

28492

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİMYA PROGRAMI

SULU ASETİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEN ASETİK ASİDİN DİETİL
METİLMALONAT, 1-HEKZANOL ve 4-HEPTANON ile EKSTRAKSİYONUNDA
ÜÇLÜ KARIŞIMLARIN SIVI-SIVI DENGELERİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Celâl DURAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.06.1993

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 05.08.1993

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Oktay TORUL

Jüri Üyesi : Doç.Dr.H.Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Necati BEŞİRLİ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr.Temel SAVAŞKAN

HAZİRAN - 1993

TRABZON

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Çalışmanın, sıvı ekstraksiyon teknolojisinde uygulanan, asetik asidi sulu çözeltilerinden bir çözücü vasıtası ile saf olarak elde etme yöntemlerine, değişik alternatifler getireceği düşünülmüştür. Çalışmada, üç farklı çözücünün, asetik asidi sulu çözeltilerinden ekstrakte edebilme gücü araştırılmıştır. Tezin bir kısmı (asetik asit + su + dietil metilmalonat üçlü sisteminin sıvı-sıvı dengelerinin incelenmesi) Journal of Chemical Engineering and Data'da yayına kabul edilmiştir.

Çalışmalarımı yönlendiren kıymetli hocalarım; Sayın Doç.Dr.Oktay TORUL ve Sayın Prof.Dr.Nurbay GÜLTEKİN'e, deneysel verilerin bilgisayarda değerlendirilmesinde yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Sinan NOHUT'a, çeviri çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Sayın Arş.Gör. Kamil KAYGUSUZ ve Sayın Arş.Gör. Sevil SAVAŞKAN'a teşekkür ederim.

Bu tez, K.T.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Haziran, 1993

Celâl DURAN

ÖZET	VI
SUMMARY	VII
1. GİRİŞ	1
2. EKSTRAKSİYON	4
2.1. Faz Dengeleri	5
2.2. Tek Bileşenli Sistemler	6
2.3. İki Bileşenli Sistemler	7
2.4. Üç Bileşenli Sistemler	10
2.4.1. Üçgen Diyagramlar	10
2.4.2. Sıvı Ekstraksiyonunun Üçlü Sistemlerle İlişkisi ...	13
2.4.2.1. Kısmen Karışabilen Bir Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	13
2.4.2.1.1. Sıcaklığın Etkisi	14
2.4.2.2. Kısmen Karışabilen İki Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	16
2.4.2.3. Kısmen Karışabilen Üç Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	17
2.4.2.4. Katı Fazların Oluşumu	17
2.5. Üçlü Sistemlerin Bağlantı Doğrusu Korelasyonu.....	18
2.5.1. Üçgen Diyagram Üzerinde Grafik İnterpolasyonu	18
2.5.2. Dağılıma Eğrileri	19
2.5.3. Verilerin Sayısal Olarak Uygulanması	21
3. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ	23
3.1. Seçimlilik	23

3.2. Dağılıma Katsayısı, α	25
3.3. Kapasite	26
3.4. Çözücünün Çözünürlüğü	26
3.5. Yoğunluk	27
3.6. Yüzeyle Arası Gerilim	28
3.7. Kimyasal Reaktivite ve Kararlılık	28
3.8. Geri Kazanma	28
3.9. Korrozyon	29
3.10. Viskozite	29
3.11. Buhar Basıncı	29
3.12. Diğer özellikler	30
4. EKSTRAKSİYON TİPLERİ VE HESAPLAMA METODLARI	31
4.1. Tanımlar	31
4.2. Ekstraksiyon Tipleri	31
4.2.1. Tek Kademeli Ekstraksiyon	31
4.2.2. Diferansiyel Ekstraksiyon	32
4.2.3. Çapraz Akışlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	32
4.2.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	33
4.2.5. Reflaks'lı Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon ...	33
4.3. Diyagramlarla Hesaplamalar	33
4.4. Çözücü Miktarının Limitleri	36
4.5. Sıcaklık Değişiminin Etkisi	38
4.6. Analitik-Grafik Hesaplama	38
5. DENEYLER VE SONUÇLARI	40
5.1. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler.....	40
5.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
5.3. Deneyde Kullanılan Çözeltiler.....	41
5.4. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	41

5.4.1. Rafinat Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	41
5.4.2. Ekstrakt Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	44
5.5. Bağlantı Doğrularının Çizimi	45
5.5.1. Fazlarda Asetik Asit Tayini	45
5.5.2. Fazlarda Su Tayini	46
5.6. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu	47
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	77
7. KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	82



ÖZET

Bu çalışmada, asetik asit+su+dietil metilmalonat, asetik asit+su+1-hekzanol ve asetik asit+su+4-heptanon sistemlerinin üçlü sıvı-sıvı denge durumları incelendi. Herbir sistem (karışım) için, çözünürlük (denge) eğrileri 21, 25 ve 35°C'lerde volumetrik metotla deneysel olarak tayin edildi. 21 ve 25°C'de fazların denge bileşimlerinin miktarları yine titrasyon metodu ile tayin edildi. Bu veriler daha önce çizilen çözünürlük eğrisi üzerinde işaretlendi. Bachman, Othmer, Hand ve Selectivity metodlarıyla deneysel denge verilerinin uygunluğu araştırıldı. Asetik asidin fazlar arasındaki dağılma oranı hesaplanarak dağılma katsayısı alfa (α) tayin edildi.

Ekstrakt fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu, rafinat fazdaki asetik asidin mol fraksiyonuna karşı grafiğe geçirilerek 21 ve 25°C'de dağılma eğrileri çizildi. Bu eğrilerden, çözünürlük eğrilerinin tepe noktaları ve bileşimleri bulundu. Tepe noktaları ayrıca Bachman, Othmer, Hand ve Selectivity eşitlikleri kullanılarak iterasyon metodu ile hesaplandı.

Deneysel ve teorik verilerden elde edilen sonuçlar, asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için, dietil metilmalonat, 1-hekzanol ve 4-heptanon çözücülerinin kullanılabileceğini göstermiştir.

SUMMARY

In this study, the ternary liquid-liquid equilibria of acetic acid+water+diethyl methylmalonate, acetic acid+water+1-hexanol and acetic acid+water+4-heptanone systems have been investigated. Binodal curves for each system at 21, 25 and 35°C were experimentally determined by volumetric method. The equilibrium composition of phases at 21 and 25°C were calculated by volumetric method as well. Tie-lines were plotted on the binodal curves obtained by using these data. Suitability of the experimental data to Bachman, Othmer, Hand and Selectivity Methods was investigated. The distribution coefficient, α , was determined by calculated the distribution ratio of acetic acid between phases.

The mole fractions of acetic acid in extracted phases were plotted against those in refined phases and the compositions of the plait points of binodal curves were obtained. The plait points of binodal curves were also calculated theoretically by iteration methods using Bachman, Othmer, Hand and Selectivity equations.

The results based on the theoretical and experimental data, diethyl methylmalonate, 1-hexanol and 4-heptanone can be employed used to extract acetic acid from its aqueous solutions.

