



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SU-ASETİK ASİT-ÇÖZÜCÜ KARIŞIMI SİSTEMLERİNİN
SIVI-SIVI DENGE VERİLERİ**

**Kim. Müh. Tuğbanur SÜTÇÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Umut DRAMUR**

Temmuz, 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SU-ASETİK ASİT-ÇÖZÜCÜ KARIŞIMI SİSTEMLERİNİN
SIVI-SIVI DENGE VERİLERİ**

**Kim. Müh. Tuğbanur SÜTÇÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Umur DRAMUR**

Temmuz 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 24/07/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr. Umur DRAMUR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemil İBİŐ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr. Ő. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yard. Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam ve danışmanım İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Umur DRAMUR'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında hoşgörü ve yakın ilgisi ile bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye, gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı Sayın Prof. Dr. Beşir TATLI'ya içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tezimin hazırlanışı sırasında bana her konuda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet BİLGİN ve değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Aslı GAMSIZKAN ve Arş. Gör. Selin ŞAHİN'e teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın diğer akademisyenlerine ve yüksek lisans eğitimim boyunca sağladığı burs imkanından dolayı TÜBİTAK-BİDEB (Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı)'na teşekkür ederim.

Temmuz, 2007

Tuğbanur SÜTÇÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. EKSTRAKSİYON.....	3
2.1.1. Sıvı–Sıvı Ekstraksiyonu	3
2.1.2. Ekstraksiyonda Solvent Seçimi.....	5
2.2. SIVI–SIVI DENGELERİ	7
2.2.1. Nernst Dağılım Kanunu.....	7
2.2.2. Fazlar Kuralı	7
2.2.3. Üçgen Diyagramlar	8
2.2.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi.....	9
2.2.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi.....	10
2.2.6. Çözünürlük Diyagramı–Dağılım Katsayısı–Bağlantı Doğrusu İlişkisi	10
2.2.7. Solvent Karışımı İle Ekstraksiyon	12
2.3. ASETİK ASİDİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM	
ALANLARI	14
2.3.1. Metanol Karbonizasyonu Yöntemi.....	14
2.3.2. Asetaldehit Oksidasyonu Prosesi.....	15

2.3.3. Fermantasyon İle Üretim	15
3. MALZEME VE YÖNTEM	18
3.1. ASETİK ASİDİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	18
3.2. KULLANILAN ORGANİK ÇÖZÜCÜLER.....	19
3.2.1. <i>n</i> -Amil Alkolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	19
3.2.2. <i>n</i> -Amil Asetatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	20
3.3. DENEMELER.....	22
3.3.1. Deney Düzenegi	22
3.3.2. Solvent Karışımları.....	23
3.3.3. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi.....	23
3.3.4. Bağlantı Doğrularının Çizimi	24
3.3.5 Bağlantı Doğrularının Korelasyonu	24
4. BULGULAR.....	26
4.1 SU–ASETİK ASİT–SOLVENT KARIŞIMI SİSTEMLERİ.....	26
4.1.1. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK ₁) Sistemi.....	26
4.1.2. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK ₂) Sistemi.....	28
4.1.3. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK ₃) Sistemi.....	30
4.1.4. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK ₄) Sistemi.....	32
4.1.5. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK ₅) Sistemi.....	34
4.2 SU–ASETİK ASİT–SOLVENT KARIŞIMI (<i>N</i> –AMİL ALKOL + <i>N</i> –AMİL ASETAT) DÖRTLÜ SİSTEMLERİNE AİT GRAFİKSEL GÖSTERİM	36
4.3 SU–ASETİK ASİT–SOLVENT KARIŞIMI SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ VE KORELASYON VERİLERİ	37
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Üç Bileşenli Bir Sistemin Üçgen Diyagramda Gösterilmesi	8
Şekil 2.2	: Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi	9
Şekil 2.3	: Üç Bileşenli Bir Sistemde Sıcaklığın Faz Dengesi Üzerine Etkisi	10
Şekil 2.4.a	: Üçgen Diyagramlarda Bağlantı Doğrusu ($D < 1$)	11
Şekil 2.4.b	: Üçgen Diyagramlarda Bağlantı Doğrusu ($D = 1$)	11
Şekil 2.4.c	: Üçgen Diyagramlarda Bağlantı Doğrusu ($D > 1$)	11
Şekil 2.5	: Üçgen Diyagramlarda Kritik Karışma Noktası ve Bağlantı Doğruları	12
Şekil 2.6	: Dört Komponentli Sistemlerin Düzgün Dört Yüzlüde Gösterilişi	14
Şekil 3.1	: Asetik Asidin Açık Kimyasal Formülü	18
Şekil 3.2	: n -Amil Alkolün Açık Kimyasal Formülü	20
Şekil 3.3	: n -Amil Asetatın Açık Kimyasal Formülü	21
Şekil 3.4	: Deney Düzenegi	22
Şekil 3.5	: İzotermal Hücre ve Manyetik Karıştırıcı	23
Şekil 4.1	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₁ [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ : bağlantı doğrusu	27
Şekil 4.2	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₂ [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ : bağlantı doğrusu	29
Şekil 4.3	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₃ [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ : bağlantı doğrusu	31
Şekil 4.4	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₄ [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ : bağlantı doğrusu	33
Şekil 4.5	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₅ [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ : bağlantı doğrusu	35
Şekil 4.6	: Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Dörtlü Sistemleri, 298,2 K; \diamond : SK ₁ , \square : SK ₂ , Δ : SK ₃ , \circ : SK ₄ , \times : SK ₅ , +: amil asetat, *: amil alkol	36
Şekil 4.7	: Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemleri Othmer–Tobias Korelasyonu 298,2 K; \diamond : SK ₁ , \square : SK ₂ , Δ : SK ₃ , \circ : SK ₄ , \times : SK ₅	38
Şekil 4.8	: Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [n -Amil Alkol (3) + n -Amil Asetat (4)] Sistemleri Seçicilik Diyagramı 298,2 K; \diamond : SK ₁ , \square : SK ₂ , Δ : SK ₃ , \circ : SK ₄ , \times : SK ₅	39

Şekil 4.9 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) +
n-Amil Asetat (4)] Sistemlerinde Dağılım Katsayılarının
Rafinat Fazdaki Asit Konsantrasyonuna Göre Değişimi 298,2 K;
◇: SK₁, □ : SK₂, Δ : SK₃, ○ : SK₄, × : SK₅ 39

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Asetik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri	19
Tablo 3.2	: <i>n</i> -Amil Alkolün Fizikokimyasal Özellikleri.....	20
Tablo 3.3	: <i>n</i> -Amil Asetatın Fizikokimyasal Özellikleri	21
Tablo 4.1	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₁ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.....	26
Tablo 4.2	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₁ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K.....	27
Tablo 4.3	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₂ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.....	28
Tablo 4.4	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₂ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K.....	28
Tablo 4.5	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₃ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.....	30
Tablo 4.6	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₃ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K.....	30
Tablo 4.7	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₄ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.....	32
Tablo 4.8	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₄ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K.....	32
Tablo 4.9	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₅ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.....	34
Tablo 4.10	: Su (1) –Asetik Asit (2) –SK ₅ [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K.....	34
Tablo 4.11	: Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemleri Deneysel Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri	37
Tablo 4.12	: Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [<i>n</i> -Amil Alkol (3) + <i>n</i> -Amil Asetat (4)] Sistemlerine ait Othmer–Tobias Korelasyon Parametreleri	38

SEMBOL LİSTESİ

a	: Othmer–Tobias korelasyon sabiti
b	: Othmer–Tobias korelasyon sabiti
C	: komponent (bileşen) sayısı
C₁	: maddenin solvent fazdaki ağırlıkça konsantrasyonu
C₂	: maddenin rafinat fazdaki ağırlıkça konsantrasyonu
D	: dağılma katsayısı
D₁	: suyun rafinat ve solvent fazlar arasındaki dağılma katsayısı
D₂	: asidin rafinat ve solvent fazlar arasındaki dağılma katsayısı
E	: ekstrakt (solvent) faz
F	: serbestlik derecesi (bağımsız değişken sayısı)
P	: faz sayısı
R	: rafinat faz
R²	: regrasyon katsayısı
S	: ayırma faktörü
SK₁	: solvent karışımı–1
SK₂	: solvent karışımı–2
SK₃	: solvent karışımı–3
SK₄	: solvent karışımı–4
SK₅	: solvent karışımı–5
x₁	: su (ağırlıkça %)
x₂	: asit (ağırlıkça %)
x_{1R}	: suyun rafinat fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{2R}	: asetik asidin rafinat fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{3R}	: <i>n</i> –amil alkolün rafinat fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{4R}	: <i>n</i> –amil asetatın rafinat fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{1S}	: suyun solvent fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{2S}	: asetik asidin solvent fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{3S}	: <i>n</i> –amil alkolün solvent fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x_{4S}	: <i>n</i> –amil asetatın solvent fazdaki ağırlıkça % bileşimi
x₃₊₄	: solvent karışımı (ağırlıkça %)
x_{(3+4)S}	: solvent karışımının solvent fazdaki ağırlıkça % bileşimi

ÖZET

SU-ASETİK ASİT-ÇÖZÜCÜ KARIŞIMI SİSTEMLERİNİN SIVI-SIVI DENGE VERİLERİ

Asetik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan yöntemlerden biri de sıvı-sıvı ekstraksiyondur. Bu ayırma işleminde uygun çözücünün seçilebilmesi için güvenilir denge verilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda ayrı ayrı incelenen n -amil alkol ve n -amil asetat solventlerinin belirli bileşimlerdeki karışımları solvent olarak kullanılarak asetik asit-su-çözücü karışımı dörtlü sistemleri incelenmiştir.

Ağırlıkça değişik oranlarda n -amil alkol ve n -amil asetat (%10-%90), (%30-%70), (%50-%50), (%70-%30), (%90-%10) karışımları hazırlanarak asetik asit-su-çözücü karışımı sistemlerinin 298,2 K'deki çözünürlük dengeleri incelenmiştir.

İncelenen her bir dörtlü sisteme ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu verileri deneysel olarak tespit edilmiştir. Deneysel verilerin güvenilirliği Othmer-Tobias korelasyonu ile test edilmiştir. Deneysel bağlantı doğrusu verilerinden yararlanarak her bir sisteme ait dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır. Ede edilen sonuçlar, tablolar ve grafikler halinde sunulmuştur.

SUMMARY

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA OF WATER-ACETIC ACID-SOLVENT MIXTURE SYSTEMS

One of the processes used to separate acetic acid from its aqueous solutions is liquid-liquid extraction. In this separation process, reliable equilibrium data are required in order to choose the appropriate solvent.

In this study, the mixtures having the determined compositions of *n*-amyl acetate and *n*-amyl alcohol solvents, which were studied before individually, were used as solvent and the quaternary system of acetic acid-water-mixed solvent was examined.

The mixtures of *n*-amyl alcohol and *n*-amyl acetate having the different compositions (10%–90%), (30%–70%), (50%–50%), (70%–30%), (90%–10%) were prepared and the solubility equilibria of acetic acid-water-mixed solvent systems was examined at 298.2 K.

The solubility curves and tie-line data of each quaternary systems were determined experimentally. The reliability of the experimental data was tested by applying the Othmer-Tobias correlation. The distribution coefficient and separation factors of each system were calculated from experimental tie-line data. The results obtained from the experiments are shown on tables and graphs.

1. GİRİŞ

Asetik asit, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan önemli bir karboksilik asittir. Başta asetik esterlerin sentezleri olmak üzere pek çok reaksiyonda kullanılan asetik asit, solvent olarak, fungusit (mantar öldürücü) olarak ve farmasötik maddelerin üretiminde kullanılmaktadır[1, 2, 3].

Karboksilik asit fermantasyonu, eski çağlardan beri bilinen ve günümüzde de önemini koruyan, bazı temel karboksilli asitlerin doğal yoldan üretimini sağlayan bir prosesdir[4, 5]. Asetik asit de birçok endüstri dalında fermantasyonla üretilmekte olup bunun sonucu olarak %5–10 derişimindeki sulu çözeltisi halinde ele geçer[6]. Ayrıca ağırlıkça %10'dan az asit konsantrasyonuna sahip atık sulardan ve çeşitli üretilere ait asetik asit içeren yan ürünlerden asetik asidin ekstrakte edilmesine yönelik çalışmalara duyulan ilgi her geçen gün artmaktadır[7].

Asetik asidin bahsi geçen sulu çözeltilerinden destilasyonla geri kazanılması oldukça zordur. Bunun sebebi, proseste çok raflı bir kolona ve yüksek reflüks oranına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu durum da yüksek işletme giderlerini gerektirir. Sıvı–sıvı ekstraksiyonu ise düşük enerji maliyeti sebebiyle destilasyona alternatif bir yöntemdir[1, 2, 3].

Sıvı–sıvı ekstraksiyonuyla asetik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasına ait prosesin dizayn edilebilmesi için sıvı–sıvı denge verilerine ihtiyaç vardır. Ayrıca faz denge verileri, sıvı karışımlarının moleküler etkileşimi ve makroskopik davranışları hakkında da önemli bilgiler vermektedir[4, 5].

