



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUTİRİK ASİTİN ÇEVRE DOSTU
SOLVENTLERLE EKSTRAKSİYONU

İlker KAYALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Erol İNCE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2018



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[BUTİRİK ASİTİN ÇEVRE DOSTU SOLVENTLERLE
EKSTRAKSİYONU]

[İlker KAYALI]

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Temel İşlemler ve Termodinamik Programı]

DANIŞMAN
[Prof. Dr.] [Erol İNCE]

[Aralık, 2018]

İSTANBUL

Bu çalışma, 4.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Erol İNCE (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hasan USLU
İstanbul Aydın Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca benden bilgi, yardım ve birikimlerini esirgemeyen ve her daim yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erol İNCE' ye, tez çalışmalarım sırasında değerli zamanını ayırarak büyük katkılar sağlayan Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Metin HASDEMİR' e, en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tezimin hazırlanışı ve çalışmalarımın her aşamasında yardımcı olan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın değerli akademisyenlerine teşekkür ederim.

Ayrıca her türlü desteğini esirgemeyen kıymetli eşim Yağmur KAYALI' ya ve benim bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2018

İlker KAYALI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1 EKSTRAKSİYON.....	2
2.1.1 Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu	2
2.1.2 Katı Faz Ekstraksiyonu.....	3
2.1.3 Katı – Sıvı Ekstraksiyon	4
2.2 ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER	6
2.3 EKSTRAKSİYON SÜRECİNDE ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ	6
2.4 GİBBS FAZLAR KURALI VE FAZLARARASI DENGE	7
2.5 NERNST DAĞILIM KANUNU	7
2.6 ÜÇGEN BİLEŞENLİ SİSTEMLERİN DİYAGRAMI.....	8
2.7 ÜÇGEN DİYAGRAMDA ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİSİ	12
2.8 SICAKLIĞIN AYRILMA BÖLGESİ ÜZERİNE ETKİSİ.....	13
2.9 ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMI – DAĞILMA KATSAYISI – BAĞLANTI DOĞRUSU İLİŞKİSİ.....	14
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	17
3.1 KARBOKSİLLİ ASİTLER	17
3.1.1 Karboksilli Asitlerin Sınıflandırılması	19
3.1.2 Butirik Asit	20
3.1.3 Butirik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	20
3.2 SOLVENTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	21
3.2.1 Dimetil Adipat/Dimetil Glutarat/Dimetil Süksinat	22
3.2.2 DBE-6.....	24

3.2.3	DBE-9.....	24
3.3	ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİSİNİN ÇİZİMİ	25
3.4	BAĞLANTI DOĞRULARININ ÇİZİMİ.....	26
3.5	BAĞLANTI DOĞRULARININ KORELASYONU	27
4.	BULGULAR.....	28
4.1	SU - BUTİRİK ASİT - DİMETİLADİPAT / DİMETHİLGLUTARAT / DİMETİLSÜKSİNAT (16:63:21) ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENG VERİLERİ.....	28
4.2	SU - BUTİRİK ASİT – DBE 6 ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENG VERİLERİ.....	37
4.3	SU - BUTİRİK ASİT – DBE 9 ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENG VERİLERİ.....	46
4.4	SU - BUTİRİK ASİT - DİMETİLADİPAT / DİMETHİLGLUTARAT / DİMETİLSÜKSİNAT (16:63:21) SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ.....	55
4.5	SU - BUTİRİK ASİT – DBE 6 SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ.....	58
4.6	SU - BUTİRİK ASİT – DBE 9 SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ.....	61
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	64
	KAYNAKLAR.....	66
	ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Sokslet Ekstraksiyon Düzenegi	5
Şekil 2.2 Üç Bileşenli Sistemin Faz Diyagramı	9
Şekil 2.3 Su, Benzen ve Alkol içeren Sistemin Üçgen Faz Diyagramı.....	11
Şekil 2.4 Sıcaklık Artışının Faz Ayrımına Etkisi	12
Şekil 2.5 Çözünürlük Eğrisi.....	13
Şekil 2.6 Üç Bileşenli Bir Sistemde Sıcaklığın Faz Dengesi Üzerine Etkisi	14
Şekil 2.7 Dağılma Katsayısının Birden Küçük Olduğu Durum	15
Şekil 2.8 Dağılma Katsayısının Bire Eşit Olduğu Durum.....	15
Şekil 2.9 Dağılma Katsayısının Birden Büyük Olduğu Durum	16
Şekil 3.1 Karboksilli Asit Çeşitleri-1	17
Şekil 3.2 Karboksilli Asit Çeşitleri-2	18
Şekil 3.3 Karboksilli Asit Çeşitleri-3	18
Şekil 3.4 Mono Karboksilli Asitler	19
Şekil 3.5 Polikarboksilli Asitler	19
Şekil 3.6 Butirik Asidin Yapısı	20
Şekil 3.7 Dimetil Adipat Açık Kimyasal Formülü	22
Şekil 3.8 Dimetil Glutarat Açık Kimyasal Formülü.....	23
Şekil 3.9 Dimetil Süksinat Açık Kimyasal Formülü	23
Şekil 3.10 İzotermal Cam Hücre ve Çözünürlük Eğrisi Deney Düzenegi	25
Şekil 3.11 Titrasyon Düzenegi	27
Şekil 4.1 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K.....	31
Şekil 4.2 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K.....	32

Şekil 4.3 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K.....	33
Şekil 4.4 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu	34
Şekil 4.5 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu	34
Şekil 4.6 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu	35
Şekil 4.7 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu	35
Şekil 4.8 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu	36
Şekil 4.9 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu	36
Şekil 4.10 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K	40
Şekil 4.11 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K	41
Şekil 4.12 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K	42
Şekil 4.13 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	43
Şekil 4.14 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	43
Şekil 4.15 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	44
Şekil 4.16 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu	44
Şekil 4.17 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu	45
Şekil 4.18 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu	45
Şekil 4.19 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K	49
Şekil 4.20 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K	50

Şekil 4.21 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K	51
Şekil 4.22 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	52
Şekil 4.23 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	52
Şekil 4.24 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu.....	53
Şekil 4.25 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu	53
Şekil 4.26 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu	54
Şekil 4.27 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu	54
Şekil 4.28 Su(1) - Butirik Asit(2) - Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Dağılma Katsayısı Grafiği	56
Şekil 4.29 Su(1) - Butirik Asit(2) - Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği	57
Şekil 4.30 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Dağılma Katsayısı Grafiği	59
Şekil 4.31 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği	60
Şekil 4.32 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Dağılma Katsayısı Grafiği	62
Şekil 4.33 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği	63

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1 Butirik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	21
Tablo 3.2 Dimetil Adipat/Dimetil Glutarat/Dimetil Süksinat Fiziksel Özellikleri	22
Tablo 3.3 DBE-6 Fiziksel Özellikleri.....	24
Tablo 3.4 DBE-9 Fiziksel Özellikleri.....	24
Tablo 4.1 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 298.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri.....	28
Tablo 4.2 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 308.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri.....	29
Tablo 4.3 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 318.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri.....	29
Tablo 4.4 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri.....	30
Tablo 4.5 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri.....	30
Tablo 4.6 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri.....	31
Tablo 4.7 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 298.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	37
Tablo 4.8 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 308.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	38
Tablo 4.9 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 318.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	38
Tablo 4.10 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	39

Tablo 4.11 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	39
Tablo 4.12 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	40
Tablo 4.13 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	46
Tablo 4.14 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	47
Tablo 4.15 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri	47
Tablo 4.16 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	48
Tablo 4.17 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	48
Tablo 4.18 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri	48
Tablo 4.19 Su – Butirik Asit – Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri.....	55
Tablo 4.20 Su – Butirik Asit – DBE 6 Sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri	58
Tablo 4.21 Su – Butirik Asit – DBE 9 Sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri	61

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
a	: Korelasyon sabiti
b	: Korelasyon sabiti
R²	: Korelasyon katsayısı
d	: Dağılma katsayısı
S	: Ayırma faktörü
f	: NaOH' in faktörü
C	: Bileşen sayısı
F	: Serbestlik derecesi
P	: Sistemin faz sayısı
N	: Normalite
S_{NaOH}	: Titrasyondan sarfedilen NaOH' in miktarı (mL)
M	: Molekül ağırlığı (g/gmol)
e	: Etkime değeri
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	: Ekstrat fazdaki su konsantrasyonu (ağ. %)
w₂₃	: Ekstrat fazdaki asit konsantrasyonu (ağ. %)
w₃₃	: Ekstrat fazdaki çözücü konsantrasyonu (ağ. %)

Kısaltmalar

DBE : Dibazik ester

ÖZET

[BUTİRİK ASİTİN ÇEVRE DOSTU SOLVENTLERLE EKSTRAKSİYONU]

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[İlker KAYALI]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

Danışman : [Prof. Dr.] [Erol İNCE]

[Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ayrılmasında sıvı – sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Böyle bir ayırma prosesi tasarlayabilmek için ayrılacak karışımın denge verilerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, karboksilik asitlerin üyesinden biri olan butirik asitin su ve dibazik ester / dibazik ester karışımları arasındaki dağılımlar incelenmiştir. Bu doğrultuda Su – Butirik Asit - Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21), Su – Butirik Asit – DBE 6 ve Su – Butirik Asit – DBE 9 üçlü sistemlerinin 298.15 K, 308.15 K ve 318.15 K'deki sıvı-sıvı faz dengeleri incelenmiştir. Herbir sisteme ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları deneysel olarak tespit edilmiştir. Deneysel verilerin güvenilirliği Othmer – Tobias ve Hand korelasyonları uygulanarak test edilmiştir.]

Aralık 2018, [83] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Butirik Asit, Ekstraksiyon, Dibazikester, Çözünürlük Eğrisi]

SUMMARY

EXTRACTIN OF BUTYRIC ACID BY ENVIROMENTALLY SOLVENTS

M.Sc. THESIS

İlker KAYALI

İstanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Erol İNCE

Liquid-liquid extraction is preferred in order to extraction of carboxylic acid from aqueous solution. Equilibrium data of aiming mixture needs to known for design such a separating process. In this study, the distribution of butyric acid which is member of carboxylic acids, water and dibasic esters mixture were investigated. In accordance with this purpose, liquid – liquid phase equilibrium of Water – Butyric Acid - Dimethyladipate/Dimethylglutarate/Dimethylsuccinate (16:63:21), Water – Butiyric Acid – DBE 6 and Water – Butyric Acid – DBE 9 ternary systems were examined at 298.15 K, 308.15 K and 318.15 K. Solubility curves and tie – line data of each systems were determinated experimentally. The reliability of experimental tie – line data were ascertained by using Othmer – Tobias and Hand corelation.

December 2018, 83 pages.

Keywords: Butyric Acid, Extraction, Dibasic Esters, Solubility Curve, Tie - line

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler gıda sanayiinde, eczacılık, kozmetik endüstrisi, metal temizlemesi, tekstil sanayii, kâğıt endüstrisi, jelatin üretimi gibi birçok endüstriyel alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Çoğu karboksilik asitler fermantasyon prosesi ile üretilmektedir fakat fermantasyon çözeltilerinde seyreltik olarak bulunmaktadırlar. Karboksilik asitlerin derişik hale getirilmesi ve ayrılması için destilasyon yöntemi kullanılabilir ancak ayırma işlemi esnasında suyun buharlaştırılması yüksek enerji maliyetlerine sebep olabilmektedir. Bu nedenle karboksilik asitlerin seyreltik çözeltilerden geri kazanılması için sıvı – sıvı ekstraksiyon metodu tercih edilmektedir. [1]

Sıvı – Sıvı ekstraksiyonda başarılı bir ayrılma için çözücü seçimi öncelikli öneme sahiptir ve yapılan araştırmalar bunların denge verilerinin belirlenmesi yönündedir. Uygun bir çözeltide bulunması gereken başlıca özellikler yüksek dağılma katsayısı, yüksek ayırma faktörü ve çözücünün diğer maddede mümkün olduğunca az çözünmesidir. [2]

Bu çalışmamızda sulu karboksilik asitlerin 298,15 K, 308,15 K ve 318,15 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, dimetiladipat/dimetilglutarat/dimetilsüksinat(16:63:21), DBE 6 ve DBE 9 çözücüleri ile oluşturdukları denge verileri deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmış ve bunlara bağılı olarak çözücü performansı değerlendirilmiştir. Ayrıca deneysel verilerin güvenilirliği Othmer – Tobias ve Hand korelasyonları uygulanarak kontrol edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 EKSTRAKSİYON

Etkileşimli bir ayırma prosesi olan ekstraksiyon bir bileşiğin (ya da bileşiklerin) seçici olarak bir katıdan bir sıvıya (katı-sıvı ekstraksiyonu); birbirine karışmayan bir sıvıdan başka bir sıvıya (sıvı-sıvı ekstraksiyonu) ya da bir sıvıdan reaktif özellikte bir katıya (katı faz ekstraksiyonu) transfer edilmesi işlemidir. Ekstraksiyon teknikleri ana hatlarıyla bu şekilde sınıflandırılrsa da gelişen teknolojiyle birlikte kozmetik, ilaç, besin gibi çeşitli sektörlerde bir karışımdan istenilen bileşikler ayırmada kullanılan basit ya da ileri çok çeşitli teknikler de bulunmaktadır. Temel olarak ekstrakte edilmek istenen bileşiğin transfer işlemi yalnızca o bileşiğin çözünebildiği bir çözücü ile gerçekleştirilse de ekstraksiyon işleminde yalnızca çözünürlük etkili değildir. Ekstraksiyonu etkileyen faktörlerden biri çözünen maddenin her bir fazdaki aktiflik katsayısındaki değişiktir. Ekstrakte edilebilen bileşiklerin fazlardaki dağılımı elektrostatik bağlara (iki iyon arasındaki, bir iyon ve dipol arasındaki ya da iki dipol arasındaki elektrostatik bağlar), hidrojen bağlarına ve kimyasal bağlara bağlıdır. Genellikle bir bileşiğin sudaki ya da alkoldeki çözünürlüğü bileşiğin hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğiyle alakalıdır. Hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği bileşiğin dipol momentiyi ölçülebilen polarlığına bağlıdır. Kimyasal bağlar ise π (pi) ve σ (sigma) bağlarını içeren asit baz etkileşimleriyle alakalıdır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan bazı teknikler sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu şeklinde sınıflandırılabilir. [3]

2.1.1 Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu

Çözelti içinde çözünmüş bir maddeyi, bu çözeltiyi kendisiyle karışmayan başka bir sıvı ile çalkalayarak alma işlemine sıvı-sıvı ekstraksiyonu denir. Sıvı fazda çözünmüş maddeye çözünen veya solute denir. İşlem sonunda çözünen bakımdan zenginleşmiş faza ekstrakt faz veya organik faz (alan faz), diğerine ise rafinat faz veya sulu faz (veren faz) adı verilir. [4]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çözelti bileşenlerinin iki faz arasında dağılımı ile ayrılımlarının gerçekleştiği difüzyonel bir süreçtir ve şu aşamalardan oluşur:

1. Karışım ve çözücünün teması getirilmeleri.
2. İki fazın oluşması.
3. Organik fazdan maddenin ayrılması.
4. Her iki fazdan çözücünün geri kazanılması. [5]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu destilasyonun hemen ardından gelen önemli bir ayırma yöntemidir. Bir ayırma destilasyon ile ekonomik bir şekilde gerçekleştiriliyorsa, ekstraksiyona gerek yoktur. Fakat ısıya hassas maddelerin, birbirine yakın kaynayan sıvıların, relatif uçucukları zayıf olan sıvıların, azeotrop halindeki karışımların ayrılması ve bununla beraber yüksek yatırım ve işletme giderlerinin olması halinde destilasyon yöntemi hiçte makul değildir. [5]

Destilasyon yönteminin esası sıvıların kaynama noktaları farkına dayanırken, sıvı-sıvı ekstraksiyonda maddelerin kimyasal yapıları esastır. İşte bu esastan dolayı,

- fenol, anilin, nitratlı aromatikler gibi yüksek kaynama noktalı organiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- formik asit, asetik asit ve formaldehit gibi hidrojen bağı ihtiva eden organiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- tıbbi ürünler, aromalar, tatlandırıcılar, gıda ürünleri gibi ısıya duyarlı maddelerin saflaştırılmasında,
- kaprolaktam, adiponitril, akrilik asit ve zirai kimyasallar gibi maddelerin reaksiyonlardan geri kazanımında,
- bazı petrol fraksiyonlarının ayrılmasında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. [6]

2.1.2 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, ayrılmak istenen fazdaki örneğin, istenilen bileşiğin seçici olarak yüzeyine adsorplandığı bir katı fazla muamele edilmesidir. Bu ekstraksiyon çeşidi bileşenlerin izolasyonu, zenginleştirilmesi ve temizlenmesi için kullanılan yaygın bir örnek hazırlama yöntemidir. Katı faz ekstraksiyonda kullanılan malzeme yaklaşık 1 cm çapında silika kaplı küçük gözenekli bir disklerdir. Ayrılmak istenen bileşikler sorbent olarak da adlandırılabilen bu diskte tutunurken istenmeyen bileşikler ya da safsızlıklar tutunmadan diskten geçer. Hangi

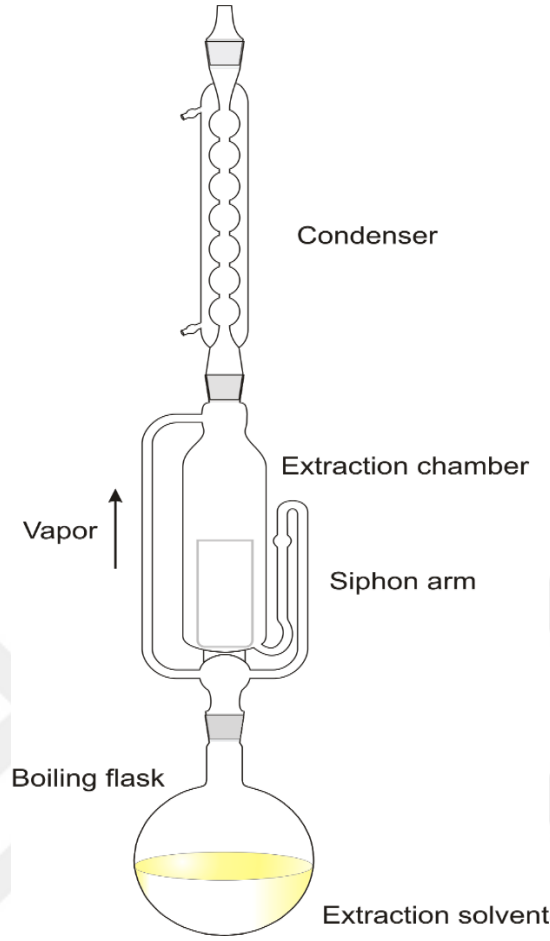
bileşiklerin tutunarak ayrılacağı diskin yapıldığı ya da kaplandığı malzeme ile ayarlanabilmektedir.

Disk in yapımında başlangıç maddesi olarak yüksek bor içeriğine sahip boncuk şeklinde camlar kullanılır. Borun yıkanmasıyla birlikte yüksek oranda gözenekli hale gelen yüzeyde çok sayıda –OH grubunun olduğu bir parçacık oluşur. Parçacık bu haliyle doğrudan polar bileşiklerin tutunması için kullanılabilse de organik bileşiklerin tutunması için uygun değildir. Bu nedenle organik bileşiklerin yüzeye tutunması için yüzeyin apolar hale getirilmesi gerekir. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler normal faz, ters faz ve iyon değişimi şeklinde sınıflandırılabilir. Normal fazda sorbentler amino, diol gibi polar fonksiyonel gruplara sahipken, ters fazda kullanılan sorbentlerde metil, oktil gibi apolar fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. İyon değişiminde kullanılan malzemeler katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplardan birine sahip olabilmektedir. Böylece iyonlaşmış haldeyken karşıt yüklü bileşikleri çekebilmektedirler. Kullanılan malzemeler genel olarak florasil, alumina tabanlı olmakla birlikte, yaygın olarak kullanılanlar fonksiyonel grupların yüzeydeki silanol gruplarına bağlandığı silika tabanlıdır. Katı faz ekstraksiyonun geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyona göre bazı avantajları bulunmaktadır:

- Eser miktardaki bileşikler ayrılabilir.
- Daha az çözücüye ihtiyaç duyulur.
- Daha hızlıdır.
- Değiştirme basamaklarına olan ihtiyacı azaltır. [3]

2.1.3 Katı – Sıvı Ekstraksiyon

Bitkilerden, topraktan, atık sulardan pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi organik bileşiklerin ekstraksiyonunda çalkalama hunisi, ultrasonik banyo gibi çok çeşitli yöntemler bunlunsa da geçmişten beri kullanılan Sokslet ekstraksiyonu bu yöntemler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Tipik bir Sokslet ekstraksiyonu sisteminde çözücü rezervuarı, ekstraktör bölümü, ısı kaynağı ve su-soğutmalı geri soğutucu kısmı bulunmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Soxhlet Ekstraksiyon Düzeneği

Bu yöntemde katı örnek ekstraktör bölümünün içindeki tüp kısmında bulunan gözenekli selüloz bir kartuja yerleştirilir. Ekstraktör kısmı organik çözücünün bulunduğu balona ve geri-soğutucuya bağlanır. Çözücünün elektrikli bir ısıtıcı ile ısıtılmasıyla birlikte çözücü buharlaşır ve geri-soğutucu kısmında yoğunlaşarak ekstraktör kısmına iner. Bu şekilde katı örneğin bulunduğu kısım çözücü ile birlikte dolmaya başlar ve bu esnada organik bileşikler katı örnekten çözücüye geçer. Çözücü tüpün üst kısmına kadar arttığında, tüpün üst kısmında bulunan ve organik çözücü içeren balona bağlı bir iç tüpe geçer. Sifon etkisiyle iç tüpte ve ekstraktör kısmında bulunan tüm çözücü balona geçer. Uçuculuğu daha fazla olan çözücü, balondan saf bir şekilde tekrar buharlaşarak aynı işlem tekrar tekrar gerçekleşir. [7]

2.2 ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Maddeler değişik ortamlarda farklı miktarlarda çözünür. Bu durumu ifade etmek üzere çözünürlük kavramı kullanılır. Sabit sıcaklık ve basınç altında 100 g su içerisinde çözünen madde miktarına çözünürlük denir. Her madde her çözücü içerisinde çözünemez. Organik bileşikler organik çözücülerde inorganik bileşikler ise inorganik çözücülerde çözünürler.