1. GİRİŞ

Asetik asit ya da sirke asidi olarak bilinen etanoik asit hafif yakıcı, keskin kokulu, renksiz bir sıvıdır. Bugün en önemli endüstriyel asitlerden biridir. Yaygın olarak bilinen sirke %4-5 asetik asit içerir. Birçok bitkide serbest ya da esterleri halinde bulunur. Yüksek saflıktaki asetik asit (>%99) buzlu sirke (glasial asetik asit) olarak bilinir ve +16.6°C'de donar (1).

Günümüzde asetik asit üretiminin büyük bir kısmı sentetik yollardan yapılmaktadır. Bunun yanında doğal ürünlerin fermentasyonu sonucu oluşturulup ekstraksiyonla elde edilen asetik asit ise ihmal edilemeyecek kadar fazladır. Ayrıca odunun bozunma destilasyonu ile de asetik asit elde edilmektedir.

Sentetik olarak asetik asit üretim yöntemleri;

1. Aset aldehitin oksidasyonu,
2. Etanolün doğrudan oksidasyonu,
3. Hidrokarbon oksidasyonu,
4. Metanol-karbon monoksit prosesidir.

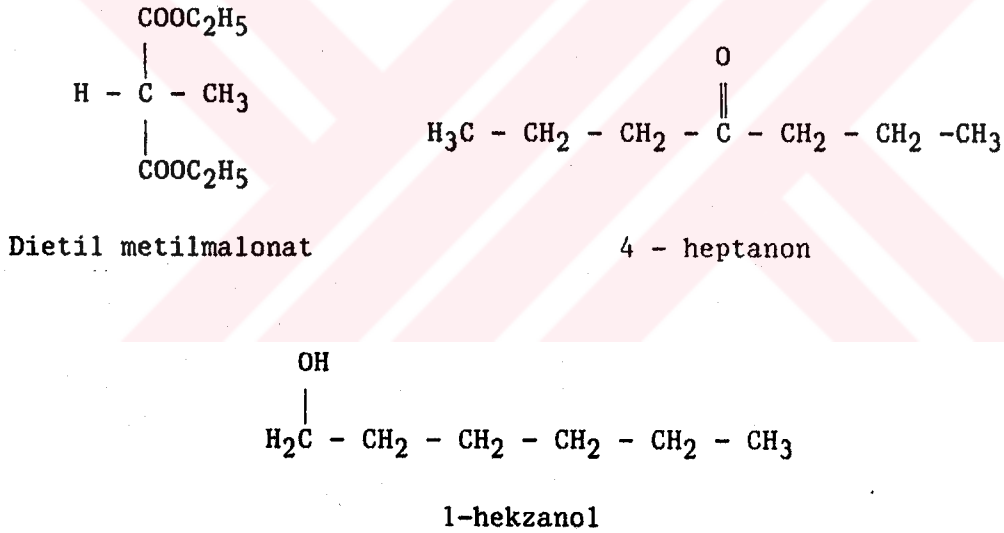
Asetik asit; selüloz asetat, vinil asetat, metal asetatları, plastikler, ilaç endüstrisi, ester çözücüleri, boyalar ve birçok kimyasal ürünlerin üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Asetik asidin fiziksel özellikleri (1) Tablo 1.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bu çalışmada bazı doğal maddelerin fermentasyonu sonucu oluşan asetik asidin, bir çözücü ile ekstraksiyonunu ve bu sırada meydana gelen sıvı-sıvı dengeleri incelenerek alternatif çözücüler araştırılmıştır.

Fermentasyonun büyük bir kısmı şeker fabrikalarındaki artık ürün olan pancar melası ile yapılmaktadır. Buradan elde edilen %5-12 sulu

asetik asit genellikle bir çözücü ile ekstraksiyon sonucunda ya da azeotropik destilasyonla konsantre hale getirilmektedir (1). Uygulanan ekstraksiyon metodları değişik olsa da ekstrakt fazda ortalama %10 asetik asit bulunmaktadır.

Ekstraksiyon vasıtası olarak geniş ölçüde kullanılan etil asetatla, işlemin birinci kısmında asetik asit ekstrakte edilip daha sonra çözücü uçurularak saf asetik asit elde edilmektedir. Bu sırada toplam kütlelerin yaklaşık %90'ı gibi büyük bir miktarını buharlaştırmak fazla enerji tüketimine yol açmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak çalışmada kaynama noktası asetik asitten daha yüksek olan olan çözücüler seçilmiştir. Bunlar; dietil metilmalonat (78-80°C, 10 mmHg basınçta), 4-heptanon(142-144°C)ve 1-hekzanol(156-157°C)'dur(2).



Böylece destilasyondan, önce çözücü değil asetik asit uzaklaştırılarak, birim asetik asit başına tüketilen enerji miktarı azaltılabilir. Buna ilâve olarak saflık derecesi daha yüksek bir ürün elde edilebilir.

Ekstraksiyonda kullanılacak çözücü seçilirken, öncelikle bu çözücünün hem ekstraksiyon hem de destilasyon aşamasında uygunluğunun araştırılması gerekir. Uygun çözücü seçimi ile ilgili açıklamalar Bölüm 3'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Asetik asidin sulu çözeltilerinden geri kazanılması ve sıvı-sıvı dengeleri ile ilgili literatür (1,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14) taranarak birçok asetik asit + su + çözücü üçlü dengeleri incelenmiştir. Bu sistemlerde, ekstrakte etme gücü yüksek olan çözücüler sırasıyla; esterler (9,12), ketonlar (13,15), klorlu alifatik ve aromatik hidrokarbonlar (10) ve alkoller (11,16,17,18,19,20,21) şeklindedir. Esterler, kimyasal kararlılıkları düşük olmasına rağmen (22), diğer avantajları bakımından en iyi çözücü sınıfını temsil etmektedirler.

Bu çalışmada bugüne kadar incelenmemiş olan; asetik asit + su + dietil metilmalonat, asetik asit + su + 4-heptanon, asetik asit + su + 1-hekzanol sistemleri incelenmiştir.

Tablo 1.1. Asetik asidin fiziksel özellikleri.

Molekül ağırlığı, g/mol.....	: 60.05
Yoğunluk, d_4^{20} , g/cm ³	: 1.0492
Erime (donma) noktası, °C	: 16.6
Kaynama noktası, latm, °C	: 118.8
Kırılma indisi, n_D^{20}	: 1.3718
Spesifik ısısı, 0°C'de sıvı, cal/g (°C)	: 0.468
Buharlaşma ısısı, 118.1°C'de, cal/g	: 96.8
Kritik sıcaklık, °C	: 321.6
Dielektrik sabiti, 20°C	: 6.15
Elektriksel iletkenlik, 25°C'de, mho/cm	: 1.12×10^{-8}
iyonlaşma sabiti, 25°C'de	: 1.753×10^{-5}
Yüzey gerilimi, 20°C'de havada, dyn/cm	: 27.6
Vizkozite, 20°C'de cP	: 1.22

2. EKSTRAKSİYON

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu kimya mühendisliğinde kullanılan en önemli kütle transferlerinden biridir (23). Katı ya da sıvı halde bulunan bir ya da daha fazla bileşenin bir çözücü kullanılarak karışmış olduğu diğer katı veya sıvı bileşenlerden ayrılması işlemine ekstraksiyon denir (24).