Asetik asidin ekstraksiyonla sudan ayrılmasında çeşitli solventler kullanılarak pek çok çalışma yapılmıştır. Üç ve dört komponentli sistemlere ait faz denge verileri literatürde yer almaktadır[1, 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Bu çalışmanın amacı, asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için önceki çalışmalarda ayrı ayrı incelenen *n*-amil alkol ve *n*-amil asetat solventlerinin belirli bileşimlerdeki karışımlarını solvent olarak kullanarak asetik asit-su-solvent karışımı dörütlü sistemlerinin 298,2 K'de incelenmesidir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. EKSTRAKSİYON

Herhangi bir madde karışımında bulunan bir ya da birkaç maddeyi uygun faz teşkil eden bir solvent veya solvent karışımı kullanmak suretiyle ayırma işlemine ekstraksiyon denir. Ekstraksiyon oda sıcaklığında yapılmakla beraber sıcakta ve soğukta da yapılabilir. Sıcakta yapıldığı zaman ekstraksiyon sıcaklığı hiçbir zaman solventin kaynama noktasından yüksek olmaz. Soğukta yapıldığı zaman ise sıcaklık, bir kristalizasyon veya donma meydana gelmeyecek şekilde seçilmelidir.

Ekstraksiyonda fazlardan biri katı diğeri sıvı olabildiği gibi fazların her ikisi de sıvı olabilir. Bu durumlara göre sırasıyla, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlarından bahsedilebilir. Her iki ekstraksiyonun da kimya endüstrisindeki önemi büyüktür.

Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde katı içinde bulunan bir madde, bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımıyla alınır. Bu prosesin etkinliği açısından önemli olan faktörler, katı faz ile organik fazın temas yüzeyi ve temas süresidir. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yöntemle uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Çözünen maddenin (solutenin) geri kazanımı kristalizasyon veya buharlaştırma ile gerçekleştirilebilir. Şeker pancarından şekerin, yağlı tohumlardan yağın, bitkilerden esansların, balıktan balık yağının, çay ve kahveden kafeinin ekstraksiyonu katı-sıvı ekstraksiyonuna örnektir[18, 19].

2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Çözelti içinde çözülmüş bir maddeyi, bu çözeltiyi kendisiyle karışmayan başka bir sıvı ile çalkalayarak alma işlemine sıvı-sıvı ekstraksiyonu denir. Solvent ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Bir veya daha fazla bileşenli sıvı karışımlarının selektif etkili bir solvent kullanılarak ekstraksiyonu, günümüzde kimyasal madde üretimi ve petrol endüstrilerinde oldukça geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, homojen sıvı karışımlarının komponentlerini ayırmak için kullanılır. Sıvı karışımı ile karışmayan veya kısmen karışan solventin ilavesini ve iki faz arasında karışım komponentlerinin dağılımını içerir. Sıvı fazda çözünmüş maddeye çözünen veya solute denir. Solventin ilavesinden sonra, çözünen bakımından zenginleşen faza ekstrakt faz veya solvent faz (alan faz), çözünen bakımından fakirleşen faza da rafinat faz ya da sulu faz (veren faz) adı verilir[20].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımıyla bileşenlerin birbirinden ayrılması için iki sıvı fazın bulunması gerekmektedir. Yani solvent olarak kullanılan sıvı ile karışımın oluşturduğu sıvı ya kısmen çözünmeli ya da hiç çözünmemelidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çözelti komponentlerinin iki faz arasında dağılımı ile ayrılmalarının gerçekleştiği difüzyonel bir prosestir ve şu aşamalardan oluşur[21]:

1. Karışım ve solventin temasa getirilmeleri
2. İki fazın oluşması
3. Maddenin organik fazdan ayrılması
4. Her iki fazdan solventin geri kazanılması

Bir ayırma işlemi destilasyon ile ekonomik bir şekilde gerçekleştirilebiliyorsa ekstraksiyona gerek yoktur. Fakat karışım halindeki homojen sıvı komponentlerinin kaynama noktalarının birbirlerine çok yakın olması, bu kaynama noktalarının eldeki ısıtma ortamına göre çok yüksek olması, bir kısım komponentin diğerlerinin kaynama temperaturünde bozunması (ısıya duyarlı maddelerin ayrılması), azeotrop halindeki karışımların ayrılması, relatif uçuculukları zayıf olan sıvıların ayrılması gibi durumlarda, sıvı-sıvı ekstraksiyonu destilasyon operasyonunun yerini alabilen bir operasyon olarak düşünülebilir[22].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu endüstride genel olarak[23],

- Fenol, anilin, nitratlı aromatikler gibi yüksek kaynama noktalı organik maddelerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Formik asit, asetik asit ve formaldehit gibi hidrojen bağı ihtiva eden organik maddelerin geri kazanımında

- Tıbbi ürünler, aromalar, tatlandırıcılar, gıda ürünleri gibi ısıya duyarlı maddelerin saflaştırılmasında,
- Kaprolaktam, adiponitril, akrilik asit ve zirai kimyasalların reaksiyonlardan geri kazanımında
- Aromatikler, butadien/buten ve m/p kresol gibi petrol fraksiyonlarının ve isomerlerinin ayrılmasında sıkça kullanılır.

2.1.2. Ekstraksiyonda Solvent Seçimi

Ekstraksiyonda solvent seçiminde genel olarak “Birbirine benzeyen maddeler birbirinde çözünür.” prensibi geçerlidir. Maddeler, hidrofil ve hidrofob olarak iki kısma ayrılabilir. Hidrofob maddeler hidrofob çözücülerde, hidrofil maddeler ise hidrofil çözücülerde çözünürler.

Ekstraksiyon prosesi için ekonomik ve teknik tercihler solvent özellikleri ile belirlenmiştir. Ancak, çoğu madde istenen özelliklerin hepsine sahip olamaz.

Solvent seçiminde dikkate alınan hususlar şöyledir[24]:

1.Seçicilik: Ekstraksiyon prosesinde solventin uygulanabilmesine karar verilmesinde düşünülmesi gereken en önemli özelliktir. Solventin çözüldüğü bir komponenti diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bir solvent, komponentlerden birini maksimum diğerini minimum oranda çözmelidir. Ortamda A ile ifade edilen madde solute olmak üzere, herhangi bir C solventinin A ve B maddelerini ayırmadaki etkinliği, ekstrakt fazda A'nın B'ye oranının, rafinat fazdaki oranına bölünmesiyle belirtilir. Bu orana seçicilik veya ayırma faktörü denir.

Ekstrakt faz E harfi ile, rafinat faz da R harfi ile temsil edilmek üzere, E ve R dengede olan fazlar ise:

$$\text{Seçicilik} = \frac{(A'nın E'deki ağırlık fraksiyonu) / (B'nin E'deki ağırlık fraksiyonu)}{(A'nın R'deki ağırlık fraksiyonu) / (B'nin R'deki ağırlık fraksiyonu)} \quad (2.1)$$

İyi bir ayırma için seçicilik değeri 1'den büyük olmalıdır. Seçicilik değeri 1'e eşit olduğunda maddeleri birbirinden ayırmak mümkün değildir.

2. Dağılma Katsayısı: Yüksek dağılma katsayısı değerleri, çözeltilen çözücünün daha büyük miktarlarda geri kazanımını gösterir. Bu durumda çözücü ihtiyacı ve ekstraksiyon ekipmanının maliyeti azalır.

3. Solvent Çözünürlüğü: Kullanılan solvent ne kadar büyük bir çözünmezlik alanı oluşturursa, o kadar kullanışlı olacaktır. Bu durum solventin, ekstrakte edilecek çözeltilenin solutesindeki çözünürlüğünün küçük olmasıyla mümkündür ve çözücünün geri kazanımını da kolaylaştırır.

4. Yoğunluk: Birbiri ile temasta olan fazların yoğunlukları arasındaki fark ne kadar büyük olursa fazların ayrılması o kadar kolay olur.

5. Geri Kazanılabilirlik: Bütün ekstraksiyon proseslerinde ürünlerden ekstraksiyon solventinin çıkarılması gereklidir. Bu sadece ürünün solvent ile kirlenmesini önlemek için değil, maliyeti düşürmek için solventin yeniden geri kazanılması açısından da önemlidir ve geri kazanma prosesi genellikle bir fraksiyonlu destilasyondur. Bu işlemi ucuz bir şekilde gerçekleştirebilmek için solvent ve ayrılacak olan bileşenin relatif uçuculukları arasındaki fark oldukça büyük olmalıdır. Solventin mevcut diğer bileşenlerle bir azeotrop oluşturmaması da önemlidir.

6. Fazlar Arasındaki Yüzey Gerilimi: Birbiriyle karışmayan ve kesin sınırlarla ayrılmış olan fazlar arasındaki yüzey geriliminin, hızlı bir işlem için yüksek olması gerekir. Fazlar arasındaki yüzey geriliminin düşük olması bir sıvının diğerinde dağılmasını zorlaştırır. Ayrıca düşük yüzey gerilimi stabil emülsiyonların oluşmasına neden olur.

7. Kimyasal Reaksiyona Girebilme Kabiliyeti: Genelde solvent ve çözeltilenin komponentleri arasında kimyasal reaksiyon olması istenmez. Çünkü bu durum ürün miktarının azalmasına ve solvent kaybına neden olur.

Göz önünde bulundurulması gereken diğer özellikler solventin[24];

- Düşük korozivite,
- Düşük viskozite,
- Düşük spesifik ısı ve buharlaşma ısısı,
- Düşük bir donma noktası,
- Düşük fiyat,
- Yüksek bir alevlenme ve patlama noktasına sahip olması,
- Zehirli olmamasıdır.

2.2. SIVI–SIVI DENGELERİ

Sıvı–sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilecek olan bir ayırma prosesinin dizayn edilebilmesi için ayrılacak karışıma ait sıvı–sıvı denge verilerinin bilinmesi gerekir. Bunun için de dağılma katsayısı, çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları deneysel olarak belirlenir.

2.2.1. Nernst Dağılım Kanunu

Birbirinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda tamamen çözünebilen üçüncü bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, ilave edilen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Belli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki ağırlıkça konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise;

$$D = C_1 / C_2 \quad (2.2)$$

yazılabilir. Orantı sabiti D 'ye dağılma katsayısı denir. Bu bağıntı sıvı–sıvı ekstraksiyonunun dayandığı temel prensibi oluşturur[25].

2.2.2. Fazlar Kuralı

Fazlar kuralı denge halindeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısını bildirir. Yani bir faz diyagramında, o fazın kaç değişik bileşenle kontrol edilebileceğini gösteren kuraldır.

$$F = C - P + 2 \quad (2.3)$$

F: Serbestlik derecesi (Sistemi tanımlamak için belirlenmesi gereken bağımsız değişken sayısı)

C: Komponent (bileşen) sayısı

P: Faz sayısı

Bağıntıda yer alan 2 sayısı, denge faktörlerinin sıcaklık ve basınç olduğu durumları göstermektedir.

Sabit sıcaklık ve basınçta üç bileşenli bir sistem için

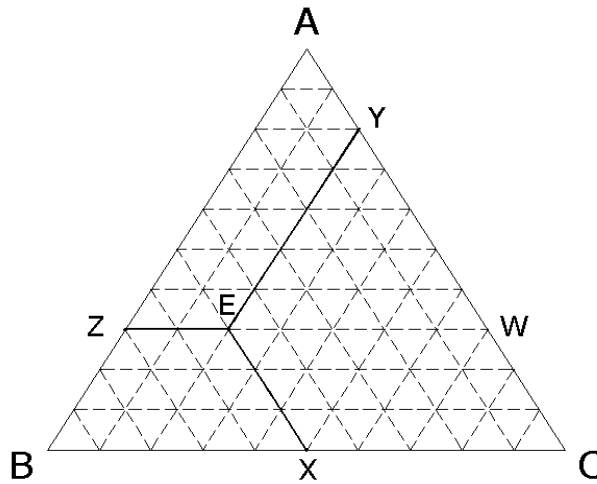
$$F = 3 - P \quad (2.4)$$

yazılabilir. Tek fazlı homojen sahada sistemin serbestlik derecesi 2'ye eşit, iki fazlı heterojen sahada ise 1'e eşittir. Tepe noktasında ise sistem değişkensizdir[26].

2.2.3. Üçgen Diyagramlar

Pratikte ekstraksiyonda üç komponent söz konusu olup böyle sistemlerin gösterilmesinde genelde eşkenar üçgenler kullanılır (Şekil 2.1). Üçgenin köşeleri saf komponentleri, kenarları ikili karışımları, iç bölgesi ise üçlü karışımları temsil eder. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir E noktası, üçgenin kenarlarına paralel doğrular çizmek suretiyle X, Y, ve Z noktaları ile birleştirilirse; EX, EY ve EZ doğru parçalarının uzunlukları toplamı sabit ve üçgenin bir kenarına eşittir[27].

