Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması

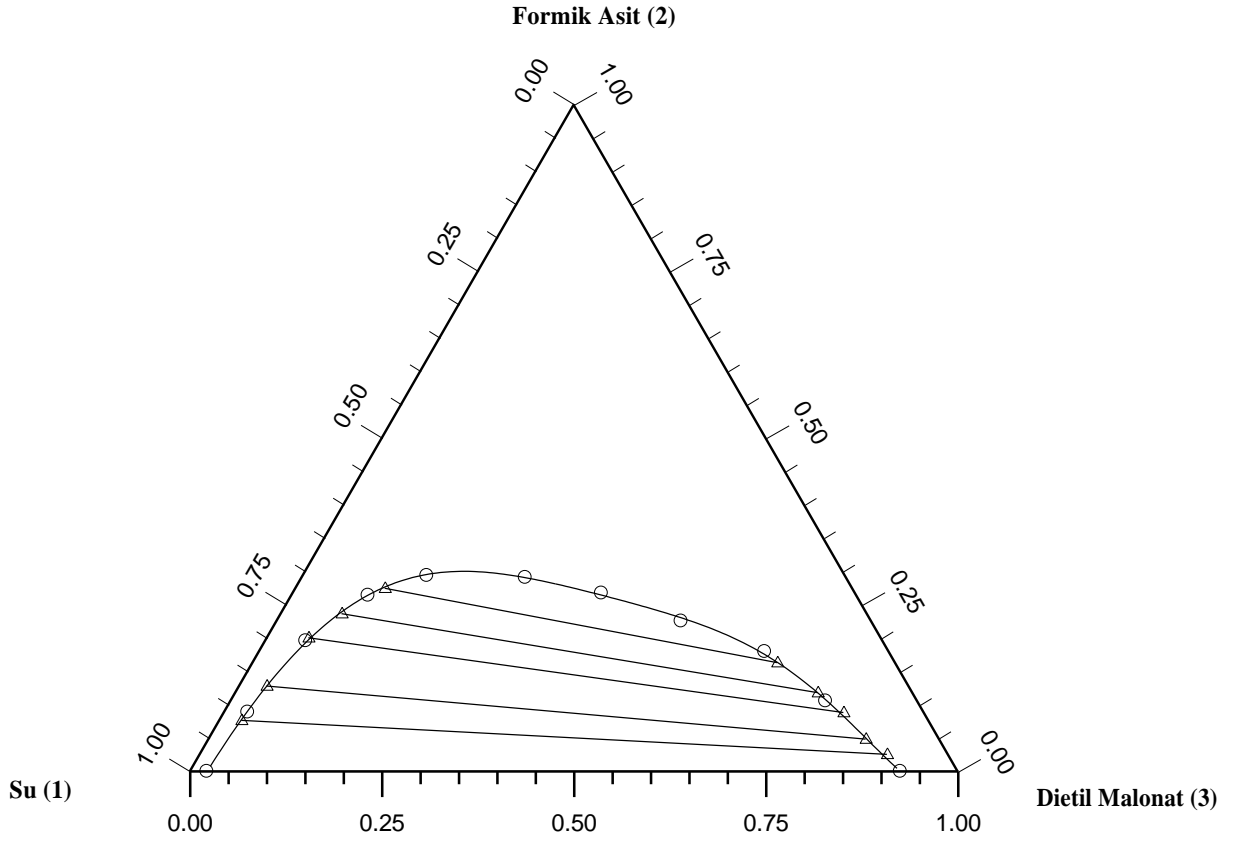
Su - formik asit - dietil malonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1’de, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.9783	0	0.0217
2	0.8808	0.0887	0.0305
3	0.7517	0.1956	0.0527
4	0.6365	0.2639	0.0996
5	0.5451	0.2936	0.1613
6	0.4184	0.2907	0.2909
7	0.3309	0.2673	0.4018
8	0.2482	0.2252	0.5266
9	0.1622	0.1795	0.6583
10	0.1199	0.1054	0.7747
11	0.0752	0	0.9248

Tablo 4.2: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	0.8954	0.0765	0.0281	0.0801	0.0255	0.8944
2	0.8368	0.1279	0.0353	0.0963	0.0484	0.8553
3	0.7462	0.2002	0.0536	0.1054	0.0882	0.8064
4	0.6848	0.2364	0.0788	0.1241	0.1179	0.7580
5	0.6097	0.2745	0.1158	0.1543	0.1629	0.6828



Şekil 4.1: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

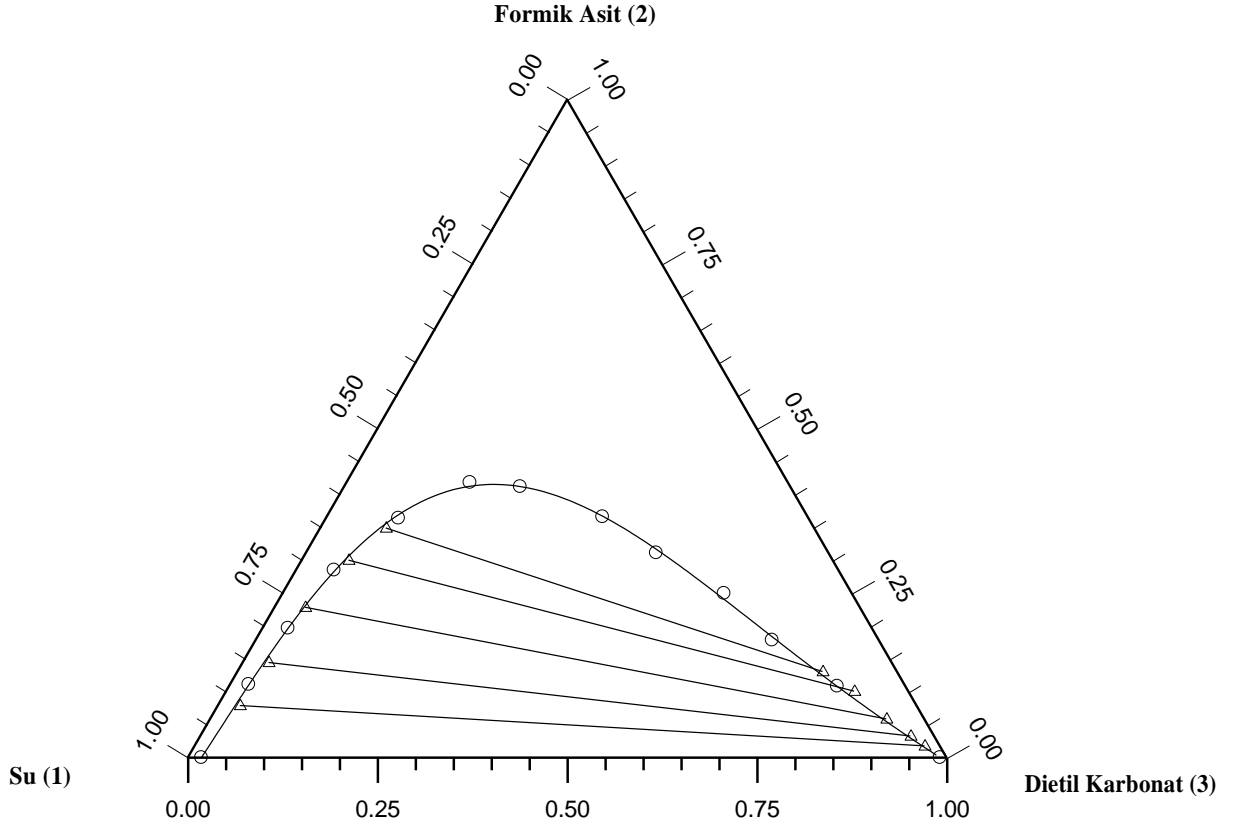
Su - formik asit - dietil karbonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.3'de, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w₁	w₂	w₃
1	0.9824	0.0000	0.0176
2	0.8645	0.1111	0.0244
3	0.7700	0.1965	0.0335
4	0.6653	0.2847	0.0500
5	0.5410	0.3635	0.0955
6	0.4197	0.4177	0.1626
7	0.3567	0.4115	0.2318
8	0.2711	0.3657	0.3632
9	0.2276	0.3108	0.4616
10	0.1690	0.2494	0.5816
11	0.1413	0.1784	0.6803
12	0.0903	0.1084	0.8013
13	0.0093	0.0000	0.9907

Tablo 4.4: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w₁₁	w₂₁	w₃₁	w₁₃	w₂₃	w₃₃
1	0.8925	0.0792	0.0283	0.0211	0.0177	0.9612
2	0.8220	0.1445	0.0335	0.0320	0.0328	0.9352
3	0.7318	0.2284	0.0398	0.0508	0.0588	0.8904
4	0.6390	0.2999	0.0611	0.0721	0.1009	0.827
5	0.5654	0.3488	0.0858	0.0989	0.1306	0.7705



Şekil 4.2: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

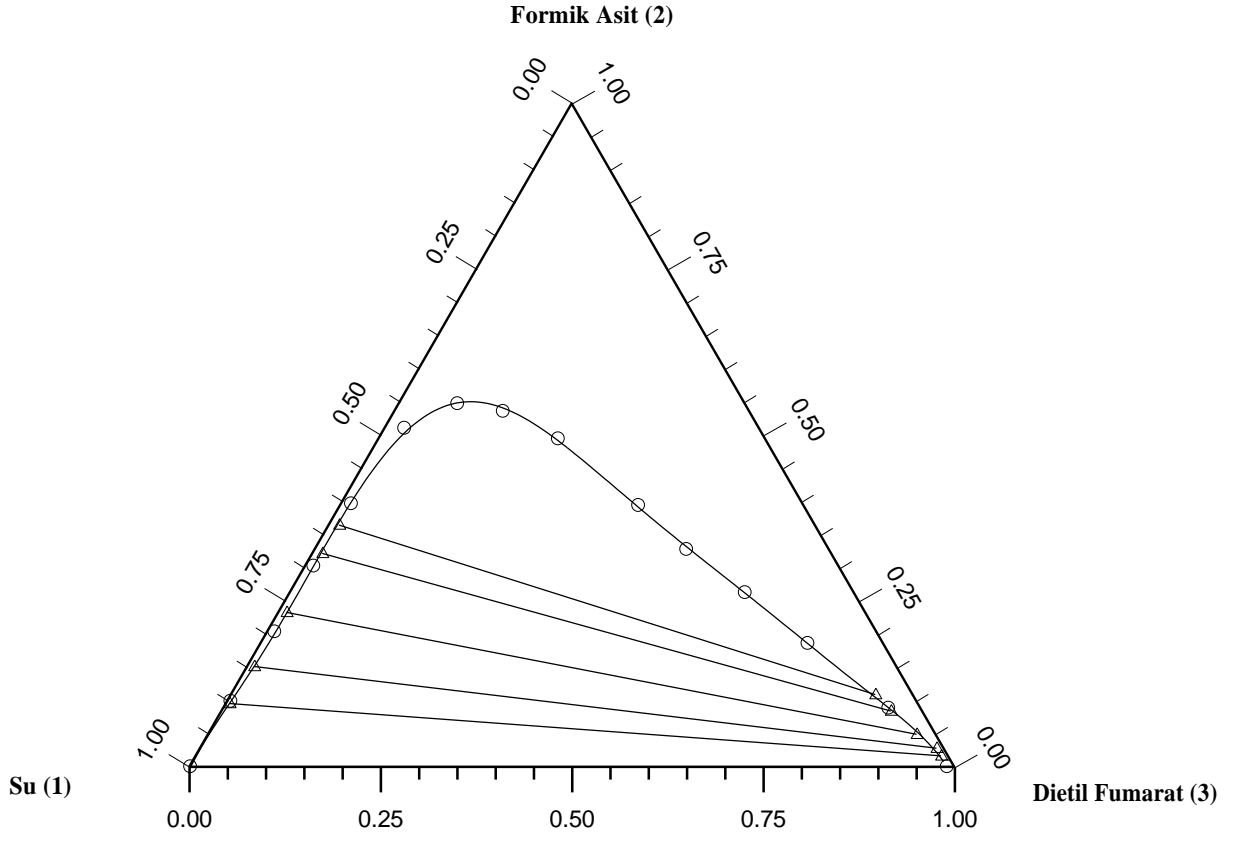
Su - formik asit - dietil fumarat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.5’de, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.6’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.9986	0.0000	0.0014
2	0.8966	0.0986	0.0048
3	0.7870	0.2031	0.0099
4	0.6865	0.3022	0.0113
5	0.5904	0.3960	0.0136
6	0.4639	0.5101	0.0260
7	0.3761	0.5471	0.0768
8	0.3223	0.5355	0.1422
9	0.2711	0.4941	0.2348
10	0.2164	0.3935	0.3901
11	0.1866	0.3272	0.4862
12	0.1427	0.2622	0.5951
13	0.0989	0.1857	0.7154
14	0.0421	0.0882	0.8697
15	0.0097	0.0000	0.9903

Tablo 4.6: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

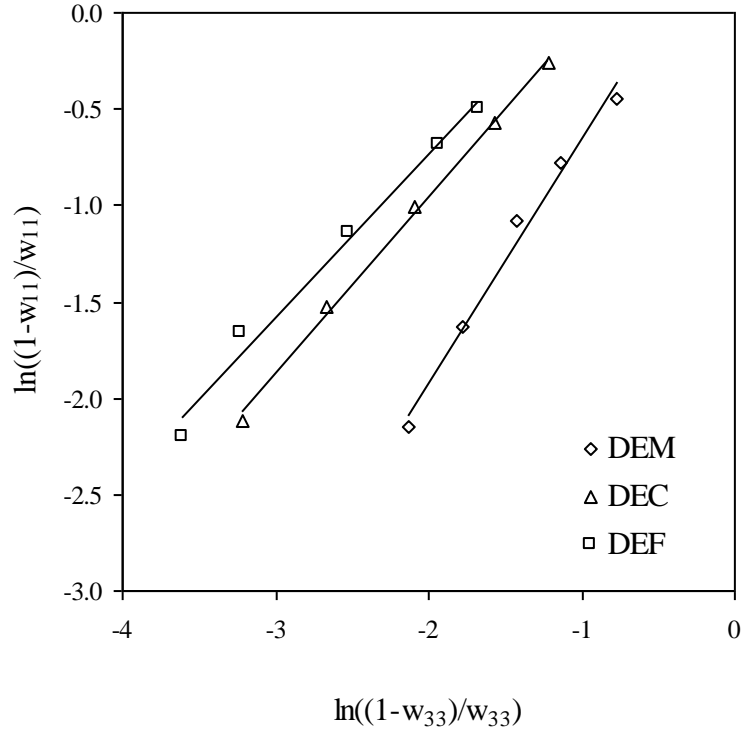
Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	0.9003	0.0952	0.0045	0.0098	0.0165	0.9737
2	0.8403	0.1510	0.0087	0.0101	0.0279	0.9620
3	0.7571	0.2325	0.0104	0.0257	0.0489	0.9254
4	0.6660	0.3215	0.0125	0.0418	0.0840	0.8742
5	0.6227	0.3641	0.0132	0.0497	0.1088	0.8415



Şekil 4.3: Su (1) - Formik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

4.1.1.1. Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerinde Dağılım Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik Değerleri

İlgili üçlü sistemlerin deneysel tutarlılığı Othmer-Tobias yöntemiyle test edilmiş olup, sonuçlar Şekil 4.4 ve Tablo 4.7’de sunulmuştur.