Bir karışım içerisindeki bileşenleri ayırmanın esası, homojen bir fazdan diğerine maddenin transferidir. Ekstraksiyonda kütle transferi; birbirinde çözünmeyen veya kısmen çözünen farklı fazlar arasında ayrılması istenen maddenin, değişik oranda dağılması esasına dayanır (3). Ekstraksiyon ikiye ayrılır:

1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu,
2. Katı-sıvı ekstraksiyonu.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda; değişik bileşenlerden oluşan bir sıvıya, karışmayan başka bir sıvı ilave edilerek ayrılması istenen bileşenin bu iki faz arasında dağılması sağlanır. Sulu asetik asit çözeltilisinden, asetik asidin etil asetatla ayrılması buna bir örnektir.

Katı-sıvı ekstraksiyonunda ise; bir katıda bulunan bileşenlerin bir sıvı ile temasa getirilerek ayrılması istenen bileşen çözücü fazına alınır (24). Bitki ya da bitki tohumlarından yağların n-hekzan ile ekstraksiyonu buna bir örnektir. Burada, daha çok sıvı-sıvı ekstraksiyonunun ayrıntılarına girilecektir.

Kütle transferi direkt ve indirek olmak üzere iki şekilde yapılır.

Direkt yöntemler; çözücü gibi yabancı maddelerin ilavesine gerek olmayan destilasyon, buharlaştırma ve kristalizasyon gibi işlemlerdir.

İndirekt yöntemler ise; ekstraksiyon, azeotropik destilasyon, gaz absorpsiyonu ve iyon değişimi olup, karışımların ayrılmasında diğer bir maddeden yararlanılır (3).

İndirekt Yöntemlerin Uygulandığı Durumlar

- 1- Kaynama noktaları birbirine yakın olan sıvı karışımlarının ayrılmasında,
- 2- Kaynama noktaları çok yüksek olan karışımların destilasyonla ayrılma gücü çekiildiğinde,
- 3- Buharlaşma ısısı yüksek olan bir sıvının karışımlarından destilasyonla ayrılması yerine,
- 4- Fraksiyonlu kristallendirmenin pahalı olduğu durumlarda,
- 5- Relatif uçuculuğu 1'e yakın olan sıvıların, karışımlarından ayrılmasında,
- 6- Yüksek sıcaklığa duyarlı olan maddelerin ayrılmasında,
- 7- Azeotropik karışımların ayrılmasında,

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu petrol endüstrisinde yağların rafinasyonu, petrolden kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında, ilaç endüstrisinde ve antibiyotiklerin saflaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır (24).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir karışım, bileşenlerden birini çözebilecek bir çözücü ile muamele edilir. Çözücüce zengin faza ekstrakt, diğerine ise rafinat denir. Rafinattan ekstrakt faza transfer edilen bileşene çözülmüş madde, geride rafinat içinde kalan bileşene ise diluent denir (24).

2.1. Faz Dengeleri

Herhangi bir sistemde faz dengeleri ile ilgili termodinamik kural, üç terimin tanımını gerektirir. Bunlar; faz, bileşen sayısı ve serbestlik derecesidir (25).

Faz; kimyasal ve fiziksel olarak tamamen homojen bir sistemin parçası olarak tanımlanır. Yine, denge halindeki heterojen bir sistemin homojen kısımlarından kesin sınır yüzeyleri ile ayrılmış kısımları faz olarak tanımlanır (26, 27).

Bileşen sayısı; bir sistemin her bir fazının bileşenlerini tanımlamak için gerekli olan en az kimyasal değişken madde sayısıdır (25).

Serbestlik derecesi; dengedeki bir sistemin, dengede kalabilmesi için önceden bilinmesi gereken sıcaklık, basınç ve bileşen gibi denge faktör sayısına denir.

Bir, iki ve üç serbestlik derecesine sahip sistemlere sırasıyla ünivaryan, bivaryan ve trivaryan sistemler denir.

Fazlar arasındaki denge, yer çekiminden, elektrik veya magnetik kuvvetlerden ve yüzey olayından etkilenmeyip, sadece sıcaklık, basınç ve bileşimle değişiyorsa, sistemin dengedeyken serbestlik derecesi aşağıdaki denklemlerle belirlenebilir. Bu denkleme Fazlar Kuralı adı verilmektedir.

$$F = N - \emptyset + 2 \quad (2.1)$$

Burada;

F = Serbestlik derecesi veya bağımsız değişken sayısı (sıcaklık, basınç, bileşim, v.b.)

N = Bileşen sayısı,

\emptyset = Fazların sayısıdır.

2.2. Tek Bileşenli Sistemler

Tek bileşenli sistemlerde $N=1$ olacaktır.

Fazlar kuralına göre;

$$F = 1 - \emptyset + 2$$

$F = 3 - \emptyset$ buradan

$F + \emptyset = 3$ tür.

Bu, eğer tek bileşenli bir sistem dengede ise faz sayısı ve serbestlik derecesinin toplamının 3'e eşit olduğunu gösterir.

Sistem tek faza sahip ise ($\emptyset=1$) serbestlik derecesi ($F=2$) olur ve sistem bivaryandır.

Sistem iki faza sahipse ($\emptyset=2$), sistemin serbestlik derecesi ($F=1$) olur ve sistem ünivaryandır.

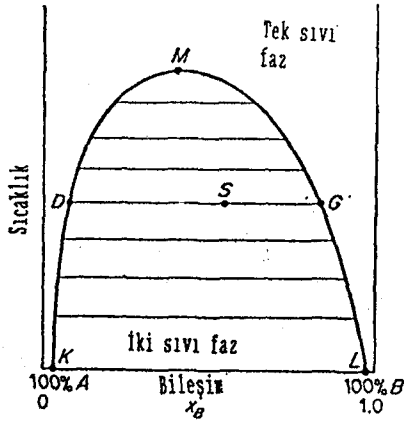
Son olarak eğer sistemde üç faz var ise ($\emptyset=3$), ($F=0$) olur ve sistem invaryandır (serbestlik derecesi yoktur). Dolayısıyla sistem dengedeysen sistemin sıcaklık ve basıncını değiştirmek mümkün değildir (26).

2.3. İki Bileşenli Sistemler

İki bileşenli sistemlerde, serbestlik derecelerinin sayısı en fazla üçtür. Buhar fazı inceleme dışı bırakılıp yalnızca katı ve sıvı faz dengeleri göz önüne alınırsa; basınç sabit kabul edilerek sıcaklık ve bileşim iki değişken olarak kalır. İki bileşenli yoğun sistemlerin denge şartları dik koordinatlarla gösterilebilir.

Birbirlerinde kısmen çözünen A ve B sıvıları durumunda, eğer A'ya az miktarda B ilâve edilirse B, A'da tamamen çözüldüğü için karışımda iki faz vardır (sıvı ve buhar). Bu durumda;

$N= 2$, $\emptyset= 2$ ve $F=2$ olur. Bu sistem bivaryandır ve serbestlik derecesi 2'dir. A sıvısına daha fazla miktarda B ilâve edilirse iki sıvı faz oluşur ve faz sayısı 3'e çıkar. Dengede olan iki bileşenli doymuş sıvı fazın sıcaklığa bağlı bileşim diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu diyagram, yüksek kritik çözelti sıcaklığına sahip iki bileşenli sistemlere örnektir ve basınç sabit değildir.