Çözünürlük için öncelikle çözücünün ve çözünenin cinsi önemlidir. Çözücü ve çözünenin molekül yapıları ne kadar fazla birbirine benziyorsa çözünürlük o derece fazladır. Örnek olarak su ile naftalin verilebilir. Naftalin suda çözünmez ancak benzende çözünmektedir.

Çözünürlüğe etki eden bir numaralı faktör sıcaklıktır. Katıların ve sıvıların çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılı olmasına karşın gazlarda çözünürlüğün sıcaklıkla ters orantılı olduğu görülür.

Basıncın katı ve sıvıların çözünürlükleri üzerinde etkisi yok denecek kadar azdır. Fakat gazlarda çoğunlukla sıcaklık artarken çözünürlükte artar.

Ortak iyon etkisi ise çözünürlüğü azaltır.[8]

2.3 EKSTRAKSİYON SÜRECİNDE ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Genel olarak çözücü seçimi, etkin bir ekstraksiyon işleminde en önemli hususlardan biridir. Çözümlerde genel olarak benzer benzeri çözer kuralı vardır. Yani polar maddeler polar çözücülerde, apolar maddeler ise apolar çözücülerde çözünür. Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı özellikler vardır. Bunlar;

- Yoğunluk ve viskozite
- Dağılma katsayısı
- Seçicilik
- Tekrar kullanılabilirlik
- Fazlar arasındaki yüzey gerilimi
- Çözünürlük [9]

2.4 GİBBS FAZLAR KURALI VE FAZLARARASI DENGE

Bir sistemin tek tür (homojen) parçası olan ve sistemin diğer parçalarından kesin bir sınır ile ayrılmış olan bölümüne faz denir. Kimyasal bir sistemi tanımlamada en önemli rol oynayan yasalardan biri olan Gibbs faz kuralı 1839 -1903 yılları arasında yaşamış olan Amerikalı bilim adamı Josiah Willard Gibbs tarafından bulunmuştur. Fazlararası denge ise katı, sıvı ve gaz halindeki sistemlere konsantrasyon, sıcaklık, basınç vb. serbest değişkenlerin etki etmesi sonucu meydana gelir. Fazlar arasında oluşan denge incelenirken, Gibbs tarafından önerilen eşitlik kullanılır. Bu eşitlik,

$$F = C - P + 2 \quad (2.1)$$

şeklinde gösterilir. Burada F değeri serbestlik derecesini (Değişken sayısı) , C sistemdeki bileşen veya bileşen çeşidi sayısını (Komponent sayısı) , P değeri ise sistemdeki faz sayısını bize verir.

Değişken Sayısı (F) : Sistemin tanımlanması için gerekli serbestlik derecesidir. Bu serbestlik derecesi, sistemin mevcut durumunu koruyabilmesi ya da sistemin tamamen tanımlanabilmesi için bilinmesi gereken en az değişken sayısını verir. Sistemin tanımlanmasına olanak veren bu değişkenler sıcaklık, basınç, vizkosite, kırılma indisi, konsantrasyon vs. ya da sistemi meydana getiren bileşenlerin oranları gibi değişkenlerdir.

Bileşen Sayısı (C) : Kimyasal dengeler, genellikle çok bileşenli sistemlerle ilgilidir. Bileşenlerin sayısı denge halinde bulunan bir sistemin bileşiminde denklem veya kimyasal formül olarak gösterilebilen, bir sistemi oluşturan öğelerin asgari sayısıdır. Sistemi oluşturan bileşen sayısı arttıkça, serbestlik derecesinin artacağı unutulmamalıdır.

Faz Sayısı (P) : Faz sayısı sistemde P harfi ile gösterilir. Örneğin; bir kap içinde bulunan suyun üzerindeki su buharı ile birlikte iki fazdan, buzlu su ise üç fazdan oluşan bir sistemdir. [10]

2.5 NERNST DAĞILIM KANUNU

Çözeltilerin derişimi ile hücre potansiyeli arasındaki bağıntıyı W.H. Nernst adlı bilim adamı bulmuştur. Nernst'e göre birbirleriyle karışmayan iki çözücü içinde, çözünebilen bir

maddenin belli bir sıcaklıkta çözünürlüğe bağlı olarak bu iki fazdaki konsantrasyonları oranı sabittir. Bu orana dağılım katsayısı denir. Dağılım katsayısı d ile gösterilir.

Çözünen maddenin birinci sıvıdaki konsantrasyonu C_1 , ikinci sıvıdaki konsantrasyonu C_2 olarak alınırsa dağılım katsayısı d aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

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

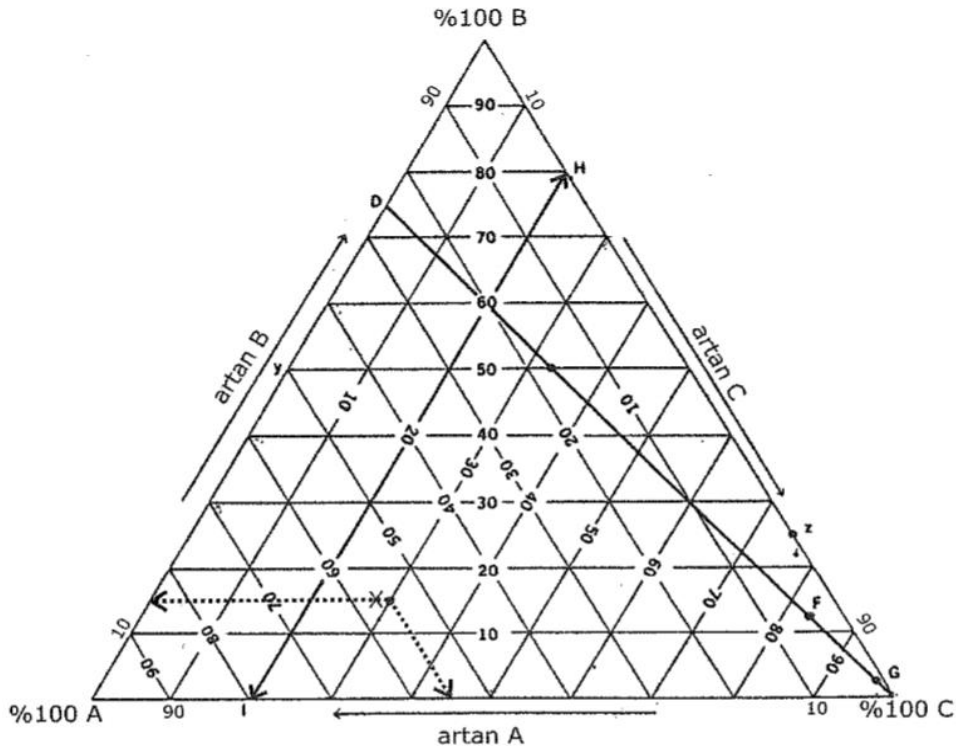
Bir maddenin bir çözücü içinde serbest enerji büyüklüğünü termodinamik olarak ifade etmek için su ve kloroform gibi birbirleriyle tam olarak karışmayan iki sıvı örnek olarak verilebilir. Bu sıvıların ikisinde de çözünebilen başka bir madde (örnek NH_3) ilave edilir ve karıştırılırsa bu madde her iki cisim arasında dağılıma uğrar. Bu dağılım, gazların çözünürlüğüne ait kanunları ortaya çıkarır. [11]

2.6 ÜÇGEN BİLEŞENLİ SİSTEMLERİN DİYAGRAMI

Üç bileşenli sistemlerle çalışırken üçgen diyagramlardan faydalanılır. Üçgen diyagramın her bir kenarının üç bileşeninden birinin değerini %0 iken diğerinin değeri ise %100 olduğunu gösterir. İki bileşenden meydana gelen bir karışıma ait içerik oranlarını, üçgenin kenarları üzerindeki her bir nokta vermektedir. Örneğin eşkenar üçgenin köşelerinde A, B ve C bileşenleri olsun. AB, AC ve BC kenarları olması muhtemel iki bileşenli karışımları oluşturur. Bu karışımlar heterojen ya da homojen karışımlar olabilirler. Üçgen diyagramda her kenarı 100'e bölersek bir kenar üzerinde seçeceğimiz herhangi bir değer, iki bileşenli sistemin % konsantrasyonunu verir. Örneğin; Y noktası AB kenarı üzerinde % 50 oranında A maddesi ve % 50 oranında B maddesini içermektedir. Z noktası BC kenarı üzerinde bulunmakta ve % 75 oranında C maddesini ve % 25 oranında B maddesini içermektedir. Bileşenlerin bir kenar üzerinde, hangi bileşenin ne oranda artış veya azalış gösterdiğini belirleyebilmek için her 3 kenarın da, aynı yöne doğru hareket etmesi şarttır. Bu yön saat yönü ya da saat yönünün tersi olabilir. Genel olarak saat yönüne doğru olan hareket esas alınır. Saat yönüne doğru hareket ettikçe okun karşısında olan bileşenin konsantrasyonu artarken, okun arkasında kalan bileşenin konsantrasyonu azalır. Bu nedenle eşkenar üçgende AB kenarı üzerinde hareket ettiğimizde B maddesinin oranı artarken, A maddesinin oranı azalacaktır. BC kenarı üzerinde hareket edildiğinde C maddesinin oranı artarken, B maddesinin oranı azalacak ve son olarak CA kenarı üzerinde hareket edersek, A maddesinin oranı artar iken C maddesinin oranı

azalacaktır. Üçgenin diyagramında bulunan herhangi bir nokta, toplamı % 100 oranında olacak şekilde, belli oranlarda üç elemanı içeren karışımı oluşturur.

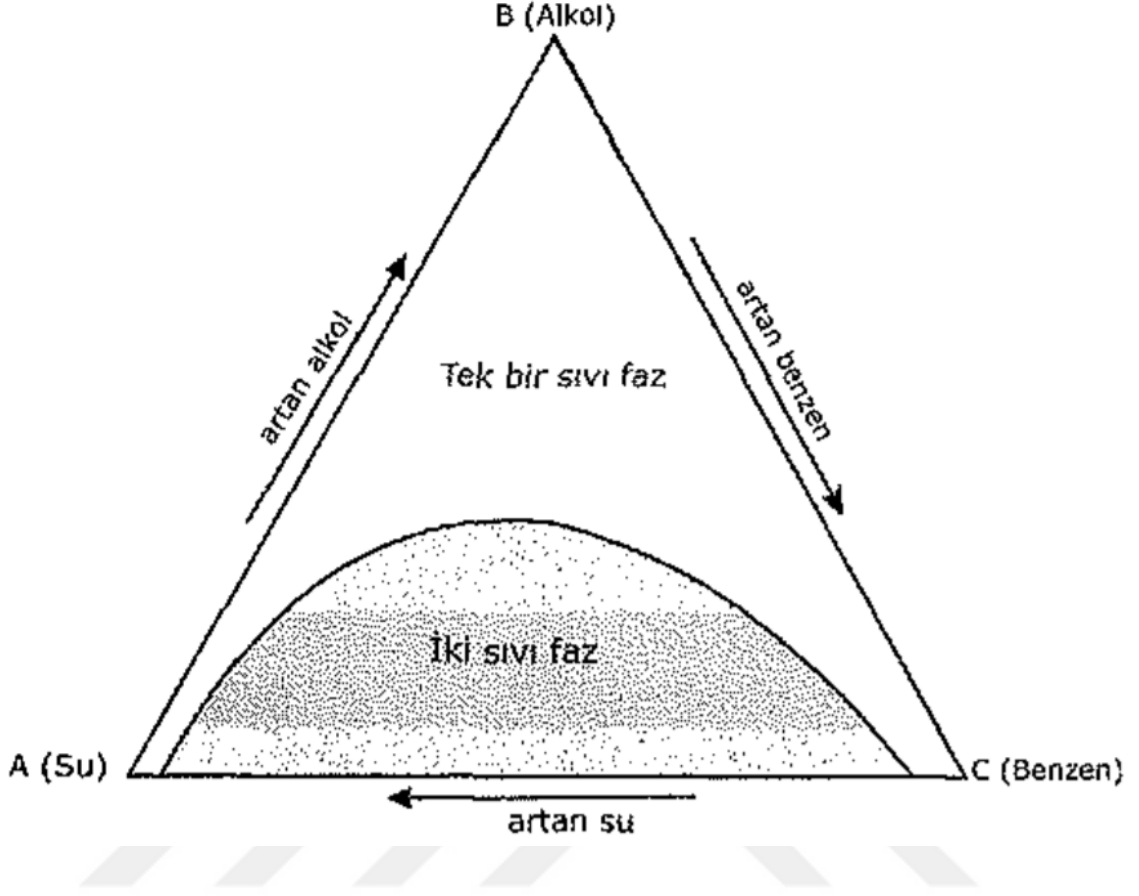
Herhangi bir noktanın üçgen içinde A, B ve C bileşenlerinin % oranlarını bulabilmek için, bu noktadan başlayarak üçgenin her bir kenarına doğru paralel olacak şekilde üç doğrunun çizilmesi gerekir. A, B veya C bileşenlerinin % oranlarını, kenarları kesen bu üç doğrunun kestiği noktalar verir. Üçüncü bileşenin % oranının bulunabilmesi için iki bileşenin de % oranının tayin edilmesi ile mümkündür. Şekil 2.2’de üçgen faz diyagramının içinde yer alan X noktasından başlayıp, A bileşeninin % oranını bulabilmek için BC kenarına çizilen paralel doğrunun CA kenarını kestiği nokta, C bileşeninin % oranını tayin etmek için AB kenarına çizilen paralel bir doğrunun BC kenarını kestiği nokta ve B bileşeninin % oranını bulmak için CA kenarına bir paralel doğrunun çizilmesi sonucunda AB kenarını kestiği nokta verir.



Şekil 2.2 Üç Bileşenli Sistemin Faz Diyagramı

Üçgen bileşenli faz diyagramının 2 önemli özelliği vardır. Bunlar şu şekilde sıralanır;

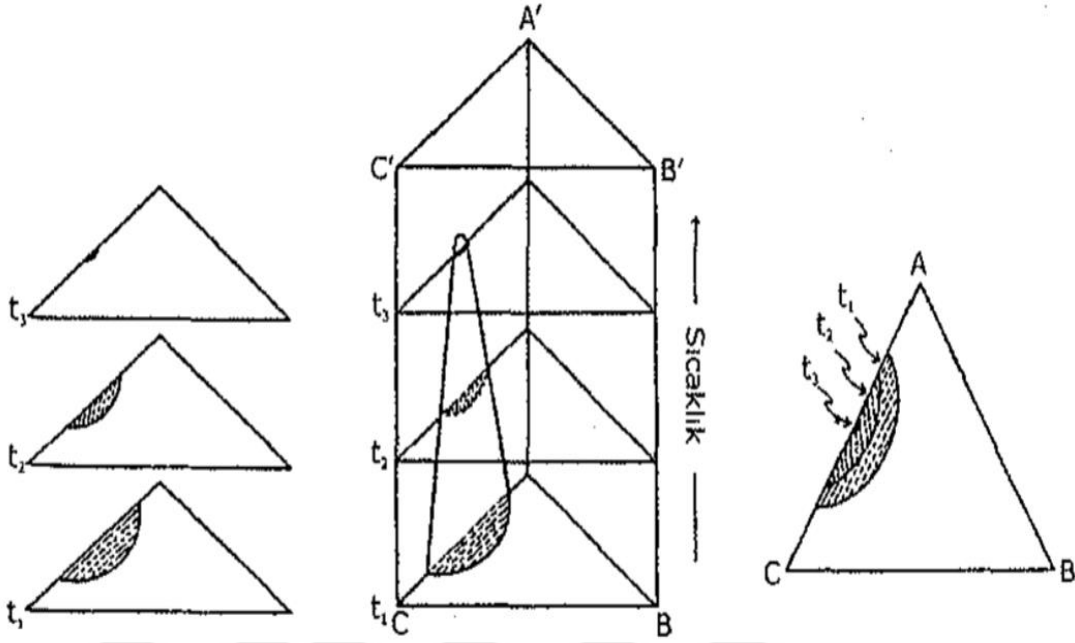
- 1- Bir kenardan üçgenin diğer kenarına çizilen paralel doğrunun karşı köşesinde bulunan bileşenin yüzdesi değişmez. Örneğin AB kenarından C köşesine bir doğru çizelim. Bu doğru üzerindeki her noktada A/B bileşenlerinin % oranı değişmez.
- 2- Karşıt kenarı ve bir köşe noktasını bir araya getiren doğru üzerindeki her noktada diğer iki bileşenin relatif oranları değişmez. Örneğin bir doğru çizelim ve bu doğru BC kenarına paralel olsun. Bu doğruya HI doğrusu diyelim. Doğru üzerindeki tüm noktalarda A bileşeninin % oranı değişmez. Üç fazdan oluşan bir sistemde, bileşenler bir araya gelip tek fazlı bir karışım meydana getiremeyebilir. Bunlar tamamen karışmayan sıvılardır. Şekil 2.3'te Su, Alkol ve Benzen içeren bir sistemin üçgen faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Su, Benzen ve Alkol içeren Sistemin Üçgen Faz Diyagramı

Diyagrama bakıldığında koyu renkli bir alan görülür. Bu alan faz ayrışmasının tam olarak gerçekleşmediği bölgedir. Üçgende bulunan üç bileşenin bir araya gelerek tek bir faz meydana getirdiği alanla birlikte faz ayrışmasının görüldüğü bir alan mevcuttur. Ayrıca alkolün benzen ve suyla her oranda karışıp tek bir faz meydana getirdiği görülmektedir. Fakat su ve benzen ise, bu özelliği göstermemektedir. Diyagramda faz ayrıştığı alanın şeklinin simetrik olması ya da olmaması, alkolün yani üçüncü bileşenin diğer iki bileşen içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır.