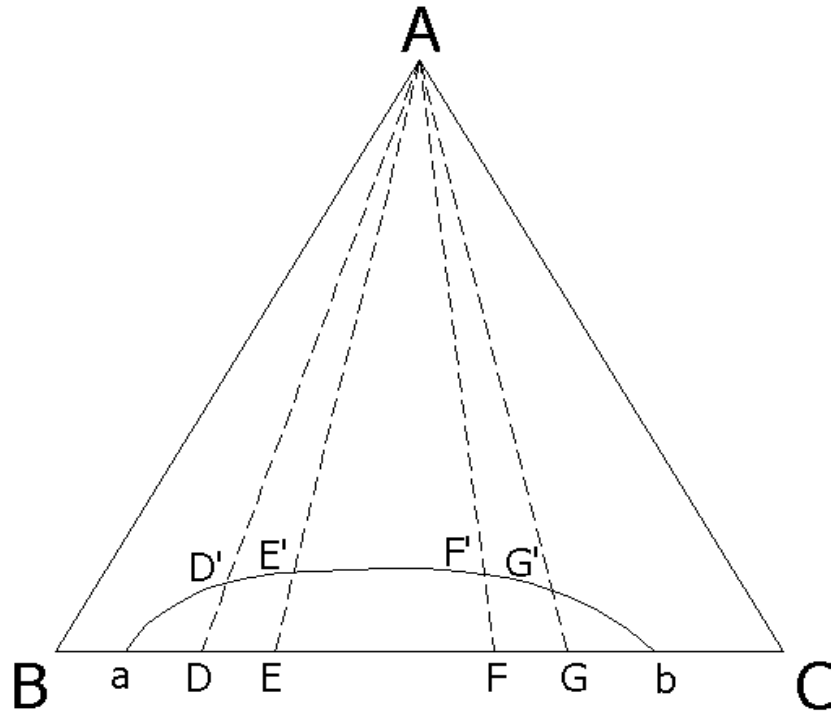
$$AB = AC = BC = EX + EY + EZ \quad (2.5)$$



Şekil 2.1 : Üç Bileşenli Bir Sistemin Üçgen Diyagramda Gösterilmesi

2.2.4. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi

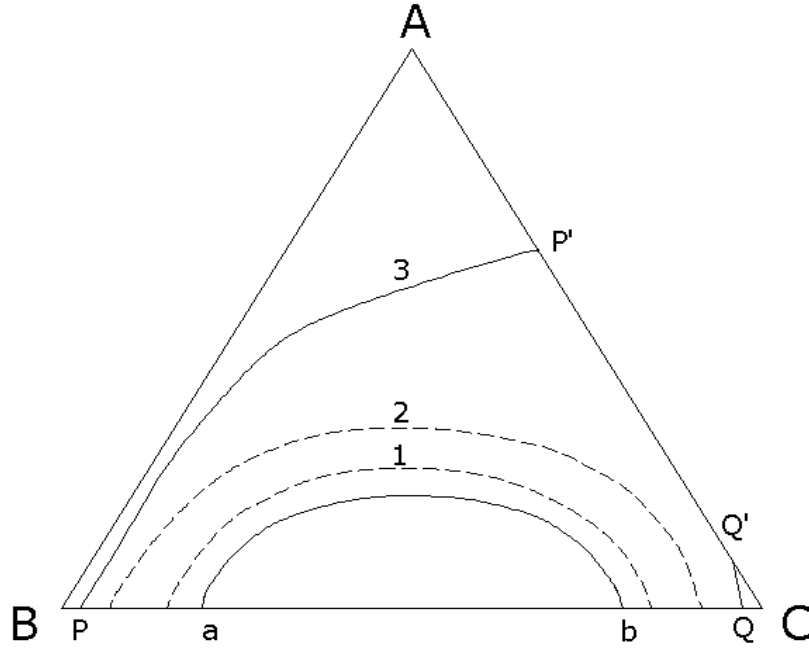
Pratikte ekstraksiyonda, birbirinde sınırlı bir çözünürlük gösteren iki sıvı ve bunlarda tamamen çözünebilir bir madde söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil 2.2.'de görüldüğü gibidir. Diyagramda a ve b noktaları A maddesi yokken B ve C sıvıları arasındaki sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Buna göre bileşimi a ve b arasında olan bir B-C ikili karışımı, kompozisyonları a ve b ile gösterilen iki faza bölünür. D bileşimindeki karışıma A komponenti damla damla ilave edildiğinde mevcut iki fazın oranı gitgide değişir ve fazlardan biri (burada C içeriği fazla olan faz) gitgide azalarak D' noktasında kaybolur ve karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktaya ayrılma noktası denir. E, F, G ikili karışımları için de benzer işlem uygulandığında üç komponentin bir arada homojen karışım oluşturdukları sınırlar (E', F', G' noktaları) tespit edilebilir. Bu noktaların birleştirilmesi ile elde edilen eğri, üçlü sistemin çözünürlük eğrisi (binodal eğri)'dir. Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgede sistem daima heterojen (iki fazlı), diyagramın geri kalan kısmında ise homojen (tek fazlı)'dir. Heterojen bölgede herhangi bir sistem, kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerindeki noktalarla ifade edilen iki faza bölünür. Bu iki noktayı birleştiren doğruya bağlantı doğrusu, konjugen hattı ya da konode denir.



Şekil 2.2 : Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi

2.2.5. Sıcaklığın Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi

Sıcaklık değişmesi ile karışma (veya ayrılma) noktaları da değişeceğinden eğrinin konumu da değişmektedir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine çözünürlük izotermi de denilmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi çözünürlüğü azaltacağından ayrılma alanının büyümesine neden olacaktır (Şekil 2.3’de 1,2). Sıcaklığın daha ileri bir derecede düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı doğurabilir (Şekil 2.3’de 3). Böylece çözünürlük eğrisi iki kola bölünmüş olur ve B’ce zengin fazın bileşimi PP' , C’ce zengin fazın bileşimi ise QQ' hattı üzerinde olur. Yüksek sıcaklıklarda sadece heterojen alanlar azalmaz, aynı zamanda bağlantı doğrularının eğimi de değişebilir. Denel olarak çözünürlük izotermi tayin edilirken işlemlerin sabit sıcaklıkta (± 0.1 °C) yapılması gerekir[25,28].



Şekil 2.3 : Üç Bileşenli Bir Sistemde Sıcaklığın Faz Dengesi Üzerine Etkisi

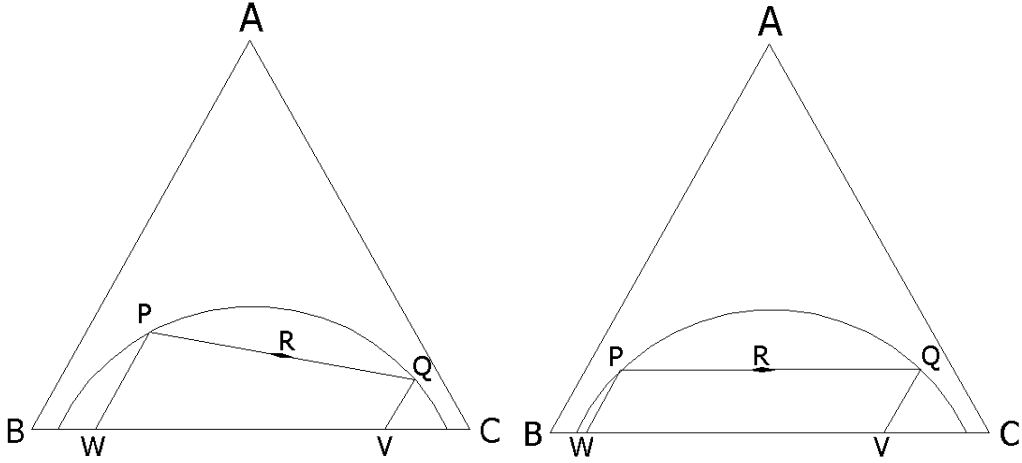
2.2.6. Çözünürlük Diyagramı–Dağılma Katsayısı–Bağlantı Doğrusu İlişkisi

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 2.4). P ve Q noktalarından üçgen kenarına çizilen paralellerin uzunlukları (PW , QV) bu iki fazdaki A komponentinin konsantrasyonu ile orantılıdır.

A komponentinin B ve C arasındaki dağılım katsayısı;

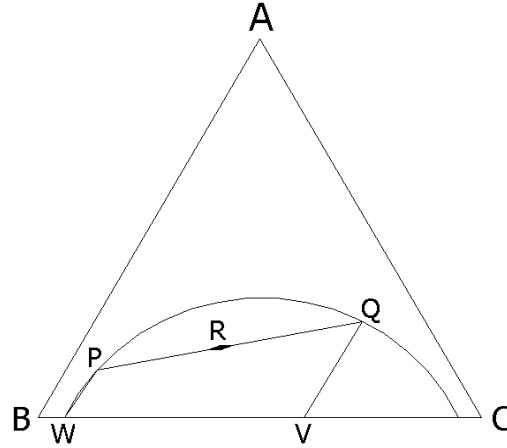
$$D = \frac{\text{Q fazındaki A konsantrasyonu}}{\text{P fazındaki A konsantrasyonu}} = \frac{QV}{PW} \quad (2.6)$$

olacaktır. Buradan dağılım katsayısı ve bağlantı doğrusunun birbiri ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 2.4.a'da dağılım katsayısı değeri 1'den küçük, Şekil 2.4.b'de 1'e eşit ($QV=PW$) ve Şekil 2.4.c'de 1'den büyüktür.

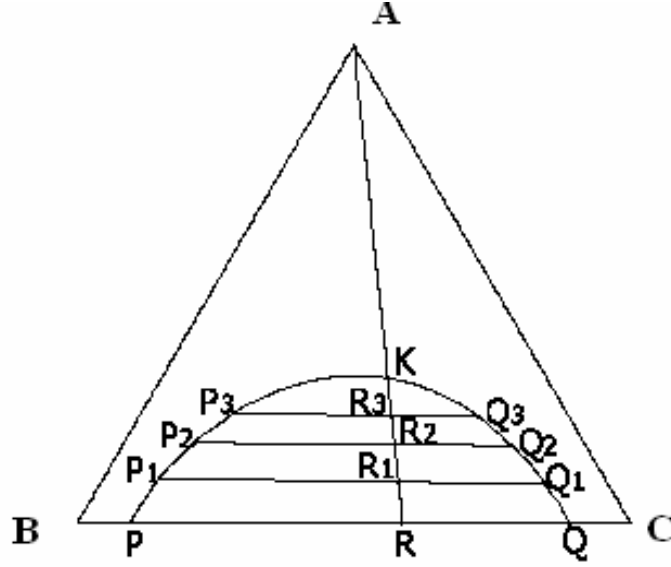


Şekil 2.4.a : Üçgen Diyagramlarda
Bağlantı Doğrusu ($D < 1$)

Şekil 2.4.b : Üçgen Diyagramlarda
Bağlantı Doğrusu ($D = 1$)



Şekil 2.4.c : Üçgen Diyagramlarda
Bağlantı Doğrusu ($D > 1$)



Şekil 2.5 : Üçgen Diyagramlarda Kritik Karışma Noktası ve Bağlantı Doğruları

Bir üçlü sistemde dağılma katsayısı genel olarak fazların kompozisyonlarına bağlı olup sabit bir değere sahip değildir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi bağlantı doğruları B ve C maddelerinin heterojen karışımlarına A maddesinin artan miktarlarını ilave ederek ve birlikte mevcut olan fazların bileşimini tayin ederek gösterilebilirler.

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

2.2.7. Solvent Karışımı İle Ekstraksiyon

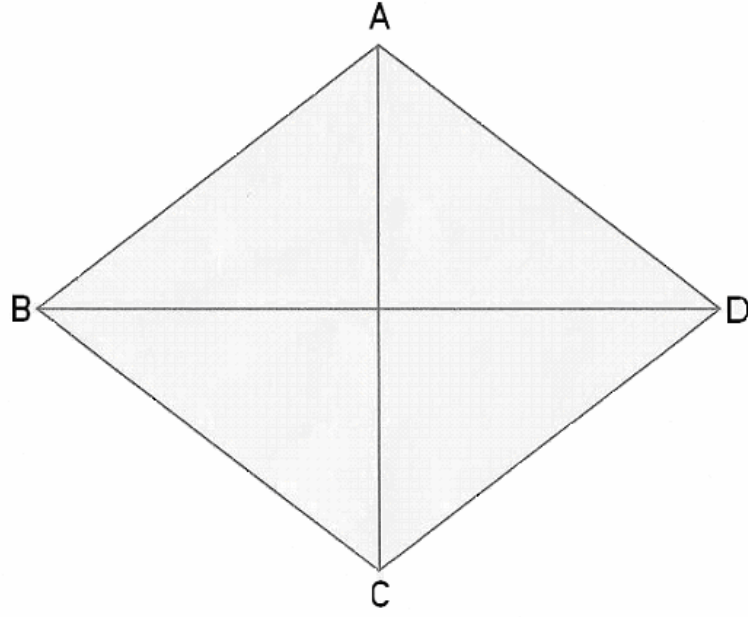
İkili sıvı karışımlar, üçüncü bir sıvı kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon metoduyla kolay ve ekonomik bir şekilde ayrılabilir. Bu durum, sıvı–sıvı ekstraksiyonunun endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına yol açmıştır. Son yıllarda, özellikle petrol rafinasyonu alanında solvent karışımı ekstraksiyonu kullanılmasında büyük bir artış görülmektedir. Bu ekstraksiyon türünde, üçüncü sıvı veya solvent, birbiriyle tamamen karışabilen iki sıvı bileşenden oluşur. Bu bileşenlerden genellikle sadece bir

tanesi ayrılacak sıvı karışımı ile tamamen karışabilirken, diğeri ayrılacak karışım (stok karışımı) ile kısmen karışabilmektedir[29].