Şekil 2.1. Kritik Çözelti Sıcaklığı Yüksek Olan İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.

Şekildeki KDM eğrisi, A'da çözülmüş B'nin bileşiminin, LGM eğrisi de B'de çözülmüş A'nın bileşiminin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Eğrinin üstündeki bölgede tek sıvı faz, altındaki bölgede ise iki sıvı faz vardır ve burada A ve B birbirleriyle tamamen karışmaz. S noktasındaki bir karışım zamanla iki faza ayrılır ve iki doymuş çözelti oluşturur. Bu çözeltilerin bileşimi D ve G noktalarıyla gösterilir. DSG doğrusu bir bağlantı doğrusu (tie-line) dur. Buhar fazı ihmal edilerek S'deki karışımın madde dengesi yazılırsa;

$$S = D + G \text{ olur.} \quad (2.2)$$

Burada S, D ve G temsil ettikleri karışımların ağırlıklarındadır. X; Her bir karışımdaki B'nin ağırlık fraksiyonu olmak üzere B bileşeni için madde dengesi,

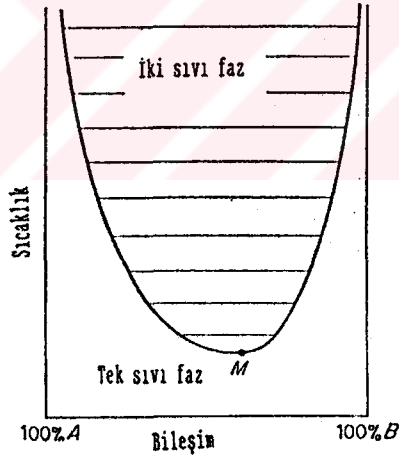
$$SX_{BS} = DX_{BD} + GX_{BG} \text{ dir.} \quad (2.3)$$

Denklem (2.2) ve Denklem (2.3) birlikte çözüldüğünde;

$$\frac{D}{G} = \frac{X_{BG} - X_{BS}}{X_{BS} - X_{BD}} = \frac{\overline{GS}}{\overline{SD}} \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilir. Eşitliğe göre iki doymun fazın relatif ağırlıkları, bağlantı doğrusu üzerinde ayırdıkları GS ve SD uzunlukları ile ters orantılıdır. Şekil 2.1'de gösterilen faz diyagramı butanol-su sistemine ait olup sıcaklık arttıkça B'deki A'nın ve A'daki B'nin çözünlükleri artar. Sıcaklık arttıkça öyle bir noktaya gelinir ki bu noktada her iki çözelti tek bir faz halindedir. Bu sıcaklığa kritik çözelti sıcaklığı denir. Bu nokta eğrinin maksimumu veya tepe noktasıdır. Herhangi bir çözünlük eğrisine ait maksimum her zaman tepe noktası olmayabilir. Bu tip sistemlere su-metil asetat, su-furfural ve kükürt dioksit-n-hekzan örnek verilebilir.

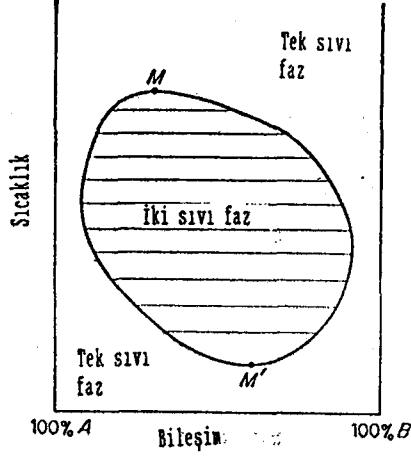
Şekil 2.2'de kritik çözelti sıcaklığı düşük olan sistemlere örnek diyagram verilmiştir. Burada sıcaklık azalmasıyla birbirinde çözünlüğü artan sistemlerin bileşim-sıcaklık grafiği görülmektedir. Trietil amin-su ve l-metil piperidin-su sistemlerinin faz diyagramları bu şekildedir.



Şekil 2.2. Kritik Çözelti Sıcaklığı Düşük Olan İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.

Şekil 2.3'de düşük ve yüksek kritik çözelti sıcaklığına sahip iki bileşenli sistemlere ait diyagram görülmektedir. M, M' arasındaki orta bölge fazların en iyi ayrıldığı bölgedir. Bu bölgeden yukarı ve aşağı doğru gidildikçe, yani hem sıcaklığın artması ve hem de

azalması ile çözünürlük artar, M ve M' gibi üst ve alt kritik çözelti sıcaklığına ulaşılır. Böyle sistemlere nikotin + su ve metiletıl ke-ton + su sıvı çiftleri örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.3. Yüksek ve Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığına Sahip İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.

Bunlardan başka alt ve üst kritik noktası olmayan çok sayıda sıvı çifti vardır. Bunlar soğutulurken kritik çözelti sıcaklığına ulaşmadan önce katı faz oluşur. Eter-su böyle bir sisteme örnek verilebilir (3).

2.4. Üç Bileşenli Sistemler

Üçlü sistemlerde basıncın etkisi ikili sistemlerde olduğu kadar önemli değildir. Bu nedenle yoğun sistemlerde sadece sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerinin etkisi incelenecektir. Üçlü sistemlerin belli sıcaklıkta bileşenlerinin denge durumları kullanışlı olan üçgen diyagram üzerinde gösterilecektir.

2.4.1. Üçgen Diyagramlar

Genellikle eşkenar üçgen ya da ikizkenar dik üçgen üçlü bir sistemi göstermek için kullanılır (3). Şekil 2.4'deki eşkenar üçgenin üç kenarı ve üçgen içerisinde bir noktadan kenarlara çizilen dik

ifadesi yazılır. Bu eşitlik Şekil 2.5 yardımıyla isbatlanabilir.

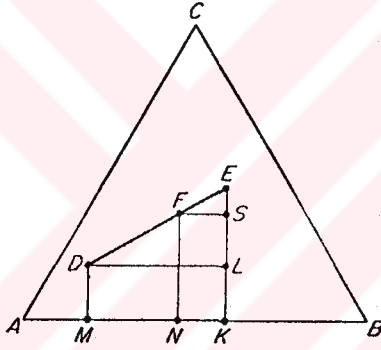
Karışımın toplam kütle dengesi;

$$D + E = F \quad (2.6)$$

dir. C bileşeni için;

$$DX_{CD} + EX_{CE} = FX_{CF} \quad (2.7)$$

ifadesi yazılır.



Şekil 2.5. Karışma Kuralı.