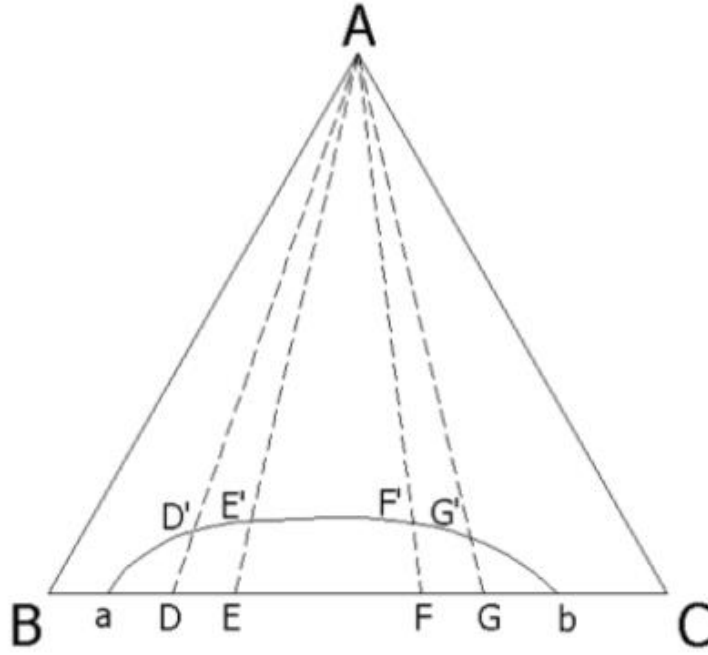
Sistemin faz diyagramında sıcaklık sabit olmalıdır. Çünkü sıcaklığın artırılması veya azaltılması bileşenlerin birbiri ile karışma miktarlarını etkileyecektir. Sıcaklık arttıkça faz ayrışmasının olduğu bölgenin alanı genellikle küçülür. Bu durum Şekil 2.4'de olduğu gibi 3 farklı şekilde gösterilmiştir. [12]



Şekil 2.4 Sıcaklık Artışının Faz Ayrımına Etkisi

2.7 ÜÇGEN DİYAGRAMDA ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİSİ

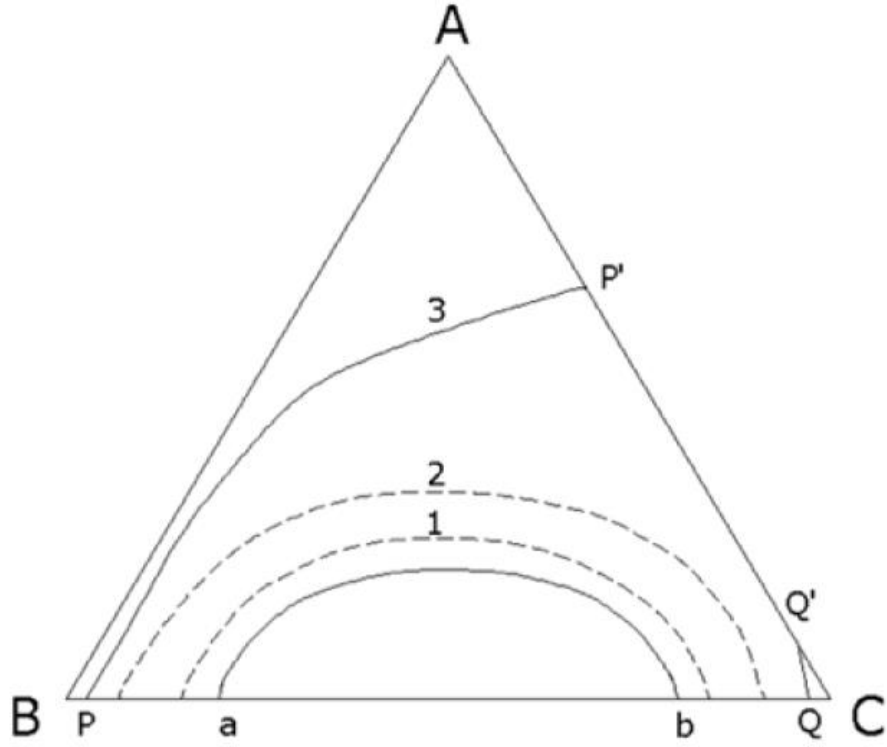
Ekstraksiyon işleminde, birbiri içinde sınırlı miktarda çözünen iki sıvı ve bu iki sıvıda tam olarak çözünebilir bir madde olsun bunlara ait çözünürlük eğrisi Şekil 2.5'de görüldüğü gibidir. Diyagramda a ve b noktaları A maddesi yokken B ve C sıvıları arasındaki sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Buna 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 bileşeni damla damla ilave edildiğinde mevcut iki fazın oranı gitgide değişir ve fazlardan biri (burada C içeriği fazla olan faz) gitgide azalarak D' noktasında kaybolur ve karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktaya ayrılma noktası denir. E, F, G ikili karışımlar içinde benzer işlem uygulandığında üç bileşenin bir arada homojen karışım oluşturdukları sınırlar (E', F', G') tespit edilebilir. Bu noktaların bir araya gelmesi sonucu oluşan eğri, üçlü sistemin çözünürlük eğrisi (binodal eğri)'dir. [13]



Şekil 2.5 Çözünürlük Eğrisi

2.8 SICAKLIĞIN AYRILMA BÖLGESİ ÜZERİNE ETKİSİ

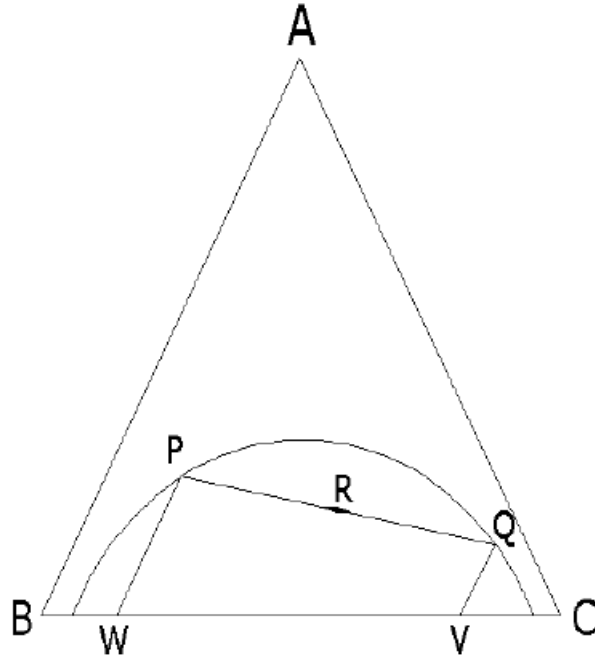
Sıcaklık değişmesi ile karışma (veya ayrılma) noktaları da değişeceğinden eğrinin konumu da değişmektedir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine çözünürlük izotermi de denilmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi çözünürlüğü azaltacağından ayrılma alanının büyümesine neden olacaktır (Şekil 2.6' da 1,2). Sıcaklığın daha ileri bir derecede düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı doğurabilir (Şekil 2.6' da 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. Deneysel olarak çözünürlük izotermi tayin edilirken işlemlerin sabit sıcaklıkta yapılması gerekir. [23,25]



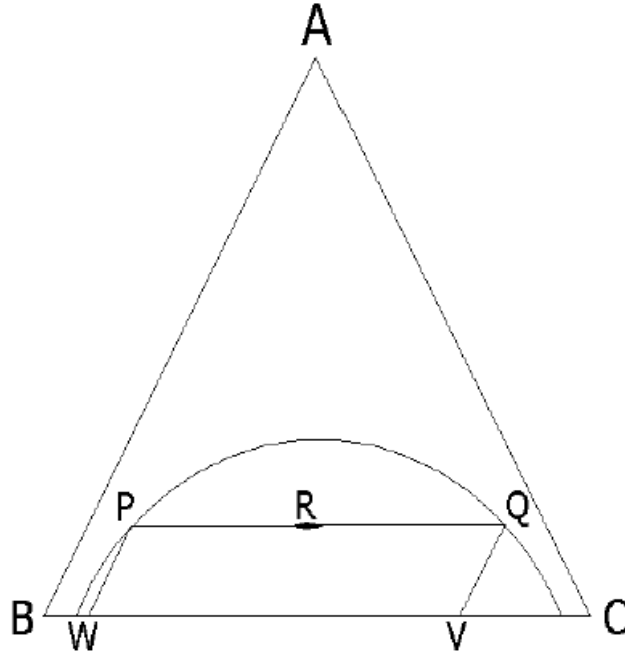
Şekil 2.6 Üç Bileşenli Bir Sistemde Sıcaklığın Faz Dengesi Üzerine Etkisi

2.9 ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMI – DAĞILMA KATSAYISI – BAĞLANTI DOĞRUSU İLİŞKİSİ

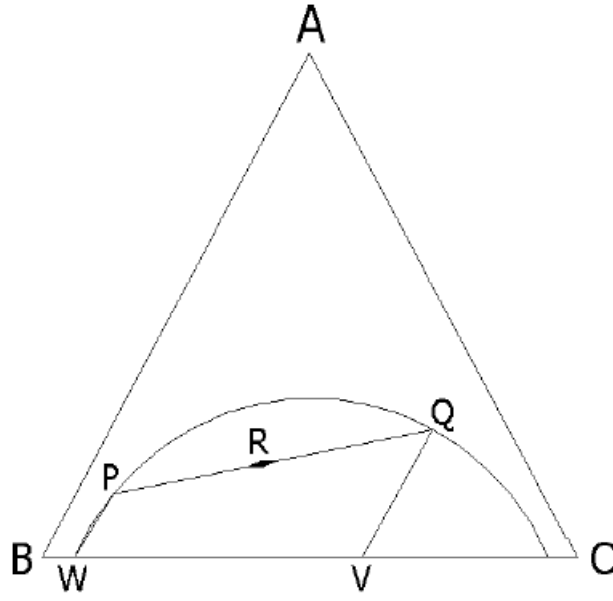
Dağılma katsayısının birden küçük olduğu durum Şekil 2.7' de, bire eşit olduğu durum Şekil 2.8' de ve birden büyük olduğu durum Şekil 2.9' da görülmektedir.



Şekil 2.7 Dağılma Katsayısının Birden Küçük Olduğu Durum



Şekil 2.8 Dağılma Katsayısının Bire Eşit Olduğu Durum



Şekil 2.9 Dağılma Katsayısının Birden Büyük Olduğu Durum

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, Şekil 2.8, Şekil 2.9). 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 dağılma katsayısı;

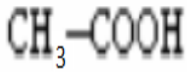
$$D = \frac{Q \text{ fazındaki } A \text{ konsantrasyonu}}{P \text{ fazındaki } A \text{ konsantrasyonu}} = \frac{QV}{PW} \quad (2.3)$$

olacaktır. Yani dağılma katsayısı ile bağlantı doğrusu eğimi birbiriyle ilişkilidir. Bir üçlü sistemde dağılma katsayısı genel olarak fazların kompozisyonuna bağlı olup sabit değildir. Bu B ve C maddelerinin bir heterojen karışımına artan A madde miktarlarını ilave ederek, birlikte bulunan fazların kompozisyonunu tayin etmekle gösterilebilir [23,26].

3. MALZEME VE YÖNTEM

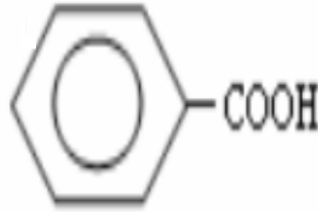
3.1 KARBOKSİLLİ ASİTLER

Yapısında (–COOH) karboksil grubu olan bileşiklere karboksilli asitler denir. Karbon ve hidrojenin elektronegatifliği oksijenin elektronegatifliğine göre daha az olduğundan karbon ve hidrojen atomları kısmi pozitif yüklü iken karboksil grubundaki oksijen atomları kısmi negatif yüklüdür. Formülleri $C_nH_{2n}O_2$ ile gösterilir. Karboksilli asitlerin kimyasal özellikleri aldehitlerden, ketonlardan ve alkollerden farklıdır. Bunlar; alifatik, aromatik ve siklik seriler olmak üzere ve şekil 3.1’de gösterilmektedir.



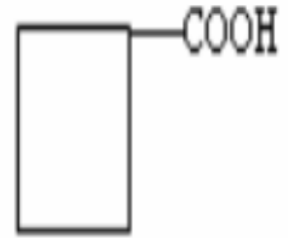
Asetik asit

(Alifalik asit)



Benzoik asit

(Aromatik asit)

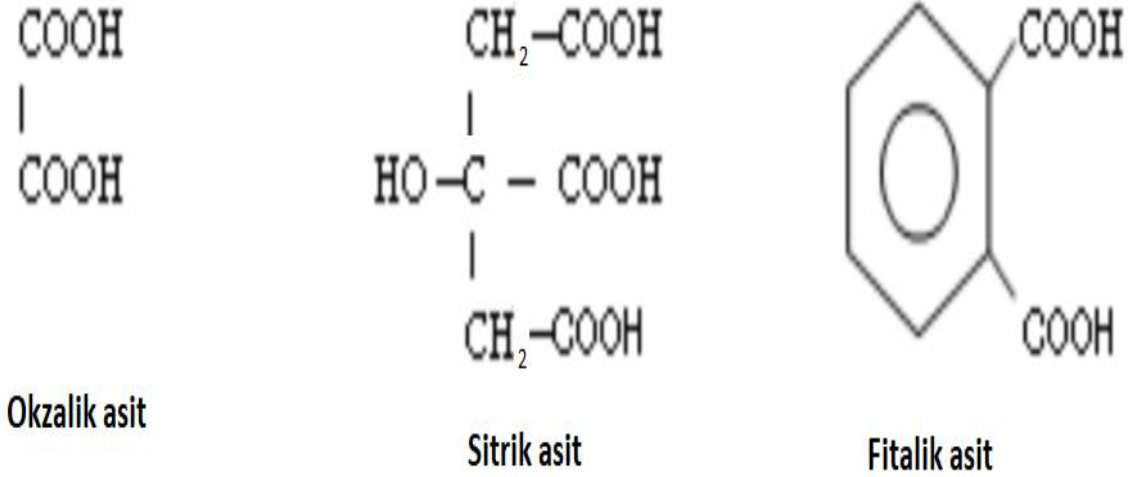


Siklo bütanoik asit

(Siklik asit)

Şekil 3.1 Karboksilli Asit Çeşitleri-1

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi bunlar birden çok karboksil grubunda bulunabilir.



Şekil 3.2 Karboksilli Asit Çeşitleri-2

Ayrıca Şekil 3.3’de gösterildiği gibi karboksilli asitlerin moleküllerinde başka fonksiyonel gruplar da bulunabilir.



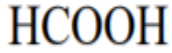
Şekil 3.3 Karboksilli Asit Çeşitleri-3

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

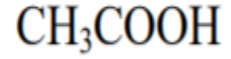
3.1.1 Karboksilli Asitlerin Sınıflandırılması

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

Monokarboksilli asitler: Moleküllerinde bir tane karboksil grubu bulunduran asitlerdir. Şekil 3.4’de bunlara örnek gösterilmiştir.



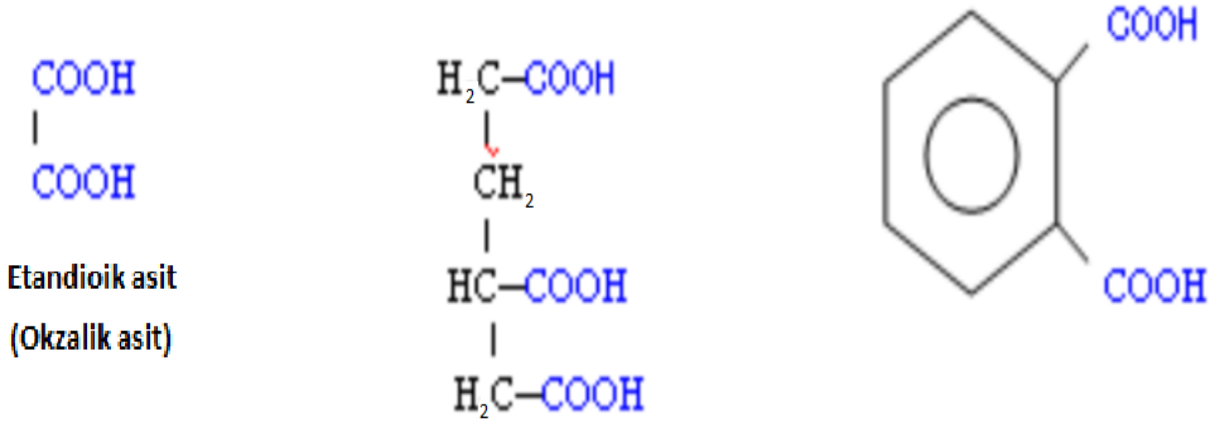
Metanoik asit
(formik asit)



etanoik asit
(asetik asit)

Şekil 3.4 Mono Karboksilli Asitler

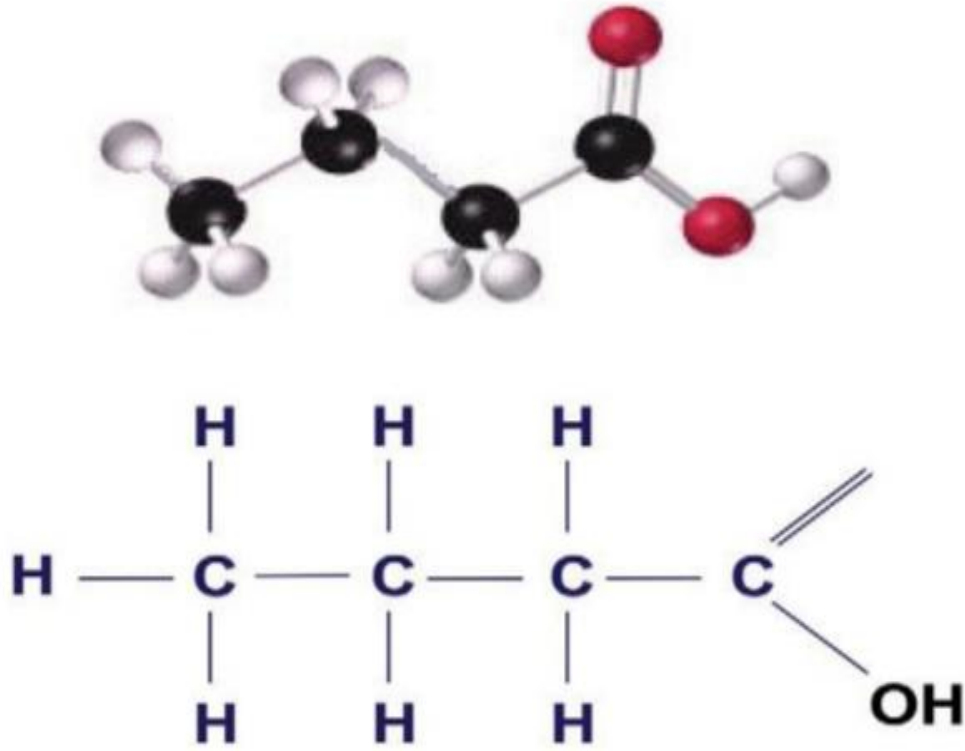
Polikarboksilli asitler: Moleküllerinde birden fazla karboksil grubu bulunduran asitlerdir. Şekil 3.5’de bunlara örnek gösterilmiştir. [14]



Şekil 3.5 Polikarboksilli Asitler

3.1.2 Butirik Asit

Butirik asit, 4 karbonlu, renksiz, karakteristik kokulu, yağsı bir karboksilik asittir. [15] Moleküler formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ olup yapısı Şekil 3.6' da gösterilmiştir. Suda çözünebilir ve odada hafif uçucudur [16]. Butirik asit süt yağ asitlerinin bir unsurudur ve tipik olarak sadece triaçilgliserol moleküllerinin sn-3 pozisyonunda esterleştirilmektedir [17]. "Tereyağı asidi" olarak da bilinen butirik asit sütte doğal olarak bulunmaktadır [18]. 100 g süt 3 ile 5 mmol butirik asit içerir ve 100 g peynir 30 mmol'e kadar butirik asit içerir [17]. Butirik asidin yapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Butirik Asidin Yapısı

3.1.3 Butirik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Butirik asit viskoz, renksiz ve ekşimsi kokan bir sıvıdır. Suda, alkolde ve eterde kolaylıkla çözünebilir. CaCl_2 ilavesi ile sulu çözeltilerinden ayrılabilir. Asetik asitten biraz daha zayıf, laktik asitten ise oldukça zayıf bir asitlik özelliği gösterir. Ama orta şiddette bir asittir. Bazlarla ve güçlü oksidanlarla reaksiyona girebilir. Bazı metallere etki edebilir [19].

Tablo 3.1 de butirik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Butirik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Diğer adı	Etil asetik asit
Sistemantik adı	n-Butanoik asit
Kimyasal formulu	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Kapalı formülü	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Molekül ağırlığı	88.11 g/mol
Yoğunluğu	0.96 g/cm ³ (20 °C)
Erime noktası	(-8 °C) – (-5 °C)
Kaynama noktası	(162 °C) – (165 °C)
pH	2.5 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Sudaki çözünürlüğü	Her oranda

3.2 SOLVENTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Kullanılan solventlerin kimyasal formüllerinin uç kısımlarında 2 adet aynı ester fonksiyonel grubunun bulunması sebebiyle bunlara dibazik esterler denilmektedir. DBE'ler temiz, berrak, renksiz ve neredeyse kokusuz sıvılardır. Pek çok hidrokarbon, alkol, keton ve eterde çözünebilirler. Ancak suda ve ağır parafinlerde çok az çözünürler. Yaygın olarak boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar. [20-22]

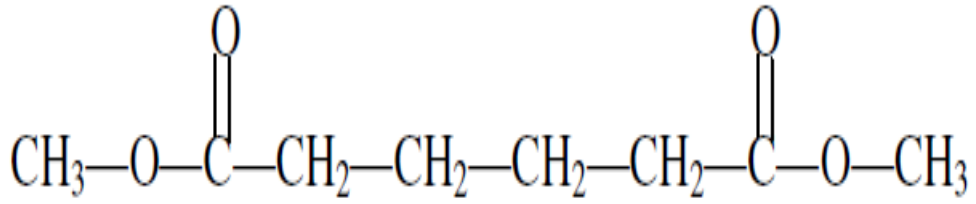
3.2.1 Dimetil Adipat/Dimetil Glutarat/Dimetil Süksinat

Dibazik ester karışımının fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 Dimetil Adipat/Dimetil Glutarat/Dimetil Süksinat Fiziksel Özellikleri

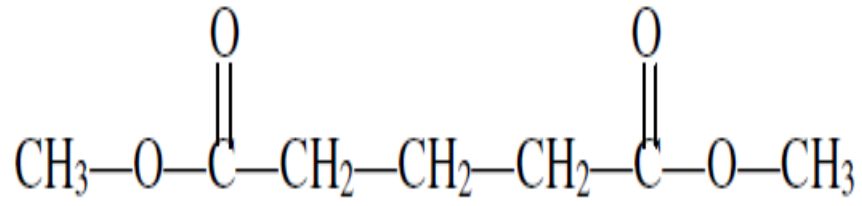
Yoğunluğu	1.09 g/cm ³ (20 °C)
Parlama Noktası	102 °C
Erime Noktası	-20 °C
Çözücü Bileşimi	Dimetil Adipat %16
	Dimetil Glutarat %63
	Dimetil Süksinat %21

Dimetil adipat, dimetil glutarat ve dimetil süksinatın açık kimyasal formülleri sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’ da gösterilmektedir.



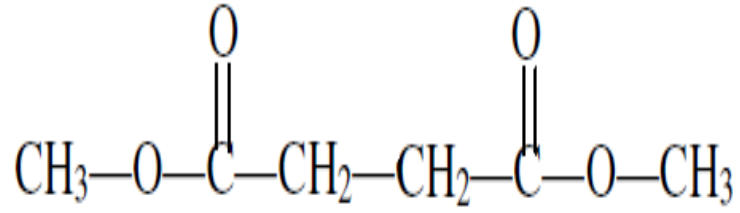
Dimetil Adipat

Şekil 3.7 Dimetil Adipat Açık Kimyasal Formülü



Dimetil Glutarat

Şekil 3.8 Dimetil Glutarat Açık Kimyasal Formülü



Dimetil Süksinat

Şekil 3.9 Dimetil Süksinat Açık Kimyasal Formülü

3.2.2 DBE-6

DBE-6' nın fiziksel özellikleri Tablo 3.3' de gösterilmektedir.