Şekil 4.4: Su (1) - Formik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları

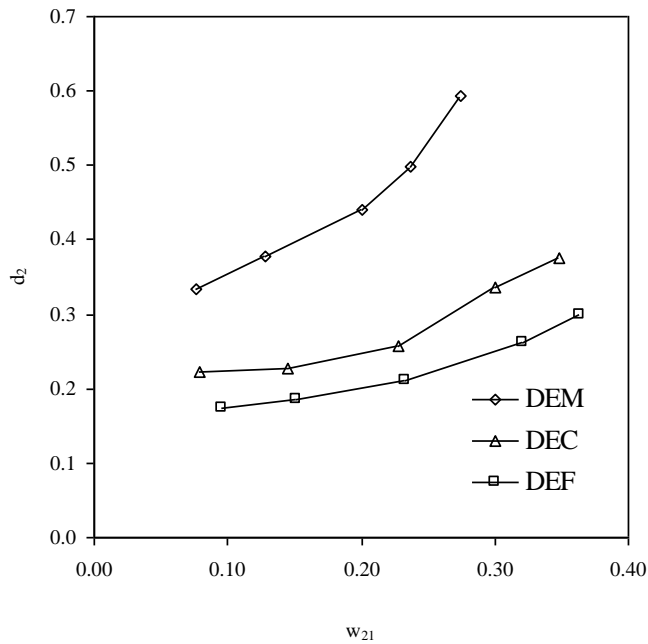
Tablo 4.7: Su - Formik Asit – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Çözücü	a	b	R ²
Dietil Malonat	1.2634	0.6151	0.9853
Dietil Karbonat	0.9165	0.8735	0.9969
Dietil Fumarat	0.8408	0.9430	0.9860

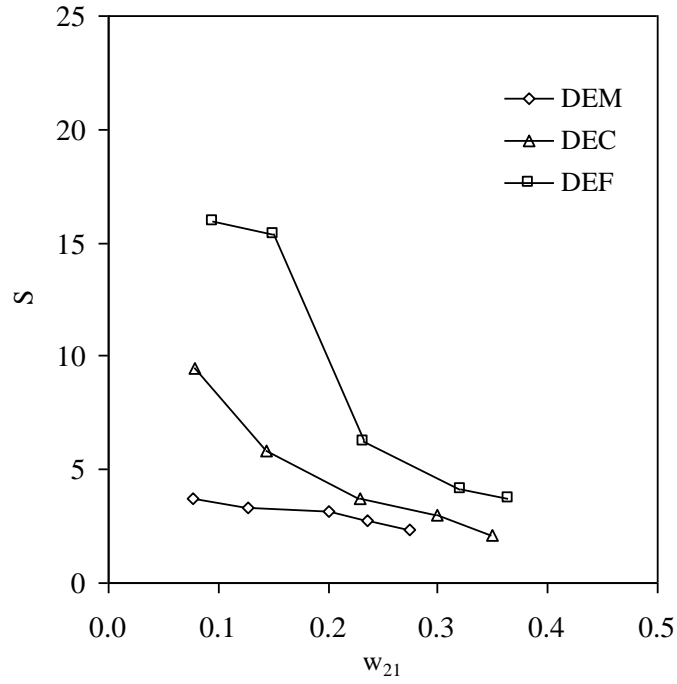
Su – formik asit – (dietil malonat, dietil karbonat, dietil fumarat) sistemlerinde dağılma katsayıları (d) ve ayırma faktörleri (S) Tablo 4.8 ile Şekil 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.8: Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri

Çözücü	d_1 (w_{13}/w_{11})	$d_{2,FA}$ (w_{23}/w_{21})	S (d_2/d_1)
Dietil Malonat	0.0895	0.3333	3.73
	0.1151	0.3784	3.29
	0.1412	0.4406	3.12
	0.1812	0.4987	2.75
	0.2531	0.5934	2.34
Dietil Karbonat	0.0236	0.2235	9.45
	0.0389	0.2270	5.83
	0.0694	0.2574	3.71
	0.1128	0.3364	2.98
	0.1749	0.3744	2.14
Dietil Fumarat	0.0109	0.1733	15.92
	0.0120	0.1848	15.37
	0.0339	0.2103	6.20
	0.0628	0.2613	4.16
	0.0798	0.2988	3.74



Şekil 4.5: Su (1) – Formik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde formik asidin dağılma katsayılarının değişimi

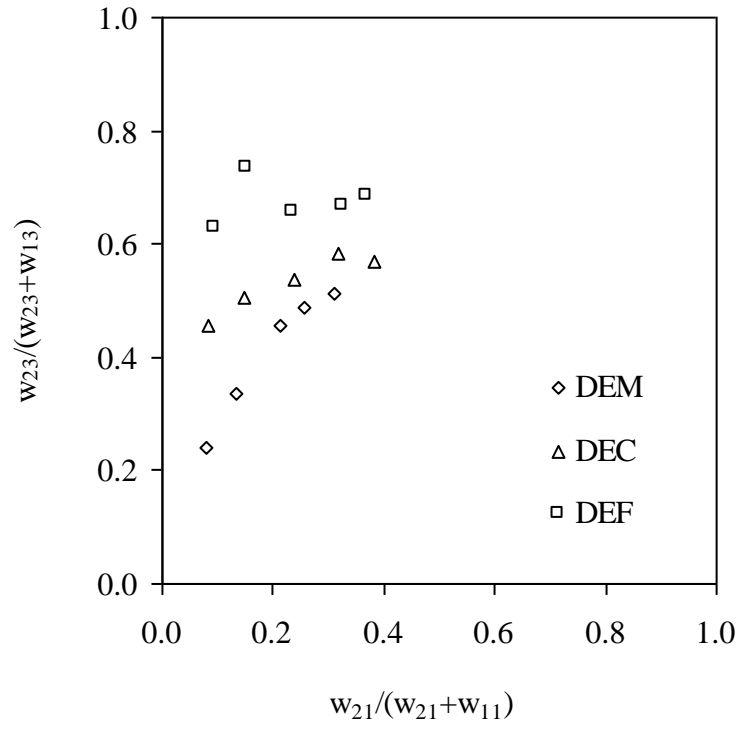


Şekil 4.6: Su (1) – Formik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi

İlgili sistemlere ait seçicilik değerleri ise Tablo 4.9 ile Şekil 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.9: Su (1) – Formik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri

Deney No.	$(w_{21}/(w_{21}+w_{11}))$	$(w_{23}/(w_{23}+w_{13}))$	Seçicilik
Dietil Malonat	0.0787	0.2415	3.07
	0.1326	0.3345	2.52
	0.2115	0.4556	2.15
	0.2566	0.4872	1.90
	0.3105	0.5136	1.65
Dietil Karbonat	0.0815	0.4562	5.60
	0.1495	0.5062	3.39
	0.2379	0.5365	2.26
	0.3194	0.5832	1.83
	0.3815	0.5691	1.49
Dietil Fumarat	0.0956	0.6274	6.56
	0.1523	0.7342	4.82
	0.2349	0.6555	2.79
	0.3256	0.6677	2.05
	0.3690	0.6864	1.86



Şekil 4.7: Su (1) – Formik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi

**4.1.2. Su (1) – Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat)
(3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması**

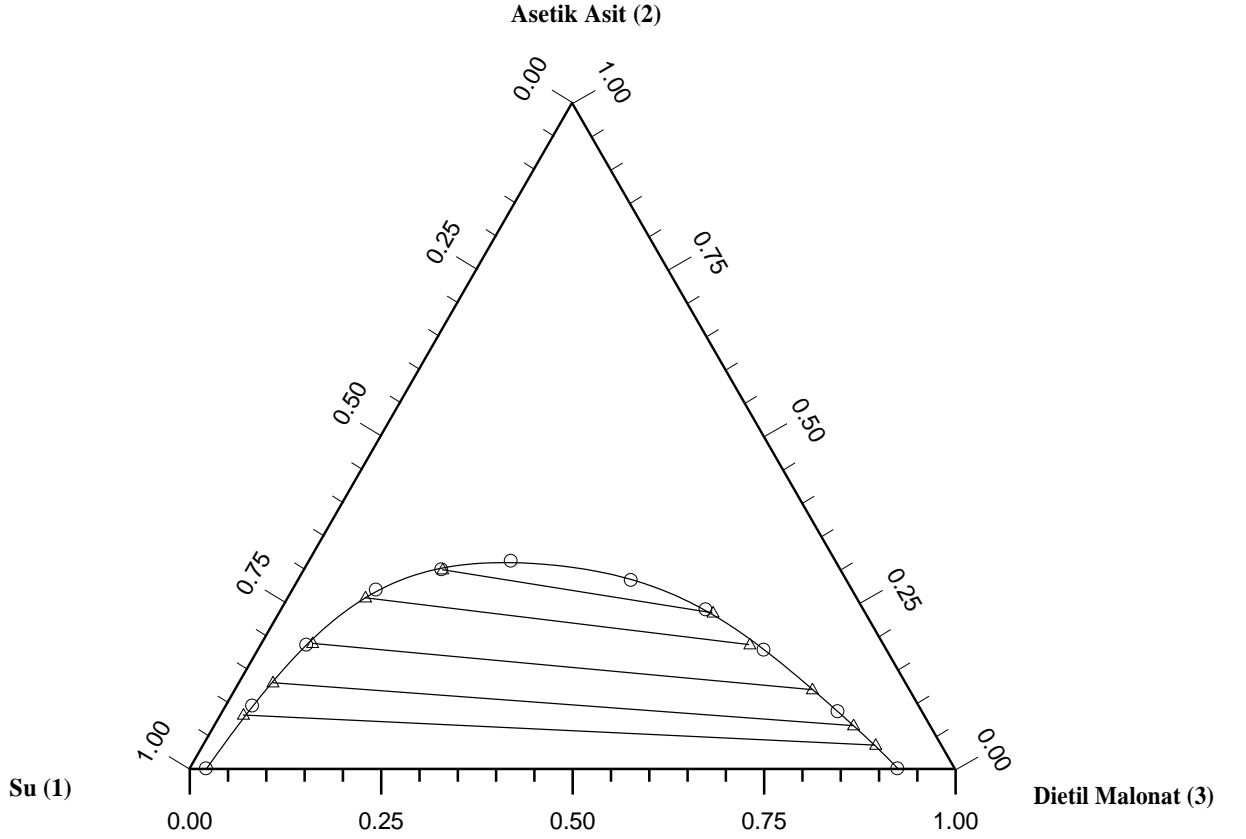
Su - asetik asit - dietil malonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.10'da, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.11'de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.10: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w₁	w₂	w₃
1	0.9783	0.0000	0.0217
2	0.8708	0.0942	0.0350
3	0.7545	0.1854	0.0601
4	0.6224	0.2681	0.1095
5	0.5217	0.2985	0.1798
6	0.4245	0.3114	0.2641
7	0.2822	0.2826	0.4352
8	0.2064	0.2386	0.5550
9	0.1610	0.1779	0.6611
10	0.1105	0.0857	0.8038
11	0.0752	0.0000	0.9248

Tablo 4.11: Su (1) – Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w₁₁	w₂₁	w₃₁	w₁₃	w₂₃	w₃₃
1	0.8903	0.0808	0.0289	0.0873	0.0357	0.8770
2	0.8275	0.1294	0.0431	0.1014	0.0650	0.8336
3	0.7462	0.1884	0.0654	0.1282	0.1190	0.7528
4	0.6429	0.2569	0.1002	0.1762	0.1864	0.6374
5	0.5210	0.2990	0.1800	0.2004	0.2342	0.5654



Şekil 4.8: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

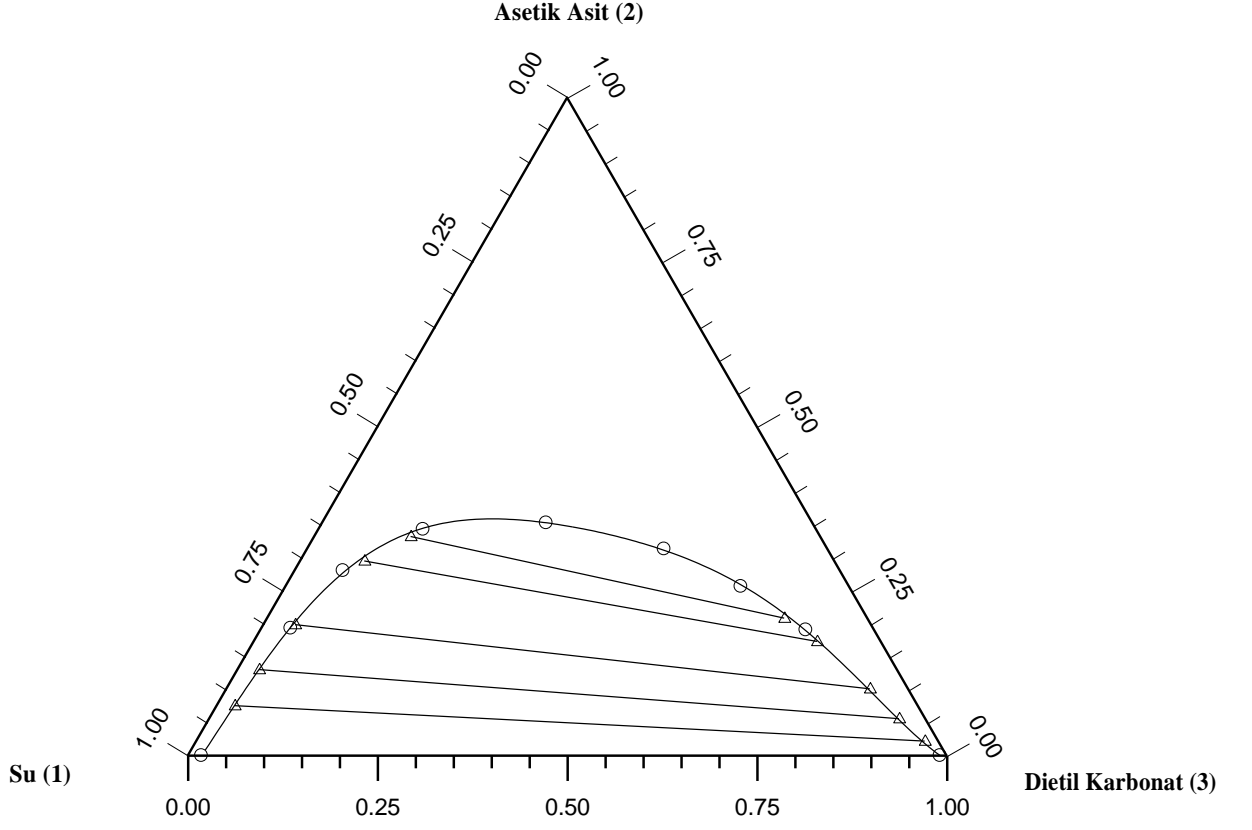
Su – asetik asit - dietil karbonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.12’de, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.13’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.9’de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w₁	w₂	w₃
1	0.9824	0.0000	0.0176
2	0.7680	0.1934	0.0386
3	0.6555	0.2809	0.0636
4	0.5187	0.3436	0.1377
5	0.3516	0.3534	0.2950
6	0.2159	0.3137	0.4704
7	0.1432	0.2569	0.5999
8	0.0907	0.1906	0.7187
9	0.0093	0.0000	0.9907

Tablo 4.13: Su (1) – Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w₁₁	w₂₁	w₃₁	w₁₃	w₂₃	w₃₃
1	0.9010	0.0759	0.0231	0.0185	0.0221	0.9594
2	0.8415	0.1306	0.0279	0.0354	0.0560	0.9086
3	0.7598	0.1989	0.0413	0.0512	0.1014	0.8474
4	0.6202	0.2957	0.0841	0.0849	0.1734	0.7417
5	0.5407	0.3328	0.1265	0.1104	0.2087	0.6809



Şekil 4.9: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

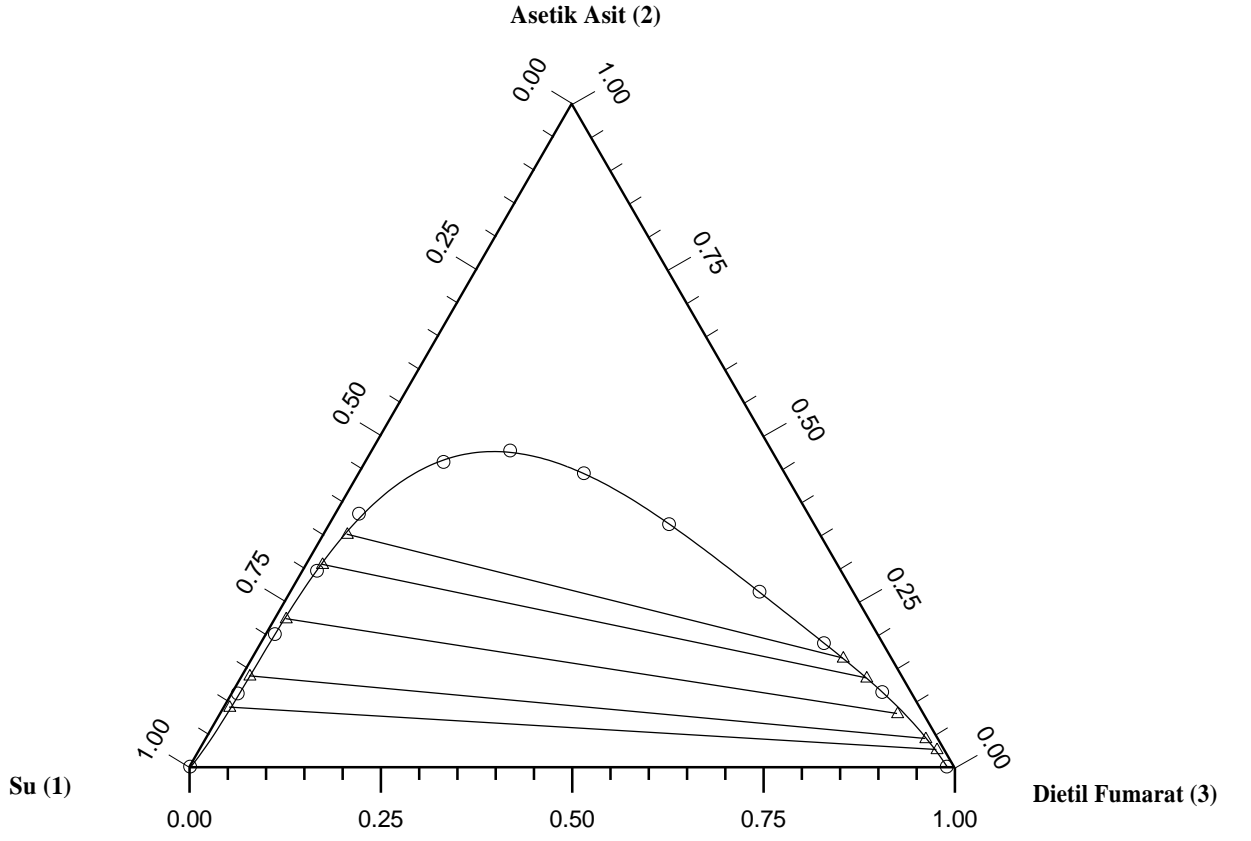
Su - asetik asit - dietil fumarat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.14'de, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.15'de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.10'de gösterilmiştir.