(2.6) ve (2.7) denklemlerinin ortak çözümünden;

$$\frac{E}{D} = \frac{X_{CF} - X_{CD}}{X_{CE} - X_{CF}} \quad (2.8)$$

$$\frac{E}{D} = \frac{\overline{FN} - \overline{DM}}{\overline{EK} - \overline{FN}} = \frac{\overline{SL}}{\overline{ES}} = \frac{\overline{FD}}{\overline{EF}} \quad (2.9)$$

Bu geometrik ölçümler yardımıyla elde edilen denklemlerden yararlanarak ayrılan karışımların bileşenlerinin ağırlıkları bulunabilir.

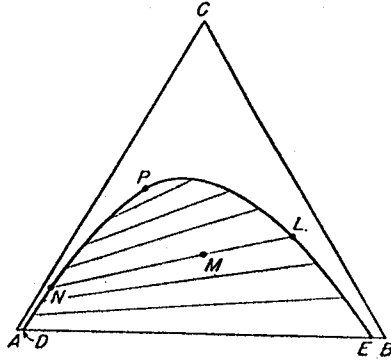
2.4.2. Sıvı Ekstraksiyonunun Üçlü Sistemlerle İlişkisi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda bileşenler karıştırıldığında bir karışmazlık olmalı ve faz ayrılması gerçekleşmelidir. Üç bileşen her oranda karıştırılarak homojen çözeltiler elde ediliyorsa bunun sıvı ekstraksiyonunda önemi yoktur. Karışmayan sıvı tipleri aşağıda sınıflandırılmıştır.

1. Kısmen karışabilen bir sıvı çiftinin oluşumu,
2. Kısmen karışabilen iki sıvı çiftinin oluşumu,
3. Kısmen karışabilen üç sıvı çiftinin oluşumu,
4. Katı fazların oluşumu.

2.4.2.1. Kısmen Karışabilen Bir Sıvı Çiftinin Oluşumu

Şekil 2.6'daki benzen(A)-su(B)-etanol(C) üçlü sistemi buna örnek verilebilir. Bu sistemde A ile C ve B ile C oda sıcaklığında her oranda tamamen, A ve B ise kısmen karışabilirler. DNPLE eğrisi oda sıcaklığındaki doymuş çözeltiye karşılıktır. Eğri üstünde kalan bölgedeki noktalar tek faz, eğrinin altında kalan bölgedeki noktalar iki faz meydana getirirler. M noktasına karşılık gelen bileşimdeki bir karışım N ve L noktaları ile gösterilen fazlara ayrılırlar.



Şekil 2.6. 1.Tip Üçlü Sıvı Dengesi.

LN doğrusuna bağlantı doğrusu (tie-line) denir ve LN üzerindeki tüm karışımlar aynı bileşimli konjuge fazları oluştururlar. Bu

şekilde sonsuz sayıda bağlantı doğrusu çizilebilir ve bu doğrular birbirine paralel olmayıp konsantrasyonla eğim yavaşça değişir. P tepe noktasıdır ve çizilen son bağlantı doğrusunun DNPLe eğrisine teğet olduğu noktadır. Şekilde C ile temsil edilen bileşenin fazlardaki dağılıma oranı eğime etki eden faktördür.

Bu sisteme faz kuralı şöyle uygulanır;

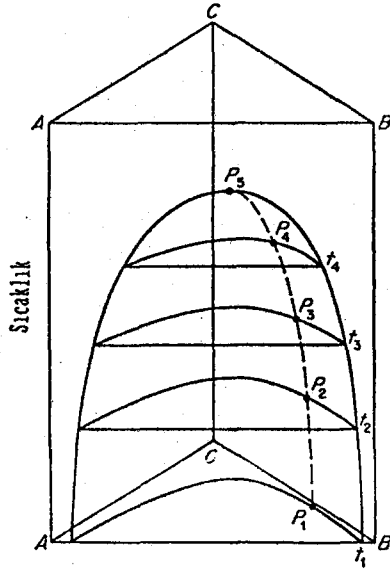
Üç bileşen için $F=5-\emptyset$, sabit sıcaklık ve basınçta $F=3-\emptyset$ dir.

Tek sıvı faz oluşturan karışımlar için $F=2$ olur ve sistemi belirlemek için iki bileşen verilmelidir. İki fazlı sistemler ünivaryan, tepe noktasında ise invaryandır (3). İkili sistemler için kritik çözünürlük noktası sabit basınçta tanımlanabilirken, üçlü sistemlerde kritik veya tepe noktası yalnız sabit sıcaklık ve basınçta belirlenebilir.

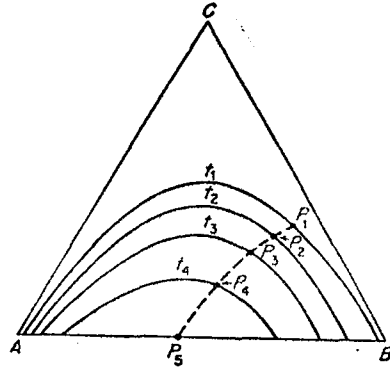
2.4.2.1.1. Sıcaklığın Etkisi

Sabit basınçta, sıcaklık ve bileşim değişimleri ile denge eğrilerinin değişimi üçgen prizma ile gösterilir. Bunlar ikiye ayrılırlar.

1. Kritik çözünme sıcaklığı olmayan üçlü sistemler (Şekil 2.7). AB-AB düzlemi içindeki eğri A ve B karışımlarının ikili çözünürlük-sıcaklık ilişkisini gösterir. Burada en üst kritik çözelti sıcaklığı P_5 noktasıdır. P_1, P_2, P_3, P_4 noktaları ilgili sıcaklıklarda değişik izoterm eğrilerinin tepe noktalarıdır ve bu noktalardan geçen eğri P_5 'deki ikili kritik çözelti sıcaklığına kadar uzanır. Bu eğrinin, eğri dışında başka bir maksimumu yoktur. Ancak sadece C bileşeninin olması halinde en yüksek noktasına ulaşır. Bu yüzden üçlü kritik çözelti sıcaklığı yoktur. Şekil 2.8, bu prizma esas alınarak çizilen izotermeleri göstermektedir. Bu tipe en güzel örnek difenilhekzan+dokosan+furfural sistemi verilebilir (3).

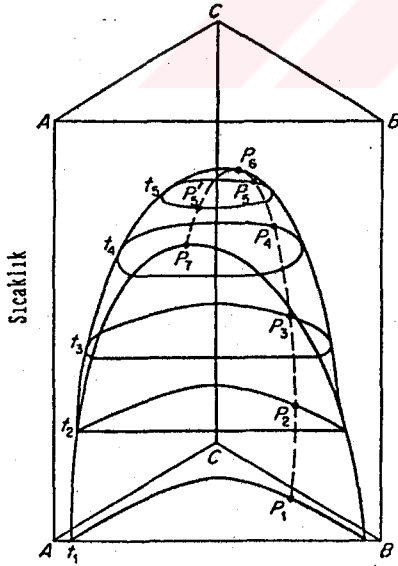


Şekil 2.7. Kritik Çözelti Sıcaklığı Olmayan Üçlü Sistemler.