Tablo 3.3 DBE-6 Fiziksel Özellikleri

Yoğunluğu	1.06 g/cm ³ (20 °C)
Parlama Noktası	113 °C
Erime Noktası	10 °C
Çözücü Bileşimi	Dimetil Adipat %98.7
	Dimetil Glutarat <%0.5
	Dimetil Süksinat <%0.1

3.2.3 DBE-9

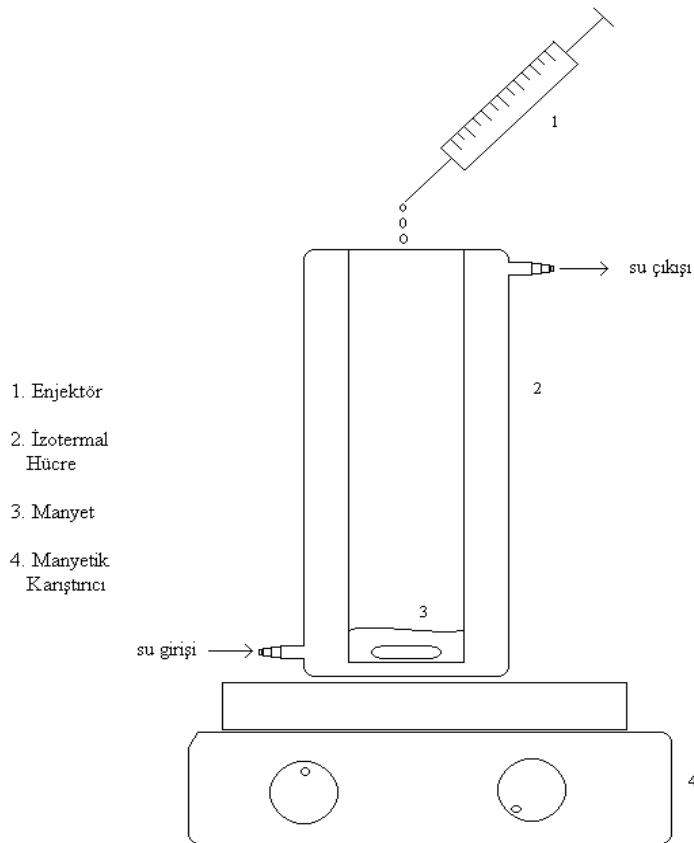
DBE-9' un fiziksel özellikleri Tablo 3.4' de gösterilmektedir.

Tablo 3.4 DBE-9 Fiziksel Özellikleri

Yoğunluğu	1.09 g/cm ³ (20 °C)
Parlama Noktası	94 °C
Erime Noktası	-10 °C
Çözücü Bileşimi	Dimetil Adipat %0,2
	Dimetil Glutarat %66
	Dimetil Süksinat %33

3.3 ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİSİNİN ÇİZİMİ

Çözünürlük eğrisinin çizilmesi için asit - çözücü ve asit - su ikili sistemlerinin belli oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Oranları belli bu homojen karışımlar Şekil 3.10'da gösterildiği gibi izotermal cam bir hücreye alınmıştır. Asit - çözücü ikili karışımlarının her birine ortamı heterojen hale getirecek olan su bir enjektör yardımı ile damla damla ilave edilmiştir. Ortam heterojen hale geldiği anda su sarfiyatı kaydedilerek komponentlerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece çözünürlük eğrisinin çözücü kolu bileşimleri bulunup üçgen diyagramda işaretlenmiştir. Aynı işlemler asit-su ikili karışımlarına uygulanarak çözünürlük eğrisinin rafinat kolu bileşimleri elde edilmiştir. Bu noktalar da üçgen diyagram üzerinde işaretlenmiştir. Oluşturulan organik ve rafinat kol eğrileri birleştirilerek su-asit-çözücü üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi tamamlanmıştır.



Şekil 3.10 İzotermal Cam Hücre ve Çözünürlük Eğrisi Deney Düzenegi

3.4 BAĞLANTI DOĞRULARININ ÇİZİMİ

Çözünürlük eğrisi çizildikten sonra, bu eğrinin altında seçilen noktalara karşılık gelen karışımlar hazırlanarak, 298.15, 308.15, 318.15 K'de 2 saat süre ile su banyosunda çalkalanmaya bırakılmıştır. Karışan numuneler santrifüj tüplerine aktarılıp 2000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Alt ve üst fazlar farklı enjektörlerle numune şişelerine alınmıştır. Her bir fazdan belli bir miktar madde alınıp Şekil 3,8'de gösterilen hassas titratör yardımıyla fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. Bu şekilde ekstrakt ve rafinat fazlardaki asit miktarları tayin edilmiştir. Sarfiyatlardan yararlanılarak % asit miktarına geçilmiştir. Yüzde olarak asit miktarları organik ve rafinat kollar üzerinde işaretlenerek bağlantı doğruları çizilmiştir.

$$g \text{ asit} = (N \cdot f \cdot S_{\text{NaOH}} \cdot M / e) \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ asit} = (g \text{ asit} / T) \cdot 100$$

N: Normalite

f: NaOH'in faktörü

S_{NaOH} : Titrasyonda sarfedilen NaOH un miktarı (mL)

M: Molekül ağırlığı (g/gmol)

e: Etkime değeri



Şekil 3.11 Titrasyon Düzenegi

3.5 BAĞLANTI DOĞRULARININ KORELASYONU

Su - Butirik Asit - dimetiladipat / dimetilglutarat / dimetildüksinat (16:63:21); Su - Butirik Asit – DBE 6; Su- Butirik Asit - DBE 9 üçlü sistemlerinin 298,2 K, 308,2 K ve 318,2 K sıcaklıklarındaki deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğruları verilerinin güvenilirliğini test etmek için Othmer - Tobias ve Hand tarafından önerilen korelasyonlar uygulanmıştır.

Othmer-Tobias;

$$\ln \left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}} \right) = a+b \ln \left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}} \right) \quad (3.1)$$

Hand;

$$\ln(w_{23}/w_{33})=a+b \ln(w_{21}/w_{11}) \quad (3.2)$$

4. BULGULAR

4.1 SU - BUTİRİK ASİT - DİMETİLADİPAT / DİMETHİLGLUTARAT / DİMETİLSÜKSİNAT (16:63:21) ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENGE VERİLERİ

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit - dimetiladipat / dimetilglutarat / dimetilsüksinat (16:63:21) üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.1 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Üçlü Sistemi için 298.15 K' deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9787	0,0000	0,0213
0,8858	0,1014	0,0128
0,7863	0,1968	0,0168
0,6871	0,2919	0,0210
0,5757	0,3817	0,0426
0,4719	0,4696	0,0585
0,3789	0,5547	0,0664
0,2981	0,5529	0,1490
0,1930	0,5738	0,2332
0,1368	0,5280	0,3352
0,0774	0,4549	0,4677
0,0416	0,2913	0,6671
0,0288	0,0940	0,8772
0,0353	0,0000	0,9647

**Tablo 4.2 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21)
(3) Üçlü Sistemi için 308.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri**

w_1	w_2	w_3
0,9777	0,0000	0,0223
0,8833	0,1027	0,0140
0,7786	0,2047	0,0166
0,6832	0,2921	0,0247
0,5639	0,3883	0,0478
0,4697	0,4666	0,0637
0,3911	0,5234	0,0855
0,3096	0,5407	0,1496
0,2360	0,5354	0,2286
0,1743	0,5015	0,3242
0,0977	0,4452	0,4571
0,0558	0,2855	0,6587
0,0637	0,0940	0,8423
0,0606	0,0000	0,9394

**Tablo 4.3 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21)
(3) Üçlü Sistemi için 318.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri**

w_1	w_2	w_3
0,9754	0,0000	0,0246
0,8891	0,1033	0,0076
0,7951	0,1898	0,0151
0,6734	0,2984	0,0282
0,6030	0,3576	0,0394
0,5778	0,3750	0,0472
0,4439	0,4740	0,0821
0,3574	0,5130	0,1296
0,2536	0,5213	0,2251
0,1790	0,4854	0,3356
0,1398	0,4303	0,4299
0,0994	0,2787	0,6219
0,0734	0,0943	0,8323
0,0770	0,0000	0,9230

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit - dimetiladipat / dimetilglutarat / dimetilsüksinat (16:63:21) üçlü sistemine ait bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.4 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

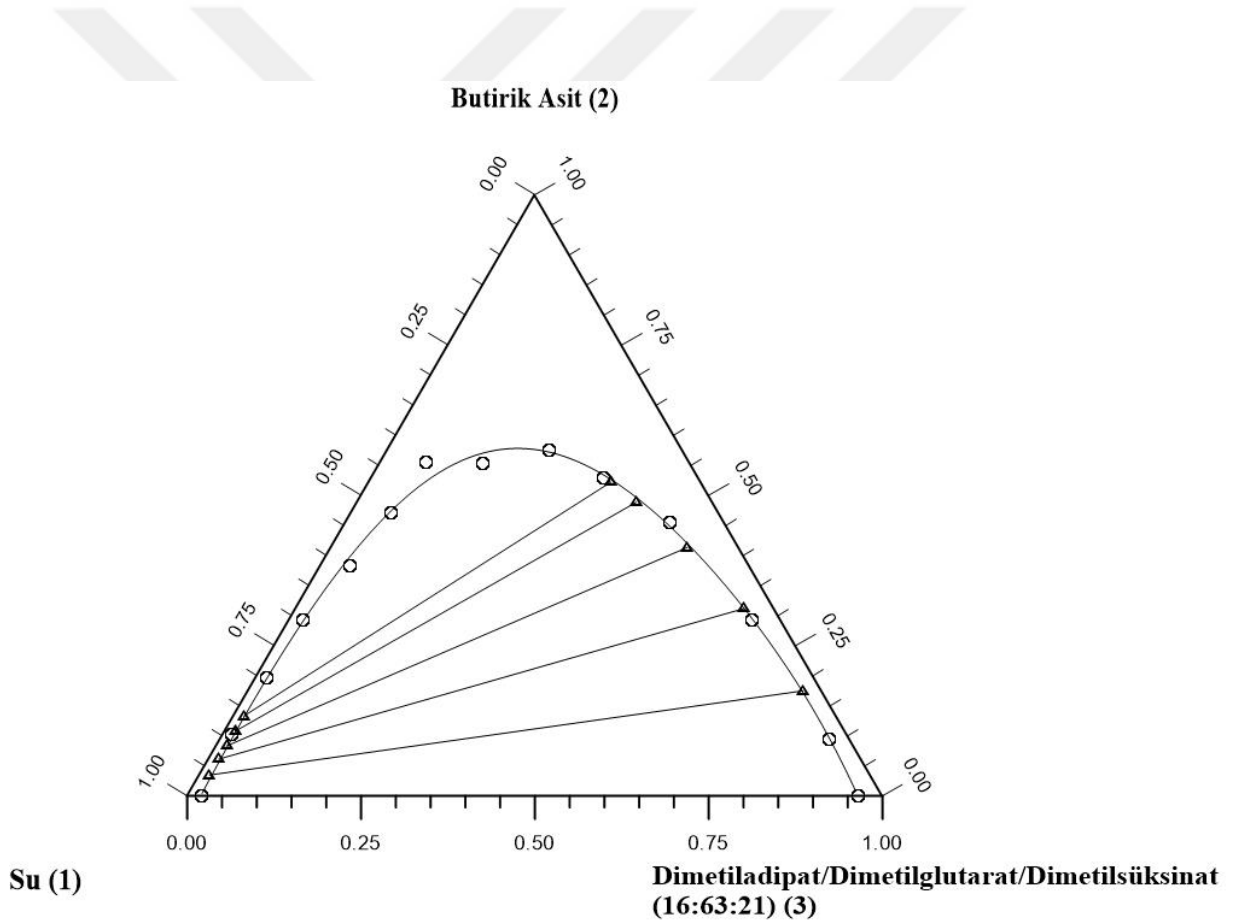
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9508	0,0347	0,0146	0,0267	0,1748	0,7985
0,9243	0,0611	0,0147	0,0431	0,3117	0,6452
0,9020	0,0830	0,0150	0,0744	0,4132	0,5124
0,8775	0,1074	0,0151	0,1099	0,4884	0,4017
0,8519	0,1329	0,0152	0,1294	0,5220	0,3486

Tablo 4.5 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

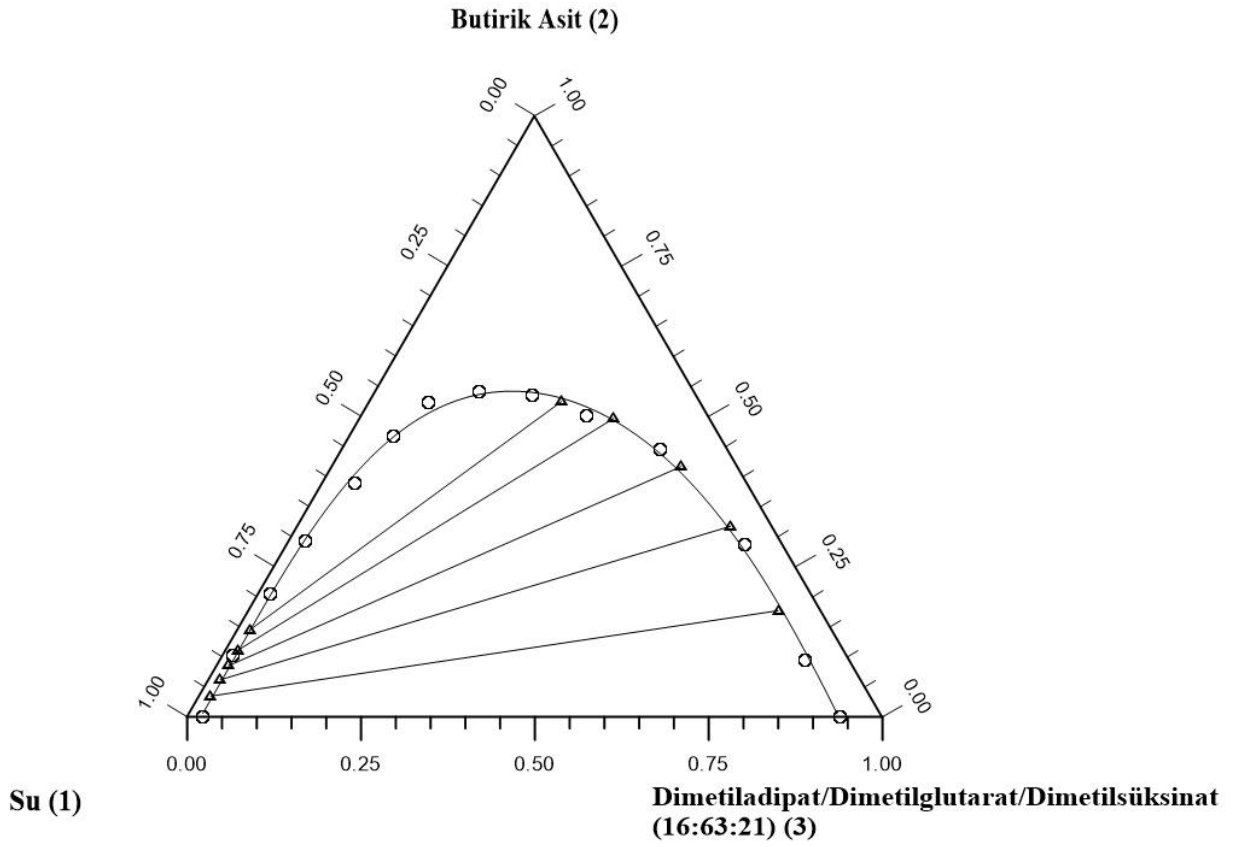
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9491	0,0345	0,0164	0,0619	0,1766	0,7615
0,9216	0,0617	0,0167	0,0598	0,3171	0,6231
0,8982	0,0850	0,0168	0,0813	0,4164	0,5023
0,8726	0,1104	0,0170	0,1386	0,4963	0,3651
0,8381	0,1444	0,0175	0,1992	0,5247	0,2761

Tablo 4.6 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

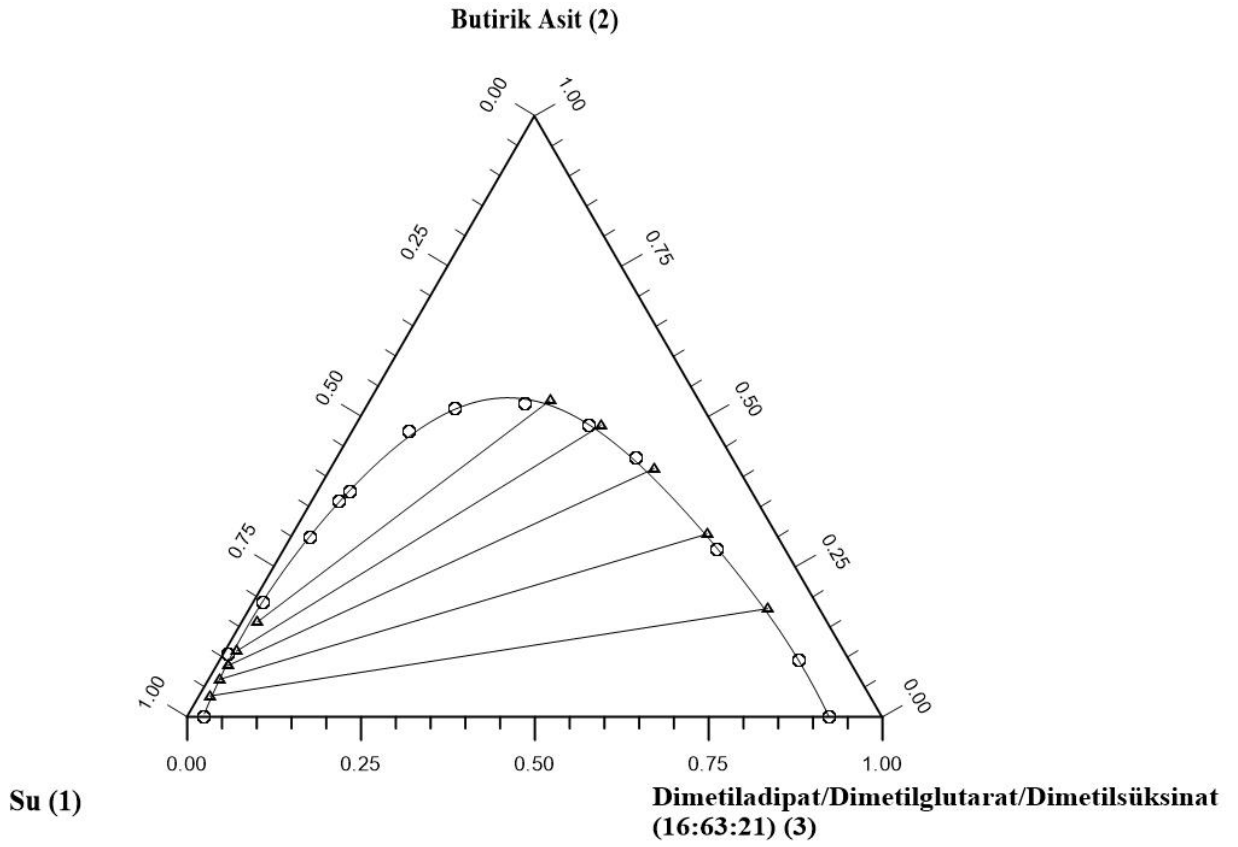
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9500	0,0348	0,0152	0,0749	0,1800	0,7451
0,9222	0,0625	0,0153	0,0775	0,3041	0,5955
0,8994	0,0851	0,0155	0,1222	0,4129	0,4649
0,8748	0,1091	0,0161	0,1624	0,4848	0,3528
0,8201	0,1578	0,0221	0,2152	0,5262	0,2586



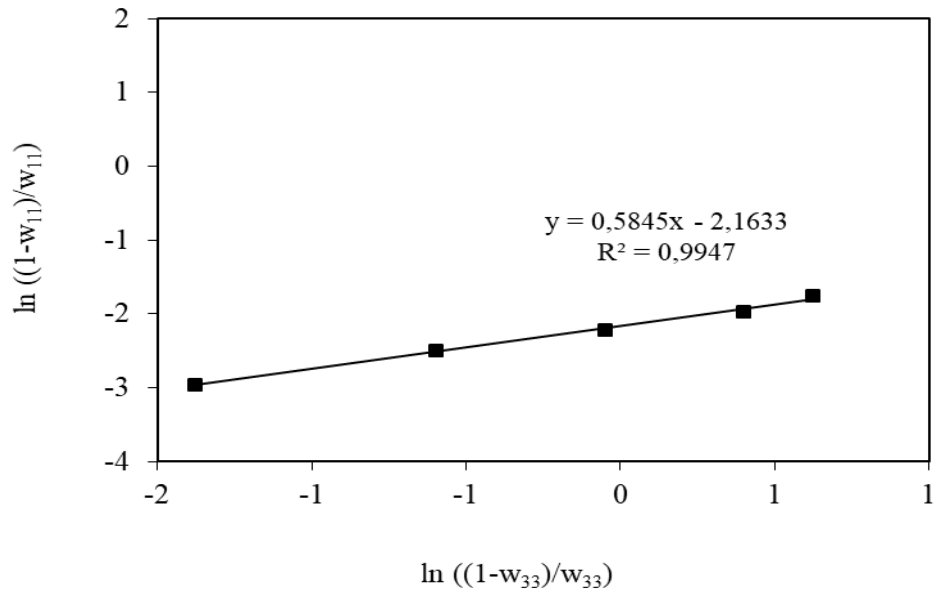
Şekil 4.1 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K