Tablo 4.14: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w₁	w₂	w₃
1	0.9986	0.0000	0.0014
2	0.8812	0.1101	0.0087
3	0.7880	0.1996	0.0124
4	0.6853	0.2950	0.0197
5	0.5875	0.3809	0.0316
6	0.3423	0.4763	0.1814
7	0.4379	0.4591	0.1030
8	0.2631	0.4421	0.2948
9	0.1901	0.3650	0.4449
10	0.1227	0.2634	0.6139
11	0.0773	0.1859	0.7368
12	0.0379	0.1123	0.8498
13	0.0097	0.0000	0.9903

Tablo 4.15: Su (1) -Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

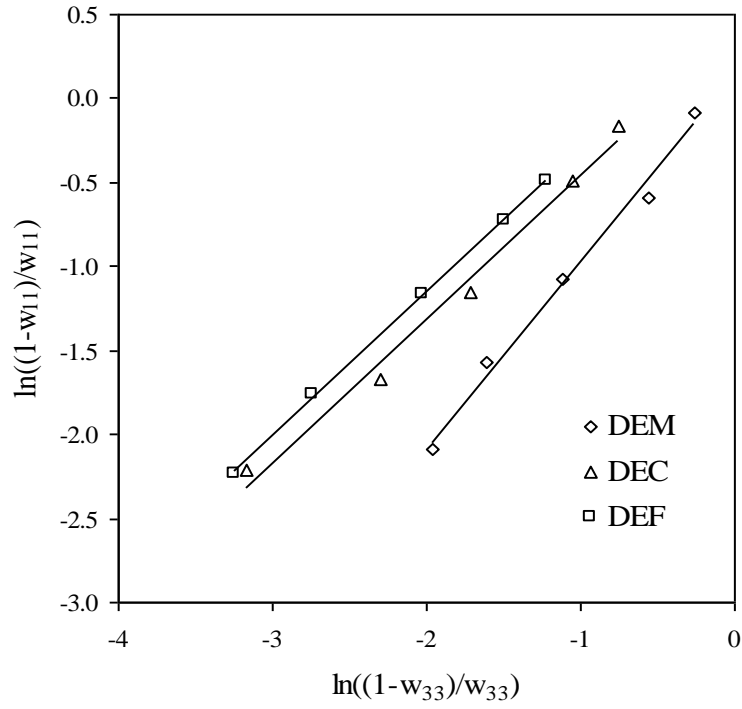
Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w₁₁	w₂₁	w₃₁	w₁₃	w₂₃	w₃₃
1	0.9033	0.0904	0.0063	0.0108	0.0267	0.9625
2	0.8533	0.1375	0.0092	0.0172	0.0431	0.9397
3	0.7626	0.2238	0.0136	0.0351	0.0809	0.8840
4	0.6742	0.3057	0.0201	0.0486	0.1346	0.8168
5	0.6192	0.351	0.0298	0.0644	0.1645	0.7711



Şekil 4.10: Su (1) - Asetik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

4.1.2.1. Su (1) – Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerinde Dağılım Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik Değerleri

İlgili üçlü sistemlerin deneysel tutarlılığı Othmer-Tobias yöntemiyle test edilmiş olup, sonuçlar Şekil 4.11 ve Tablo 4.16’de sunulmuştur.



Şekil 4.11: Su (1) - Asetik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları

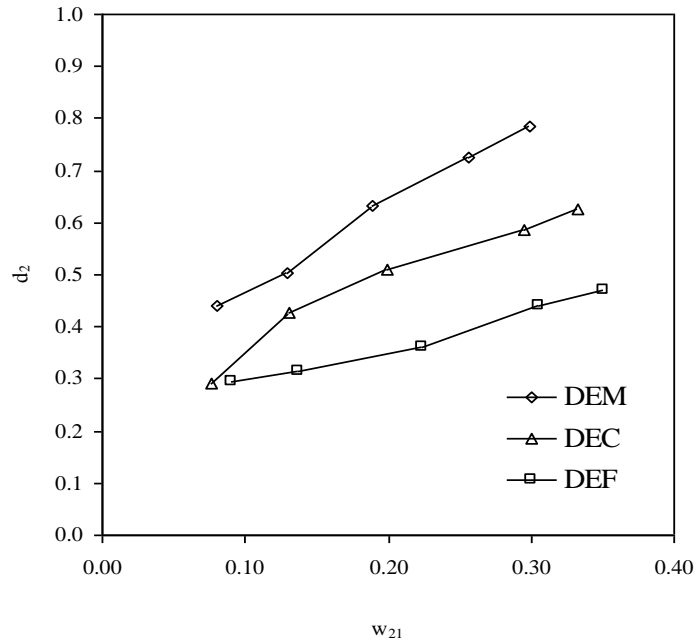
Tablo 4.16: Su - Asetik Asit – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Çözücü	a	b	R ²
Dietil Malonat	1.1135	0.1461	0.9902
Dietil Karbonat	0.8582	0.4058	0.9875
Dietil Fumarat	0.8527	0.5550	0.9994

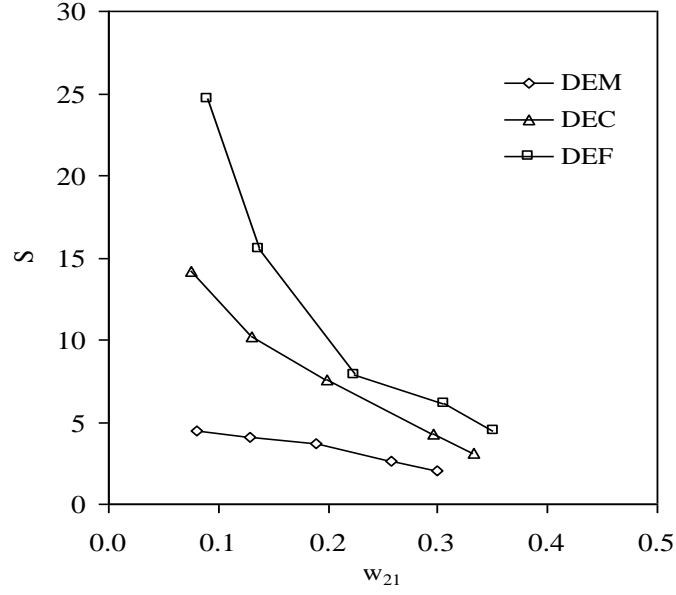
Su – Asetik Asit – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) sistemlerinde dağılım katsayıları (d) ve ayırma faktörleri (S) Tablo 4.17 ile Şekil 4.12 ve 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.17: Su (1) – Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri

Çözücü	d_1 (w_{13}/w_{11})	$d_{2,AA}$ (w_{23}/w_{21})	S (d_2/d_1)
Dietil Malonat	0.0981	0.4418	4.51
	0.1225	0.5023	4.10
	0.1718	0.6316	3.68
	0.2741	0.7256	2.65
	0.3846	0.7833	2.04
Dietil Karbonat	0.0205	0.2912	14.18
	0.0421	0.4288	10.19
	0.0674	0.5098	7.57
	0.1369	0.5864	4.28
	0.2042	0.6271	3.07
Dietil Fumarat	0.0120	0.2954	24.70
	0.0202	0.3135	15.55
	0.0460	0.3615	7.85
	0.0721	0.4403	6.11
	0.1040	0.4687	4.51



Şekil 4.12: Su (1) – Asetik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat(DEF)} (3) sistemlerinde asetik asidin dağılım katsayılarının değişimi

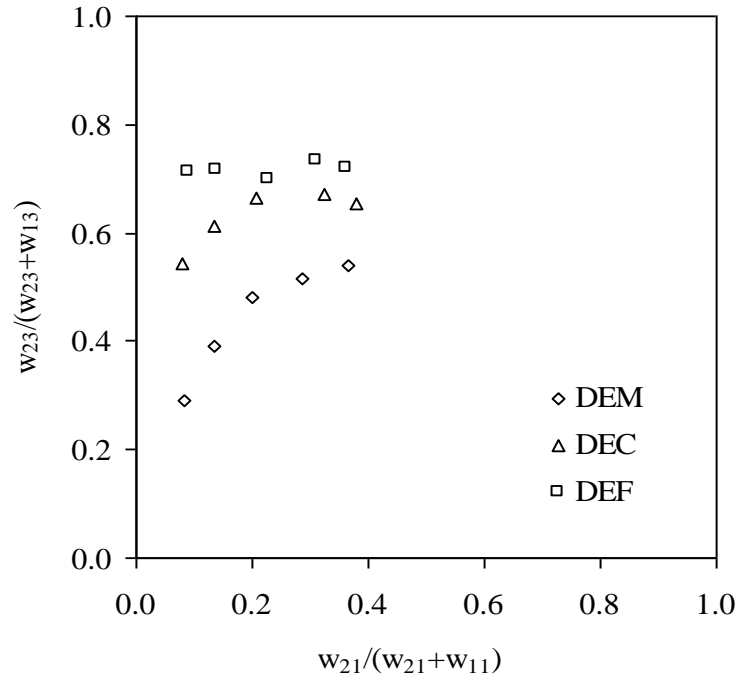


Şekil 4.13: Su (1) – Asetik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi

İlgili sistemlere ait seçicilik değerleri ise Tablo 4.18 ile Şekil 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.18: Su (1) –Asetik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri

Deney No.	$(w_{21}/(w_{21}+w_{11}))$	$(w_{23}/(w_{23}+w_{13}))$	Seçicilik
Dietil Malonat	0.0832	0.2902	3.49
	0.1352	0.3906	2.89
	0.2016	0.4814	2.39
	0.2855	0.5141	1.80
	0.3646	0.5389	1.48
Dietil Karbonat	0.0777	0.5443	7.01
	0.1343	0.6127	4.56
	0.2075	0.6645	3.20
	0.3229	0.6713	2.08
	0.3810	0.6540	1.72
Dietil Fumarat	0.0910	0.7120	7.83
	0.1388	0.7148	5.15
	0.2269	0.6974	3.07
	0.3120	0.7347	2.36
	0.3618	0.7187	1.99



Şekil 4.14: Su (1) – Asetik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi

4.1.3. Su (1) – Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerine ait Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Bulunması

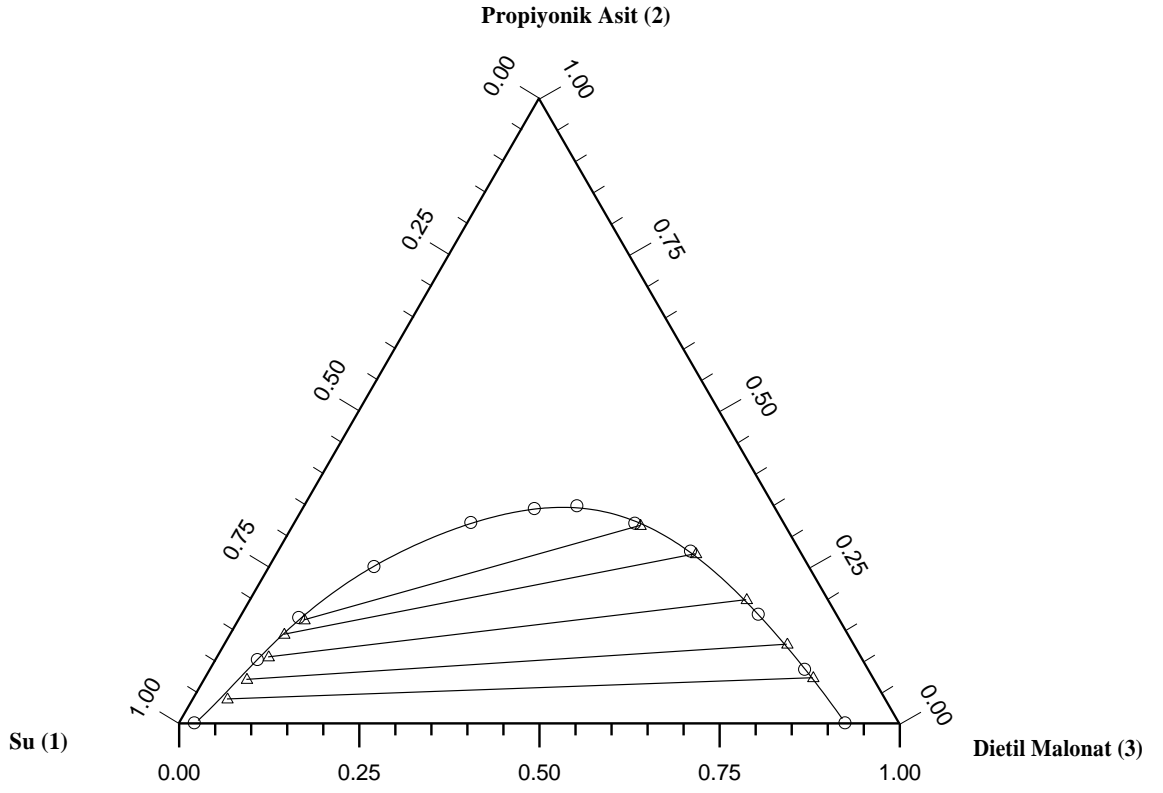
Su - propiyonik asit - dietil malonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.19’da, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.20’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

Tablo 4.19: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.9783	0.0000	0.0217
2	0.8402	0.1011	0.0587
3	0.7493	0.1684	0.0823
4	0.6040	0.2499	0.1461
5	0.4344	0.3202	0.2454
6	0.3351	0.3425	0.3224
7	0.2740	0.3470	0.3790
8	0.2073	0.3191	0.4736
9	0.1524	0.2745	0.5731
10	0.1089	0.1735	0.7176
11	0.0885	0.0854	0.8261
12	0.0752	0.0000	0.9248

Tablo 4.20: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	0.9143	0.0390	0.0467	0.0843	0.0729	0.8428
2	0.8716	0.0703	0.0581	0.0934	0.1266	0.7800
3	0.8234	0.1062	0.0704	0.1142	0.1978	0.6880
4	0.7837	0.1424	0.0739	0.1478	0.2713	0.5809
5	0.7442	0.1655	0.0903	0.2021	0.3165	0.4814



Şekil 4.15: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Malonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