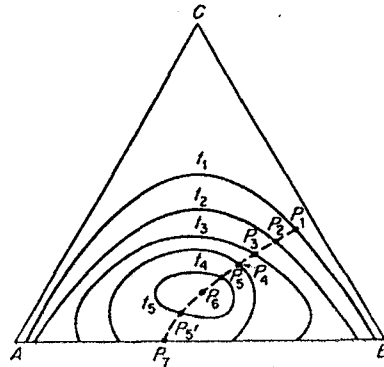


Şekil 2.8. Üçlü Sistemler İçin Üçlü Kritik Çözelti Sıcaklığı Olmayan İzotermeler.

2. Üçlü kritik çözelti sıcaklığı olan sistemler (Şekil 2.9). Bu durumda eğri P_1, P_2, P_3, P_4 ve P_5 tepe noktalarından geçer ve P_6 'da üçlü maksimuma ulaşır. Bu nokta gerçek üçlü kritik çözelti sıcaklığıdır. Eğri P_5 'den P_7 'ye, ikili kritik çözelti sıcaklığına doğru devam eder. Bu şekil esas alınarak çizilen izotermeler Şekil 2.10'da



Şekil 2.9. Kritik Çözelti Sıcaklığı Olan Üçlü Sistemler.

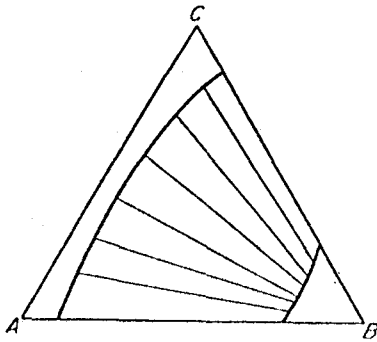


Şekil 2.10. Üçlü Sistemler İçin Üçlü Kritik Çözelti Sıcaklığı Olan İzotermeler.

gösterilmiştir. İki bileşenli çift, tek başına tam karışabilirlik gösterirken P_7 ve P_6 'ya karşılık gelen sıcaklıklar arasında, (örneğin P_5) iki tepe noktalı (P_5 ve P'_5) kapalı izotermler çözünürlük eğrileri olacaktır. Bu tip sisteme örnek olarak 91°C 'de üçlü kritik çözelti sıcaklığına sahip su+fenol+aseton, 66°C 'de ikili kritik çözelti sıcaklığına sahip su+fenol sistemleri verilebilir. Düşük kritik çözelti sıcaklığı gösteren tamamıyla karışmayan ikili çift içeren üçlü sistemlerde farklı diyagram yapıları düşünmek mümkündür. Sıcaklığın değişmesiyle sadece heterojenlik alanı değişmekle kalmaz (Şekil 2.7-10) aynı zamanda bağlantı doğrusu eğimleri veya çözünmez fazlar arasındaki C bileşeni dağılımı değişir. İkinci etki orta derece sıcaklıklarda nisbeten azdır. Fakat çoğu durumda ihmal edilemez (3).

2.4.2.2. Kısmen Karışabilen İki Sıvı Çiftinin Oluşumu

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi A-B ve B-C sıvı çiftleri kısmi olarak çözünür ve C, A'da her oranda çözünür. Üçgende band içindeki alan karışımları gösterir. Bu tip diyagramlarda tepe noktası olmayabilir. Örnek olarak n-heptan(A)+anilin(B)+metilsikloheksan(C) verilebilir (3).



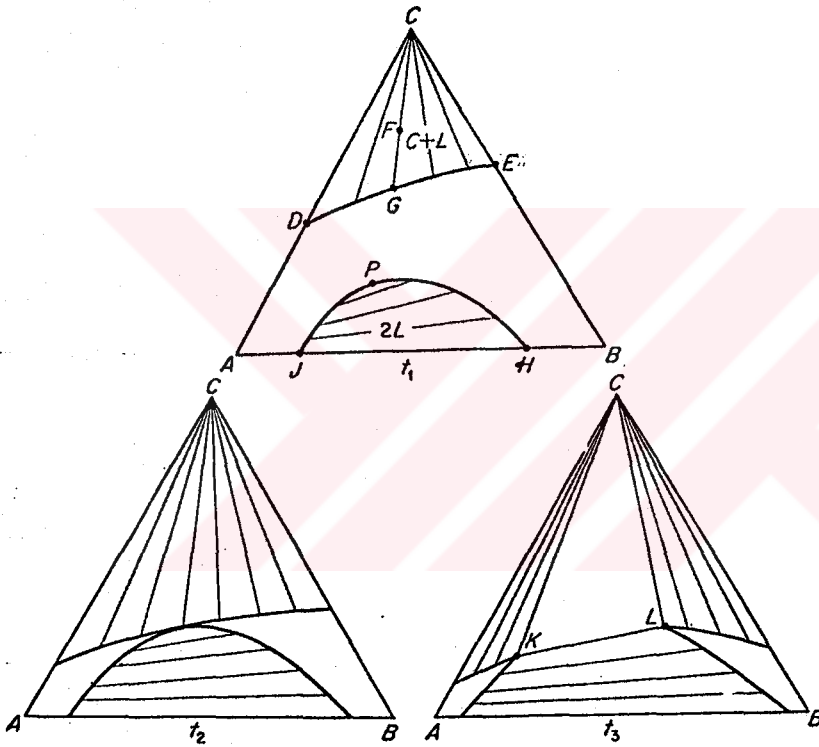
Şekil 2.11. 2. Tip Üçlü Sıvı Dengesi.

2.4.2.3. Kısmen Karışabilen Üç Sıvı Çiftinin Oluşumu

Bu sistemler diğer sistemlere göre fazla yaygın değildir ve değişen sıcaklıklarla birlikte daha karmaşık hale gelebilirler. Burada üç çift de sınırlı çözünürlüğe sahiptirler. Ekstraksiyon teknolojisinde henüz uygulaması yoktur. Etilen glikol(A)+lauril alkol(B)+nitrometan sistemi bu tipe örnek verilebilir (3).

2.4.2.4. Katı Fazların Oluşumu

Bunlara örnek olarak Şekil 2.12'deki diyagramlar verilebilir.



Şekil 2.12. Katı Faz Karışımı Dengesi.

Sıcaklık t_1 iken A ve B sıvı durumdadır ve birbirinde kısmen çözünürler, C bir katıdır. A ve B'de C'nin çözünürlüğü sırasıyla D ve E ile verilir. F üçlü bir karışıma karşılıktır. Daha düşük bir t_2 sıcaklığında karşılıklı çözünürlük daha az olur ve heterojen bölgeler genişleyerek çakışır. t_3 sıcaklığında ise ikili sıvı eğrisi katı

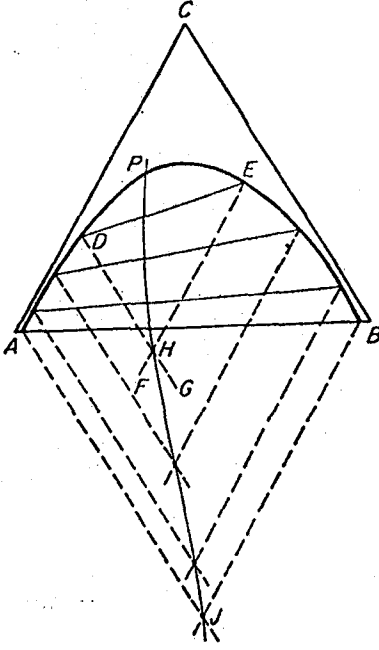
çözünürlük eğrisi ile birbirine çakışır. Buna örnek olarak anilin(A)+ izooktan(B)+naftalen(C) sistemi verilebilir (3).