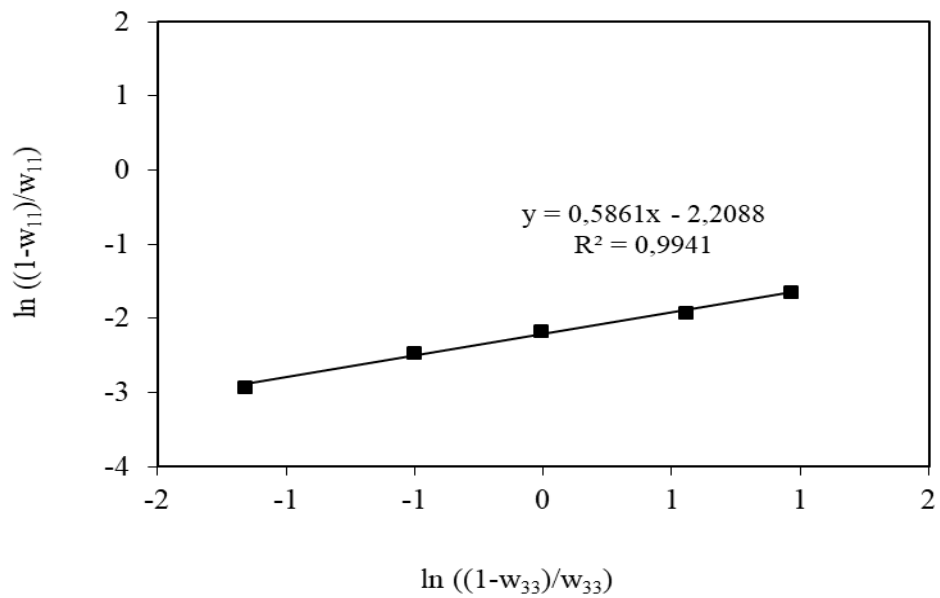
**Şekil 4.2 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)
Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K**



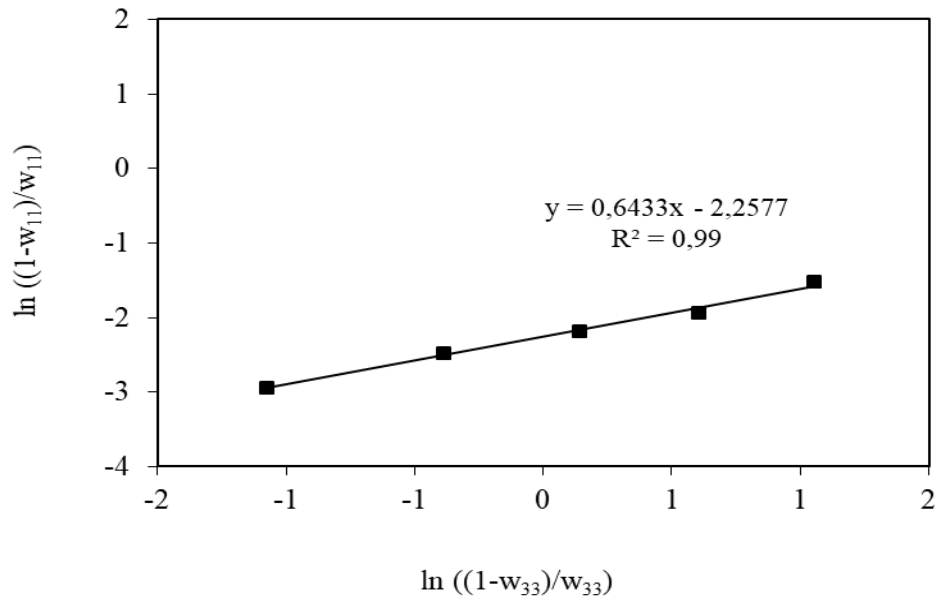
**Şekil 4.3 Su(1) – Butirik Asit(2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)
Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K**



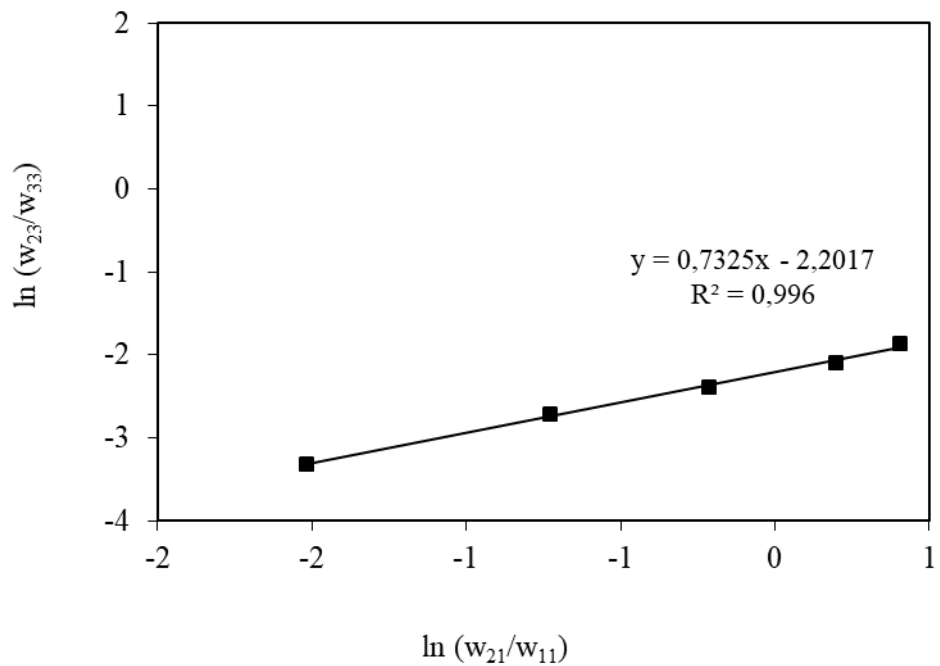
Şekil 4.4 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21)
(3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



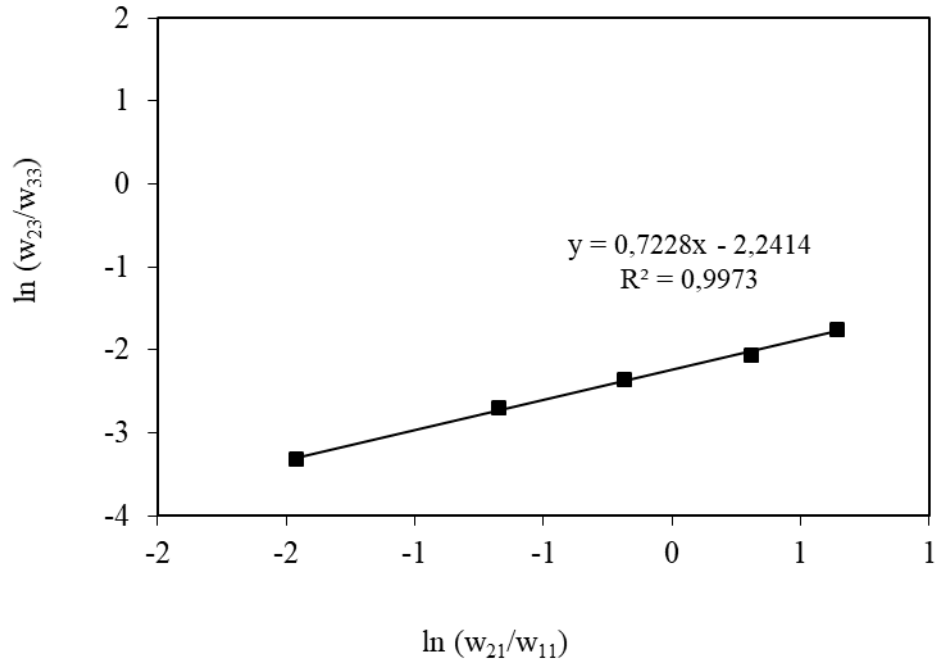
Şekil 4.5 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21)
(3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



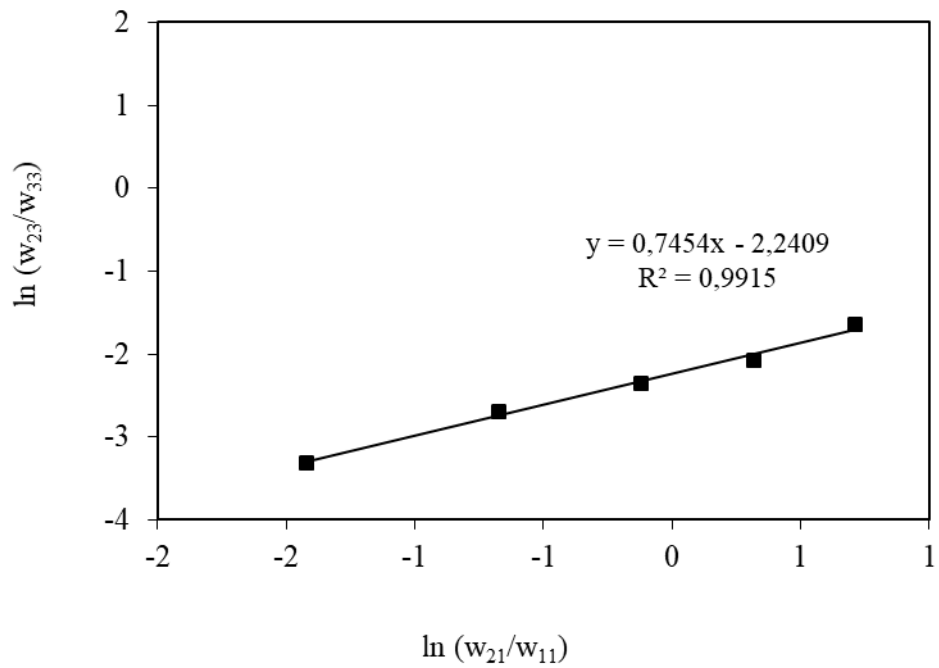
Şekil 4.6 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



Şekil 4.7 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu



Şekil 4.8 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu



Şekil 4.9 (Su (1) – Butirik Asit (2) – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu

4.2 SU - BUTİRİK ASİT – DBE 6 ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENGE VERİLERİ

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit – DBE 6 üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4.7 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 298.15 K' deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9722	0,0000	0,0278
0,8874	0,0991	0,0135
0,7841	0,1949	0,0210
0,6820	0,2931	0,0248
0,5799	0,3856	0,0344
0,4716	0,4705	0,0579
0,5358	0,4184	0,0458
0,3136	0,5489	0,1375
0,2502	0,5235	0,2263
0,2012	0,4827	0,3162
0,1608	0,4176	0,4216
0,1262	0,2637	0,6102
0,0904	0,0915	0,8181
0,0716	0,0000	0,9284

Tablo 4.8 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 308.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9795	0,0000	0,0205
0,8813	0,1042	0,0145
0,7752	0,2025	0,0223
0,6736	0,2882	0,0382
0,5667	0,3768	0,0565
0,4612	0,4507	0,0881
0,5109	0,4405	0,0486
0,3333	0,5290	0,1377
0,2673	0,5101	0,2226
0,2199	0,4663	0,3139
0,1797	0,4074	0,4129
0,1456	0,2572	0,5971
0,1178	0,0912	0,7910
0,0996	0,0000	0,9004

Tablo 4.9 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 318.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9749	0,0000	0,0251
0,8760	0,1075	0,0164
0,7705	0,2041	0,0254
0,6683	0,2863	0,0455
0,5629	0,3709	0,0662
0,5093	0,4154	0,0753
0,4561	0,4465	0,0974
0,3618	0,5073	0,1309
0,2828	0,5009	0,2163
0,2600	0,4465	0,2935
0,1960	0,4012	0,4028
0,1661	0,2523	0,5816
0,1442	0,0843	0,7715
0,1224	0,0000	0,8776

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit – DBE 6 üçlü sistemine ait bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.10, Tablo 4.11 ve Tablo 4.12' te verilmiştir.

Tablo 4.10 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

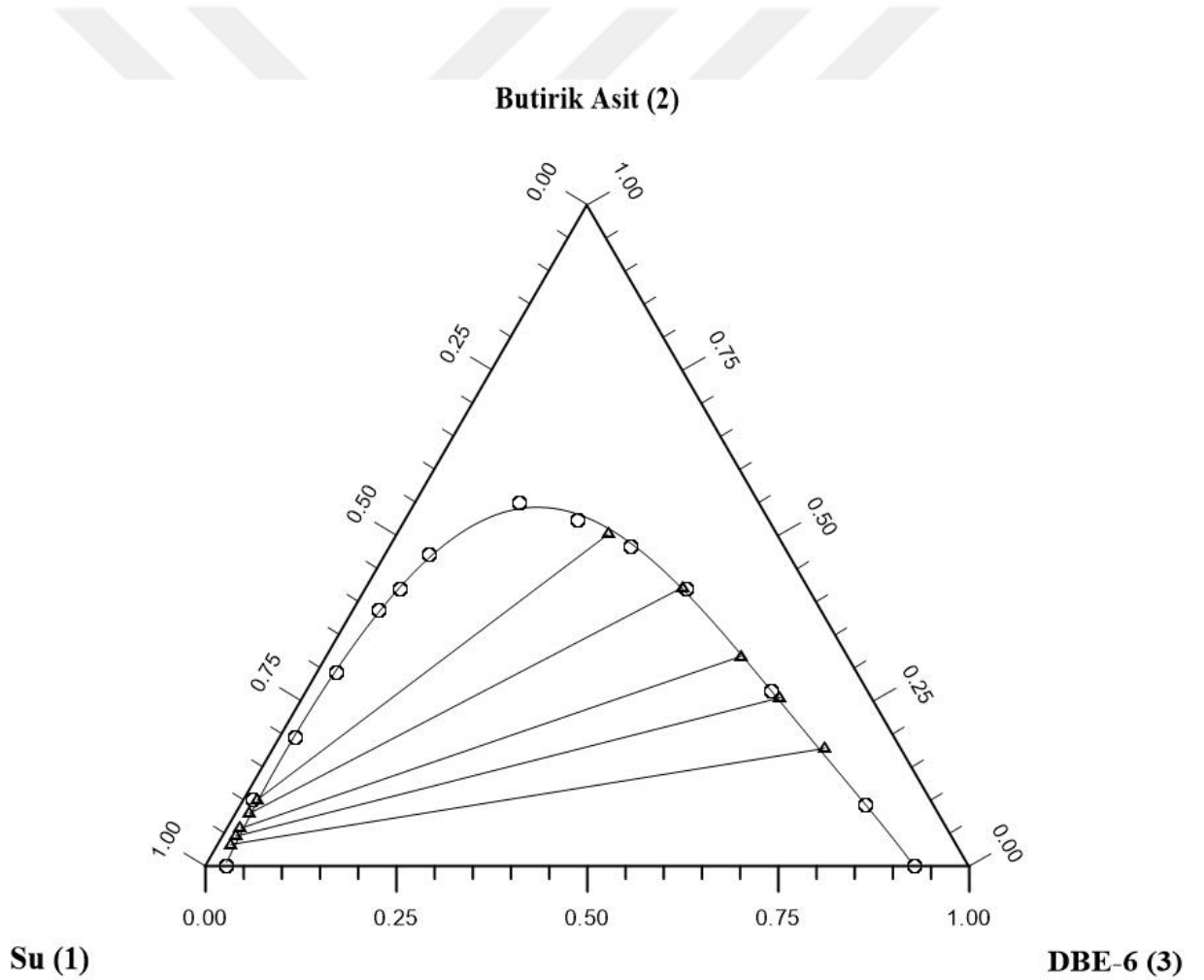
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9507	0,0327	0,0166	0,1007	0,1779	0,7214
0,9256	0,0571	0,0173	0,1411	0,3168	0,5421
0,9029	0,0795	0,0176	0,1654	0,4210	0,4136
0,8814	0,1007	0,0178	0,2220	0,5017	0,2763
0,9379	0,0451	0,0169	0,1204	0,2545	0,6251

Tablo 2.11 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

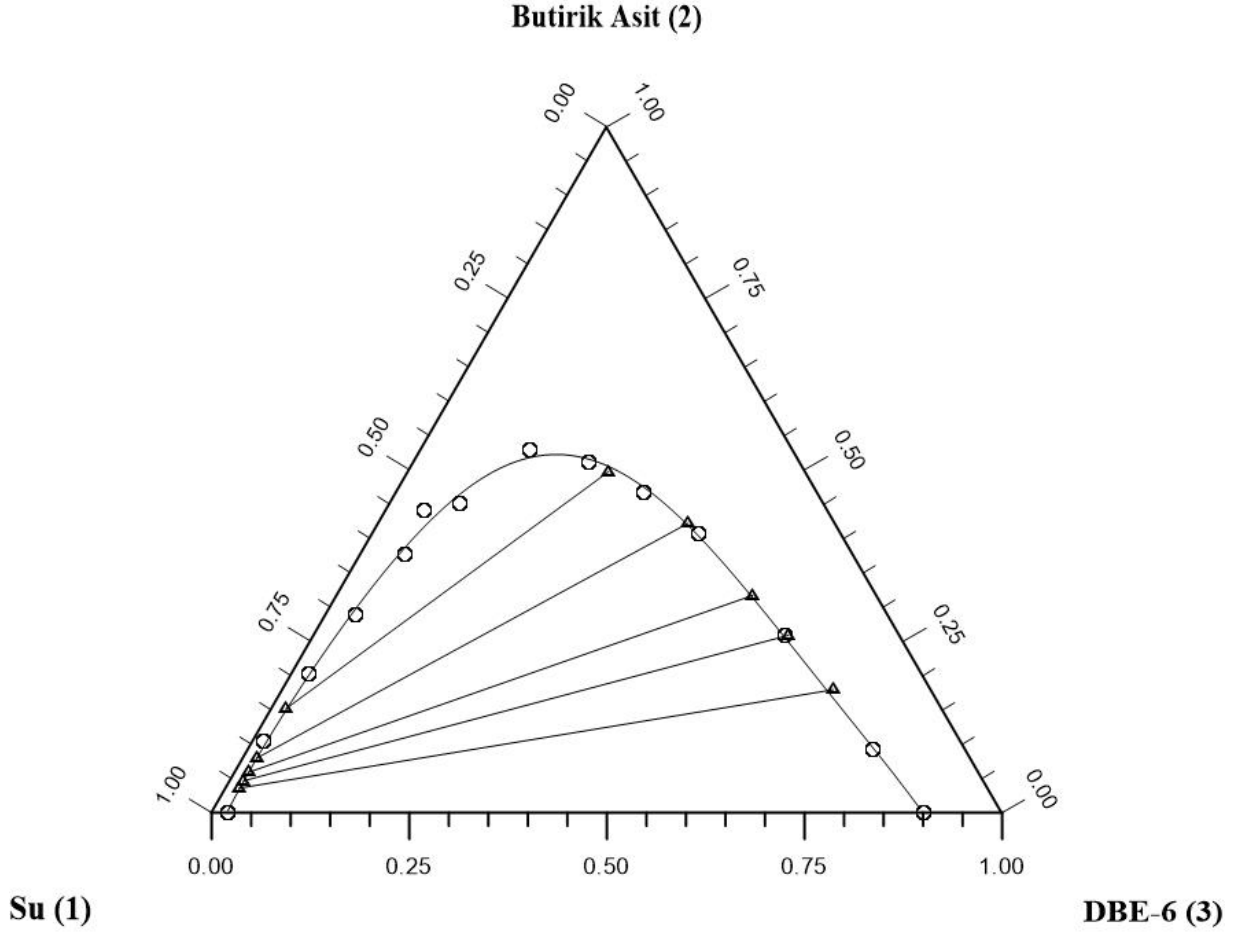
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9476	0,0356	0,0168	0,1238	0,1792	0,6970
0,9236	0,0590	0,0174	0,1569	0,3168	0,5263
0,9025	0,0798	0,0177	0,1863	0,4219	0,3918
0,8310	0,1511	0,0179	0,2490	0,4973	0,2537
0,9363	0,0464	0,0173	0,1408	0,2587	0,6005

Tablo 4.12 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K’ deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