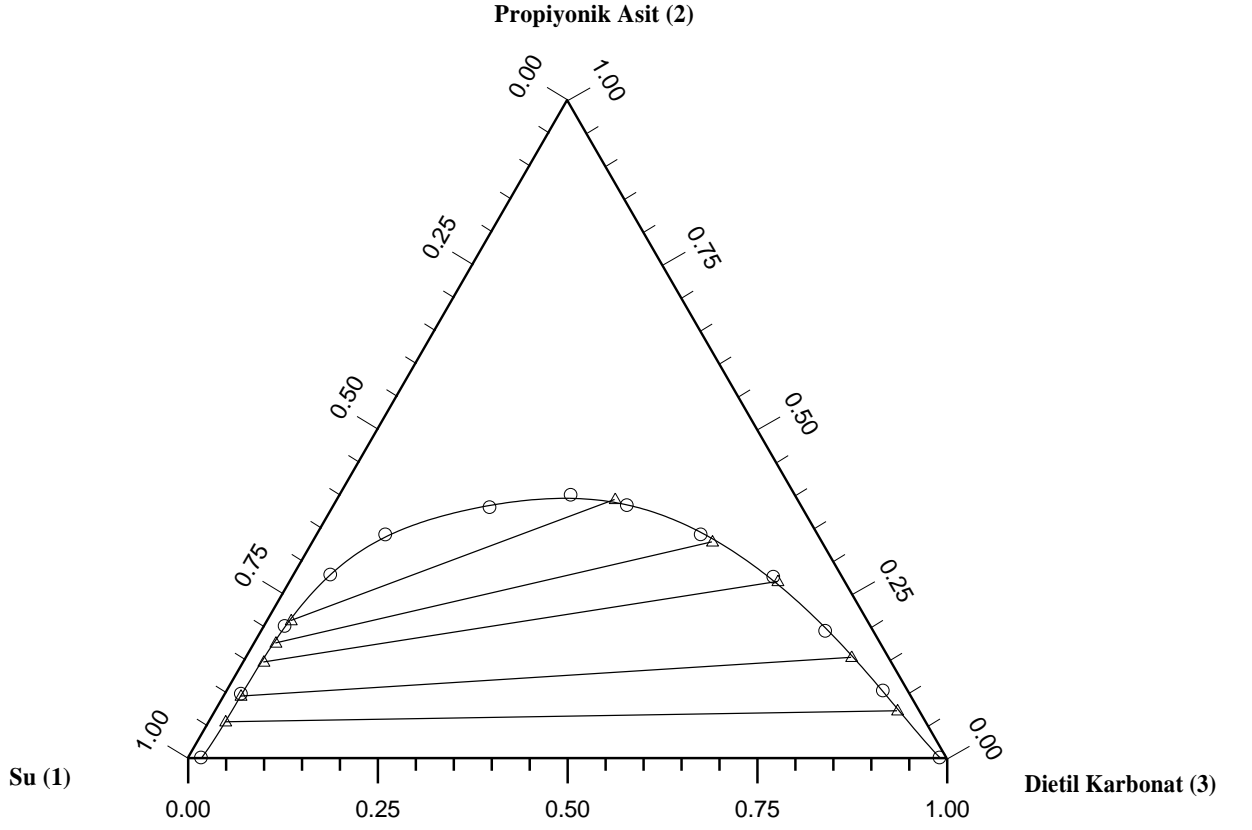
Su – propiyonik asit - dietil karbonat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.21’de, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.22’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.16’de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.9824	0.0000	0.0176
2	0.8813	0.0968	0.0219
3	0.7723	0.1998	0.0279
4	0.6732	0.2777	0.0491
5	0.5704	0.3385	0.0911
6	0.4122	0.3801	0.2077
7	0.2960	0.3989	0.3051
8	0.2299	0.3831	0.3870
9	0.1545	0.3387	0.5068
10	0.0909	0.2746	0.6345
11	0.0637	0.1923	0.7440
12	0.0331	0.1016	0.8653
13	0.0093	0.0000	0.9907

Tablo 4.22: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	0.9239	0.0551	0.0210	0.0301	0.0719	0.8980
2	0.8842	0.0941	0.0217	0.0502	0.1529	0.7969
3	0.8281	0.1459	0.0260	0.0897	0.2681	0.6422
4	0.7979	0.1748	0.0273	0.1457	0.3283	0.526
5	0.7608	0.2087	0.0305	0.2418	0.3928	0.3654



Şekil 4.16: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Karbonat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

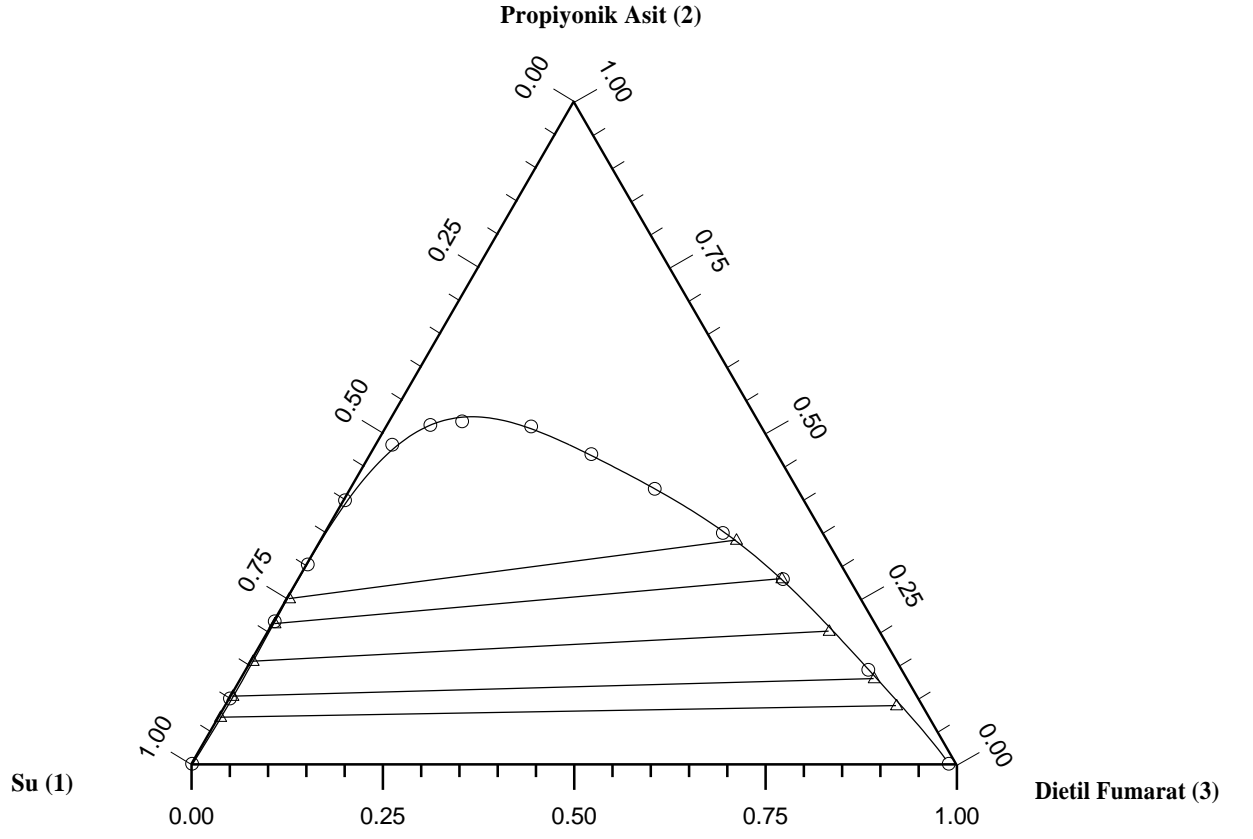
Su - propiyonik asit - dietil fumarat üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.23’de, bağlantı doğrusu verileri ise Tablo 4.24’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen üçlü diyagram ise Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.23: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemi çözünürlük eğrisi verileri

Deney No.	w ₁	w ₂	w ₃
1	0.9986	0.0000	0.0014
2	0.9000	0.0983	0.0017
3	0.7833	0.2147	0.0020
4	0.6973	0.3004	0.0023
5	0.6001	0.3972	0.0027
6	0.3876	0.5164	0.0960
7	0.4965	0.4813	0.0222
8	0.4317	0.5111	0.0572
9	0.3011	0.5088	0.1901
10	0.2433	0.4671	0.2896
11	0.1866	0.4146	0.3988
12	0.1309	0.3479	0.5212
13	0.0872	0.2784	0.6344
14	0.0441	0.1417	0.8142
15	0.0097	0.0000	0.9903
16	0.9986	0.0000	0.0014

Tablo 4.24: Su (1) -Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) sistemine ait bağlantı doğrusu verileri

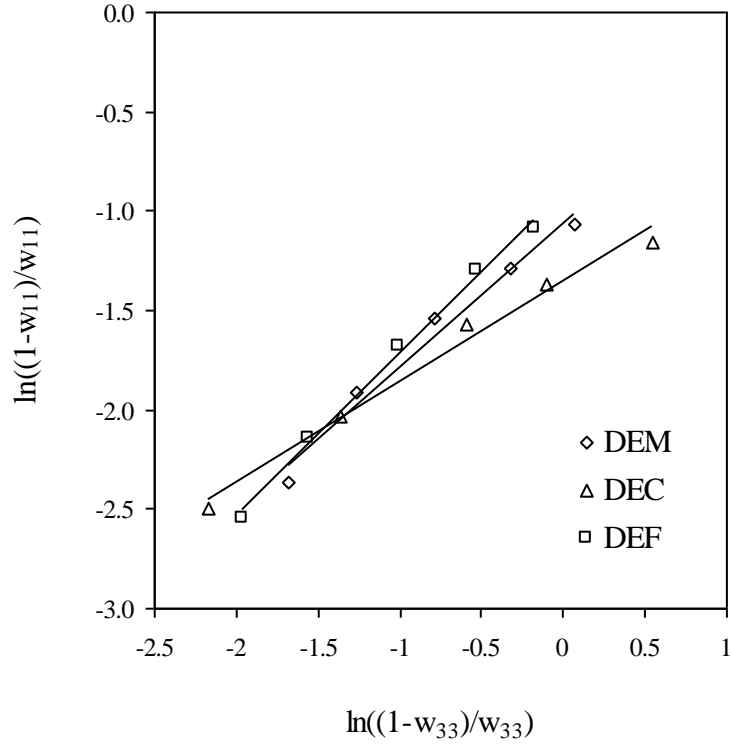
Deney No.	Rafinat Faz			Organik Faz		
	w ₁₁	w ₂₁	w ₃₁	w ₁₃	w ₂₃	w ₃₃
1	0.9273	0.0711	0.0016	0.0353	0.0885	0.8762
2	0.8955	0.1027	0.0018	0.0441	0.1293	0.8266
3	0.8426	0.1555	0.0019	0.0672	0.2009	0.7319
4	0.7857	0.2123	0.0020	0.0895	0.2800	0.6305
5	0.7480	0.2499	0.0021	0.1196	0.3382	0.5422



Şekil 4.17: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – Dietil Fumarat (3) üçlü sistemine ait çözünürlük denge eğrisi ve bağlantı doğruları

4.1.3.1. Su (1) – Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) Sistemlerinde Dağılım Katsayıları, Ayırma Faktörleri ve Seçicilik Değerleri

İlgili üçlü sistemlerin deneysel tutarlılığı Othmer-Tobias yöntemiyle test edilmiş olup, sonuçlar Şekil 4.18 ve Tablo 4.25’de sunulmuştur.



Şekil 4.18: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias korelasyonları

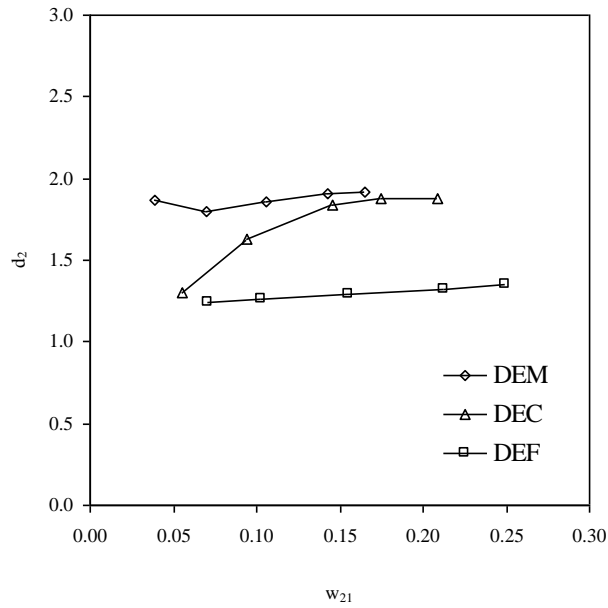
Tablo 4.25: Su (1) - Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemine ait Othmer-Tobias korelasyon parametreleri

Çözücü	a	b	R ²
Dietil Malonat	0.7256	-1.0568	0.9769
Dietil Karbonat	0.5014	-1.3574	0.9864
Dietil Fumarat	0.8198	-0.8949	0.9940

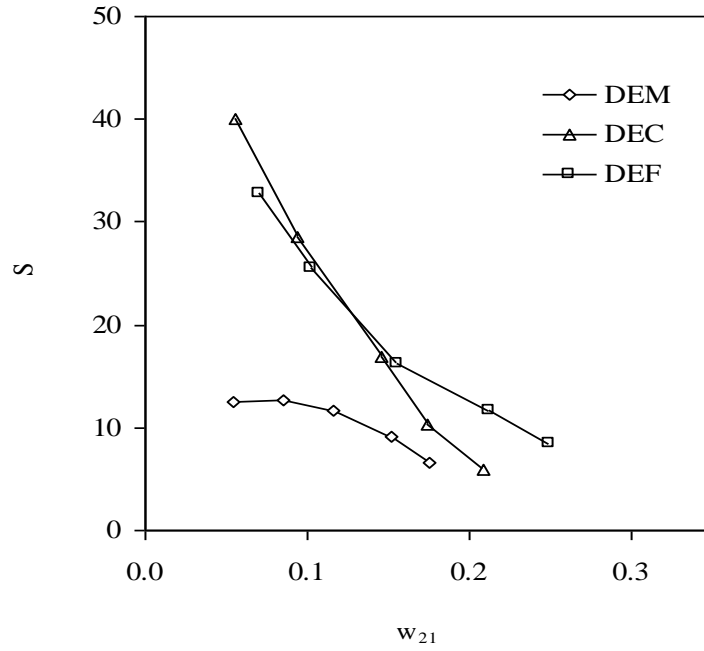
Su – propiyonik asit – (dietil malonat, dietil karbonat, dietil fumarat) sistemlerinde dağılma katsayıları (d) ve ayırma faktörleri (S) Tablo 4.26 ile Şekil 4.19 ve 4.20’de verilmiştir.

Tablo 4.26: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri

Çözücü	d_1 (w_{13}/w_{11})	$d_{2,PA}$ (w_{23}/w_{21})	S (d_2/d_1)
Dietil Malonat	0.0922	1.8692	20.27
	0.1072	1.8009	16.81
	0.1387	1.8625	13.43
	0.1886	1.9052	10.10
	0.2716	1.9124	7.04
Dietil Karbonat	0.0326	1.3049	40.05
	0.0568	1.6249	28.62
	0.1083	1.8376	16.96
	0.1826	1.8781	10.29
	0.3178	1.8821	5.92
Dietil Fumarat	0.0381	1.2447	32.70
	0.0492	1.2590	25.57
	0.0798	1.2920	16.20
	0.1139	1.3189	11.58
	0.1599	1.3533	8.46



Şekil 4.19: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde propiyonik asidin dağılma katsayılarının değişimi

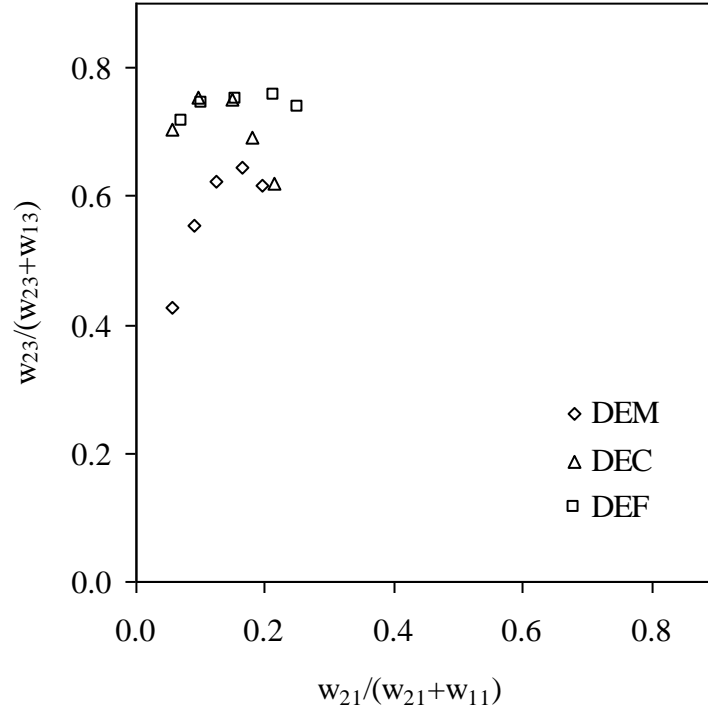


Şekil 4.20: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin değişimi

İlgili sistemlere ait seçicilik değerleri ise Tablo 4.27 ile Şekil 4.21’de verilmiştir.