Solvent karışımı prosesinde kullanılan iki veya daha fazla solvent operasyon şartlarında birbirleriyle karışabildiklerinden, bu solvent karışımı tek başına homojen bir sıvı faz halindedir[30]. Solvent karışımı kullanılmasının amacı solventin seçicilik, çözme kapasitesi, viskozite, donma noktası gibi ayırıcı özelliklerini iyileştirmektir[22].

Dört komponentli sistemler, sabit sıcaklıkta bile kompozisyonun tüm gösterimi için hacim modeli gerektirirler. Dört komponentli sistemlerin en anlaşılır şekilde gösterilmesinde Şekil 2.6'da görüldüğü gibi her bir yüzeyinde bir üçlü kombinasyonun gösterildiği düzgün dörtyüzlü kullanılır.

Şekilde görülen A ve D noktaları, ayırma işleminin gerçekleştirileceği sıvı karışımını oluşturan ve birbirinde tamamen karışabilen iki sıvıyı temsil etmektedir. B ve C noktaları da birbiriyle karışabilen ve solvent karışımını meydana getiren iki solventi göstermektedir. B solventi, A komponenti ile tamamen karışabilirken D komponenti ile kısmen karışabilmekte; yine aynı şekilde C solventi de A komponenti ile tamamen D komponenti ile kısmen karışabilmektedir. Böylece bu durum, dört komponentten oluşan ve operasyon şartlarında iki sıvı faz oluşturan bir sistemi meydana getirmektedir[31].



Şekil 2.6 : Dört Komponentli Sistemlerin Düzgün Dört Yüzlüde Gösterilişi

2.3. ASETİK ASİDİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Karboksilli asitler ailesinin 2 C'lu üyesi olan asetik asit, sanayide hem biyolojik hem de sentetik yolla üretilebilmektedir.

Biyolojik yolla yapılan üretim, dünya üretiminin ancak %10'luk kısmını oluşturmakla birlikte bu üretim tarzı sirke üretimi açısından büyük önem teşkil etmektedir. Bunun sebebi, pek çok dünya gıda safiyet yasasının gıda sektöründe kullanılan sirkenin biyolojik kaynaklı olmasını şart koşmasıdır.

Asetik asit üretiminin %75'i metanol karbonizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmekte, üretimin geri kalan kısmı ise diğer alternatif metotlarla yapılmaktadır[32].

2.3.1. Metanol Karbonizasyonu Yöntemi

Asetik asit yaygın olarak bu yöntemle üretilir. Bu proseste metanol ve karbon monoksit, asetik asidi oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Prosese ait reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Bu reaksiyonda katalizör olarak genellikle bir metal kompleksine ihtiyaç vardır. İlk ticari metanol karbonizasyonu prosesi 1963 yılında bir Alman kimyasal şirketi olan BASF tarafından geliştirilmiş ve bu proseste kobalt katalizör olarak kullanılmıştır. 1968 yılında ise daha düşük basınçta çalışma imkanı veren ve reaksiyonda neredeyse hiç yan ürünün oluşmadığı bir üretimin gerçekleştirilmesini sağlayan rodyum bazlı katalizör keşfedilmiş ve bu katalizörle asetik asit üretimini hayata geçiren ilk tesis Monsanto şirketi tarafından 1970’de kurulmuştur. Bunun sonucunda rodyum katalizörlü metanol karbonizasyonu, Monsanto Prosesi adını almış ve asetik asit üretiminde baskın metot haline gelmiştir.

2.3.2. Asetaldehit Oksidasyonu Prosesi

Monsanto prosesinin ticarileştirilmesinden önce asetik asit üretiminin büyük kısmı, asetaldehitin oksidasyonu (yükseltgenmesi) ile gerçekleştiriliyordu. Monsanto Prosesi’nden sonra ise bu yöntem, ikinci önemli proses halini aldı. Bu proseste asetaldehit 150°C sıcaklık ve 55 atm. basınç altında, manganez, kobalt gibi metal anyonlarının katalizörlüğünde, havanın oksijeni sayesinde yükseltgenerek asetik asidi meydana getirir. Reaksiyon denklemi şu şekildedir:

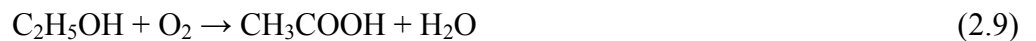


Bu reaksiyonda, modern katalizörler kullanılarak asetik asit verimi %95’in üzerine çıkarılabilir. Reaksiyonda açığa çıkan yan ürünler ise etil asetat, formik asit ve formaldehittir. Bu yan ürünlerin her birinin kaynama noktası, asetik asitin kaynama noktasından düşüktür ve destilasyonla ayrılırlar.

2.3.3. Fermantasyon İle Üretim

➤ Oksidatif Fermantasyon

Bu yolla asetik asit üretimi *Acetobacter* adı verilen bir bakteri tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu bakteri yeterli oksijen sağlandığında, elma şırası, şarap, fermante edilmiş pirinç, buğday, patates gibi çeşitli alkolik besi yerlerini kullanarak sirkeyi meydana getirir. Bu prosese ait kimyasal reaksiyon şu şekildedir:



Bahsi geçen seyreltik alkol çözeltilerinin bulunduğu nemli ve havalı ortama *Acetobacter* adlı bakterinin aşılmasının ardından birkaç ay içerisinde sirke meydana gelir. Endüstriyel sirke üretim proseslerinde, bakteriye sağlanan oksijen kaynaklarının geliştirilmesiyle bu süre kısaltılmış olur.

İlk modern ticari proseslerden biri olan ve “Hızlı Metot” veya “Alman Prosesi” olarak anılan metot 1823 yılında Almanya’da denenmiştir. Bu proseste fermantasyon, odun kömürü ile kaplı kulelerde gerçekleştirilmiş ve alkol içerikli besleme, kuleye üstten verilirken taze hava girişi de kulenin altından doğal yolla veya itici güç uygulanarak yapılmıştır. Bu prosteki geliştirilmiş hava kaynağı, sirke hazırlama süresini aylardan haftalara indirmiştir. Bu günkü sirke üretiminin çoğu ise ilk olarak 1949 yılında Otto Hromatka ve Heinrich Ebner tarafından tanımlanan “Su Altı Tank Kültürü Sistemi”yle üretilmektedir. Bu proseste alkolün sirkeye fermantasyonu, sürekli karıştırmalı tankta, çözeltiyeye hava püskürtülerek gerçekleştirilir. Bu metodu kullanarak ağırlıkça %15 oranında asetik asit içeren sirke 2–3 gün içerisinde elde edilebilmektedir.

➤ Anaerobik Fermantasyon

Clostridium cinsine ait mikroorganizmaları içeren bazı anaerobik bakteri türleri etanolü ara ürün olarak kullanmadan şekerleri direkt olarak asetik asite dönüştürebilmektedir. Bakteriler tarafından yürütülen bu üretime ait reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Bu asetojenik bakterilerin çoğu metanol ve karbonmonoksit gibi bir karbonlu bileşiklerden veya karbondioksit ve hidrojen karışımından asetik asit üretebilirler. Bu üretime ait reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Clostridium cinsi bakterilerin şekerleri direkt olarak dönüştürme ve daha az maliyetli girdilerle üretimi gerçekleştirme kabiliyeti, bu bakterilerin asetik asidi etanolü okside ederek üreten *Acetobacter* cinsi bakterilere göre daha verimli bir şekilde ürettikleri anlamına gelir. Fakat *Clostridium* cinsi bakteriler *Acetobacter* cinsi bakterilere göre daha az asit toleransı gösterirler. Bunun sonucu olarak, *Clostridium* ailesinin ürettiği sirkedeki asetik asit yüzdesi oldukça düşükken *Acetobacter* ailesinin ürettiği sirkedeki

asit miktarı %20'nin bile üstüne çıkmaktadır. Bu durumda sirke üretiminde *Acetobacter* cinsi bakterileri kullanmak, *Clostridium* cinsi bakterileri kullanarak üretim yapıp daha sonra üretilen sirkeyi derişiklendirme işlemine tabi tutmaktan daha karlı olmaktadır. Her ne kadar asetojenik bakteriler yani anaerobik fermantasyonu gerçekleştiren bakteri türleri 1940'lı yıllardan beri biliniyorsa da bunların endüstriyel kullanımı birkaç uygun alanla sınırlı kalmıştır[33].

Asetik asidin kullanım alanlarının başında vinil asetat monomeri (VAM) üretimi gelmekte, bunu aset anhidrit ve ester üretimi izlemektedir. Vinil asetatın polimerize edilmesiyle elde edilen polivinil asetat da boyalarda ve yapıştırıcılarda kullanılmaktadır. Asetik asitten elde edilen aset anhidrit aspirin ve eroin yapımında kullanılır.

Asetik asidin diğeri bir kullanım alanı da sirke üretimidir. Sirke, asetik asidin kütlece %5–18'lik çözeltileridir. Salatalarda sos olarak kullanılan sirkeler %5–8 oranında asetik asit içerirken, turşu yapımında kullanılan sirkelerde bu oran yükselmekte, %18–20'leri bulmaktadır. Dünya çapında üretilen asetik asidin küçük bir miktarı sirke yapımında kullanılmasına rağmen, bu uygulama alanı asetik asidin uygulama alanları içinde en eskisi ve en bilinenidir.

Asetik asit çözücü olarak da kullanılmaktadır. Polietilen tereftalatın (PET) hammaddesi olan tereftalik asit üretiminde saf asetik asit çözücü olarak kullanılır.

Asetik asidin türevi olan asetil klorür kimyasal reaksiyonlarda açılleyici olarak kullanılır. Ayrıca açıl halojenürlerden aldehitler elde edilebilir.

Asetik asitten çeşitli organik ve inorganik tuzlar da elde edilebilir. Bunlardan bazıları; tekstil endüstrisinde ve gıda katkı maddelerinde kullanılan sodyum asetat, pigment ve fungusit olarak kullanılan bakır (II) asetat, boyalarda renk sabitleyici olarak kullanılan alüminyum asetat ve demir (II) asetatıdır[34]. Ayrıca alüminyum asetat tuzu, taze kesilmiş yaralarda kan dindirici olarak kullanılır[35].

3. MALZEME VE YÖNTEM

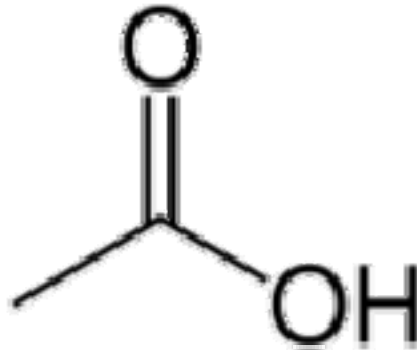
3.1. ASETİK ASİDİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Etanoik asit olarak da bilinen asetik asit, karboksilli asitler ailesinin 2 C'lu üyesi olan organik bir asittir. Asetik asit adı Latince *acetum*, "sirke" sözcüğünden türemiştir. Bu asit, sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir. Sirke kütlege %5–18 oranında asetik asit ihtiva ettiği için bu aside sirke asidi de denilmektedir.

Glasiyal asetik asit ismiyle anılan saf asetik asit renksiz, higroskopik (nem çekici) bir sıvıdır ve buzlu asetik asit adıyla da anılır. Buzlu denmesinin sebebi, saf asetik asidin viskoz bir sıvı olması ve 16,7°C'nin altında katılaşp kristaller halinde donarak buz görünüşü almasıdır.

Asetik asitten bir H⁺ iyonunun ayrılmasıyla meydana gelen anyona asetat adı verilir. Bu isim aynı zamanda bu anyonun tuzları ve asetik asidin esterleri için de kullanılır[36].

Asetik asit sulu çözeltilerde sınırlı dissosiasyon gösteren zayıf bir asit olmakla birlikte koroziftir ve derişik asetik asit buharları gözlerde irritasyona (tahrişe), burunda kuruluğa ve yanmaya, boğaz ağrısına sebep olur.



Şekil 3.1: Asetik Asidin Açık Kimyasal Formülü

Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 : Asetik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri

Sistemik Adı	Asetik asit,
Diğer Adları	Metankarboksilik asit, Asetil hidroksit, Hidrojen asetat
Kimyasal Formülü	CH ₃ COOH
Kapalı Formülü	C ₂ H ₄ O ₂
Molekül Ağırlığı	60,05 g/mol
Erime Noktası	16,7°C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	118,1°C
Yoğunluğu (20°C’de)	1,049 g/cm ³ (sıvı halde) 1,266 g/cm ³ (katı halde)
Sudaki çözünürlüğü (20°C’de)	Her oranda
Etanol ve asetondaki çözünürlüğü	Her oranda
Toluen ve heksandaki çözünürlüğü	Her oranda
Karbon disülfitte	Pratikte çözünmez
Viskozitesi (25°C’de)	1,22 mPa.s
Asitliği (pK _a) (25°C’de)	4,76
Alevlenme noktası	43°C

3.2. KULLANILAN ORGANİK ÇÖZÜCÜLER

Bu çalışmada *n*-amil alkol ve *n*-amil asetat solventlerinin çeşitli ağırlıkça yüzde oranlarındaki karışımları, solvent karışımı olarak kullanıldı.