2.5. Üçlü Sistemlerin Bağlantı Doğrusu Korelasyonu

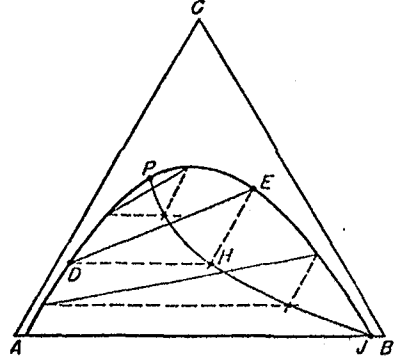
Elde edilen verilerle üçgen diyagram üzerinde doğrudan interpolasyon ya da ekstrapolasyon uygulamak oldukça hatalı sonuçlara yol açabilir. Bunu önlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve bunlarla tüm sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında faydalanılmıştır.

2.5.1. Üçgen Diyagram Üzerinde Grafik Interpolasyonu

Şekil 2.13'de DE bir bağlantı doğrusu olup DG'den CB'ye ve EF'den AC'ye paralel çizilirse H noktasında kesişirler. Bağlantı doğrusu korelasyon eğrisi veya PHJ konjugasyon eğrisi kesişen bu tip noktalardan geçirilerek elde edilir. Bağlantı doğrusu korelasyon eğrisi üzerindeki herhangi bir noktadan AC ve BC'ye paralel çizilen iki doğru, konjuge çözeltilere karşılık gelen konsantrasyonlarda çözünürlük eğrisini keserler. PHJ eğrisi tam düz olmayıp küçük bir kısmı eğriseldir ve mutlaka tepe noktasından geçer. Üç ya da dört bağlantı doğrusu bilindiği zaman interpolasyon için bu yöntem mükemmeldir. Fakat korelasyon eğrisinin eğriselliği yüzünden herhangi bir mesafeden ekstrapolasyon pek hassas olmaz. Tepe noktasının yeri sadece tepe noktasına yakın bağlantı doğruları bilindiği zaman ekstrapolasyonla bulunabilir. Bu metod geniş ölçüde uluslararası kritik tablolarında kullanılır (2). Şekil 2.14'de gösterilen grafik Sherwood(3) tarafından tasarlanmıştır. Bu modifikasyonda bağlantı doğrusu korelasyon eğrisi üçgen diyagramın dışına çıkmaz. Bu yöntemler 2.11 ve 2.12 şekillerindeki gibi dik koordinatlarda 1. ve 2. tipteki üçlü sistemlere de uygulanabilir. Hand(3), birinci tip sistemlerden, bağlantı doğruları üçgen tabanına paralel olanlar için bir yöntem geliştirdi. Ancak bu yöntem birçok sistem için uygun olamamıştır.



Şekil 2.13. Bağlantı Doğrularının Grafik İnterpolasyonu.



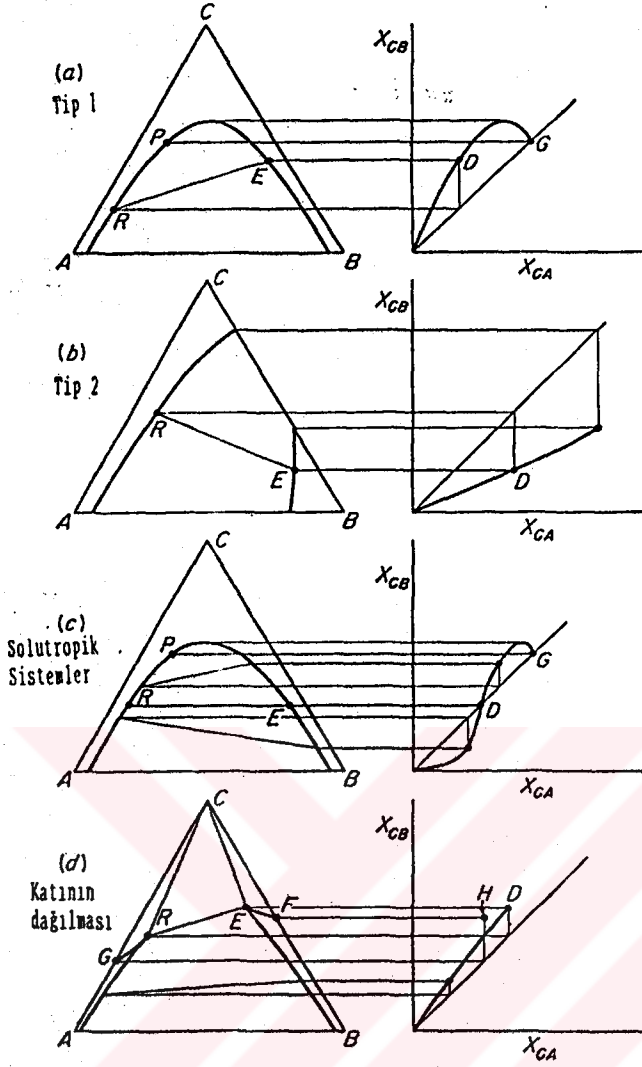
Şekil 2.14. Bağlantı Doğrularının Grafik İnterpolasyonu.

2.5.2. Dağılım Eğrileri

İnterpolasyonu kolaylaştırmak ve verileri değerlendirmek amacıyla konjuge çözeltilerin konsantrasyonları birbirine karşı grafiğe geçirilir. Bu yolla sadece ekstrapolasyon kolaylaşmakla kalmaz, aynı zamanda belirli iki bağlantı doğrusu yardımıyla diğer bağlantı doğrularının yeri tahmin edilebilir.

En basit dağılım eğrisi, çözünenin rafinat (X_{CA}) ve ekstrakt (X_{CB}) fazdaki konsantrasyonlarını birbirine karşı grafiğe geçirmekle çizilebilir. Şekil 2.15'de tipik bazı maddelerin diyagramları görülmektedir. "a" da birinci tip sistem için dağılım eğrisi üzerinde D noktası RE bağlantı doğrusuna karşılık gelir. Bu eğri bir maksimumdan geçer ve genellikle P tepe noktasına karşılık gelen G'de 45° lik bir doğruya dönüşür.

Eğri üzerindeki herhangi bir noktada X_{CB}/X_{CA} oranına dağılım katsayısı veya α denir. α , C'nin artan konsantrasyonu ile düşer ve tepe noktasında 1'e ulaşır.



Şekil 2.15, Dağılım Eğrileri.