Tablo 4.27: Su (1) –Propiyonik Asit (2) – (Dietil Malonat, Dietil Karbonat, Dietil Fumarat) (3) sistemlerine ait seçicilik değerleri

Deney No.	$(w_{21}/(w_{21}+w_{11}))$	$(w_{23}/(w_{23}+w_{13}))$	Seçicilik
Dietil Malonat	0.0561	0.4273	7.62
	0.0896	0.5552	6.20
	0.1243	0.6219	5.00
	0.1655	0.6431	3.89
	0.1951	0.6162	3.16
Dietil Karbonat	0.0563	0.7049	12.52
	0.0962	0.7528	7.83
	0.1498	0.7493	5.00
	0.1797	0.6926	3.85
	0.2153	0.6190	2.88
Dietil Fumarat	0.0712	0.7149	10.04
	0.1029	0.7457	7.25
	0.1558	0.7493	4.81
	0.2127	0.7578	3.56
	0.2504	0.7388	2.95



Şekil 4.21: Su (1) – Propiyonik Asit (2) – {Dietil Malonat (DEM), Dietil Karbonat (DEC), Dietil Fumarat (DEF)} (3) sistemlerinde seçiciliğin değişimi

4.2. EKSTRAKTAN OLARAK ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN (AMİN VEYA FOSFORLU BİLEŞİK + ÇÖZÜCÜ) KULLANILDIĞI DENEMELER

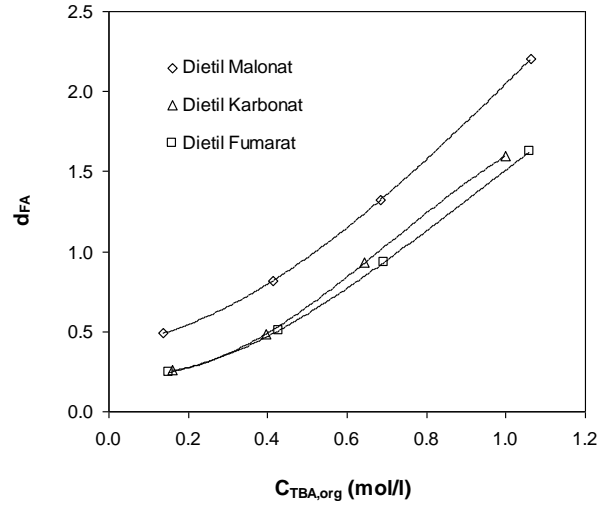
Bu denemelerde saf organik çözücü yerine bunların etkinliğini arttırmak ve daha iyi bir ekstraksiyon işlemi gerçekleştirmek için ekstraktan olarak tributilamin (TBA), trioktil fosfin oksit (TOPO) veya tributil fosfatın (TBP) sırasıyla dietil malonat, dietil karbonat ve dietil fumarat içindeki farklı konsantrasyonlardaki ($\approx 0.06 - 1.0 \text{ mol/l}$) karışımları kullanılmıştır. Bu konsantrasyonlar ağırlıkça yaklaşık % 2.5 - % 30 değerlerine tekabül etmekte olup, toksik etkinin artmasından kaçınmak amacıyla daha yüksek konsantrasyonlara çıkılmamıştır. Başlangıç asit çözeltileri ise ağırlıkça yaklaşık % 10 civarında alınmıştır.

4.2.1. Su (1) – Formik Asit (2) - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) (3) Sistemleri

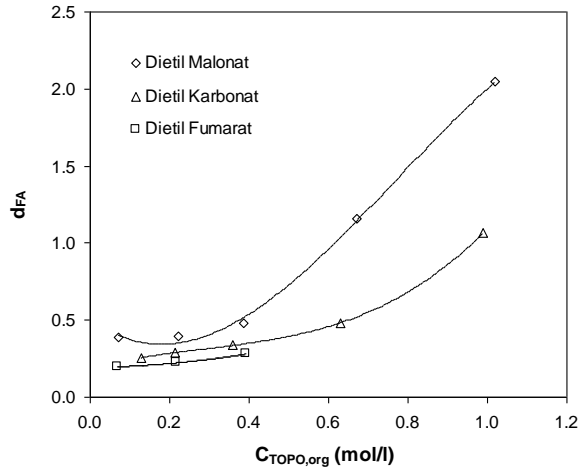
Formik asidin su ve (amin veya fosforlu bileşik + çözücü) sistemlerinden oluşan organik fazlar arasındaki dağılma katsayıları ve bu tip ekstraksiyon işlemine ait yükleme değerleri Tablo 4.28’de verilmiş olup grafiksel olarak değişimler sırasıyla Şekil 4.22 ve 4.23’de gösterilmiştir.

Tablo 4.28: Su - Formik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler

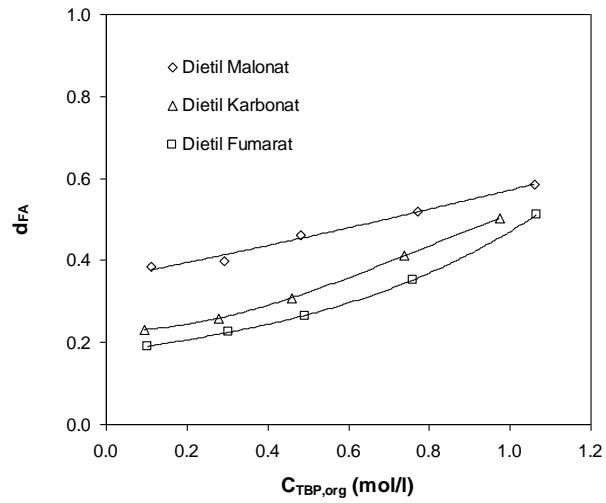
Amin / Fosforlu Bileşik	Çözücü	$C_{e,org}$ (mol/L)	$C_{FA,raf}$ (mol/L)	$C_{FA,org}$ (mol/L)	d_{FA}	Z
TBA	Dietil Malonat	0.1374	1.4962	0.7328	0.4898	5.3329
		0.4139	1.2181	0.9973	0.8187	2.4095
		0.6834	0.9523	1.2583	1.3213	1.8412
		1.0641	0.6726	1.4847	2.2073	1.3952
	Dietil Karbonat	0.1594	1.7347	0.4472	0.2578	2.8061
		0.3967	1.4602	0.7103	0.4864	1.7903
		0.6451	1.1101	1.0335	0.9310	1.6022
		0.9993	0.7996	1.2770	1.5970	1.2779
	Dietil Fumarat	0.1509	1.7801	0.4368	0.2454	2.8947
		0.4267	1.4711	0.7440	0.5057	1.7435
		0.6918	1.1392	1.0599	0.9304	1.5320
		1.0612	0.8266	1.3410	1.6224	1.2636
TOPO	Dietil Malonat	0.0713	1.5920	0.6203	0.3896	8.7024
		0.2213	1.5891	0.6235	0.3924	2.8182
		0.3858	1.5010	0.7167	0.4775	1.8575
		0.6704	1.0314	1.1923	1.1561	1.7785
		1.0205	0.8746	1.7894	2.0460	1.7535
	Dietil Karbonat	0.1281	1.7298	0.4441	0.2567	3.4681
		0.2125	1.6956	0.4895	0.2887	2.3031
		0.3581	1.6395	0.5502	0.3356	1.5363
		0.6304	1.4721	0.7108	0.4829	1.1277
	Dietil Fumarat	0.9891	0.8785	0.9355	1.0649	0.9458
		0.0689	1.8347	0.3641	0.1985	5.2822
		0.2168	1.8006	0.4013	0.2229	1.8512
		0.3911	1.7252	0.4837	0.2803	1.2365
TBP	Dietil Malonat	0.1102	1.5952	0.6114	0.3833	5.5480
		0.2926	1.5795	0.6309	0.3994	2.1565
		0.4824	1.5114	0.6980	0.4619	1.4469
		0.7708	1.4525	0.7550	0.5198	0.9795
		1.0597	1.4456	0.8451	0.5846	0.7975
	Dietil Karbonat	0.0948	1.7796	0.4126	0.2319	4.3542
		0.2789	1.7364	0.4500	0.2592	1.6134
		0.4593	1.6694	0.5153	0.3087	1.1220
		0.7391	1.5465	0.6361	0.4113	0.8606
		0.9754	1.4904	0.7501	0.5033	0.7690
	Dietil Fumarat	0.1020	1.8463	0.3513	0.1903	3.4434
		0.3042	1.7936	0.4051	0.2258	1.3317
		0.4926	1.7396	0.4607	0.2648	0.9352
		0.7589	1.6314	0.5750	0.3524	0.7576
		1.0652	1.2878	0.6569	0.5101	0.6167



(a)

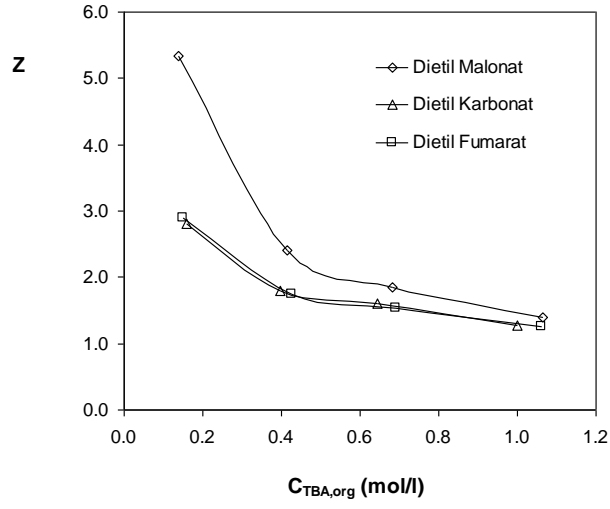


(b)

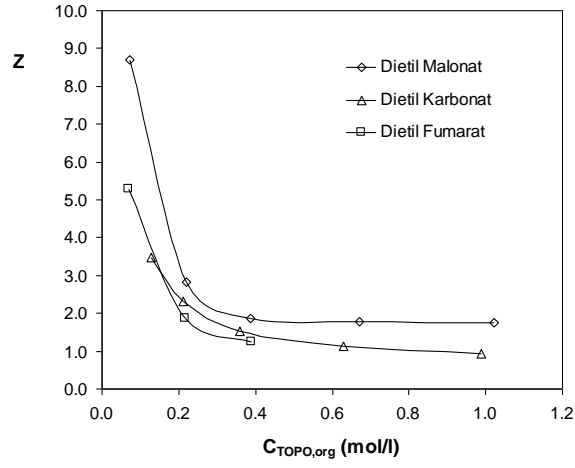


(c)

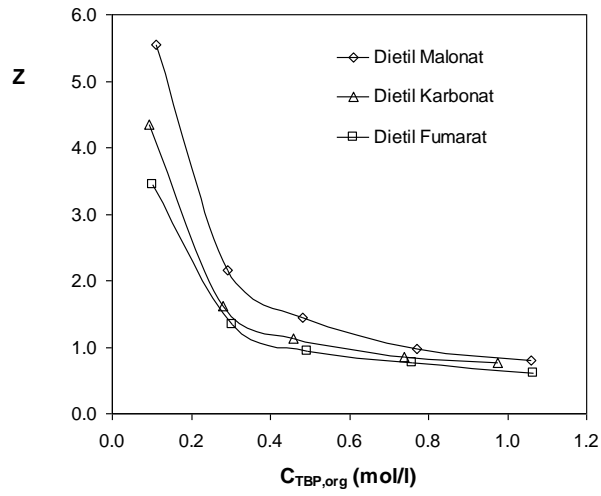
Şekil 4.22: Formik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılım katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi



(a)



(b)



(c)

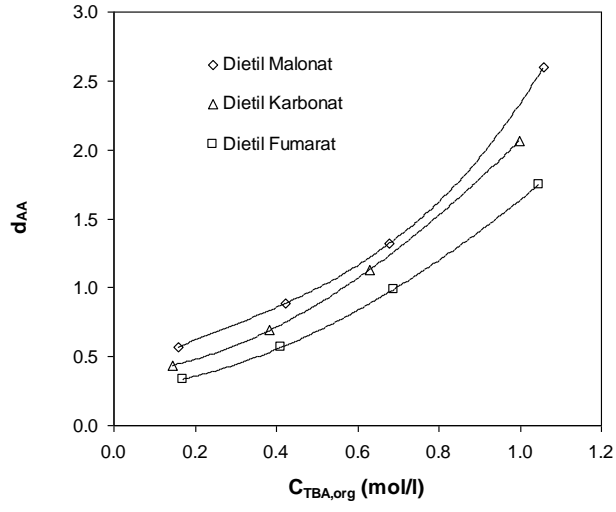
Şekil 4.23: Formik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi

4.2.2. Su (1)–Asetik Asit (2)-(Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) (3) Sistemleri

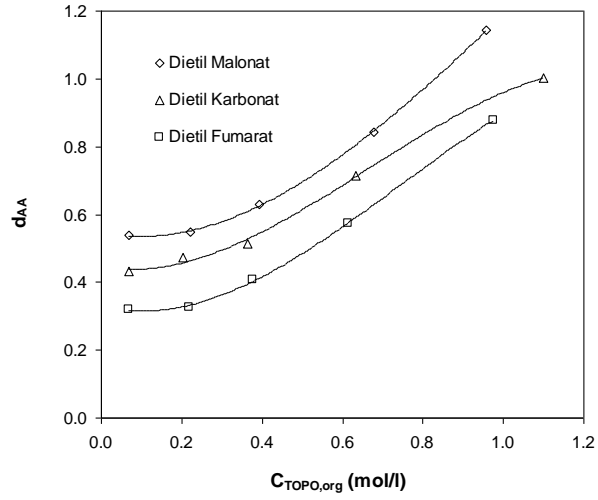
İlgili sistemlere ait dağılma katsayıları ve yükleme değerleri Tablo 4.29’de verilmiş olup grafiksel olarak değişimler sırasıyla Şekil 4.24 ve 4.25’de gösterilmiştir.

Tablo 4.29: Su - Asetik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler

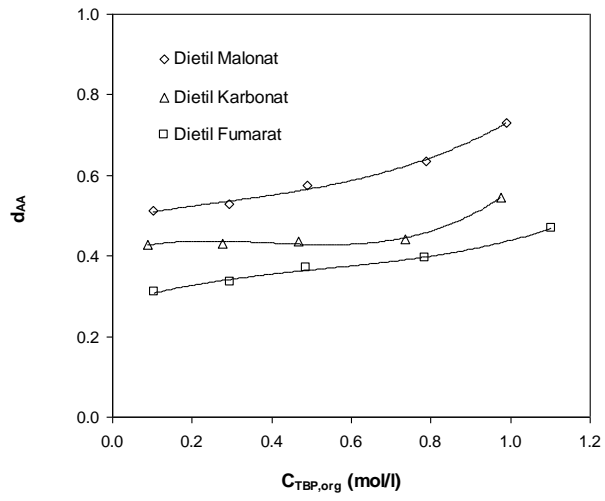
Amin / Fosforlu Bileşik	Çözücü	$C_{e,org}$ (mol/L)	$C_{AA,raf}$ (mol/L)	$C_{AA,org}$ (mol/L)	d_{AA}	Z
TBA	Dietil Malonat	0.1590	1.0785	0.6154	0.5706	3.8703
		0.4241	0.8959	0.7947	0.8871	1.8740
		0.6768	0.7240	0.9531	1.3164	1.4083
		1.0585	0.4559	1.1865	2.6028	1.1209
	Dietil Karbonat	0.1459	1.1499	0.5040	0.4383	3.4547
		0.3833	0.9688	0.6683	0.6898	1.7437
		0.6305	0.7583	0.8583	1.1319	1.3614
		0.9978	0.5177	1.0687	2.0644	1.0711
	Dietil Fumarat	0.1691	1.2610	0.4232	0.3356	2.5025
		0.4121	1.0779	0.6095	0.5655	1.4789
		0.6895	0.8403	0.8304	0.9881	1.2044
		1.0464	0.5971	1.0421	1.7452	0.9959
TOPO	Dietil Malonat	0.0691	1.1053	0.5951	0.5384	8.6156
		0.2221	1.0978	0.6005	0.5470	2.7038
		0.3921	1.0435	0.6571	0.6297	1.6758
		0.6766	0.9252	0.7805	0.8436	1.1535
		0.9573	0.7575	0.8651	1.1420	0.9037
	Dietil Karbonat	0.0694	1.1581	0.4997	0.4315	7.2007
		0.2023	1.1225	0.5319	0.4739	2.6296
		0.3636	1.0928	0.5600	0.5124	1.5401
		0.6334	0.9626	0.6888	0.7155	1.0875
		1.1005	0.7982	0.7999	1.0021	0.7269
	Dietil Fumarat	0.0687	1.2802	0.4086	0.3191	5.9489
		0.2185	1.2771	0.4159	0.3257	1.9032
		0.3766	1.1942	0.4877	0.4084	1.2952
		0.6148	1.0496	0.6016	0.5731	0.9785
		0.9754	0.8488	0.7455	0.8783	0.7643
TBP	Dietil Malonat	0.1028	1.1222	0.5744	0.5118	5.5857
		0.2935	1.1085	0.5859	0.5286	1.9964
		0.4896	1.0768	0.6178	0.5737	1.2618
		0.7869	1.0379	0.6587	0.6347	0.8371
		0.9902	1.0101	0.7384	0.7310	0.7457
	Dietil Karbonat	0.0886	1.1641	0.4993	0.4289	5.6355
		0.2778	1.1581	0.4984	0.4303	1.7941
		0.4684	1.1534	0.5041	0.4371	1.0762
		0.7349	1.1510	0.5077	0.4411	0.6909
		0.9751	1.0856	0.5921	0.5454	0.6072
	Dietil Fumarat	0.1056	1.2900	0.3999	0.3100	3.7889
		0.2947	1.2647	0.4237	0.3350	1.4376
		0.4871	1.2303	0.4569	0.3714	0.9381
		0.7849	1.2091	0.4765	0.3941	0.6071
		1.1024	1.1884	0.5569	0.4686	0.5052