3.2.1. *n*-Amil Alkolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Normal (*n*-) amil alkol, C₅H₁₁OH kimyasal formülüne sahip olan amil alkol bileşiğinin sekiz adet izomerinden biridir. 1-pentanol olarak da bilinen bu organik madde, karakteristik hoş bir kokuya sahip, berrak bir sıvıdır. Amil alkoller genellikle patates ve tahılların fermantasyonundan elde edilirler. Fuzel yağı içinde de amil alkol izomerleri mevcuttur ve ekstraksiyon, destilasyon ve kurutma gibi çeşitli işlemlerle fuzel yağından alınır[37, 38].



Şekil 3.2: *n*-Amil Alkolün Açık Kimyasal Formülü

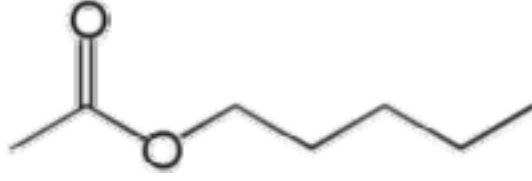
n-amil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 : *n*-Amil Alkolün Fizikokimyasal Özellikleri

Sistemik Adı	1-pentanol
Diğer Adları	Pentil alkol, <i>n</i> -amil alkol
Kimyasal Formülü	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH
Kapalı Formülü	C ₅ H ₁₁ OH
Molekül Ağırlığı	88,15 g/mol
Erime Noktası	-79°C
Kaynama Noktası (1013hPa)	138°C
Yoğunluğu (20°C’de)	0,82 g/cm ³
Sudaki çözünürlüğü (20°C’de)	22 g/L
pH değeri (20°C’de 22 g/L suda)	Nötr
Parlama noktası	49°C

3.2.2. *n*-Amil Asetatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Amil asetat herhangi bir amil alkolün veya amil alkoller karışımının asetik asit ile meydana getirdiği esterlerin hepsi için kullanılan genel bir isimdir. Amil asetatın genel formülü CH₃COOC₅H₁₁ şeklindedir ve sekiz tane izomeri mevcuttur. Akışkan, nötral bir sıvı olup hoş meyve kokuludur. Bu yüzden bazı amil asetatlar, parfümeri ve kozmetikte esans olarak kullanılır. Amil asetatın mümkün olan sekiz izomerinden altı tanesi ticari maksatla üretilir. Sahip olduğu muz kokusundan dolayı amil asetata muz yağı da denir. Amil asetat ilaç sanayii ve parfümeri haricinde endüstride çözücü olarak da kullanılır, ticari önemi de buradan gelmektedir. Deri ve diğer bazı sanayi dallarında selülozik örtü boyalarının çözülmesinde ve incelttilmesinde kullanılır[39].



Şekil 3.3 : *n*-Amil Asetatın Açık Kimyasal Formülü

n-amil asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 : *n*-Amil Asetatın Fizikokimyasal Özellikleri

Sistemik Adı	1-pentanol asetat
Diğer Adları	<i>n</i> -pentil asetat <i>n</i> -amil asetat 1-pentil asetat
Kimyasal Formülü	CH ₃ COO(CH ₂) ₄ CH ₃
Kapalı Formülü	C ₇ H ₁₄ O ₂
Molekül Ağırlığı	130,19 g/mol
Erime Noktası	-71°C
Kaynama Noktası	149°C
Yoğunluğu (20°C'de)	0,87 g/cm ³
Alevlenme Noktası	25°C

3.3. DENEMELER

3.3.1. Deney Düzenegi



Şekil 3.4 : Deney Düzenegi

Şekil 3.4’te görülen deney düzenegi izotermal cam hücre, hız ayarlı manyetik karıştırıcı, magnet, aydınlatma lambası ve su banyosundan oluşmaktadır. Su banyosu çalışma sıcaklığı olan 25°C (298,2 K)’e ayarlanır. Bu su banyosu, izotermal hücrenin sıcaklığını sabit tutmak için hücrenin etrafından geçirilerek devrettirilen suyun sıcaklığını $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sabit tutabilmektedir. İzotermal hücre su banyosuna hortumlarla bağlanır ve bağlantının ardından devrettirme pompası çalıştırılır. İzotermal hücrenin içerisine hazırlanan karışım ilave edilir. Hücre içindeki sıvının karıştırılması için karışımın içerisine magnet konulup manyetik karıştırıcı istenilen hızda çalıştırılır. Dördüncü komponent büret (± 0.01 ml. hassasiyet) yardımıyla hücreye damla damla ilave edilir. Bulanmanın başladığı andaki sarfiyat kaydedilir.

3.3.2. Solvent Karışımları

Çalışmada beş çeşit solvent karışımı kullanılmış olup bileşimleri şu şekildedir:

Solvent Karışımı-1(SK₁) : Ağırlıkça %10 amil alkol ve %90 amil asetat

Solvent Karışımı-2(SK₂) : Ağırlıkça %30 amil alkol ve %70 amil asetat

Solvent Karışımı-3(SK₃) : Ağırlıkça %50 amil alkol ve %50 amil asetat

Solvent Karışımı-4(SK₄) : Ağırlıkça %70 amil alkol ve %30 amil asetat

Solvent Karışımı-5(SK₅) : Ağırlıkça %90 amil alkol ve %10 amil asetat içerir.

3.3.3. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Çözünürlük eğrisinin çizilmesi için asit-çözücü karışımı ve asit-su karışımı belli ağırlıkça yüzde oranlarında hazırlanmıştır. Miktarları belli bu homojen karışımlar izotermal cam hücreye alınmıştır. Asit-su karışımlarının her birine ortamı heterojen hale getirecek olan çözücü karışımı büret yardımı ile damla damla ilave edilmiştir. Ortam heterojen hale geldiği anda çözücü sarfiyatı kaydedilerek komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece çözünürlük eğrisinin rafinat kolu bileşimleri bulunup üçgen diyagramda işaretlenmiştir.



Şekil 3.5. : İzotermal Hücre ve Manyetik Karıştırıcı

Aynı işlemler asit-çözücü karışımı sistemine uygulanmıştır. Bu kez de asit-çözücü karışımlarının her birine ortamı heterojen hale getirecek olan su, büret yardımıyla damla damla ilave edilip ortam heterojen hale geldiğinde su sarfiyatı kaydedilmiştir. Ardından komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanıp çözünürlük eğrisinin ekstrakt kolu bileşimleri bulunarak üçgen diyagramda işaretlenmiştir. Oluşturulan rafinat ve ekstrakt kol eğrileri birleştirilerek su-asit-çözücü üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi tamamlanmıştır.

3.3.4. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Çözünürlük eğrisi çizildikten sonra eğrinin altında kalan bölgede yani heterojen bölgede, bu eğrinin üzerinde elde etmek istediğimiz bağlantı doğrusu sayısı kadar nokta seçilmiştir. Bu noktalara karşılık gelen bileşimlerdeki üçlü karışımlar tartımları toplamda 10 gr. olacak şekilde hazırlanmıştır. Ağzı kapaklı şilifli erlenlerdeki bu karışımlar sabit sıcaklıktaki (25°C'deki) su banyolu karıştırıcıda 1 saat çalkalanmıştır.

Karıştırıcıdan alınan numuneler santrifüj tüplerine boşaltılıp 2000 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Alt ve üst fazlar özel bir enjektör yardımıyla dikkatli bir şekilde tüplerden alınıp numune analiz şişelerine boşaltılmıştır. Her bir fazdan alınan örneklerde yer alan su, asetik asit, *n*-amil alkol ve *n*-amil asetat miktarlarının analizi için Gaz Kromatografi Cihazı (Hewlett Packard, 6890 Series GC System) kullanılmıştır. Analizlerde birbirine seri bağlı FID (Flame Ionization) ve TCD (Thermal Conductivity) dedektörler ve uzunluğu 50 m., film kalınlığı 5 mikron, iç çapı 0.32 mm. olan SGE B1 kolon kullanılmıştır. İnternal standart olarak etanol kullanılmıştır ve taşıyıcı gaz azottur.

Öncelikle miktarı bilinen numunelerle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş, daha sonra da numuler analiz edilmiştir.

3.3.5. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğruları verilerinin güvenilirliğini test etmek için Othmer ve Tobias tarafından önerilen korelasyon uygulanabilir[40]. Bu korelasyon ifadesi şu şekildedir:

$$\ln \left[\frac{100-x_{(3+4)S}}{x_{(3+4)S}} \right] = a \ln \left[\frac{100-x_{1R}}{x_{1R}} \right] + b \quad (3.1)$$

Bu çalışmadaki bağlantı doğruları verilerinin güvenilirliğini test etmek için de bu korelasyonu kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. SU–ASETİK ASİT–SOLVENT KARIŞIMI SİSTEMLERİ

4.1.1. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK₁) Sistemi

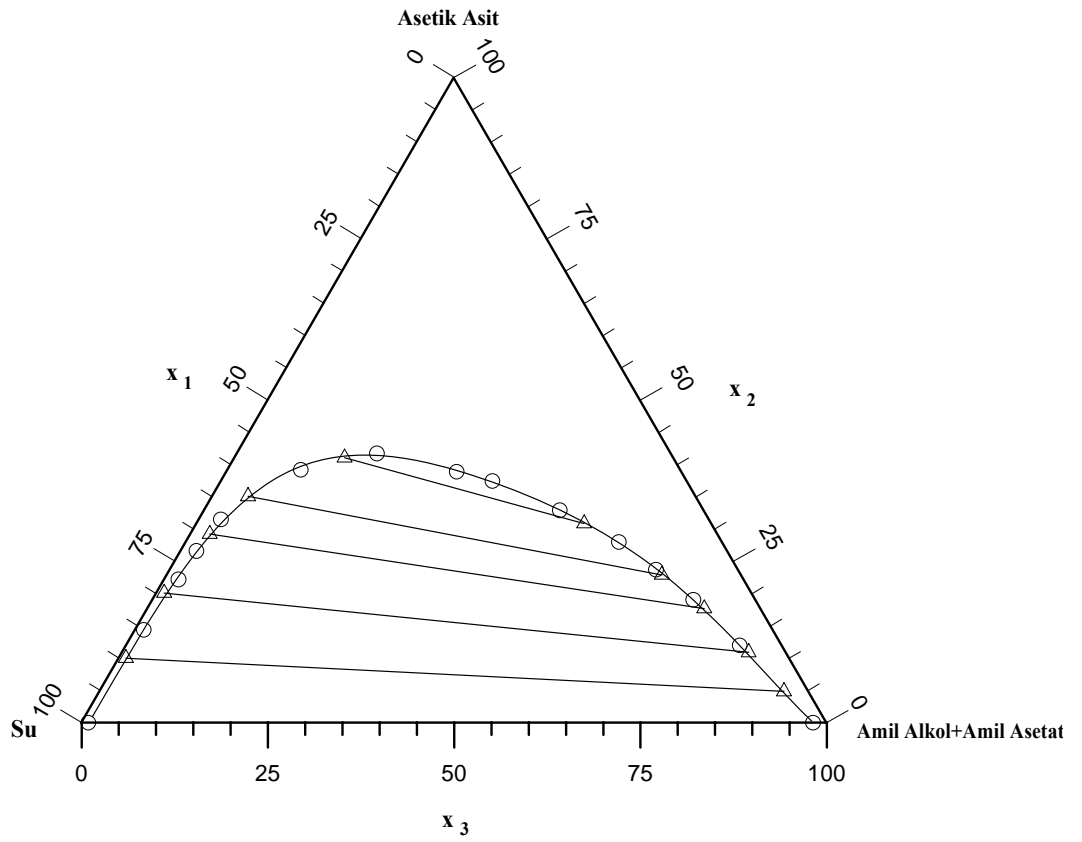
Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (%10 *n*-amil alkol + %90 *n*-amil asetat) sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1’de, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.2’de verilmiş; bu sisteme ait grafiksel gösterim ise Şekil 4.1’de yapılmıştır.

Tablo 4.1 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₁ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.