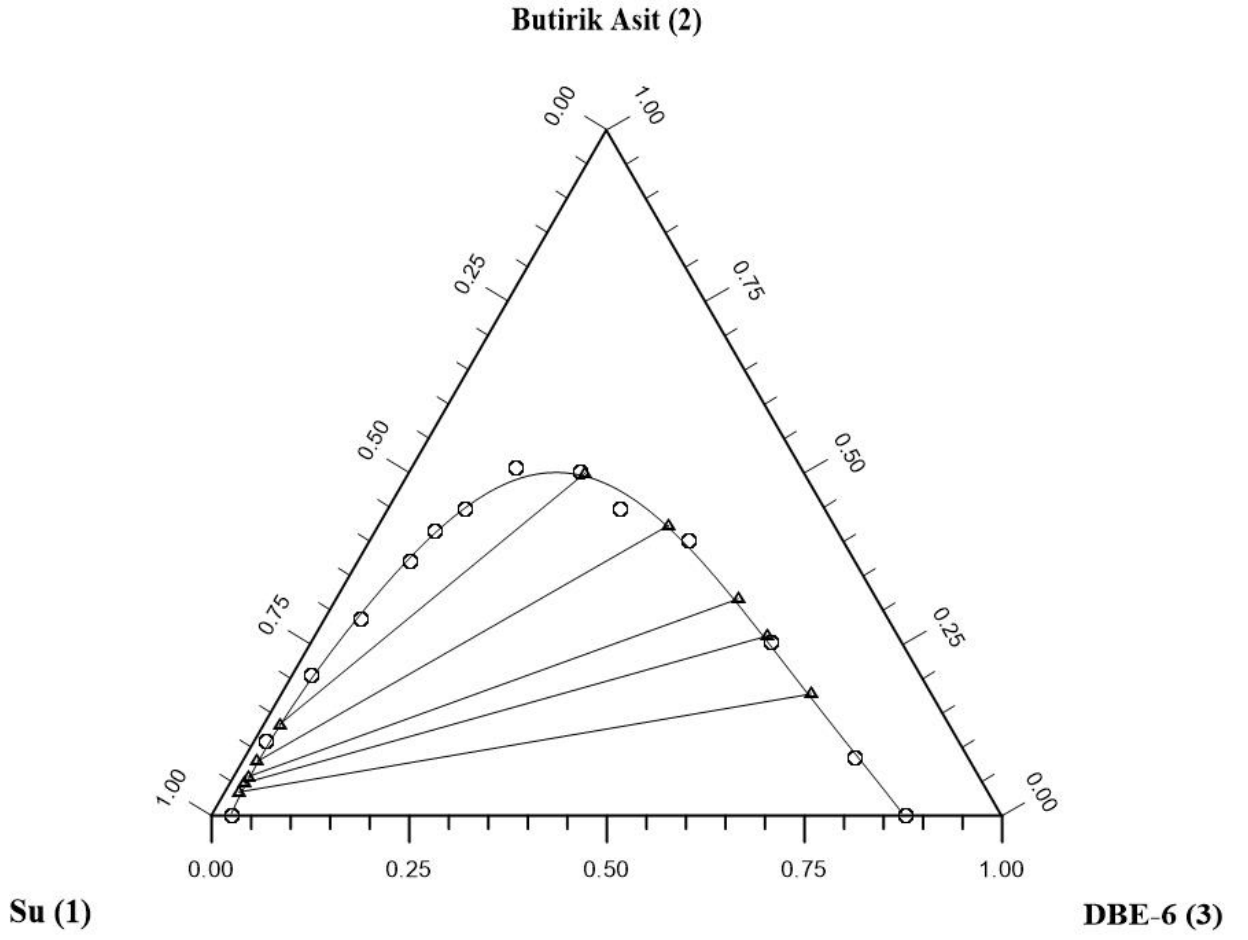
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9485	0,0344	0,0171	0,1529	0,1774	0,6697
0,9257	0,0568	0,0175	0,1759	0,3160	0,5081
0,9028	0,0791	0,0181	0,2102	0,4233	0,3665
0,8476	0,1330	0,0194	0,2782	0,4992	0,2226
0,9353	0,0474	0,0173	0,1655	0,2621	0,5724



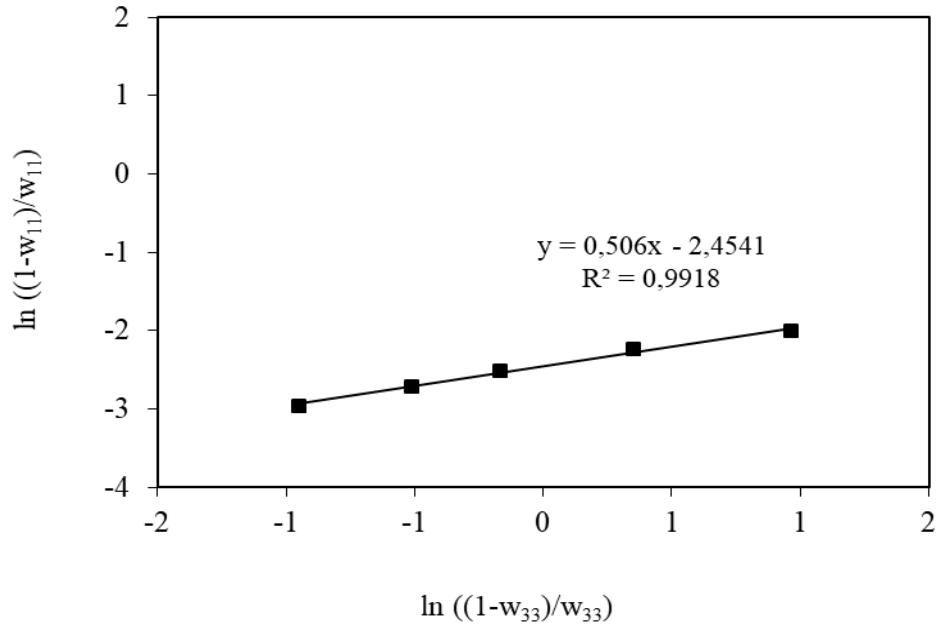
Şekil 4.10 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K



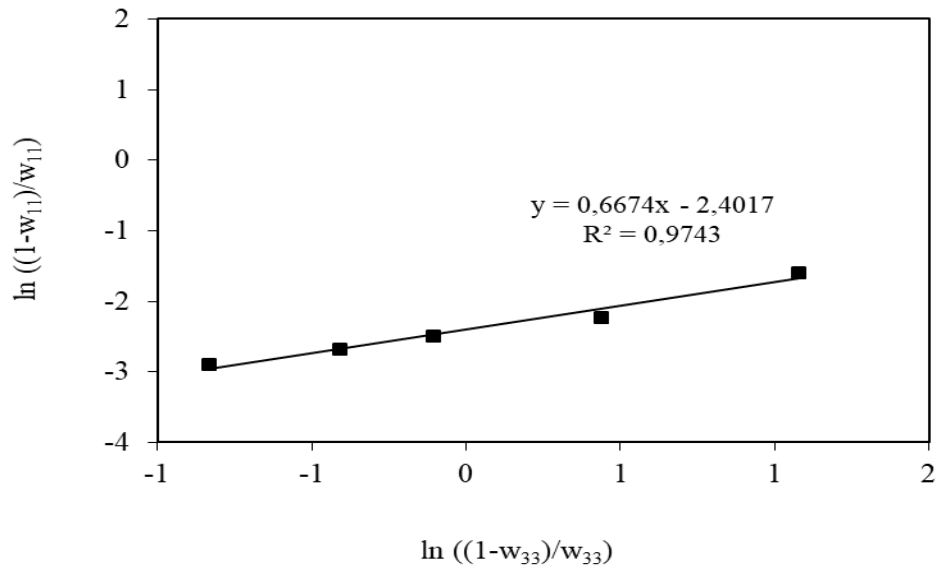
Şekil 4.11 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K



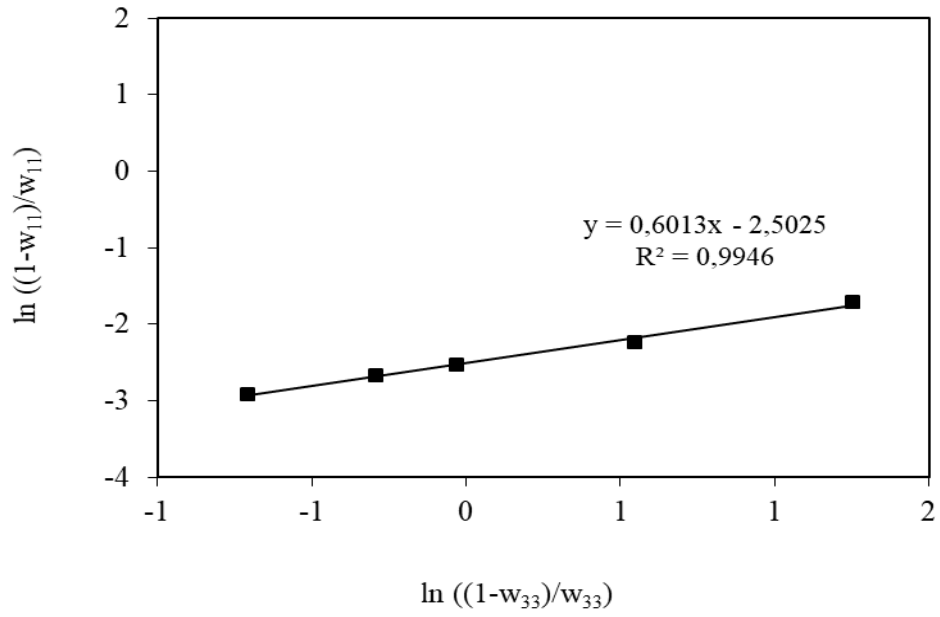
Şekil 4.12 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K



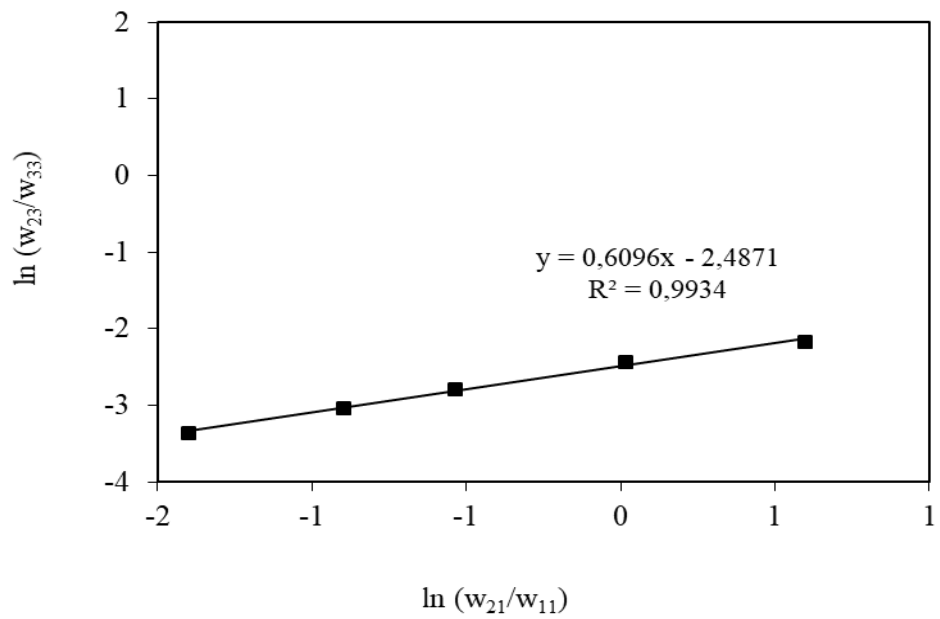
Şekil 4.13 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



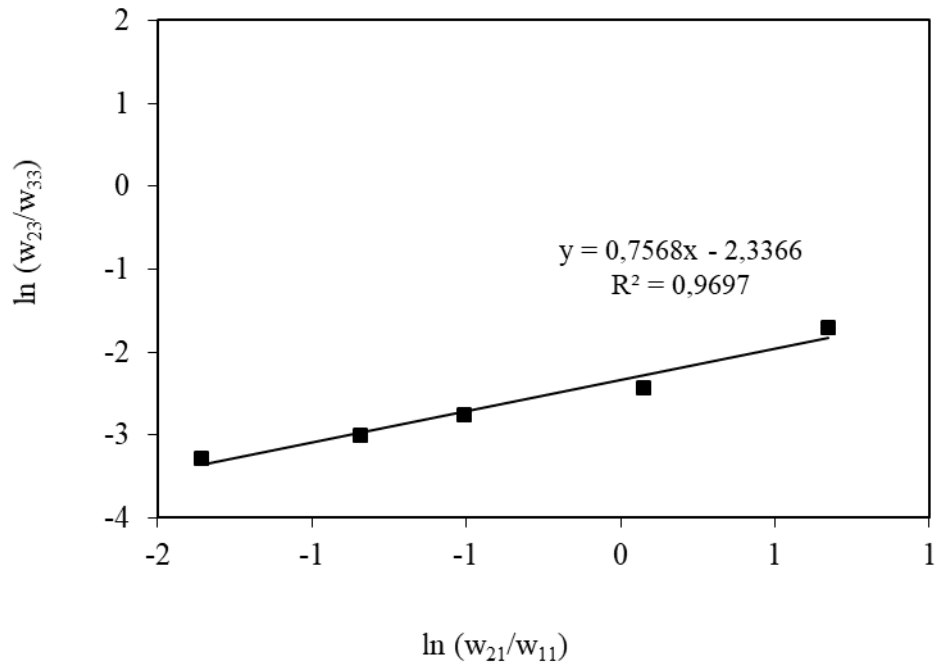
Şekil 4.14 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



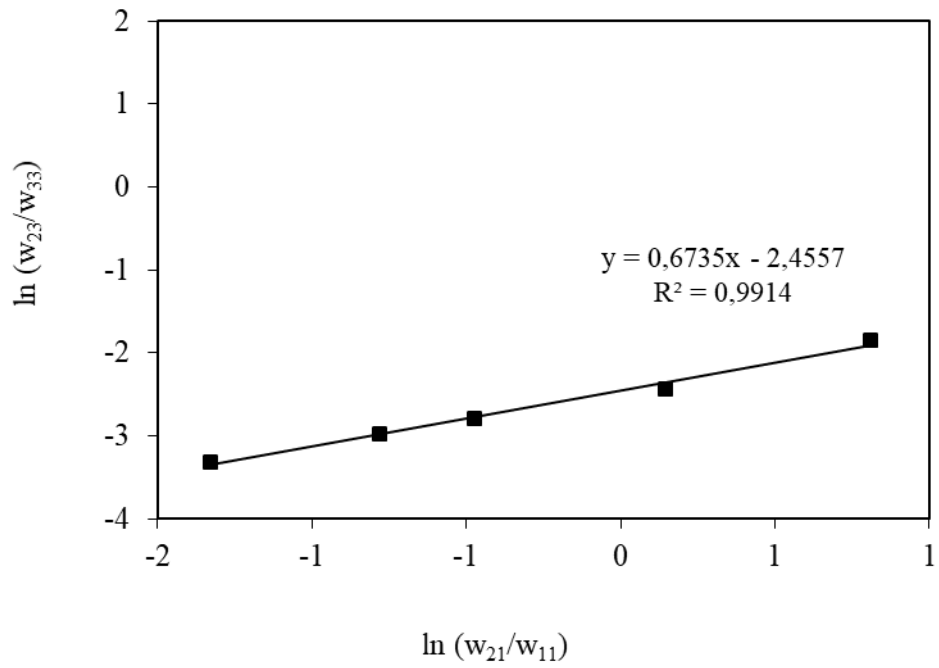
Şekil 4.15 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



Şekil 4.16 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu



Şekil 4.17 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu



Şekil 4.18 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 6 (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu

4.3 SU - BUTİRİK ASİT – DBE 9 ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT SIVI – SIVI DENGE VERİLERİ

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit – DBE 9 üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.13, Tablo 4.14 ve Tablo 4.15' de verilmiştir.

Tablo 4.13 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 298.15 K' deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9644	0,0000	0,0356
0,8751	0,0958	0,0291
0,7770	0,1913	0,0317
0,6763	0,2843	0,0394
0,5667	0,3770	0,0563
0,4577	0,4560	0,0864
0,5458	0,3962	0,0580
0,4002	0,4798	0,1200
0,3049	0,4864	0,2087
0,2484	0,4514	0,3003
0,2136	0,3853	0,4011
0,1661	0,2523	0,5816
0,1442	0,0843	0,7715
0,1224	0,0000	0,8776

Tablo 4.14 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 308.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9601	0,0000	0,0399
0,8643	0,0970	0,0388
0,7653	0,1923	0,0424
0,6505	0,2815	0,0680
0,5127	0,3907	0,0966
0,4026	0,4411	0,1563
0,5475	0,3708	0,0817
0,4327	0,4381	0,1292
0,3409	0,4618	0,1973
0,2830	0,4304	0,2866
0,2402	0,3729	0,3869
0,1843	0,2461	0,5696
0,1472	0,0844	0,7684
0,1278	0,0000	0,8722

Tablo 4.15 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 318.15 K’ deki Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

w_1	w_2	w_3
0,9516	0,0000	0,0484
0,8582	0,0963	0,0455
0,7579	0,1910	0,0511
0,6414	0,2775	0,0810
0,5152	0,3798	0,1050
0,3878	0,4408	0,1714
0,5431	0,3638	0,0931
0,4511	0,4152	0,1337
0,3377	0,4484	0,2139
0,3064	0,3985	0,2951
0,2621	0,3620	0,3759
0,2490	0,2282	0,5228
0,2160	0,0772	0,7068
0,2131	0,0000	0,7869

298,15, 308,15 ve 318,15 K'deki Su – Butirik Asit – DBE 9 üçlü sistemine ait bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.16, Tablo 4.17. ve Tablo 4.18' de verilmiştir.

Tablo 4.16 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 298,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

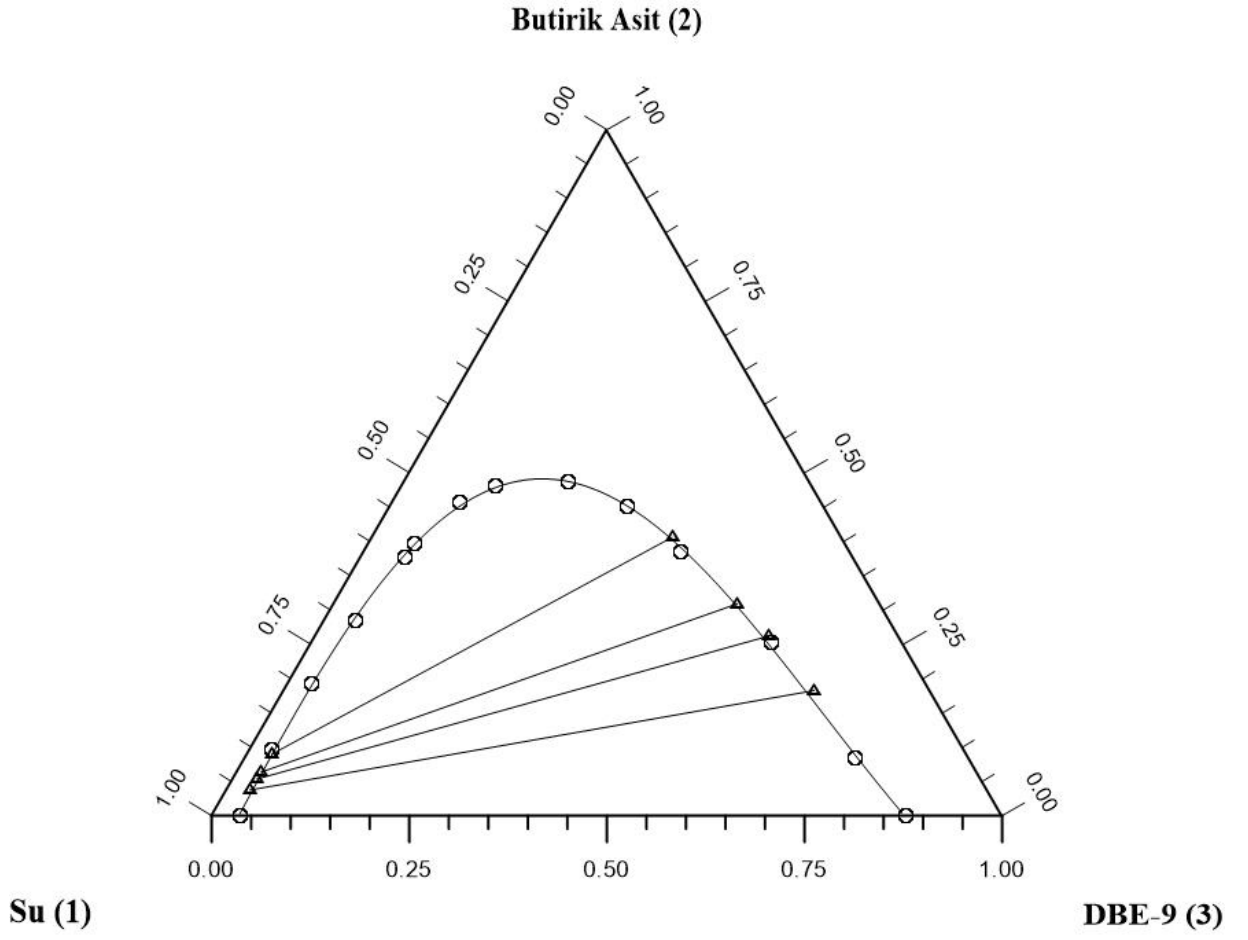
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9332	0,0373	0,0295	0,1465	0,1824	0,6711
0,9057	0,0635	0,0308	0,1806	0,3088	0,5106
0,8788	0,0897	0,0315	0,2146	0,4058	0,3796
0,9167	0,0532	0,0301	0,1652	0,2616	0,5732

Tablo 4.17 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 308,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