(a)

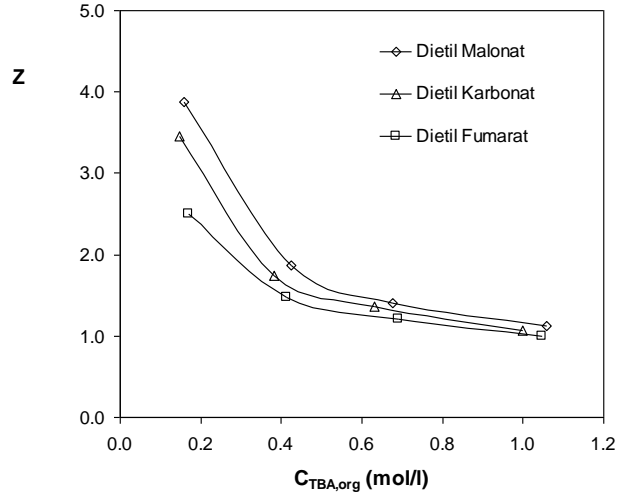


(b)

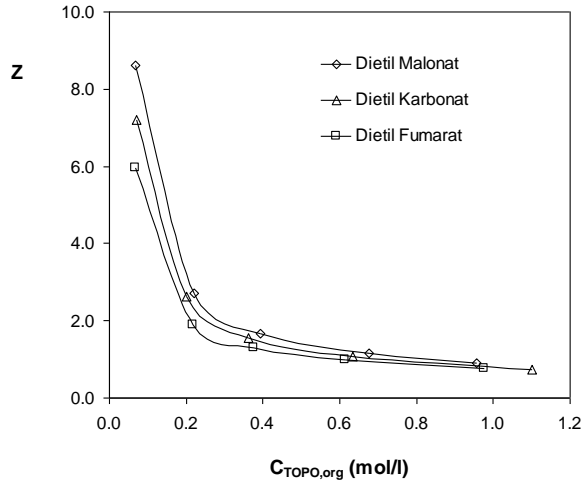


(c)

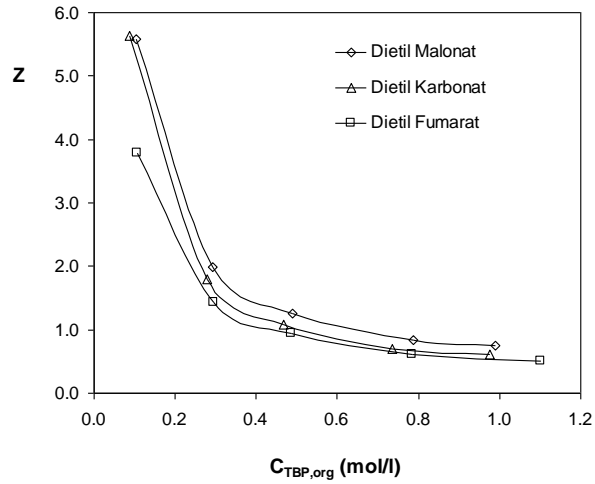
Şekil 4.24: Asetik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılım katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.25: Asetik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi

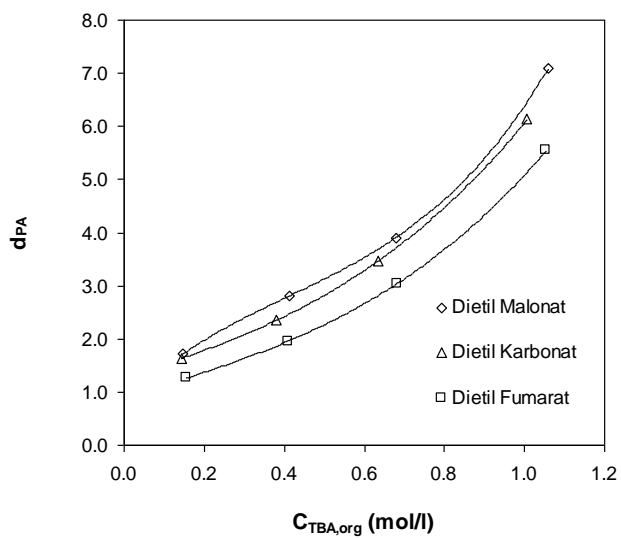
4.2.3. Su(1)–Propiyonik Asit(2)-(Amin veya Fosforlu Bileşik+Çözücü)(3) Sistemleri

İlgili sistemlere ait dağılım katsayıları ve yükleme değerleri Tablo 4.30’da verilmiş olup grafiksel olarak değişimler sırasıyla Şekil 4.26 ve 4.27’de gösterilmiştir.

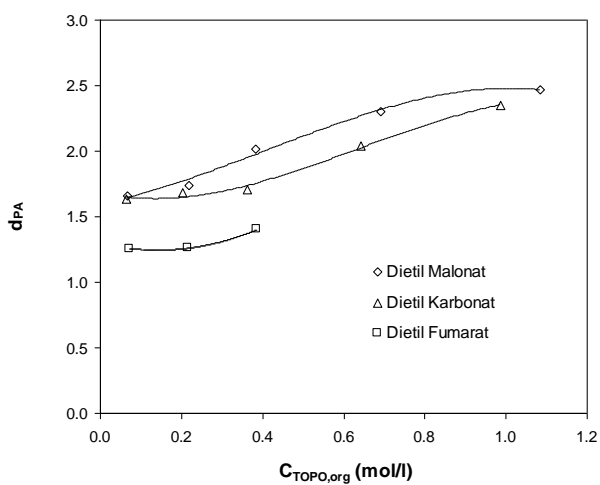
Tablo 4.30: Su - Propiyonik Asit - (Amin veya Fosforlu Bileşik + Çözücü) sistemine ait veriler

Amin / Fosforlu Bileşik	Çözücü	$C_{e,org}$ (mol/L)	$C_{PA,raf}$ (mol/L)	$C_{PA,org}$ (mol/L)	D_{PA}	Z
TBA	Dietil Malonat	0.1466	0.5096	0.8739	1.7150	5.9613
		0.4138	0.3613	1.0162	2.8124	2.4560
		0.6783	0.2778	1.0841	3.9020	1.5983
		1.0598	0.1642	1.1654	7.0990	1.0997
	Dietil Karbonat	0.1423	0.5039	0.8216	1.6306	5.7736
		0.3810	0.3920	0.9215	2.3507	2.4182
		0.6343	0.2880	0.9973	3.4628	1.5723
		1.0069	0.1775	1.0889	6.1356	1.0814
	Dietil Fumarat	0.1556	0.6107	0.7695	1.2601	4.9456
		0.4100	0.4667	0.9130	1.9562	2.2266
		0.6813	0.3372	1.0231	3.0345	1.5017
		1.0542	0.2035	1.1296	5.5515	1.0715
TOPO	Dietil Malonat	0.0669	0.5253	0.8718	1.6597	13.0328
		0.2189	0.5100	0.8881	1.7414	4.0573
		0.3821	0.4611	0.9300	2.0171	2.4343
		0.6902	0.4223	0.9723	2.3022	1.4088
		1.0854	0.4141	1.0227	2.4697	0.9422
	Dietil Karbonat	0.0637	0.5066	0.8298	1.6378	13.0164
		0.2037	0.4994	0.8418	1.6857	4.1318
		0.3617	0.4951	0.8438	1.7043	2.3329
		0.6431	0.4376	0.8913	2.0366	1.3859
		0.9871	0.4041	0.9502	2.3514	0.9626
	Dietil Fumarat	0.0730	0.6180	0.7773	1.2577	10.6477
		0.2167	0.6199	0.7813	1.2603	3.6049
0.3864		0.5844	0.8193	1.4019	2.1204	
TBP	Dietil Malonat	0.1082	0.5764	0.8261	1.4334	7.6366
		0.2925	0.5721	0.8237	1.4397	2.8159
		0.4936	0.5490	0.8426	1.5346	1.7069
		0.7853	0.5206	0.8708	1.6725	1.1089
		0.9844	0.5183	0.8899	1.7170	0.9040
	Dietil Karbonat	0.0935	0.5990	0.7464	1.2461	7.9828
		0.2768	0.5877	0.7554	1.2853	2.7289
		0.4636	0.5576	0.7872	1.4119	1.6980
		0.7336	0.5198	0.8165	1.5708	1.1130
		0.9713	0.5130	0.8451	1.6474	0.8701
	Dietil Fumarat	0.0992	0.7195	0.6520	0.9062	6.5712
		0.2907	0.6794	0.7178	1.0565	2.4691
		0.4793	0.6365	0.7365	1.1571	1.5368
		0.7814	0.5822	0.8031	1.3794	1.0278

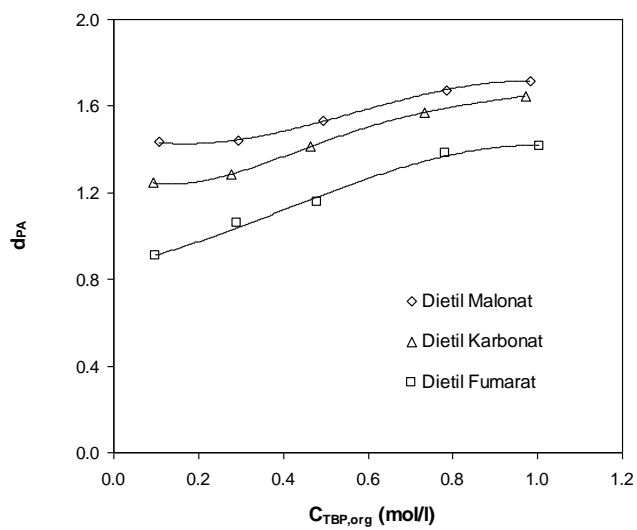
1.0055	0.5762	0.8155	1.4153	0.8110
--------	--------	--------	--------	--------



(a)

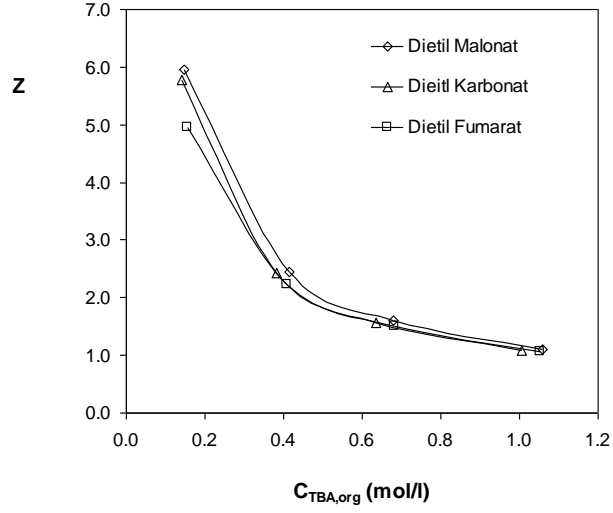


(b)

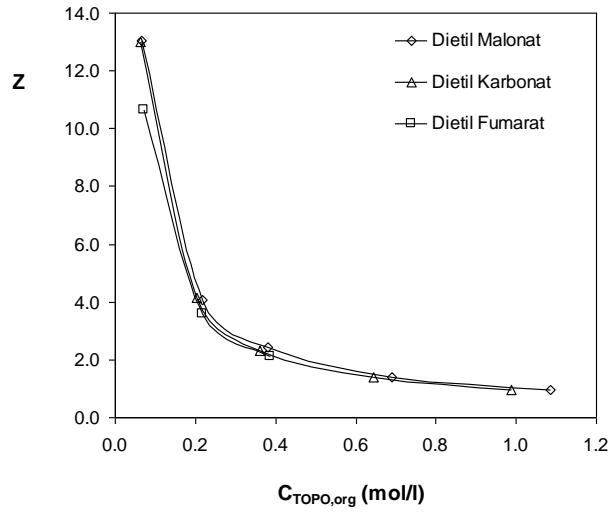


(c)

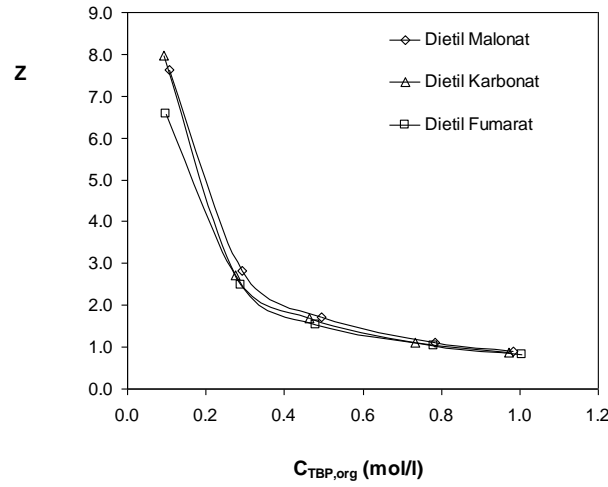
Şekil 4.26: Propiyonik Asidin su ve organik fazlar arasındaki dağılım katsayılarının organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi



(a)



(b)



Şekil 4.27: Propiyonik Asit için yükleme değerlerinin organik fazdaki (a) TBA, (b) TOPO, (c) TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi

4.3. EKSTRAKTAN OLARAK SAF TRİBÜTİL FOSFAT VE TRİBÜTİLAMİNİN KULLANILDIĞI DENEMELER

Bu aşamada formik, asetik ve propiyonik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için ekstraktan olarak herhangi bir seyreltici olmaksızın, sadece amin ve fosforlu bileşiklerle denemeler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Denemelerde kullanılan fosforlu bileşiklerden tri-n-oktil fosfin oksit katı olduğundan bu kısımda ekstraktan olarak saf tributil fosfat ve tributilamin kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar tributilamin için Tablo 4.31’de, tributil fosfat için ise Tablo 4.32’de gösterilmiştir.

Tablo 4.31: Organik Asitlerin (Formik, Asetik ve Propiyonik Asit) saf tributilamin ile ekstraksiyonuna ait veriler

Asit	$C_{e,org}$ (mol/L)	$C_{A,raf}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	D_A	Z
Formik Asit	4.1541	0.2027	1.5846	7.8178	0.3815
Asetik Asit	4.1541	0.1456	1.1799	8.1060	0.2840
Propiyonik Asit	4.1541	0.0891	0.9617	10.7979	0.2315

Tablo 4.32: Organik Asitlerin (Formik, Asetik ve Propiyonik Asit) saf tributil fosfat ile ekstraksiyonuna ait veriler

Asit	$C_{e,org}$ (mol/L)	$C_{A,raf}$ (mol/L)	$C_{A,org.}$ (mol/L)	D_A	Z
Formik Asit	3.6524	0.8666	1.2737	1.4698	0.3487
Asetik Asit	3.6524	0.6241	1.0090	1.6167	0.2763
Propiyonik Asit	3.6524	0.2096	1.1030	5.2628	0.3020

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. EKSTRAKTAN OLARAK SAF ORGANİK ÇÖZÜCÜLERİN KULLANILMASI İLE İLGİLİ DEĞERLENDİRMELER

Su – karboksilli asit – (dietyl malonat, dietyl karbonat, dietyl fumarat) sistemlerine ait SIVI-SIVI denge verileri incelendiğinde her üç çözücü için de asitlerin dağılma katsayılarının formik asit için 0.1733 - 0.5934 arasında, asetik asit için 0.2912 – 0.7833 arasında, propiyonik asit için de 1.2447 - 1.9124 arasında değiştiği Tablo 4.8, 4.17 ve 4.26'dan görülmektedir. Bu sonuçlara göre asidin molekül yapısının büyümesiyle birlikte daha kolay ekstrakte edilebildiği söylenebilir.