X ₁	X ₂	X ₃₊₄
99,08	0,00	0,92
84,46	14,40	1,14
75,90	22,19	1,91
71,28	26,60	2,12
65,56	31,47	2,97
51,01	39,17	9,82
39,52	41,68	18,80
30,23	38,88	30,89
26,14	37,43	36,43
19,35	32,90	47,75
13,92	27,97	58,11
11,07	23,70	65,23
8,39	19,03	72,58
5,70	11,96	82,34
1,84	0,00	98,16

Tablo 4.2 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₁ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi
Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K

Rafinat Faz				Solvent Faz			
X _{1R}	X _{2R}	X _{3R}	X _{4R}	X _{1S}	X _{2S}	X _{3S}	X _{4S}
89,06	9,98	0,10	0,86	3,32	4,84	9,18	82,66
78,89	20,09	0,10	0,92	5,04	10,89	8,39	75,68
68,20	29,21	0,26	2,33	7,62	17,66	7,46	67,26
60,12	35,07	0,48	4,33	10,71	22,87	6,61	59,81
44,18	41,04	1,48	13,30	17,15	30,84	5,20	46,81



Şekil 4.1 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₁ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi
Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

4.1.2. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK₂) Sistemi

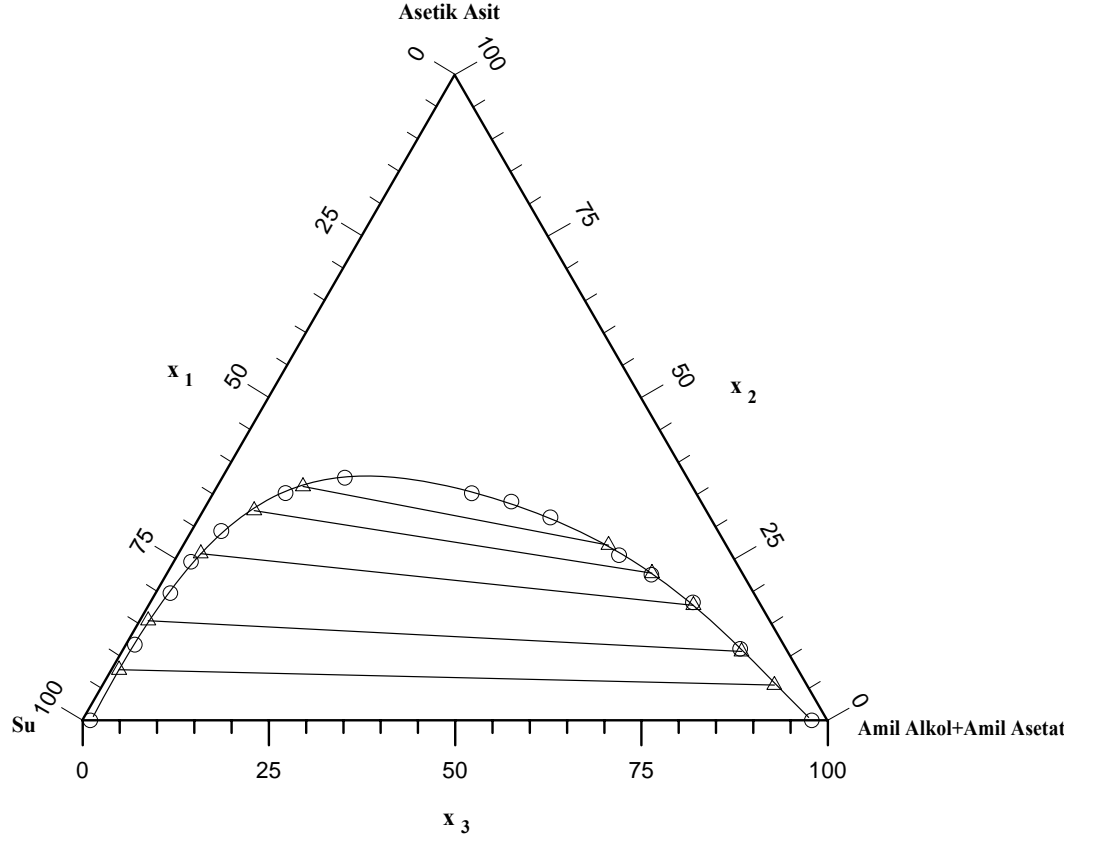
Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (%30 *n*-amil alkol + %70 *n*-amil asetat) sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.3'te, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.4'te verilmiş; bu sisteme ait grafiksel gösterim ise Şekil 4.2'de yapılmıştır.

Tablo 4.3 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₂ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.

X ₁	X ₂	X ₃₊₄
98,95	0,00	1,05
87,12	11,71	1,17
78,37	19,70	1,93
73,17	24,53	2,30
66,72	29,31	3,97
55,16	35,18	9,66
46,03	37,57	16,40
30,18	35,15	34,67
25,53	33,85	40,62
21,50	31,42	47,08
15,23	25,56	59,21
12,38	22,55	65,07
8,96	18,25	72,79
6,22	11,07	82,71
2,14	0,00	97,86

Tablo 4.4 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₂ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K

Rafinat Faz				Solvent Faz			
X _{1R}	X _{2R}	X _{3R}	X _{4R}	X _{1S}	X _{2S}	X _{3S}	X _{4S}
91,21	7,81	0,29	0,69	4,44	5,47	26,99	63,10
83,48	15,44	0,32	0,76	6,25	10,66	24,94	58,15
71,23	25,82	0,88	2,07	9,11	17,82	21,91	51,16
60,73	32,50	2,03	4,74	12,18	22,78	19,48	45,56
52,34	36,20	3,44	8,02	15,86	27,12	17,10	39,92



Şekil 4.2 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₂ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

4.1.3. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK₃) Sistemi

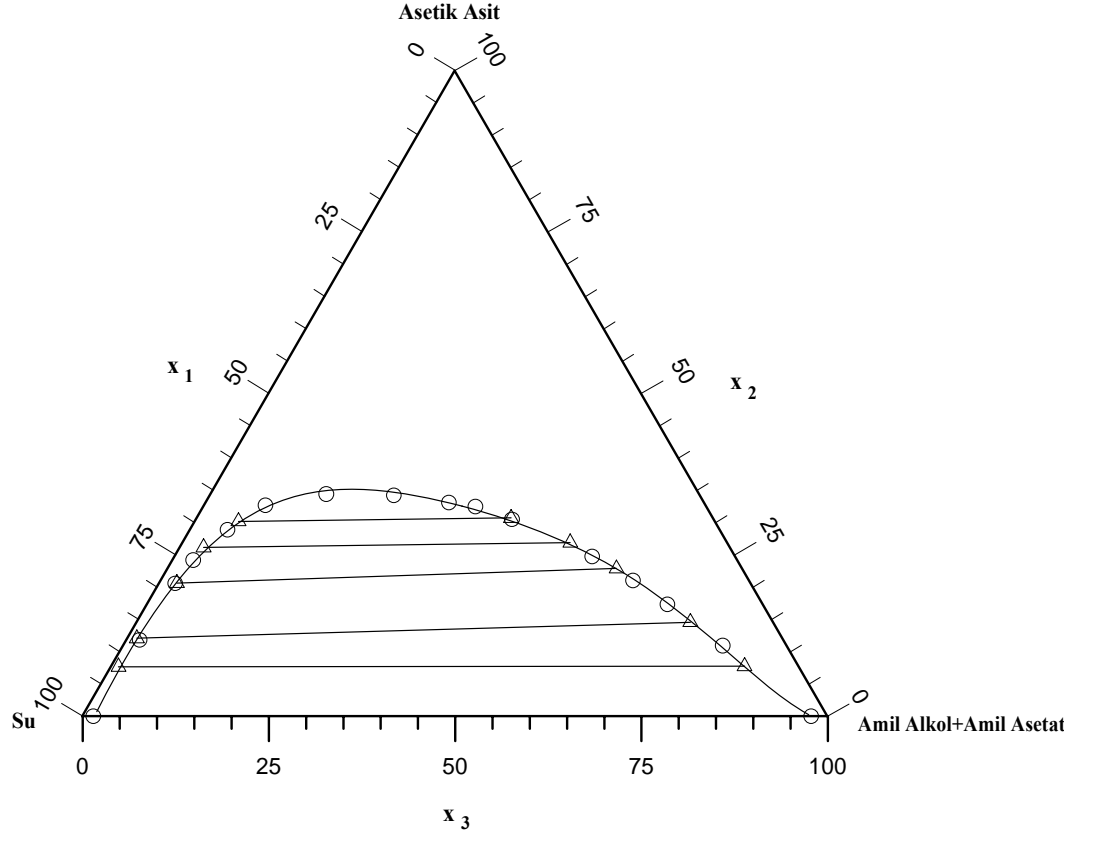
Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (%50 *n*-amil alkol + %50 *n*-amil asetat) sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.5’te, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.6’da verilmiş; bu sisteme ait grafiksel gösterim ise Şekil 4.3’te yapılmıştır.

Tablo 4.5 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₃ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.

X ₁	X ₂	X ₃₊₄
98,54	0,00	1,46
86,43	11,79	1,78
77,30	20,54	2,16
73,07	24,19	2,74
66,12	28,87	5,01
59,15	32,64	8,21
51,10	34,40	15,50
41,12	34,20	24,68
34,32	33,05	32,63
31,04	32,47	36,49
27,15	30,48	42,37
19,24	24,73	56,03
15,64	21,00	63,36
12,87	17,30	69,83
8,63	10,92	80,45
2,25	0,00	97,75

Tablo 4.6 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₃ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K

Rafinat Faz				Solvent Faz			
X _{1R}	X _{2R}	X _{3R}	X _{4R}	X _{1S}	X _{2S}	X _{3S}	X _{4S}
91,36	7,63	0,50	0,51	7,31	7,72	42,46	42,51
86,71	12,04	0,62	0,63	11,15	14,55	37,14	37,16
77,06	20,60	1,17	1,17	16,92	22,86	30,12	30,10
70,70	26,13	1,58	1,59	21,12	26,87	25,98	26,03
64,01	30,16	2,91	2,92	27,17	30,68	21,07	21,08



Şekil 4.3 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₃ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

4.1.4. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK₄) Sistemi

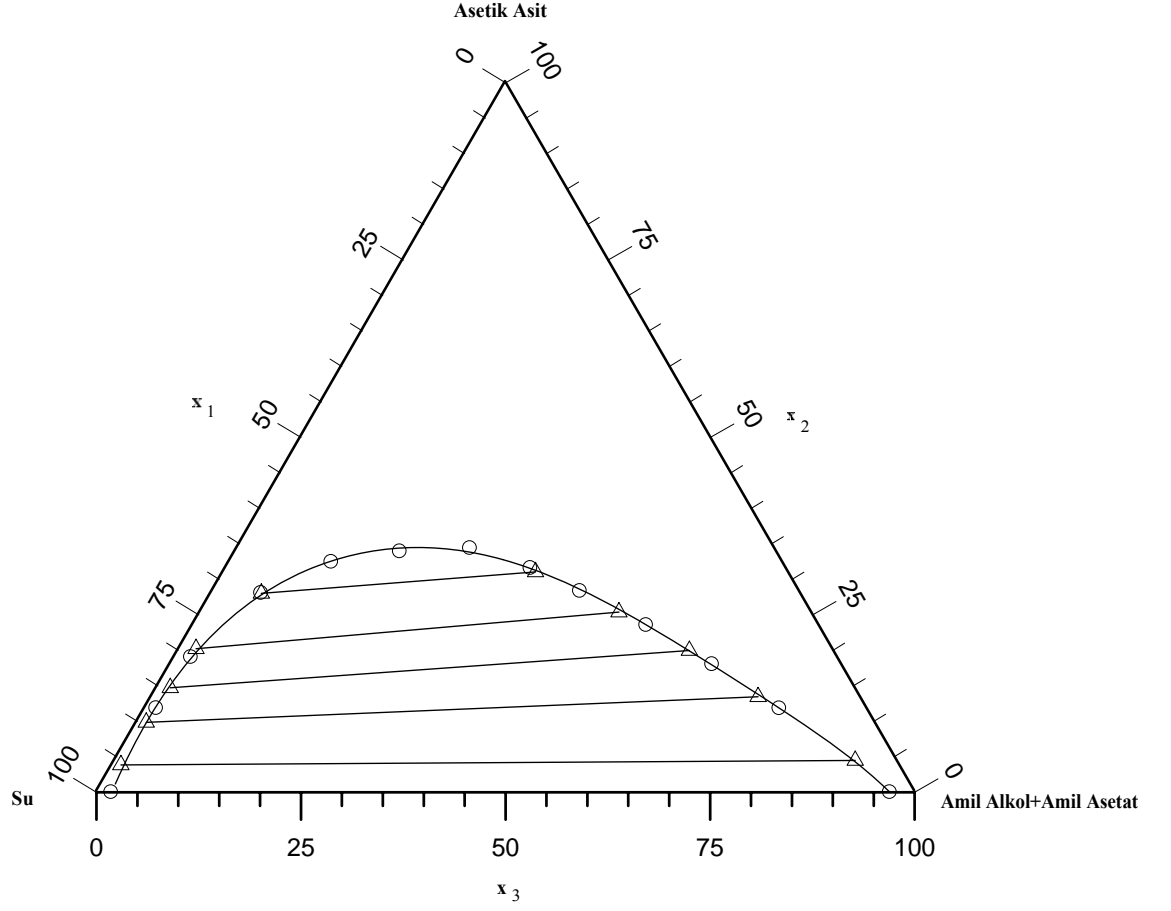
Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (%70 *n*-amil alkol + %30 *n*-amil asetat) sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.7’de, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.8’de verilmiş; bu sisteme ait grafiksel gösterim ise Şekil 4.4’te yapılmıştır.

Tablo 4.7 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₄ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.