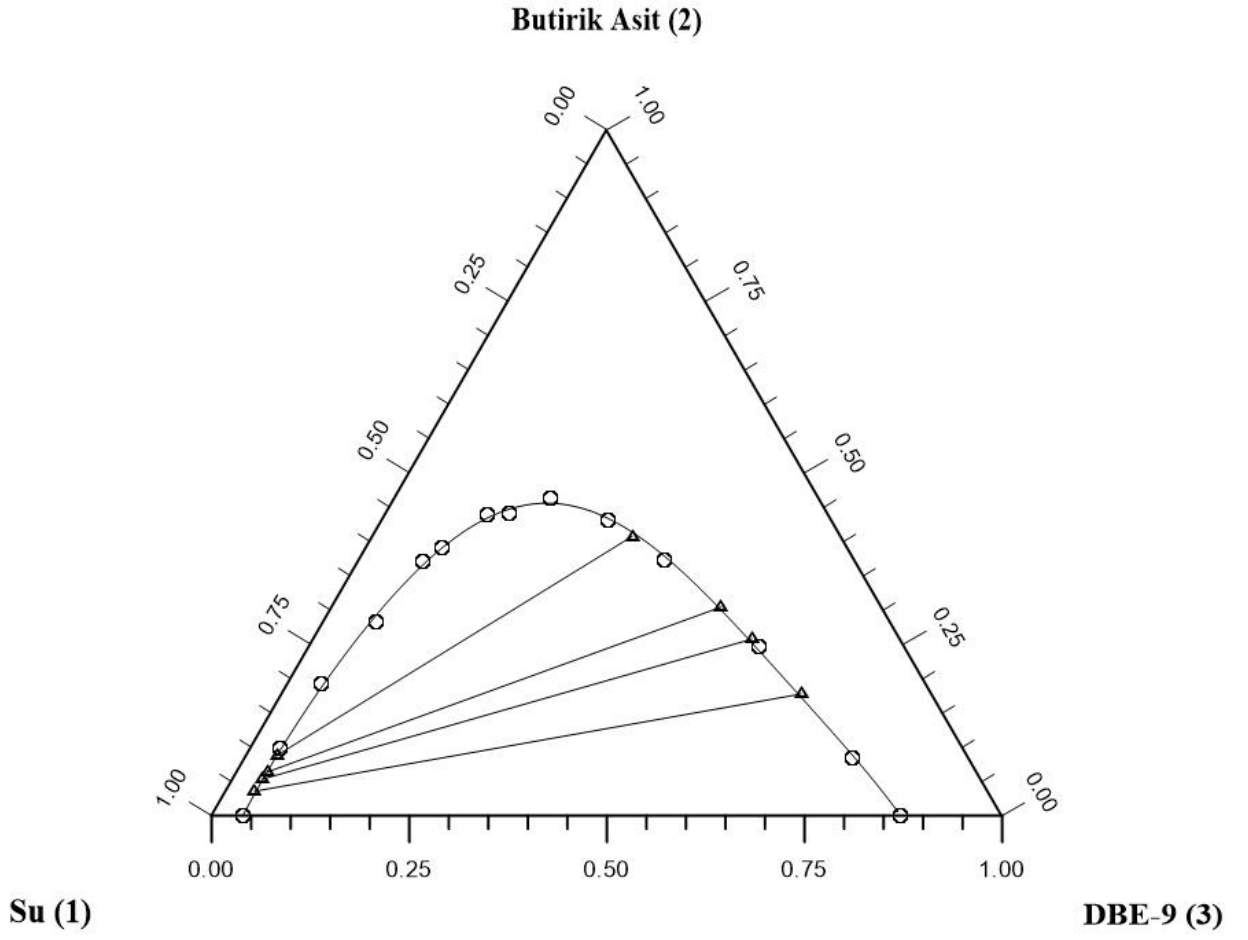
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9282	0,0355	0,0363	0,1655	0,1774	0,6571
0,8980	0,0636	0,0384	0,2032	0,3042	0,4926
0,8722	0,0887	0,0393	0,2642	0,4073	0,3285
0,9099	0,0529	0,0372	0,1876	0,2575	0,5549

Tablo 4.18 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) Üçlü Sistemi için 318,15 K' deki Deneysel Bağlantı Doğrusu Verileri

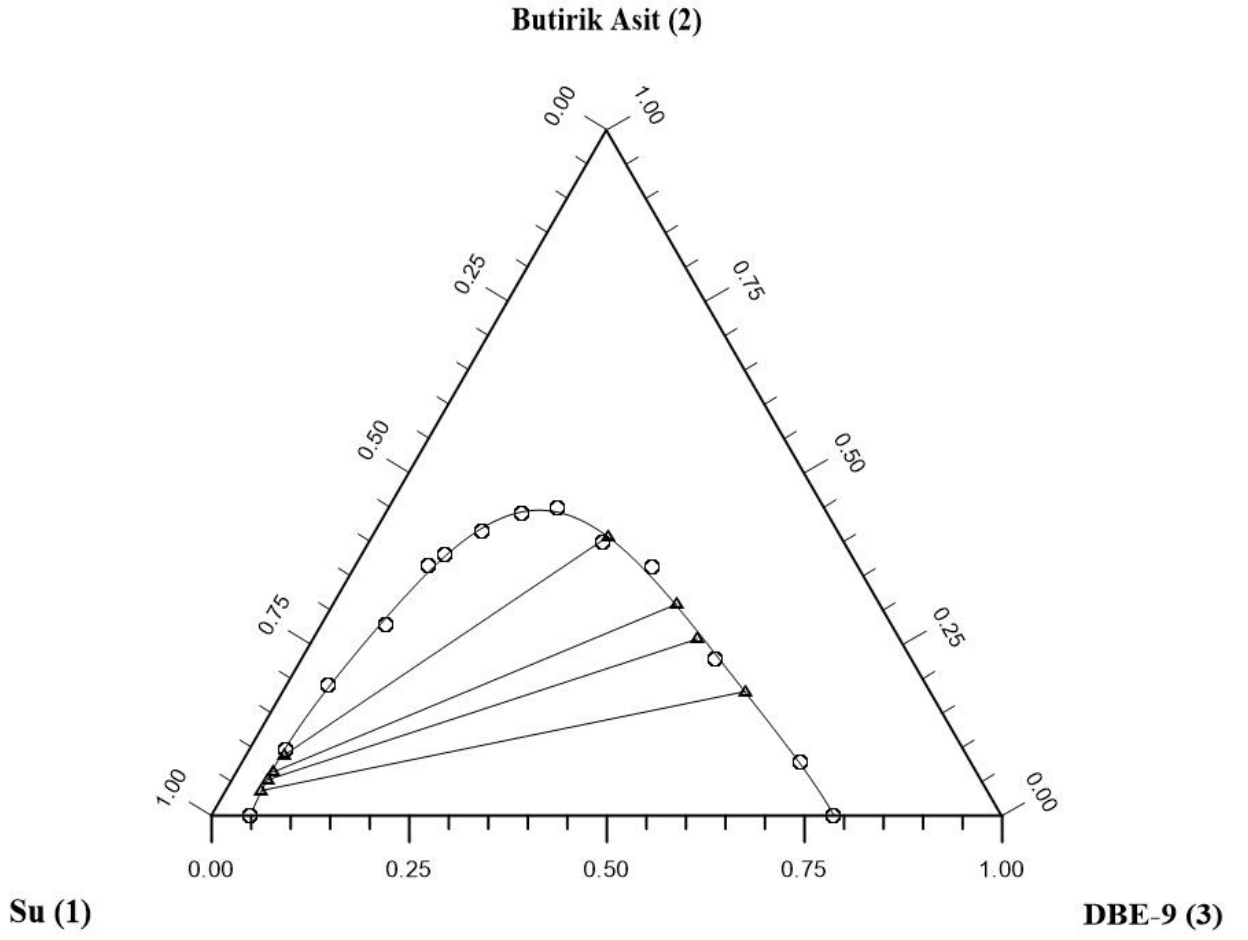
Rafinat Faz			Solvent Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
0,9186	0,0366	0,0448	0,2344	0,1810	0,5846
0,8903	0,0636	0,0461	0,2577	0,3084	0,4339
0,8642	0,0882	0,0476	0,2944	0,4072	0,2984
0,9020	0,0527	0,0453	0,2548	0,2575	0,4857



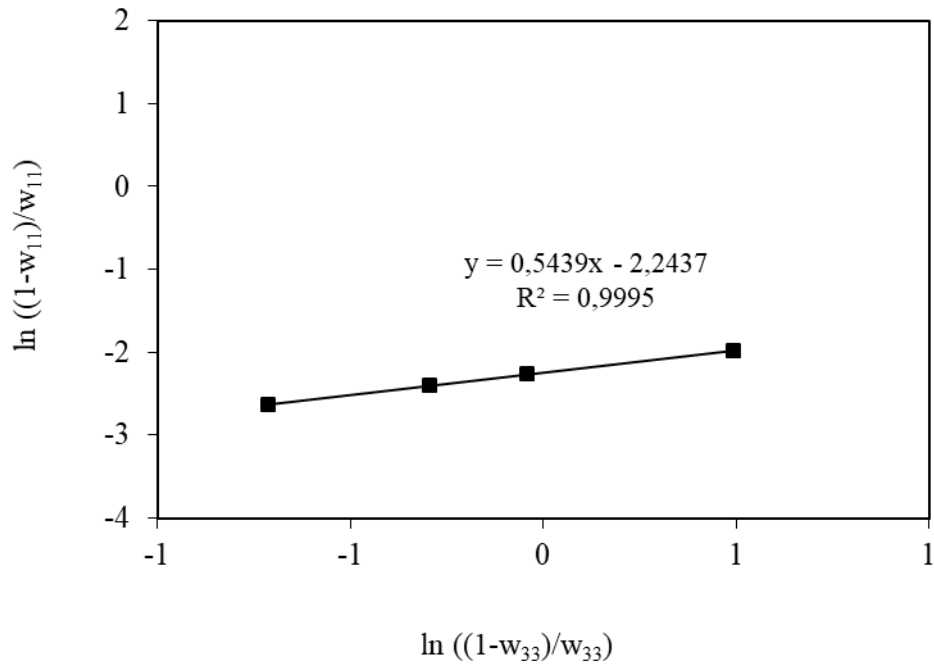
Şekil 4.19 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 298,15 K



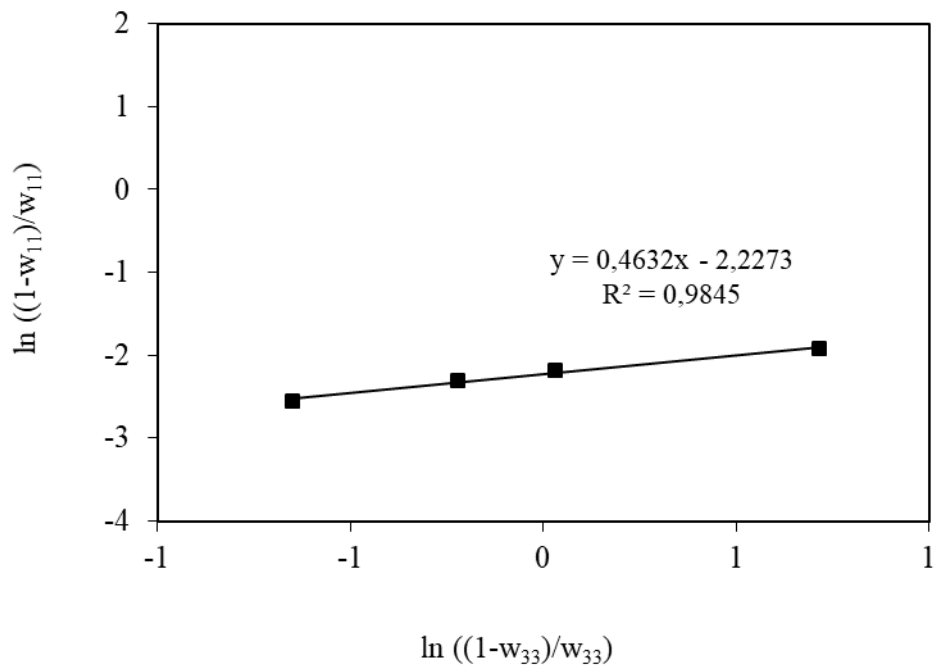
Şekil 4.20 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 308,15 K



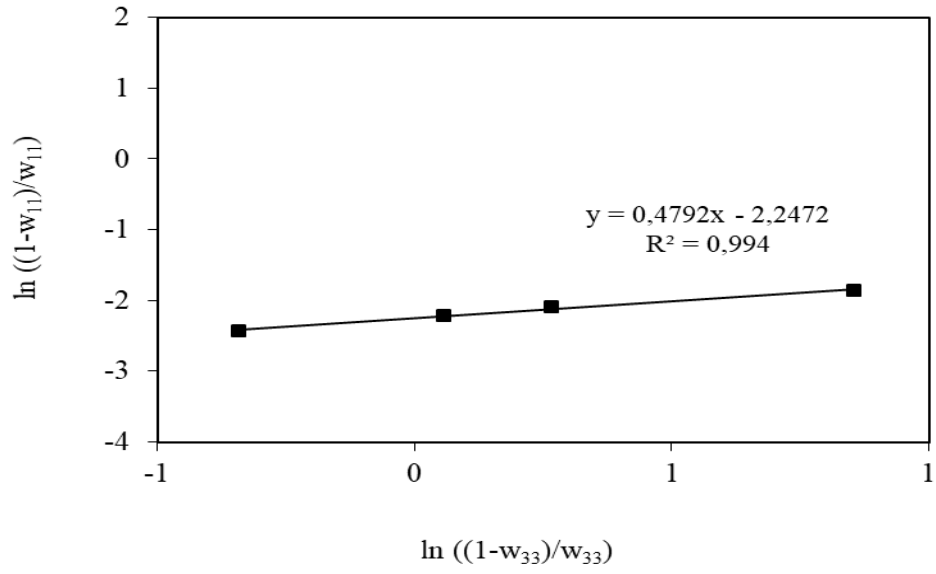
Şekil 4.21 Su(1) – Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Çözünürlük Diyagramı 318,15 K



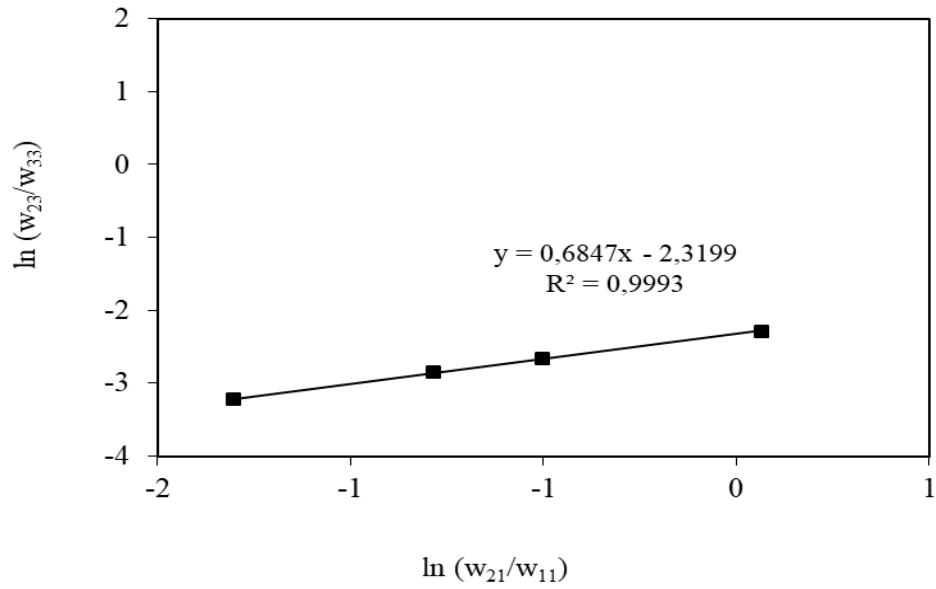
Şekil 4.22 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 298,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



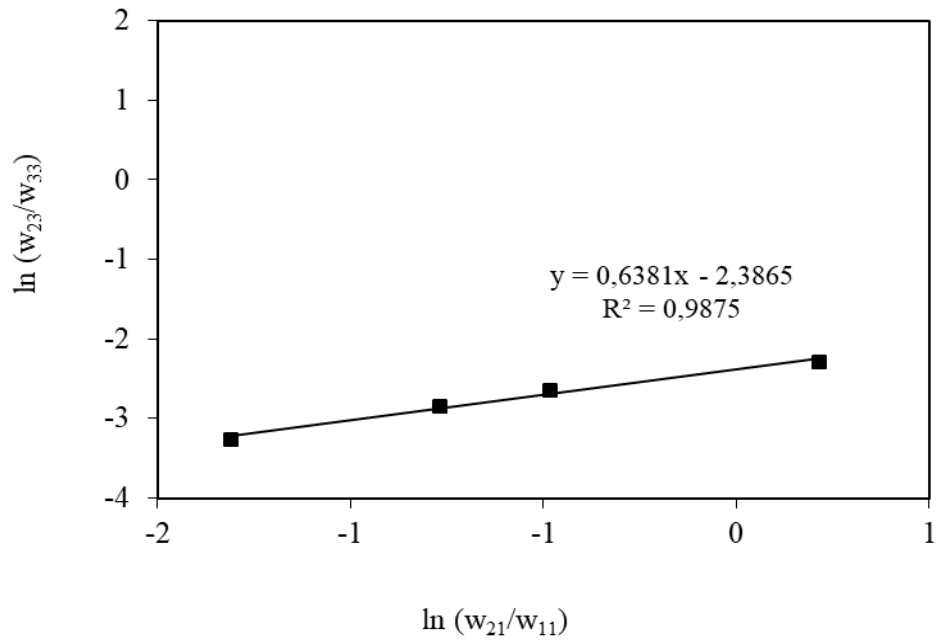
Şekil 4.23 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 308,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



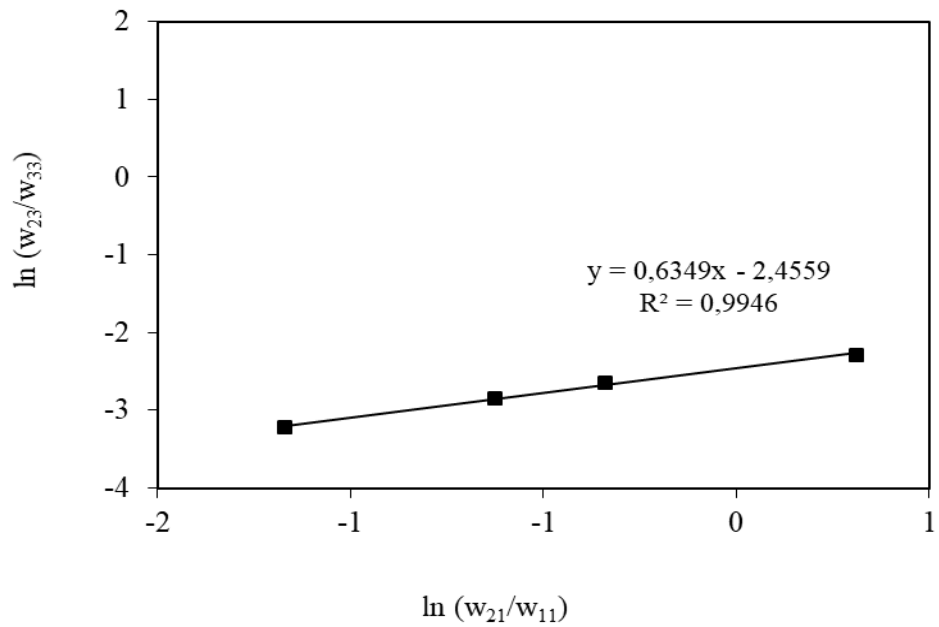
Şekil 4.24 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 318,15 K Othmer-Tobias Korelasyonu



Şekil 4.25 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 298,15 K Hand Korelasyonu



Şekil 4.26 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 308,15 K Hand Korelasyonu

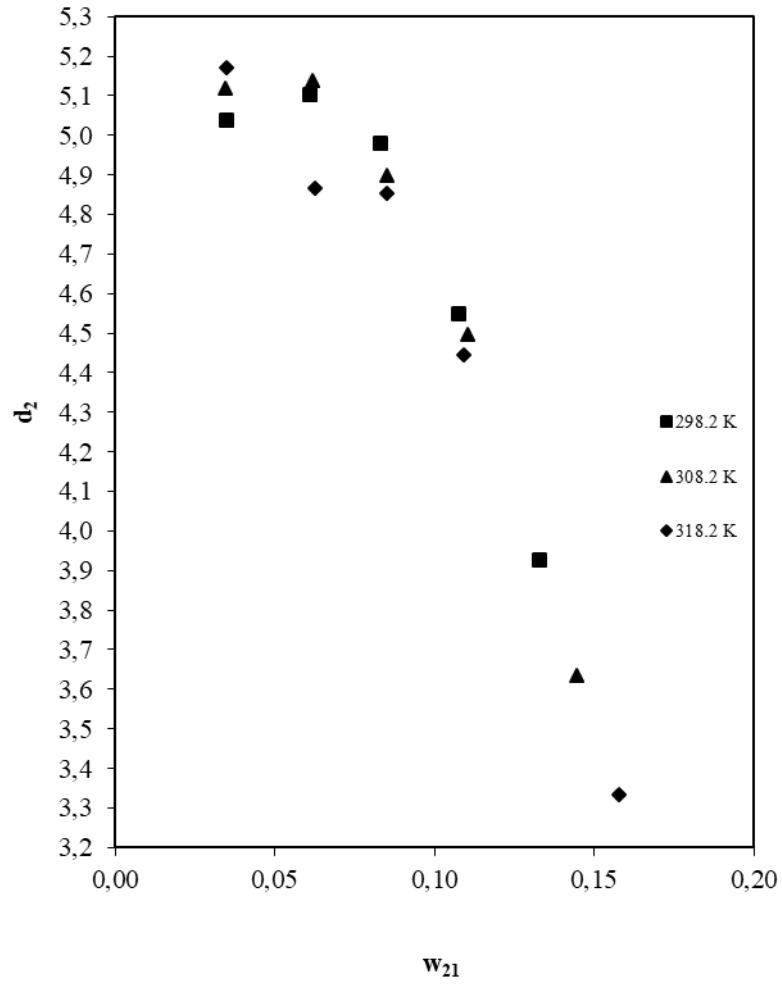


Şekil 4.27 (Su (1) – Butirik Asit (2) – DBE 9 (3)) 318,15 K Hand Korelasyonu

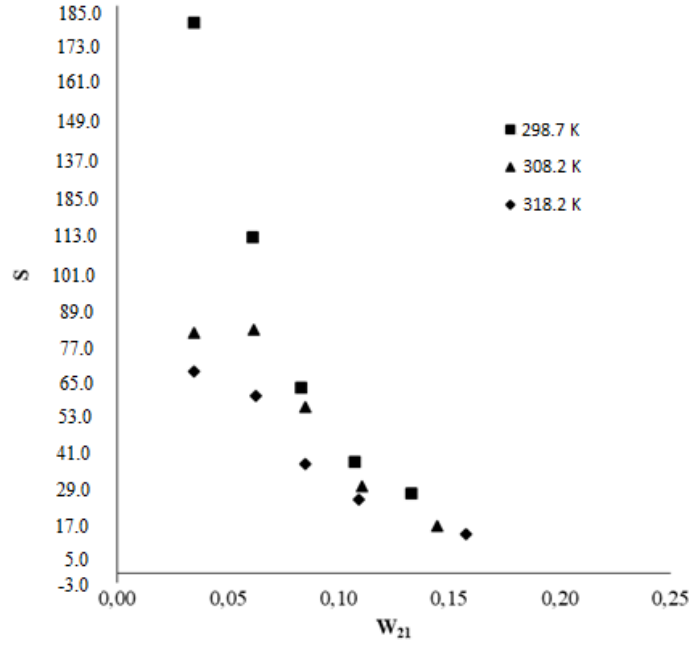
4.4 SU - BUTİRİK ASİT - DİMETİLADİPAT / DİMETHİLGLUTARAT / DİMETİLSÜKSİNAT (16:63:21) SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ

Tablo 4.19 Su – Butirik Asit – Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri

Sıcaklık	d ₁	d ₂	S
298,15 K	0,0281	5,0375	179,3865
	0,0466	5,1015	109,4035
	0,0825	4,9783	60,3554
	0,1252	4,5475	36,3095
	0,1519	3,9278	25,8583
308,15 K	0,0652	5,1188	78,4861
	0,0649	5,1394	79,2050
	0,0905	4,8988	54,1221
	0,1588	4,4955	28,3027
	0,2377	3,6337	15,2880
318,15 K	0,0788	5,1724	65,6047
	0,0840	4,8656	57,8975
	0,1359	4,8519	35,7106
	0,1856	4,4436	23,9365
	0,2624	3,3346	12,7077



Şekil 4.28 Su(1) - Butirik Asit(2) - Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Dağılıma Katsayısı Grafiği

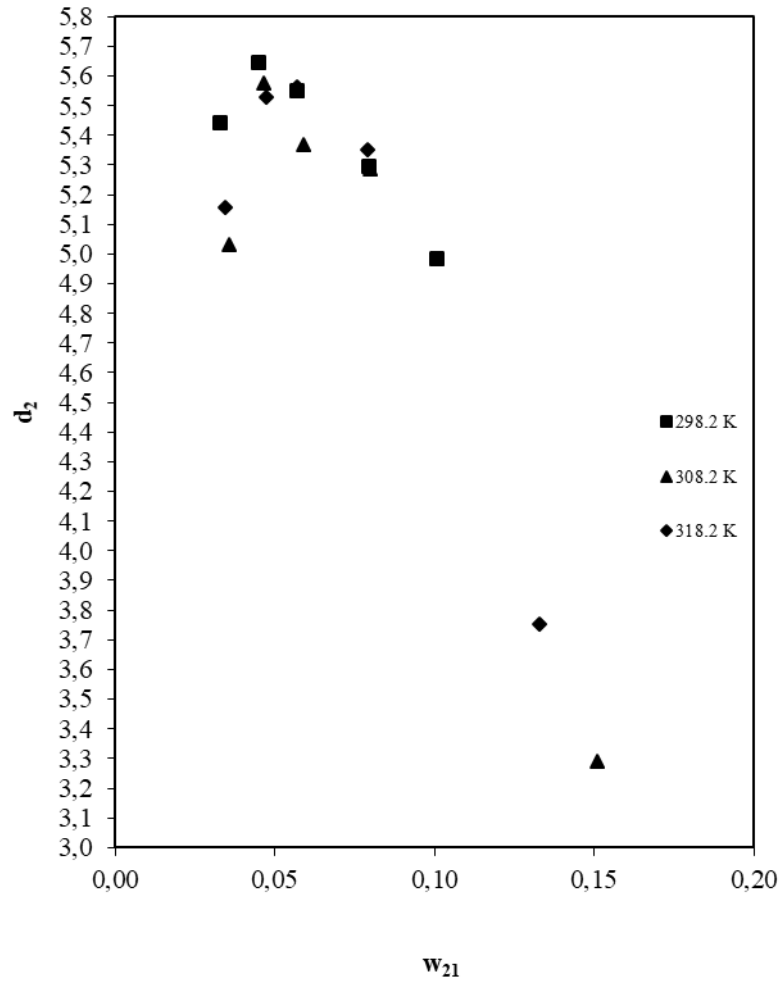


Şekil 4.29 Su(1) - Butirik Asit(2) - Dimetiladipat / Dimetilglutarat / Dimetilsüksinat (16:63:21) (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği

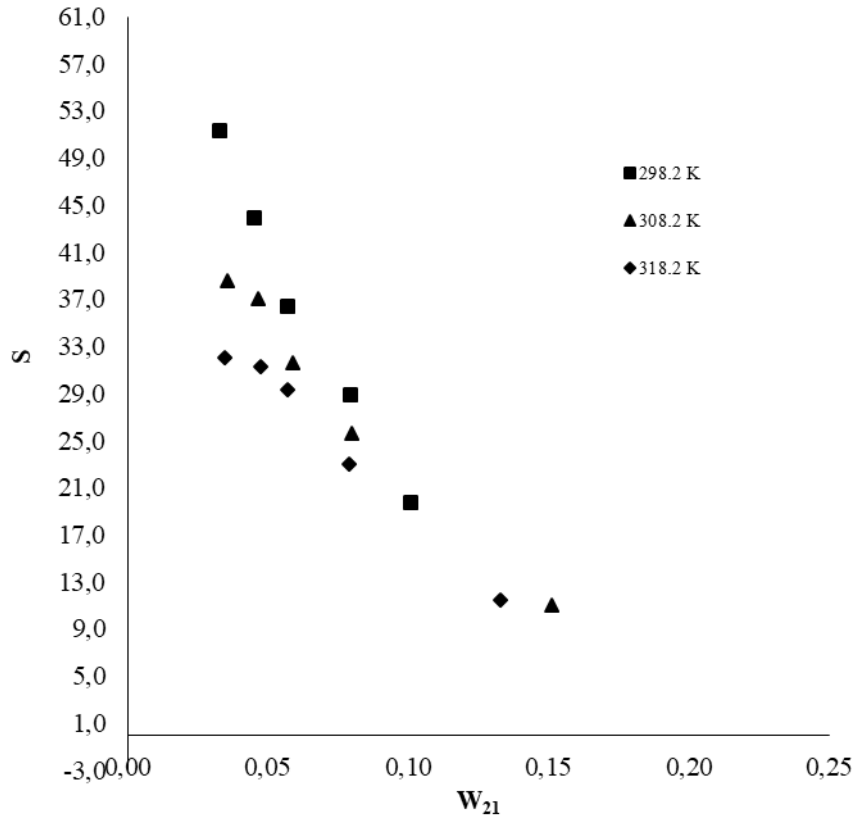
4.5 SU - BUTİRİK ASİT – DBE 6 SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ

Tablo 4.20 Su – Butirik Asit – DBE 6 Sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri

Sıcaklık	d_1	d_2	S
298,15 K	0,1059	5,4404	51,3620
	0,1524	5,5482	36,3953
	0,1832	5,2956	28,9081
	0,2519	4,9821	19,7804
	0,1284	5,6430	43,9583
308,15 K	0,1306	5,0337	38,5294
	0,1699	5,3695	31,6078
	0,2064	5,2870	25,6119
	0,2996	3,2912	10,9839
	0,1504	5,5754	37,0758
318,15 K	0,1612	5,1570	31,9908
	0,1900	5,5634	29,2781
	0,2328	5,3515	22,9843
	0,3282	3,7534	11,4355
	0,1769	5,5295	31,2494



Şekil 4.30 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Dağılım Katsayısı Grafiği

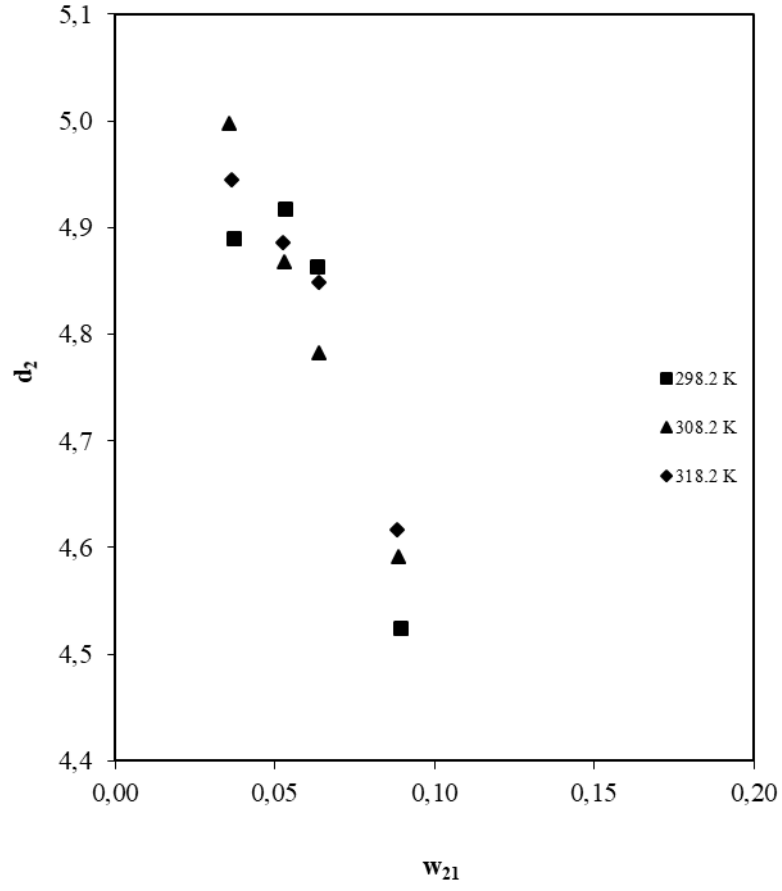


Şekil 4.31 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 6 (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği

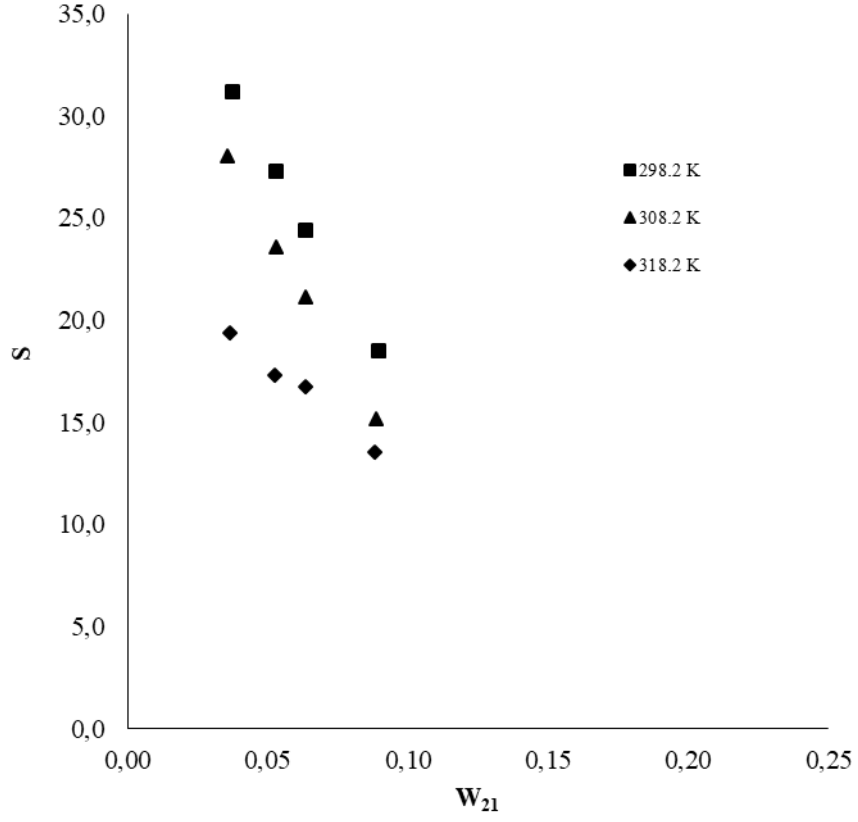
4.6 SU - BUTİRİK ASİT – DBE 9 SİSTEMLERİNE AİT DAĞILMA KATSAYILARI VE AYIRMA FAKTÖRLERİ

Tablo 4.21 Su – Butirik Asit – DBE 9 Sistemlerine Ait Dağılma Katsayıları ve Ayırma Faktörleri

Sıcaklık	d_1	d_2	S
298,15 K	0,1570	4,8901	31,1496
	0,1994	4,8630	24,3877
	0,2442	4,5240	18,5259
	0,1802	4,9173	27,2862
308,15 K	0,1783	4,9972	28,0265
	0,2263	4,7830	21,1376
	0,3029	4,5919	15,1591
	0,2062	4,8677	23,6093
318,15 K	0,2552	4,9454	19,3806
	0,2895	4,8491	16,7525
	0,3407	4,6168	13,5524
	0,2825	4,8861	17,2971



Şekil 4.32 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Dağılıma Katsayısı Grafiği



Şekil 4.33 Su(1) - Butirik Asit(2) – DBE 9 (3) Sistemi Ayırma Faktörü Grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Su – Butirik Asit – Dibazik Ester / Dibazik Ester üçlü sistemlerinin 298,15 K, 308,15 K, 318,15 K'deki sıvı – sıvı denge verileri deneysel olarak belirlenmiş ve incelenen her bir sisteme ait dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır.

Su – Butirik Asit – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat, Su – Butirik Asit – DBE 6 ve Su – Butirik Asit – DBE 9 üçlü sistemleri için sıvı – sıvı denge verileri üç farklı sıcaklıkta deneysel olarak saptanmış ve bu sistemler için çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları belirlenmiştir. Çözünürlük eğrilerinin çalışılan sıcaklık aralığında büyük oranda değişiklik göstermediği tespit edilmiştir. Su – Butirik Asit – Dimetiladipat/Dimetilglutarat/Dimetilsüksinat (16:63:21) sisteminde çalışılan sıcaklık aralıklarında dağılma katsayılarının (d_2) 3.33 ile 5.18 arasında, ayırma faktörlerinin ise 12.78 ile 179.38 arasında değiştiği gözlenmektedir. Su – Butirik Asit – DBE 6 sisteminde çalışılan sıcaklık aralıklarında dağılma katsayılarının 3.29 ile 5.64 arasında, ayırma faktörlerinin ise 10.98 ile 51.37 arasında değiştiği gözlenmektedir. Su – Butirik Asit – DBE 9 sisteminde çalışılan sıcaklık aralıklarında dağılma katsayılarının 4.52 ile 4.99 arasında, ayırma faktörlerinin ise 13.55 ile 31.15 arasında değiştiği gözlenmektedir.

Butirik asitin sulu çözeltilerden ekstraksiyonun etkinliği çözücünün ayırma faktörü değeriyle belirtilir. Ayırma faktörü çözücünün butirik asidi sudan ayırmasının bir göstergesidir. Ayırma faktörünün 1 den büyük olması butirik asidin kullandığımız üç çözücü için de ekstraksiyonunun mümkün olduğunu göstermektedir.

Dağılma katsayılarının ve buna bağlı olarak ayırma faktörlerinin bu şekilde değişiklik göstermesi, oluşturulan karışımlardaki asidin, ekstrat ve rafinat fazlardaki konsantrasyonlarının değişmesi sebebiyle oluşmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalarda butirik asidin ekstraksiyonu için Metil Etil Keton, Butil Asetat ve Fenil Asetat gibi çözücülerde kullanılmıştır. Bu sistemlerdeki ayırma faktörleri sırasıyla 1.22 – 3.36, 72.5 – 409 ve 79 – 322 değerleri arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar karşılaştırıldığı zaman dibazik ester karışımlarının butirik asit için Metil Etil Keton' dan daha

iyi bir çözücü olduğu fakat Butil Asetat ve Fenil Asetat kadar etkili olmadığı görülmüştür. [27]

Deneysel verilerin güvenilirliğini test etmek için Othmer – Tobias ve Hand korelasyonları kullanılmıştır. Othmer – Tobias korelasyonunda tüm solventler ve sıcaklıklar için korelasyon katsayısının (R^2) 0,97'den yukarıda olduğu belirlenmiştir. Hand korelasyonunda ise tüm solventler ve sıcaklıklarda korelasyon katsayısının 0,96' dan büyük olduğu saptanmıştır. Korelasyon katsayıları göz önüne alındığında sonuçların 1' e yakın olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel verilerin güvenilir olduğuna işaret etmektedir.



KAYNAKLAR

1. OTHMER, K., 1947, *Encyclopedia Of Chemical Technology*, Vol. 1, 140-146.
2. SEADER, J. D., HENLEY, E. J., 1998, *Seperation principles process*, John Wiley & Sons, Inc., USA ,0-471-58626-9.
3. MELOAN, C., 1999, *Chemical Seperations Principles Techniques And Experiments Techniques In Analitical Chemistry*.
4. BROWN, G.G., 1955, *Unit Opretations*, John Wiley & Sons, Inc., 297.
5. 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.
6. McCABE, L.W., SMITH, J.C., 1956, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGRAW HILL Book Company Inc., 586.
7. JOHN R., DEAN B. Sc.,2010, *Extraction Techniques in Analytical Sciences*, 125-139.
8. ROBERT G. MORTIMER, *Fizikokimya Kitabı Cilt 1*, Palme Yayıncılık, 216.
9. SELAHATTİN G, *Kimya Mühendisliğine Giriş*, 2013, Bölüm 9.
10. BERKEM RIZA, A., BAYKURT, S., BERKEM, M., 1994, *Fizikokimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
11. ALDERS, L., 1955, *Liquid-Liquid Extraction*, Elsevier Pub. Co. Amsterdam.
12. TIRNAKSIZ, F., 2009, *Fazlar arası denge ve faz kuralları*, Modern farmasötik teknoloji, 106-111.
13. TREYBAL, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill Book co., New York.
14. Milli Eğitim Bakanlığı, 2009, Kimya Teknolojisi, Karboksilli Asitler [online], Ankara, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Karboksilli%20Asitler.pdf [Ziyaret Tarihi: 15 Mayıs 2018].
15. LEHNINGER A. L., NELSON D. L., 1993, *Principles of Biochemistry*, New York.
16. SPINA L., CAVALLARO F., FARDOWZA N. I., LAGOUSSIS P., BONA D., CISCATO C., RIGANTE A., VECCHI M., 2007, *Butyric acid: pharmacological aspects and routes of administration. Digestive and Liver Disease Supplements*, 1 (1), 7-11.

17. SMITH J. G., GERMAN J. B., 1995, *Molecular and genetic effects of dietary derived butyric acid*, 49-87.
18. BİLGİN M., KIRBAŞLAR Ş. İ., ÖZCAN Ö., DRAMUR M. U., 2004, *Butirik Asidin Ekstraksiyonunda Çözücü Seçimi*, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 6-10.
19. ARISOY, Ç., 2005, *Karboksilli asitlerin Ekstraksiyonunda Çözücü Seçimi ve Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
20. İNCE E., 2006, (Liquid-Liquid) Equilibria of the Water - Acetic Acid - Dibasic Esters Mixture System, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1669-1674.
21. İNCE E., KIRBAŞLAR Ş.İ., 2002, *Liquid-Liquid Equilibria of the Water - Ethanol - Dimethyl Adipate Ternary Systems*, *Sout. Braz. J. Chem.*, 10(11), 19-31.
22. FlexiSolv DBE esters Technical Data Sheet, <https://www.ulprospector.com/en/la/Coatings/Detail/25290/557306/FlexiSolv-DBE-9-Esters?doc=1365483&st=20> [Ziyaret Tarihi 10 Haziran 2018].
23. KING, C.J., 1981, *Seperation processes*, McGRAW HILL, Inc.,USA, 37.
24. YÜKSEL, S., 2003, *Karboksilli Asitlerin Seyreltik Sulu Ortamlardan Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
25. SPALA, E.E., RICKER, L.N., 1982 Thermodynamic Model for Solvating Solutions with Physical Interactions, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 21, 409-415.
26. PERRY H.J.,1950, *Chemical Engineers Handbook*, Mc GRAW-HILL Publishing Company Ltd., New York, 718-727.
27. BAYAZIT, K., 2012, *Su – Butirik Asit – Çözücü Üçlü Sistemlerinin Sıvı – Sıvı Dengeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	İlker KAYALI
Doğum Yeri	BAKIRKÖY
Doğum Tarihi	10.11.1991
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	534 238 67 97
E-Posta Adresi	kayalilker@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	07.06.2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	