Dağılma katsayılarının formik ve asetik asitler için 1'den küçük olmasına karşılık, ayırma faktörü değerlerinin formik asit durumunda 2.14-15.92 arasında, asetik asit için de 2.04 – 24.70 değerlere sahip olması, üçgen diyagram üzerinde yeterli miktarda heterojen bölge vermesi (Şekil 4.1-4.3 ve Şekil 4.8-4.10), kaynama noktalarının yüksek olması, kolay faz ayrılması, klasik hidrokarbon çözücülere (hekzan, heptan, toluen gibi) göre daha az toksik olması ve çözücü seçiminde önemli olan diğer faktörleri sağlaması

açısından, adı geçen çözücüler her üç asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için ekstraktan olarak kullanılabilirler.

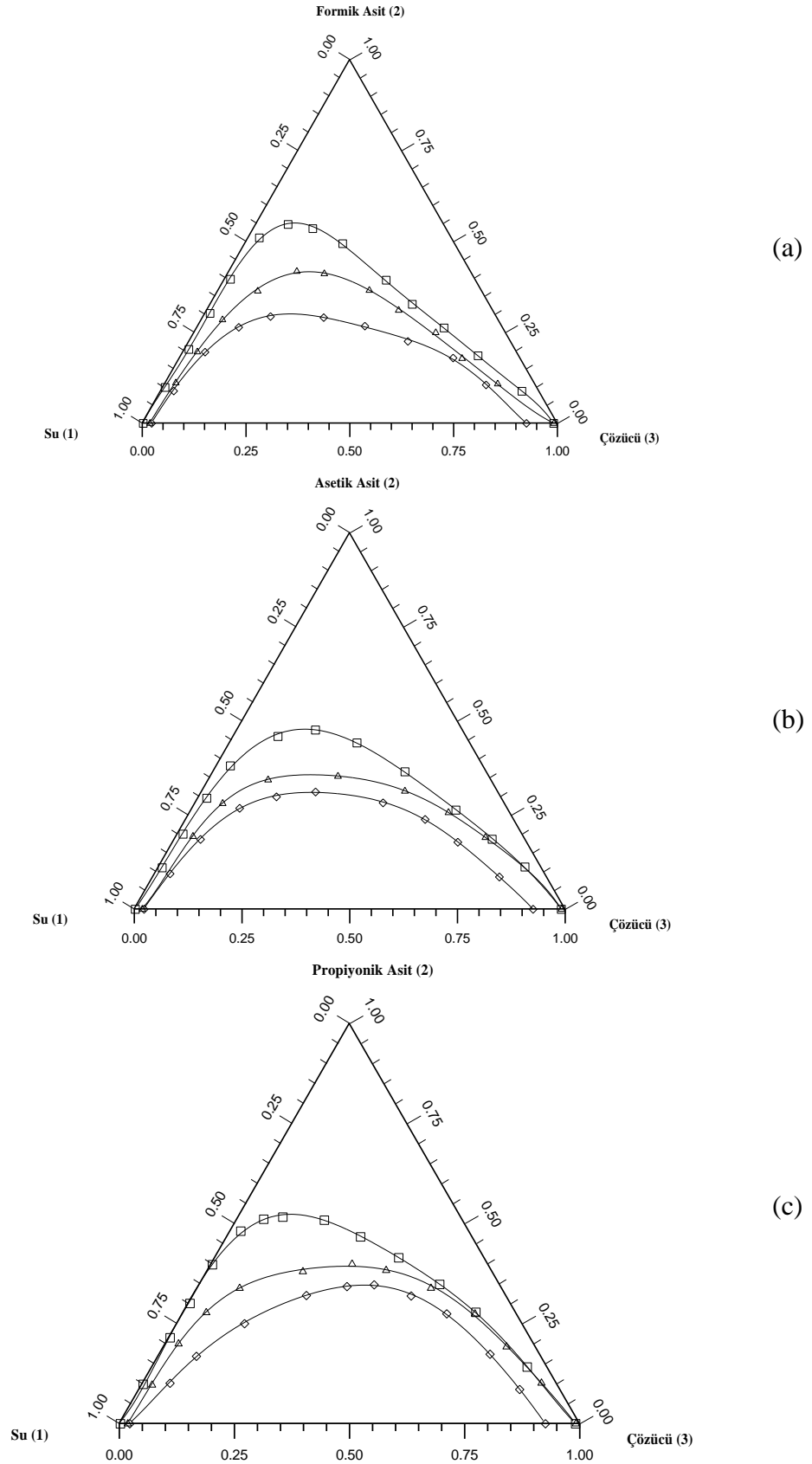
Kullanılan her üç asit içinde dietil malonat en küçük çözünmezlik alanını vermiştir. Şekil 5.1 incelendiğinde çözünmezlik alanlarının dietil fumarat > dietil karbonat > dietil malonat sırasında olduğu görülmektedir. Şekil 5.2'den ise çözücülerin her üç asit için de hemen hemen aynı büyüklüklerde heterojen bölgeler (pratikçe çalışma alanları) verdiği, değişimlerin sadece belirli konsantrasyon aralıklarında ve çok az olduğu belirlenmiştir.

Bütün asitlerin söz konusu çözücüler ile su arasındaki dağılma katsayısı değerleri DEM>DEC>DEF şeklindedir (Şekil 4.5, 4.12 ve 4.19).

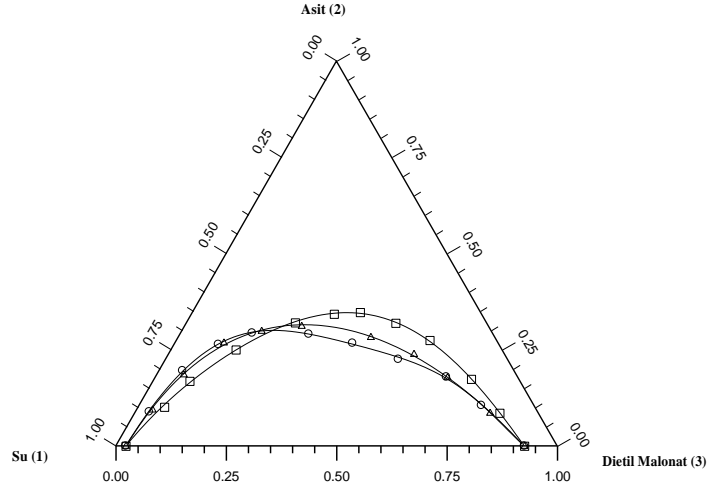
Bu durum DEM ve DEC karşılaştırıldığında, DEM molekül yapısının daha büyük olması ve içerdiği 2 adet karbonil grubu dolayısıyla daha polar olması ve bu yüzden asidi kendi bünyesinde daha kolay çözmesi şeklinde açıklanabilir.

DEF ise DEC'a göre daha polar olmasına rağmen daha düşük dağılma katsayıları vermiştir. Bu durumun DEF molekül yapısında bulunan -CH=CH- (çifte bağı) ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Bütün dağılma katsayılarının denge halindeki rafinat fazdaki asit içeriği ile birlikte artma eğiliminde olduğu yine aynı şekillerden gözlemlenmektedir.

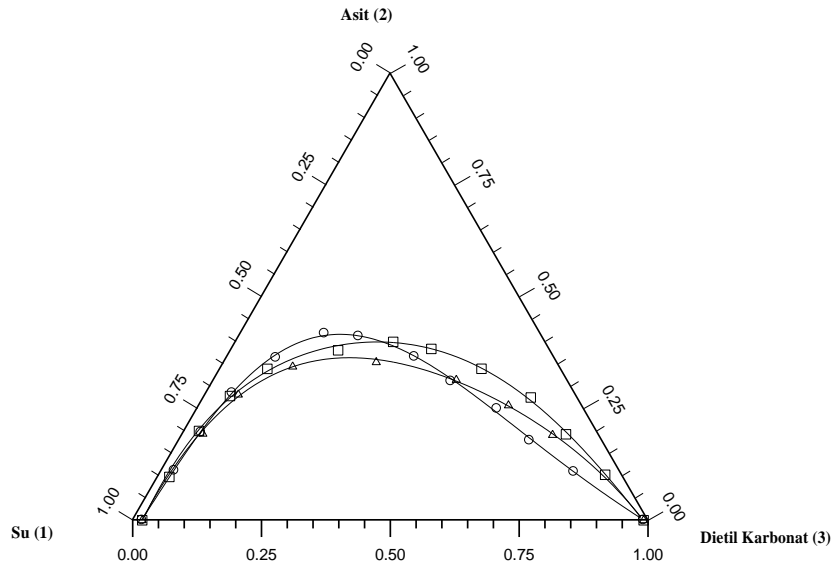
Bu kapsamda yapılan bütün denemelerin güvenilirliği Şekil 4.4, 4.11 ve 4.18'de verilen Othmer –Tobias çizimleri ile ve Tablo 4.7, 4.16 ve 4. 25'deki korelasyon katsayılarının 1'e çok yakın olması ile teyit edilmiştir.



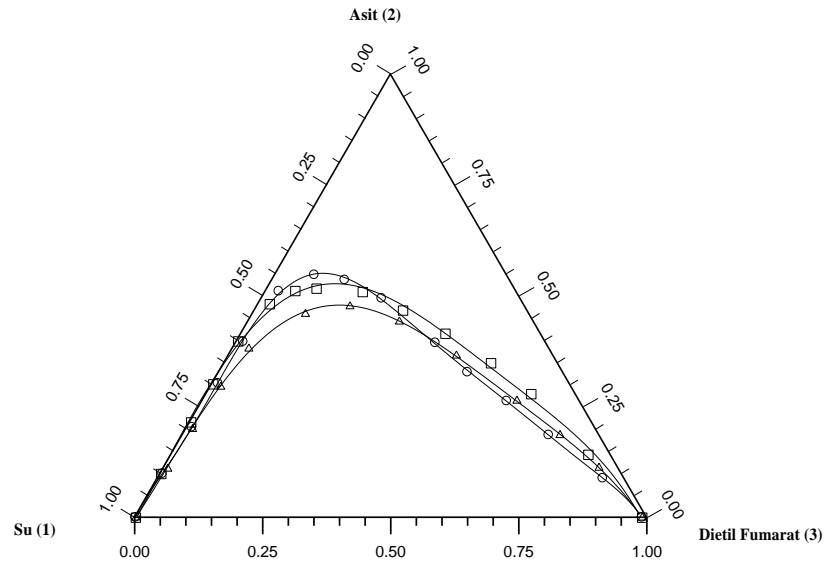
Şekil 5.1: Çözünürlük eğrilerinin kullanılan çözücülere (\diamond : dietil malonat; Δ : dietil karbonat; \square : dietil fumarat) ve asitlere {(a) formik asit, (b) asetik asit, (c) propiyonik asit} göre değişimi



(a)



(b)



(c)

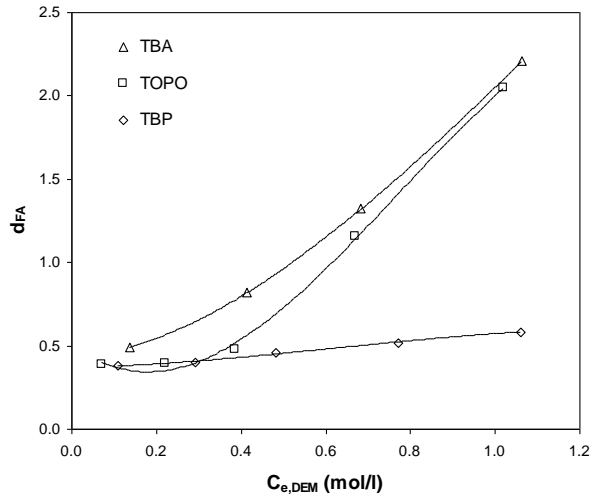
Şekil 5.2: Çözünürlük eğrilerinin kullanılan asitlere (O: formik asit; Δ: asetik asit; □: propiyonik asit) ve çözücülere {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat } göre değişimi

5.2. EKSTRAKTAN OLARAK ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN (AMİN VEYA FOSFORLU BİLEŞİK + ÇÖZÜCÜ) KULLANILMASI İLE İLGİLİ DEĞERLENDİRMELER

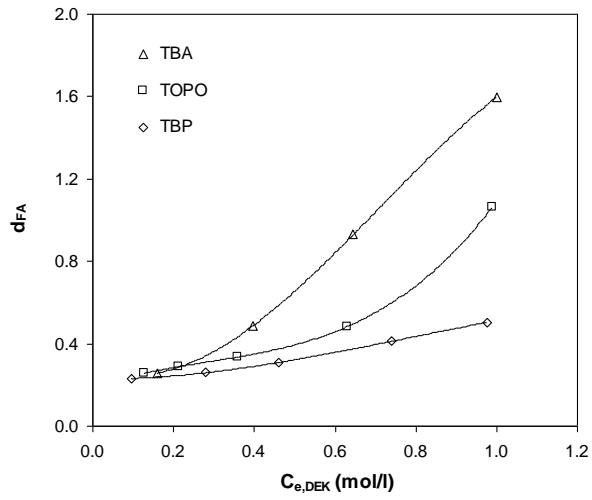
Şekil 4.22, 4.24 ve 4.26 incelendiğinde, ekstraktan olarak kullanılan TBA, TOPO ve TBP'in organik fazdaki konsantrasyonu arttıkça her üç seyreltici durumunda da (dietil malonat, dietil karbonat, dietil fumarat) asitlerin sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımının arttığı görülmektedir. Saf TBA ve TBP kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.31 ve 4.32'de gösterilmiştir. Buna göre saf TBA durumunda dağılım katsayıları 7.82 - 10.80 arasında, TBP durumunda da 1.47 - 5.26 arasında değişmektedir. Ayrıca sırasıyla formik asit, asetik asit ve propiyonik asit için çizilen grafikleri gösteren Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'den ekstraktan etkinliklerinin TBA > TOPO > TBP sırasına göre değiştiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar bize, TBA'nin kullanılan ekstraktanlar içinde en yüksek dağılım katsayıları veren madde olduğu, daha sonra sırasıyla TOPO ve TBP'nin geldiğini belirtmektedir.

Kullanılan seyrelticiler açısından irdelendiğinde ise dietil malonatın en iyi seyreltici olarak görev yaptığı belirlenmiştir. Seyreltici etkinliğinin dietil malonat > dietil karbonat > dietil fumarat şeklinde olduğu da keza Şekil 4.22, 4.24 ve 4.26'dan görülmektedir.

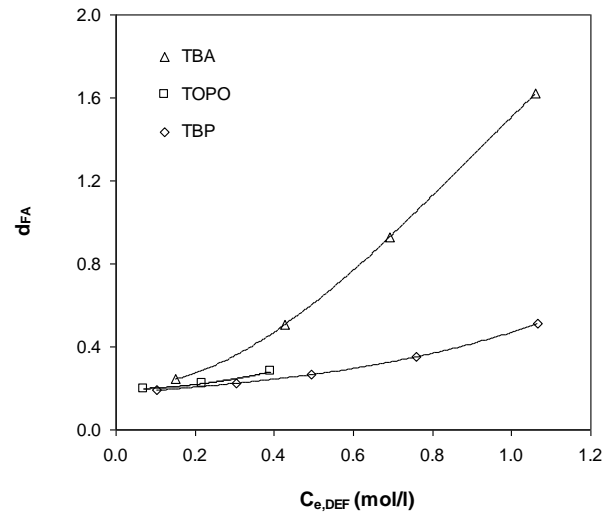
Sayısal bir değerlendirme için şu şekilde bir karşılaştırma yapmak mümkündür: Dietil malonatın oluşturduğu organik fazdaki ≈ 1 mol/l TBA konsantrasyonunda formik asit için en yüksek dağılım katsayısı değeri 2.2073 iken, aynı konsantrasyonda TOPO için bu değer 2.0460, TBP için 0.5846'dır. Başlangıçtaki % 10'luk formik asit konsantrasyonu yaklaşık olarak Tablo 4.2'de 2 numaralı bağlantı doğrusu denemesine tekabül etmekte olup, bu bağlantı doğrusuna ait dağılım katsayısı 0.3784'dür. Görüldüğü gibi dietil malonat içinde 1 mol/l konsantrasyonunda TBA olması durumunda saf dietil malonata göre % 483.32, TOPO durumunda % 440.69, TBP durumunda ise % 54.49 oranında iyileşme sağlanmıştır. Bu tür değerlendirmeler bütün organik faz kombinasyonları için yapılabilir.