X_1	X_2	X_{3+4}
98,19	0,00	1,81
86,77	11,83	1,40
78,94	19,03	2,03
65,84	28,07	6,09
55,07	32,46	12,47
45,95	33,94	20,11
37,16	34,40	28,44
31,16	31,58	37,26
26,71	28,35	44,94
21,02	23,54	55,44
15,59	18,03	66,38
10,62	11,82	77,56
3,02	0,00	96,98

Tablo 4.8 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₄ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K

Rafinat Faz				Solvent Faz			
X_{1R}	X_{2R}	X_{3R}	X_{4R}	X_{1S}	X_{2S}	X_{3S}	X_{4S}
95,09	3,86	0,73	0,32	5,03	4,47	63,90	26,60
89,00	9,85	0,80	0,35	12,39	13,46	52,09	22,06
83,62	14,73	1,15	0,50	17,64	19,97	44,21	18,18
77,72	20,23	1,43	0,62	23,44	25,40	36,14	15,02
65,85	28,02	4,29	1,84	30,83	31,04	27,02	11,11



Şekil 4.4 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₄ [n-Amil Alkol (3) + n-Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

4.1.5. Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (SK₅) Sistemi

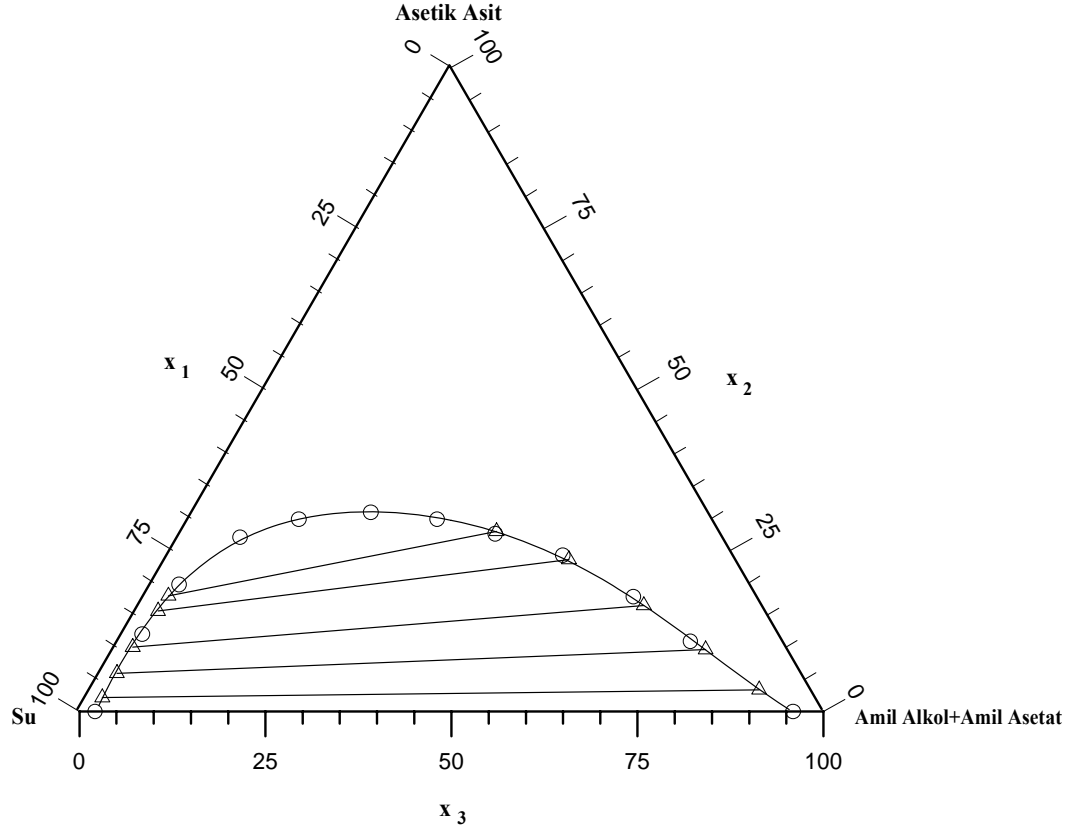
Su–Asetik Asit–Solvent Karışımı (%90 *n*-amil alkol + %10 *n*-amil asetat) sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.9’da, bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.10’da verilmiş; bu sisteme ait grafiksel gösterim ise Şekil 4.5’te yapılmıştır.

Tablo 4.9 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₅ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri, 298,2 K.

X ₁	X ₂	X ₃₊₄
97,88	0,00	2,12
85,55	11,99	2,46
76,71	19,73	3,56
64,86	27,05	8,09
55,59	29,83	14,58
45,35	30,94	23,71
36,98	29,85	33,17
30,34	27,58	42,08
22,92	24,25	52,83
16,61	17,83	65,56
12,45	10,88	76,67
4,09	0,00	95,91

Tablo 4.10 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₅ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri, 298,2 K

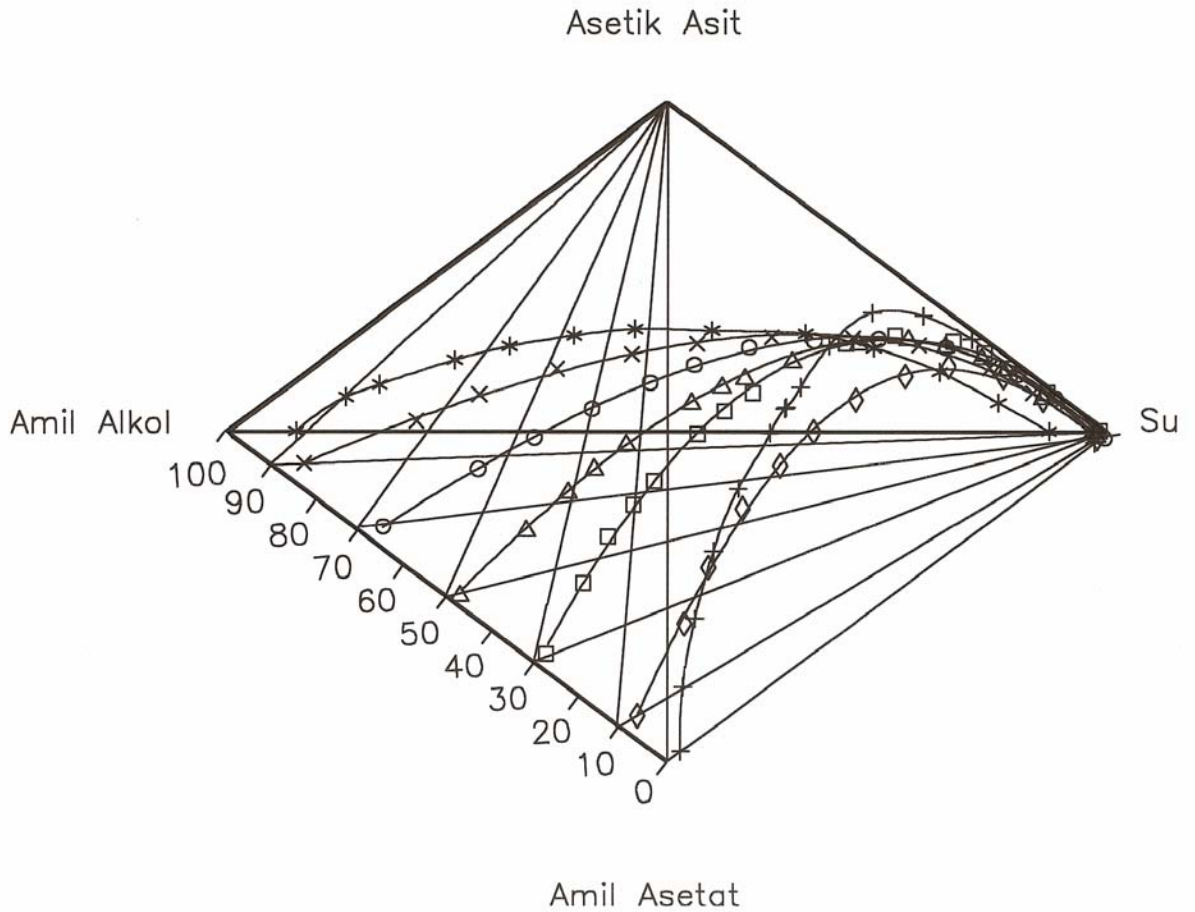
Rafinat Faz				Solvent Faz			
X _{1R}	X _{2R}	X _{3R}	X _{4R}	X _{1S}	X _{2S}	X _{3S}	X _{4S}
95,85	2,14	1,81	0,20	6,98	3,36	80,71	8,95
92,00	5,91	1,88	0,21	11,05	9,60	71,41	7,94
87,85	9,97	1,96	0,22	15,92	16,46	60,84	6,78
81,64	15,58	2,50	0,28	22,42	23,56	48,62	5,40
79,06	17,96	2,68	0,30	29,97	27,95	37,86	4,22



Şekil 4.5 : Su (1) –Asetik Asit (2) –SK₅ [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemi Çözünürlük Diyagramı, 298,2 K; o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

4.2. SU-ASETİK ASİT-SOLVENT KARIŞIMI (*N*-AMİL ALKOL + *N*-AMİL ASETAT) DÖRTLÜ SİSTEMLERİNE AİT GRAFİKSEL GÖSTERİM

Çalışmamızda incelenen her bir solvent karışımı oranı için (SK₁, SK₂, SK₃, SK₄ ve SK₅) elde edilen çözünürlük diyagramları bu solventlerin asetik asitle ayrı ayrı incelendiğinde [41, 42] elde edilen çözünürlük diyagramlarıyla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da düzgün dört yüzlü üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Dörtlü Sistemleri, 298,2 K; \diamond : SK₁, \square : SK₂, Δ : SK₃, \circ : SK₄, \times : SK₅, + :amil asetat, *:amil alkol

4.3. SU–ASETİK ASİT–SOLVENT KARIŞIMI SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYISI, AYIRMA FAKTÖRÜ VE KORELASYON VERİLERİ

İncelenen her bir solvent karışımı için dağılma katsayısı ve ayırma faktörleri değerleri Tablo 4.11’de sunulmuştur.

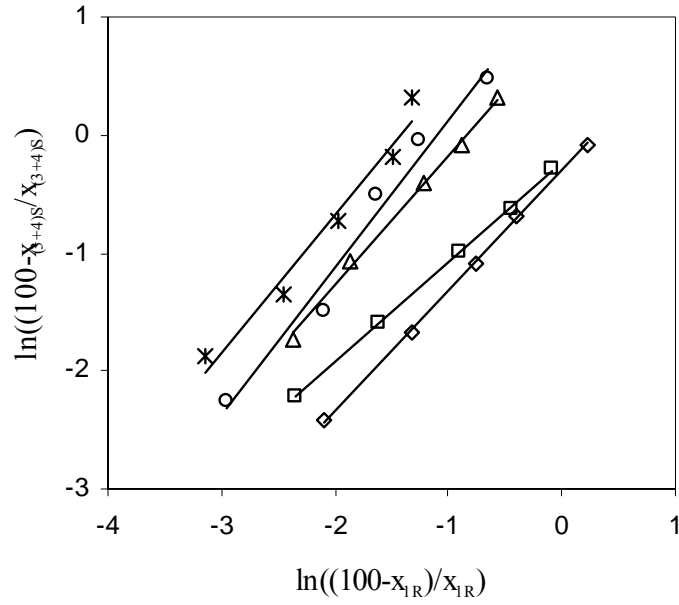
Tablo 4.11 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemleri Deneysel Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri

ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARI	D ₁	D ₂	S
%10 Amil Alkol + %90 Amil Asetat	0,04	0,48	12,00
	0,06	0,54	9,00
	0,11	0,60	5,45
	0,18	0,65	3,61
	0,39	0,75	1,92
%30 Amil Alkol + %70 Amil Asetat	0,05	0,70	14,00
	0,07	0,69	9,86
	0,13	0,69	5,31
	0,20	0,70	3,50
%50 Amil Alkol + %50 Amil Asetat	0,30	0,75	2,50
	0,08	1,01	12,63
	0,13	1,21	9,31
	0,22	1,11	5,05
	0,30	1,03	3,43
%70 Amil Alkol + %30 Amil Asetat	0,42	1,02	2,43
	0,05	1,16	23,20
	0,14	1,37	9,79
	0,21	1,36	6,48
%90 Amil Alkol + %10 Amil Asetat	0,30	1,26	4,20
	0,47	1,11	2,36
	0,07	1,57	22,43
	0,12	1,62	13,50
%90 Amil Alkol + %10 Amil Asetat	0,18	1,65	9,17
	0,27	1,51	5,59
	0,38	1,56	4,11

İncelenen sistemlere ait Othmer–Tobias Korelasyonu, korelasyon katsayıları Tablo 4.12’de ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

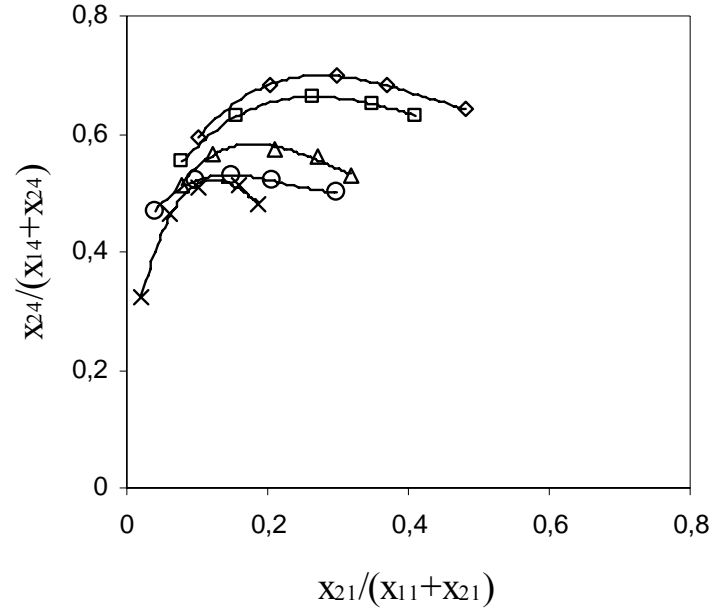
Tablo 4.12 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemlerine ait Othmer–Tobias Korelasyon Parametreleri