(a)

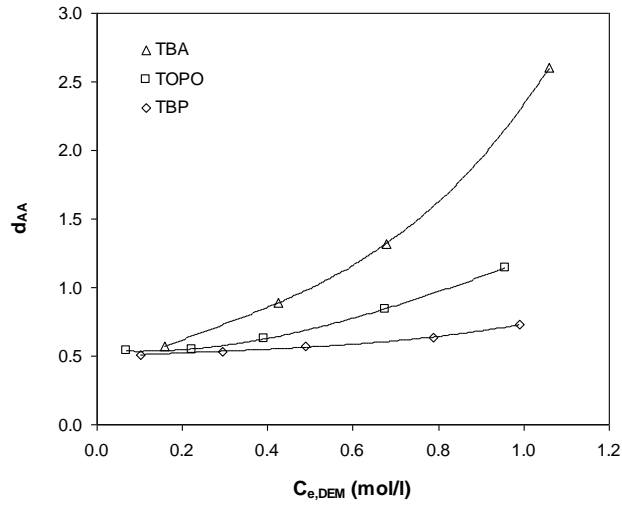


(b)

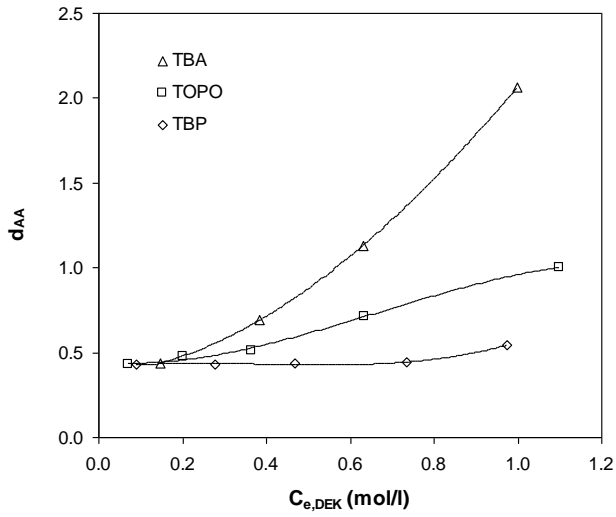


(c)

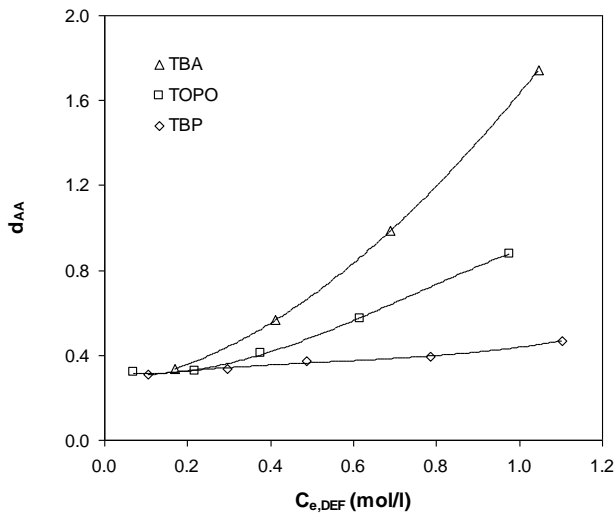
Şekil 5.3: Formik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat} performansı



(a)

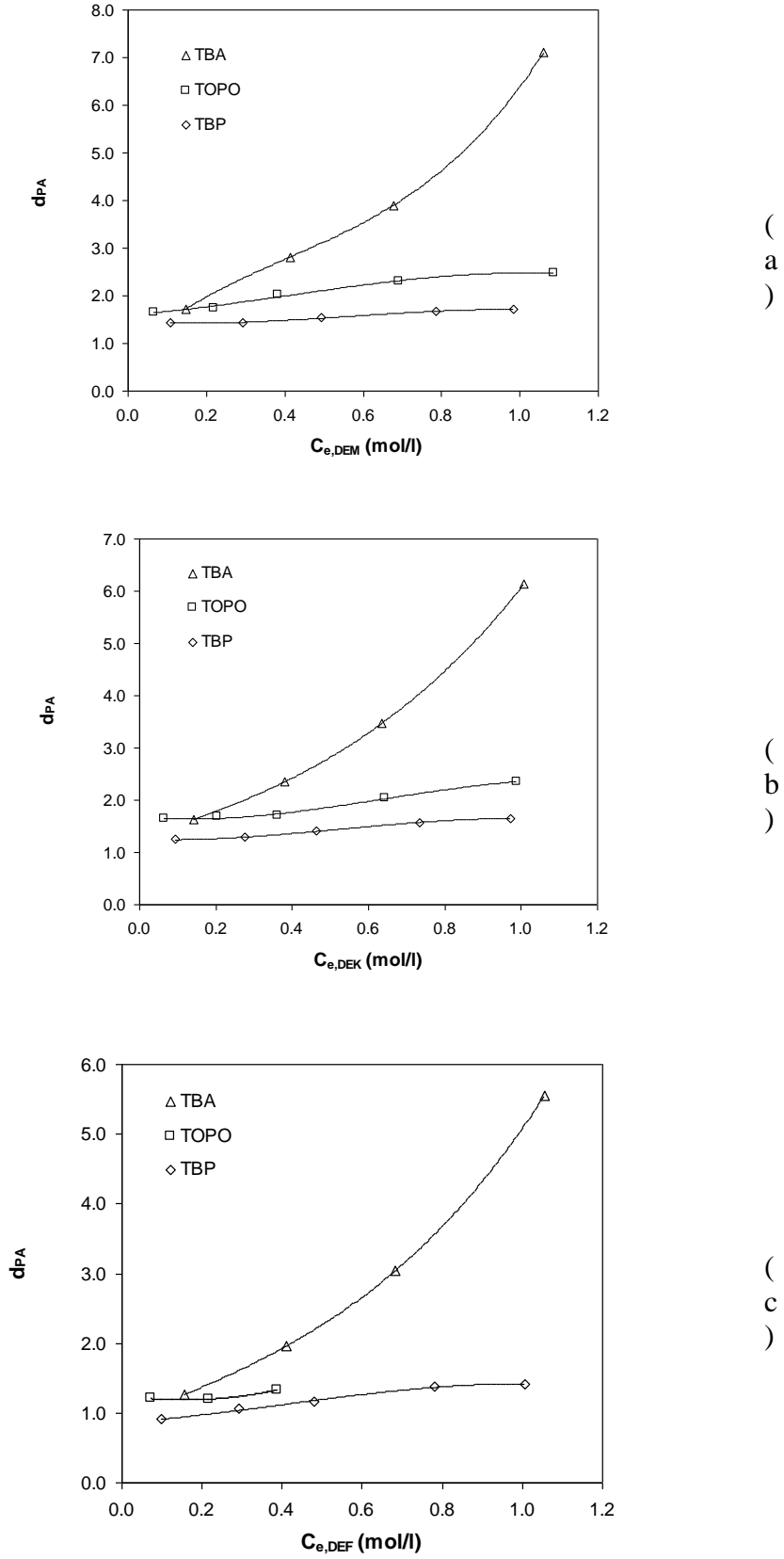


(b)



(c)

Şekil 5.4: Asetik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat} performansı



Şekil 5.5: Propiyonik asit ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanların farklı seyrelticilerle {(a) dietil malonat, (b) dietil karbonat, (c) dietil fumarat} performansı

Şekil 4.23, 4.25 ve 4.27'deki yükleme değerleri incelendiğinde organik fazlardaki en uygun ekstraktan (TBA, TOPO, TBP) konsantrasyonlarının 0.3-0.4 mol/l aralığında olduğu görülmektedir. Bu konsantrasyon aralığından sonra birim ekstraktan başına sulu fazdan alınan asit miktarı belirgin bir şekilde azalmış olmaktadır.

Çözücü sistemleri ile yapılan ekstraksiyon denemeleride, formik ve propiyonik asitlerin (TOPO + dietil fumarat) sistemi ile ekstraksiyonu ancak organik fazdaki 0.4 mol/l TOPO konsantrasyonlarına kadar mümkün olabilmiştir. Bu konsantrasyonlardan sonra üçüncü faz teşkili meydana geldiğinden daha yüksek TOPO konsantrasyonlarına çıkılamamıştır. Üçüncü fazın oluştuğu durumlar Şekil 4.22 (b) ve 4.26 (b) (veya Şekil 5.3 (c) ve 5.5 (c))' den açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak formik, asetik ve propiyonik asitlerin seyreltik sulu ortamlardan ekstraksiyonu için, eğer tek bir çözücü kullanılacaksa dietil malonatın, bir çözücü sistemi kullanılacaksa (tributil amin + dietil malonat) karışımlarının uygun ekstraktanlar olabileceği görülmüştür.

Ekonomik açıdan da değerlendirildiğinde kullanılan kimyasallar içinden tributilamin ve dietil malonatın en uygun ekstraktanlar olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. HALWACHS, W., 1981, *Reactive Extraction*, Universität Hannover, Germany
2. BUDRUSS, J., 2003, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 3.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 189
3. HANO, T., MATSUMATO, M., OHTAKE, T., SASAKI, K., HORI, F., 1990, Extraction Equilibria of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphine Oxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 734-737
4. MATSUMATO, M., YUBA, S., KONDO, K., 1998, Synergistic Extraction of Lactic Acid with Tri-n-Octylamine and Tri-n-Butylphosphate, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31, 996-998
5. TANAKA, K., 2003, *Solvent-Free Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim
6. JESSOP, P.G., LEITNER, W., 1999, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley/VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29605-0.
7. SCHÖNBUCHER, A., 2002, *Thermische Verfahrenstechnik*, Vol 9, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin.
8. KIRBAŞLAR, Ş.İ., ÇAVUŞ, S., DRAMUR, U., 2000, Fermentasyonla Etil Alkol Üretimi Üzerine Çözücü Etkisi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt:2, Sayı:3.
9. BİLGİN, M., HASDEMİR, İ.M., İNCİ, İ., AYDIN, A., 1998, Malik Asidin Aliquat-336 ile Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, *Erzurum Atatürk Üniversitesi III. Ulusal Kimya Müh. Kongresi*, C.II, s.1000-1005
10. VATAN, Ö., HASDEMİR, İ.M., İNCİ, İ., BİLGİN, M., AYDIN, A., 2000, Kafeinin Su ve Etil Asetat / Kloroform Karışımı Arasındaki Dağılıma Katsayılarının Ortam Asitliğine Bağlı Olarak Değişimi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt:2, Sayı:3, Sayfa: 4.
11. ŞAHİN, S., 2006, *Karboksilli Asitlerin Sulu Çözeltilerinden Ekstraksiyonunda Sıvı Faz Denge Verilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
12. BERKEM, RIZA, A., BAYKUT, S., BERKEM, M., 1994, *Fizikokimya*, İstanbul.

13. TREYBEAL, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, New York Toronto London, Mc. Graw-Hill.
14. MAHAN, H. B., ŞENVAR, C., EDGÜER, E., 1975, *Üniversite Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi , Ankara.
15. ALDERS, L., 1955, *Liquid-Liquid-Extraction*, Amsterdam Houston London New York, Elsevier Publ.Company.
16. MÜLLER, E., 1971, Flüssig-Flüssig-Extraktionen aus: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 2.
17. SEADER, J.D., HANLEY, E.J., 1999, *Seperation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York.
18. TATLI, B., 1981, *Çeşitli Su-Asetik Asit – Solvent Sistemleri Çözünürlük Diyagramları İle Bağlantı Doğrularının Çizimi ve Hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
19. JOGLEKAR, H.G., RAHMAN, I., BABU, S., KULKARNI, B.D., JOSHI, A., 2006, Comparative Assessment of Downstream Processing Options for Lactic Acid, *Separation and Purification Technology* 52 (2006) 1-17.
20. İNCİ, İ., HASDEMİR, M., BİLGİN, M., AYDIN, A., 1998, *Laktik Asitin Alamin-336 İle Çeşitli Seyreltici Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonunun İncelenmesi*, Journal of Engin. Environ. Sci. Tübitak, 45-51.
21. OTHMER, K., 1947, *Encyclopedia Of Chemical Technology*, Volume 1, 139-147.
22. KERTES, A.S., KING, C.J., 1986, *Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids*, Bioengng., 28, 269-282.
23. BASF, 2008, *Saeures Multitalent*, [online], Presse Informationen, <http://www2.basf.de/de/intermed/news/topstory/archiv/ameisensaeure.htm>, [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2008].
24. AGREDA, H. V., ZOELLER, R.J., 1993, *Acetic Acid And Its Derivatives*, USA, CRC Press, ISBN 0-8247-8792-7.
25. OTHMER, K., 1953, *Encyclopedia Of Chemical Technology*, Volume 11, 173-177.
26. BİLGİN, M., ARISOY, Ç., KIRBAŞLAR, Ş.İ., 2006, Su + Propiyonik Asit + Oleil Alkol Çözünürlük Dengelerinin İncelenmesi, *7. Ulusal Kimya Müh. Kong. Anadolu Üniv.Eskişehir*, 513-514.
27. BASF., 2007, *BASF produziert zwei Millionen Tonnen Propionsäure*, [online] , Ludwigshafen, Presse Informationen, <http://www.corporate.basf.de/presse/mitteilungen>. [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2008]

28. WEINER, N., 1943, *Malonic Acid Synthesis*, Coll, Volume 2, P 376.
29. OECD, SIDS., 2005, *DEM, Initial Assesment Report for SIAM 20*, Paris, France.
30. BUDRUSS, J., 2003, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 3.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 188-189.
31. LEWIS, R.J., 1992, *Sax's Dangereous Properties of Industrial Materials*, Eight Edition, Vol II, New York, 1225.
32. OECD, SIDS., 1996, *DEF Initial Assesment Report for SIAM 4*, Tokyo, Japan.
33. BIZEK, V., HORACEK, J., KOUSOVA, M., HERBERGER, A., PROCHAZKA, J., 1992, "Mathematical Model of Extraction of Citric Acid With Amine", *Chem. Eng. Sci.*, 47, 1433-1440.
34. TAMADA, J.A., KING, C.J., 1990, *Extraction Of Carboxylic Acids With Amine Extractans 2*, Chemical Interactions And Interpretation Of Data, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1327-1333 (a).
35. GYLLENHAAL, O., STUURMAN, H.W., 1982, *Determination Of Tri-n-Octyl phosphine Oxide By Capillary Column Gas Chromotography*, *Journal Of Chromotography*, 248, 109-114.
36. THORNTON, J.D., 1992, *Science And Practice of Liquid-Liquid Extraction*, Oxford University Press, New York, USA, II, Chapter 1.
37. AWWAD, N. S., EL AFİFİ, E. M., EL REEFY, S. A., 2005, Solvent Extraction of Uranium (VI) by Cyanex 301 / Cyanex 921 And Their Binary Mixtures from Aqueous HNO₃ and H₂SO₄ Media, *1st International Nuclear Chemistry Congress*, May, Kuşadası, Turkey, 22-29.
38. OECD, SIDS., 2001, *TBP Initial Assesment Report for 12th SIAM*, Paris, France.
39. OTHMER, T.F., TOBIAS, P.E., 1942, *Tie-Line Corelation*, *Ind. Eng. Chemistry*, 34, 690.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğdum. 1999 yılında Şehremini Lisesi'nden birincilikle mezun oldum. 1999 yılında İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği (İngilizce) Bölümüne girdim. 2002 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü Yan Dal Programına hak kazandım. Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof.Dr. İsmail Boz gözetiminde bitirme projesi "Biodesulphurization of fuel oils" üzerine idi. 2004 yılında lisans ve yan dal programlarındaki eğitimimi tamamladım. Mezun olduktan sonra 2004-2005 yılları arasında WATERCLINIC (MIM Isıtma Soğ. Hav. ve Arıtma Sis. Ltd. Şti.) ünvanlı firmada yurtdışı koordinasyon departmanında çalıştım. 2005 yılında Gaziosmanpaşa Belediyesi, Çevre Ruhsat ve Denetim Müdürlüğü'nde göreve başladım ve halen görevime devam etmekteyim. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Temel İşlemler ve Termodinamik A.B.D.'da yüksek lisans eğitimine başladım.