Solvent Karışımı	a	b	R ²
SK ₁	1,0142	-0,3028	0,9993
SK ₂	0,8474	-0,2257	0,9995
SK ₃	1,1115	0,9399	0,9956
SK ₄	1,253	1,388	0,9748
SK ₅	1,1664	1,6562	0,9653

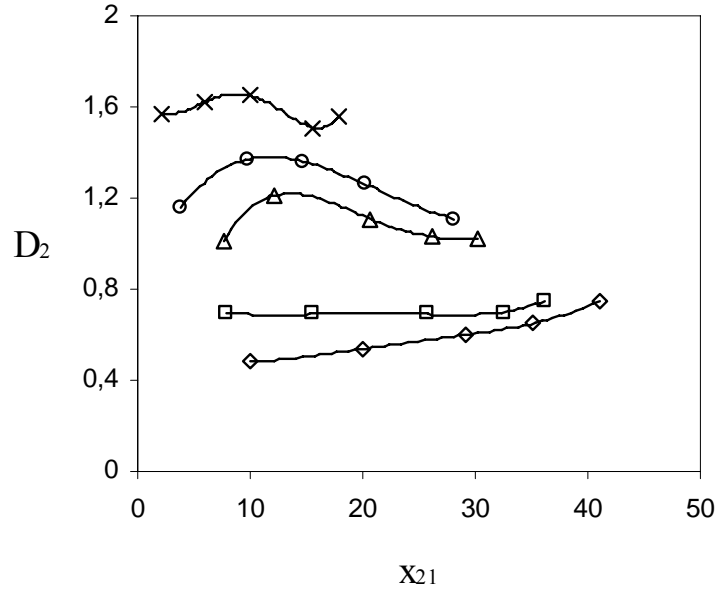


Şekil 4.7 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemleri Othmer–Tobias Korelasyonu 298,2 K; \diamond : SK₁, \square : SK₂, Δ : SK₃, \circ : SK₄, \times : SK₅

İncelenen sistemlere ait seçicilik diyagramları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Daha sonra her bir solvent karışımı için dağılma katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi incelenmiş ve Şekil 4.9’da sunulmuştur.



Şekil 4.8 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemleri Seçicilik Diyagramı 298,2 K; ◇ : SK₁, □ : SK₂, Δ : SK₃, ○ : SK₄, × : SK₅



Şekil 4.9 : Su (1) –Asetik Asit (2) –Solvent Karışımı [*n*-Amil Alkol (3) + *n*-Amil Asetat (4)] Sistemlerinde Dağılma Katsayılarının Rafinat Fazdaki Asit Konsantrasyonuna Göre Değişimi 298,2 K; ◇ : SK₁, □ : SK₂, Δ : SK₃, ○ : SK₄, × : SK₅

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Su–Asetik Asit–Çözücü Karışımı (*n*-amil alkol + *n*-amil asetat) dörtlü sistemlerinin 298,2 K'deki sıvı–sıvı denge verileri deneysel olarak belirlenmiş ve bu sistemlere ait dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır.

SK₁ (%10 *n*-amil alkol + %90 *n*-amil asetat), SK₂ (%30 *n*-amil alkol + %70 *n*-amil asetat), SK₃ (%50 *n*-amil alkol + %50 *n*-amil asetat), SK₄ (%70 *n*-amil alkol + %30 *n*-amil asetat) ve SK₅ (%90 *n*-amil alkol + %10 *n*-amil asetat), solvent karışımları için çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları 298,2 K'de belirlenmiş ve her iki çözücünün ayrı ayrı su ve asetik asitle oluşturdukları çözünürlük verileriyle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. İncelenen solvent karışımlarında amil alkol miktarı arttıkça çözünmezlik alanı küçülmüştür.

Su–Asetik Asit–SK₁ ve Su–Asetik Asit–SK₂ sistemlerinde dağılım katsayısının 1'den küçük; Su–Asetik Asit–SK₃, Su–Asetik Asit–SK₄ ve Su–Asetik Asit–SK₅ sistemlerinde ise 1'den büyük olduğu görülmüştür.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 incelendiğinde solvent karışımında amil alkol miktarı arttıkça asetik asidin dağılım katsayısının arttığı, seçiciliğin ise azaldığı görülmüştür.

İncelenen her bir sisteme Othmer–Tobias korelasyonu uygulanmıştır. Korelasyon katsayıları Su–Asetik Asit–SK₁, Su–Asetik Asit–SK₂, Su–Asetik Asit–SK₃, Su–Asetik Asit–SK₄ ve Su–Asetik Asit–SK₅ sistemleri için sırasıyla 0,9993, 0,9995, 0,9956, 0,9748 ve 0,9653'tür. Korelasyon katsayısının 1'e yakın olması deneysel verilerin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Solventin su ile karşılıklı çözünürlüğünün mümkün olduğunca az olması ekstraksiyonda istenilen bir solvent özelliğidir. İncelenen her bir solvent karışımının su ile oluşturdukları karşılıklı çözünürlükler incelendiğinde solvent karışımında amil alkol

miktarı arttıkça karşılıklı çözünlüklerin arttığı tespit edilmiştir. Solvent karışımlarının su ile oluşturdukları karşılıklı çözünlükleri ve çözünlük alanları göz önüne alındığında bu solvent karışımlarının asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılacakları görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. İNCE, E., 2006, (Liquid + Liquid) Equilibria of the Water + Acetic Acid + Di Basic Esters Mixture System, *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 1669–1674
2. İNCE, E., 2005, Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Dimethyl Succinate, *Fluid Phase Equilibria*, 238, 33–38
3. İNCE, E., 2005, Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Dimethyl Adipate, *Fluid Phase Equilibria*, 230, 58–63
4. ÇEHRELİ, S., BİLGİN, M., 2004, Quaternary Liquid–Liquid Equilibrium of Water + Acetic Acid + Propionic Acid + Solvent (Amyl Alcohol, Cyclohexyl Acetate, or Toluene) Systems, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1456–1459
5. BİLGİN, M., 2006, Measurements of Liquid–Liquid Equilibrium of Water + Acetic Acid + Propionic Acid + Solvent (Butyronitrile, Benzyl Acetate, or Methyl Isobutyl Ketone) at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1066–1069
6. TATLI, B., ÇEHRELİ, S., ÜSTÜNGEN, E., 2000, Su–Asetik Asit–Sikloheksanon Sisteminin Sıvı–Sıvı Çözünürlük Dengesi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Sayı:16, 163–173
7. ŞENOL, A., 2006, Liquid-Liquid Equilibria for the System (Water + Carboxylic Acid + Chloroform) : Thermodynamic Modeling, *Fluid Phase Equilibria*, 243, 52–56
8. XIAO, XJ., WANG, LJ., DING, GH., LI, X., 2006, Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary System Water + Acetic Acid + Propyl Acetate *J. Chem. Eng. Data*, 51, 582–583

9. OTERO, J.J., COMESANA, J.F., CORREA, J.M., CORREA, A., 2001, Liquid–Liquid Equilibria of the System Water + Acetic Acid + 2–Hexanone at 25 °C and 35 °C, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1452–1456
10. ALJIMAZ, A.S., FANDARY, M.S.H., ALKANDARY, J.K., FAHİM, M.A.;2000, Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1–Heptanol, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 301–303
11. COLOMBO, A., BATTILANA, P., BIANCHI, C.L., CARVOLI, G.,1999, Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary Systems Water + Acetic Acid + Ethyl Acetate and Water + Acetic Acid + Isophorone (3,5,5–Trimethyl–2–Cyclohexen–1–One), *J. Chem. Eng. Data*, 44, 35–39
12. FAHİM, M.A., ALMUHTASEB, S.A., 1996, Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 2–Methyl–2–Butanol, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1311–1314
13. KIRBAŞLAR, Ş.İ., İNCE, E., YÜKSEL, S., 2005, (Liquid + Liquid) Equilibria of the (Water + Acetic Acid + Dibutyl Phthalate) System, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, 1256–1260
14. GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., SARIRI, R., 2004, (Liquid + Liquid) Equilibria for the (Water + Acetic Acid + 2–Ethyl–1–Hexanol): Experimental Data and Prediction, *J. Chem. Thermodynamics*, 36, 1001–1006
15. DARWISH, N.A., ABDULKARIM, M.A., ASHOUR, I., DW AidAR, A.M., ATHAMNEH, F.S., 2000, Liquid–Liquid Equilibrium for the System Water + Acetic Acid +1–Heptanol at 278.1, 293.1, 303.1 and 313.1 K, *Fluid Phase Equilibria*, 200, 277–285
16. LETCHER, T.M., REDHI, G.G., 2002, Phase Equilibria for the Mixtures of (Butanenitrile + a Carboxylic Acid + Water) at 298.15 K., *Fluid Phase Equilibria*, 193, 123–133

17. LETCHER, T.M., REDHI, G.G., 2001, Phase Equilibria for the Liquid Mixtures of (Benzonitrile + a Carboxylic Acid + Water) at T=298.15 K., *J. Chem. Thermodynamics*, 33, 1555–1565
18. SEVGİLİ, L.M., ŞENOL, A., AYDIN, A., 2000, Batarya Tipi Katı-Sıvı Ekstraksiyon Ünitesinde Kloroform Çözücü ile Çay Atıklarından Kafein Üretimi, *IV.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 1015–1020
19. BROWN, G.G., 1955, *Unit Operations*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 297
20. McCABE, L.W., SMITH, J.C., 1956, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Mc-GRAW HILL Book Company Inc., New York, 586-587
21. ŞAHİN, S., 2006, *Karboksilli Asitlerin Sulu Çözümlerinden Ekstraksiyonunda Sıvı Faz Denge Verilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
22. ÇEHRELİ, S., 1994, *Asetik Asit-Su-Solvent Karışımı (Sikloheksil Asetat-Sikloheksanol) Sistemi Çözünürlük Dengesinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
23. TREYBALL, R.E., 1963, *Mass Transfer Operations*, Mc-GRAW HILL Book Company Inc., New York, 586
24. TREYBALL, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, 2nd Ed., McGRAW HILL Book Company Inc., New York
25. ALDERS, L., 1955, *Liquid-Liquid Extraction*, Elsevier Pub. Co. Amsterdam.
26. BERKEM, A.R., BAYKUT S., BEKEM M., 1994, *Fizikokimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul
27. KING, C.J., 1981, *Seperation processes*, McGRAW HILL, Inc.,USA, 37

28. SPALA, E.E., RICKER, L.N., 1982 Thermodynamic Model for Solvating Solutions with Physical Interactions, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 21, 409–415
29. SMITH, J.C., 1944, The Lines in Quaternary Liquid Systems, *Industrial & Engineering Chemistry*, 36, 68–71
30. HUNTER, T.G., 1942, Mixed Solvent Extraction (Batch Extraction Stoichiometric Computations), *Industrial & Engineering Chemistry*, 34, 963–970
31. BRANCKER, A.V., HUNTER, T.G., NASH, A.W., 1941, Mixed Solvent Extraction, *Industrial & Engineering Chemistry*, 33, 880–884
32. YONEDA, N., KUSANO, S., YASUI, M., PUJADO, P., WILCHER, S., 2001, *Appl. Catal. A. Gen.*, 221, 253–265
33. http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid [Ziyaret Tarihi 20 Mayıs 2007]
34. OTHMER, K., 1947, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 1, 56–70
35. <http://stu.inonu.edu.tr/pbozkus/odevim.htm> [Ziyaret Tarihi 20 Mayıs 2007]
36. FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W., Çeviri Editörü UYAR, M.T., 2001, *Organik Kimya*, Güneş Kitapevi Ltd. Şti., Brooks/Cole Publishing Company, Ankara, 975–8532–01–8,
37. <http://en.wikipedia.org/wiki/Amylalcohol> [Ziyaret Tarihi 22 Mayıs 2007]
38. www.chemdat.info/fcatalog/showProduct.cmd?catalogNr=807500
39. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Amylasetat>
40. OTHMER, T.F., TOBIAS, P.E., 1942, Tie–Line Correlation, *Industrial & Engineering Chemistry*, 34, 690

41. ROY, B.C., KABIR, M.C., RAHMAN, M.S., 2005, Ternary Phase Equilibrium Data for Acetic Acid–Water–Solvent Systems and Separation of Acetic Acid from Aqueous Solution, *Journal of Applied Science*, 5 (4), 720–723
42. TATLI, B.,1981, Çeşitli Su–Asetik Asit–Solvent Sistemleri Çözünürlük Diyagramları ile Bağlantı Doğrularının Çizimi ve Hesaplanması Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZGEÇMİŞ

21 Mayıs 1983 tarihinde Çanakkale'nin Biga ilçesinde doğdum. 2001 yılında Bilecik Fen Lisesi'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimime başladım ve 7 Temmuz 2005 yılında mezun olarak Kasım 2005 tarihinde İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programı'nda yüksek lisans eğitimime başladım. 01 Ocak 2006–31 Mart 2006 tarihleri arasında MKS&Devo Tekstil ve Kimyevi Maddeler San. Tic. Anonim Şirketi'nde Ar-Ge departmanında çalıştım; o tarihten bu yana TÜBİTAK-BİDEB (Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) tarafından verilen Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu'nu almaktayım.