"b" de, ikinci tip sistemlerin dağılım eğrisi gösterilmiş olup, BC ikilisindeki çözünürlüğe karşılık gelen bağlantı doğrusu 45° doğrusunu kesmez. "c" deki gibi solutropik sistemlerde yatay bağlantı keser. "d"'deki diyagram birçok katı çözünenin tipik dağılımını gösterir. A içinde çözünürlük oranına hemen hemen eşittir. Bu oranlar FG ve H noktalarıyla gösterilir. A ve B bileşenlerinin karışmazlığı büyüdükçe bu kural daha doğru olacaktır. Dağılım kanununa göre $\alpha = X_{CB}/X_{CA}$ ve verilen sıcaklıkta sabit ve sistemde C'nin konsantrasyonundan bağımsız olmalıdır. Bu C'nin çok düşük konsantrasyonlarında dağılım kanununa uyarırken Şekil 2.15'de C'nin yüksek konsantrasyonunda durum böyle

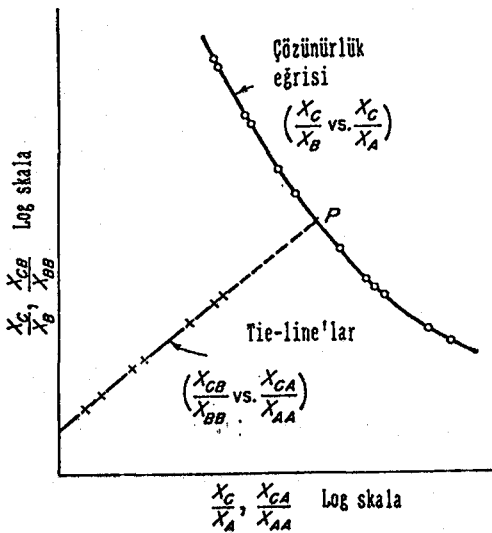
değildir. α 'nın değişmesi, artan C konsantrasyonu ile A ve B'nin çözünürlüğündeki değişmeye bağlıdır. Bu yüzden denge verilerinin sayısal olarak değerlendirilmesi yapılmaktadır. Sonuç olarak bu yöntemlerin bazısı C'den ziyade A ve B maddelerinin denge dağılımını daha iyi açıklar.

2.5.3. Verilerin Sayısal Olarak Uygulanması

1. Bachman, Brancker, Hunter ve Nash'ın ampirik eğri incelemelerinden sonra 1.tip sistemlerdeki dengeyi basit olarak tanımlayan şu ifadeyi bulmuştur. $X_{BB} = r + b(X_{BB}/X_{AA})$; burada r ve b sabitlerdir. X_{BB}/X_{AA} ya karşı X_{BB} grafiğinin çizimi ile bir doğru elde edilir.

2. Othmer ve Tobias $\log(1-X_{BB})/X_{BB}$ 'ye karşı $\log(1-X_{AA})/X_{AA}$ konjuge değerlerini grafiğe geçirerek bir doğru elde etmiştir. Bu grafik interpolasyon ve ekstrapolasyonda kullanışlıdır.

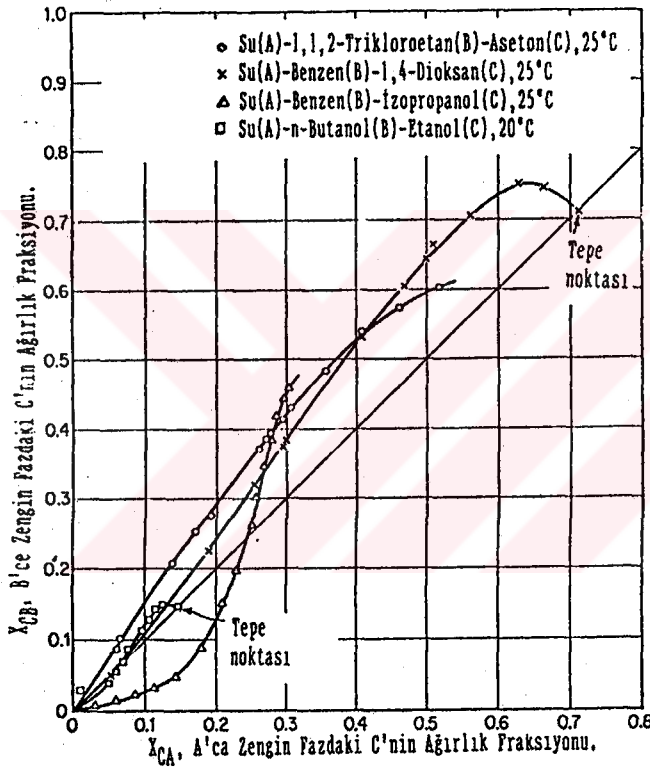
3. Hand C'nin konsantrasyonlarını da içeren ve $\log(X_{CB}/X_{BB})$ 'ye karşı $\log(X_{CA}/X_{AA})$ değerlerini grafiğe geçirerek bir doğru elde etmiştir. Bağlantı doğrusu verileri, çözünürlük eğrisi üzerinde X_C/X_A 'ya karşı X_C/X_B grafiğe geçirilirse, şekil 2.16' daki gibi iki kollu tek eğri elde edilir.



Şekil 2.16 Tepe Noktasının Tahmin Edilmesi

Burada X_A , X_B ve X_C çözünürlük eğrisi üzerindeki herhangi bir noktada bileşenlerin konsantrasyonlarıdır. Kollardan biri A'ca zengin fazı, diğeri B'ce zengin fazı gösterir. Tepe noktasında (p' de) A ve B tek faz haline gelir. Tepe noktası bağlantı doğrusunun çok küçük bir kısmını gösterdiğinden $(X_{CA}/X_{AA})_p$ ve $(X_{CB}/X_{BB})_p$ bağlantı doğrusu korelasyonu ve çözünürlük eğrisi üzerine düşmelidir.

Sonuç olarak, bağlantı doğrusunun korelasyonu ile elde edilen doğrunun, çözünürlük eğrisi ile kesiştiği nokta tepe noktasıdır.



Şekil 2.17. 1.Tip Sistemlerde Dağılım Eğrileri.

Şekil 2.17' de, Etanol+n-butanol+su ve 1,4-dioksan+benzen+su sistemlerinde ölçümler tepe noktasına kadar yapılmıştır. Ayrıca izopropanol+benzen+su dağılım eğrisinin yön değiştirdiği görülmektedir. Etanol+n-butanol+su sisteminde etanolün çok düşük konsantrasyonlarında bağlantı doğrusunda hatalar olduğu görülmüştür.

3. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerde aranan özellikler, değişik literatürlerde verilmiş olup, Treybal(3) bunlara daha ayrıntılı olarak değinmiştir. Aşağıda verilen özelliklerin tümüne sahip bir çözücü bulmak oldukça zordur. Fakat bu özelliklerin birçoğuna sahip çözücüler sıvı-sıvı ekstraksiyonunda iyi bir çözücü sayılır. Çözücü seçiminde aranan başlıca özellikler şunlardır.

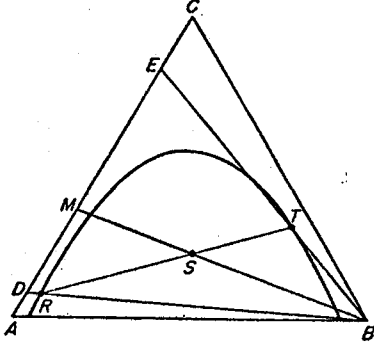
3.1. Seçimlilik

Bir çözücünün sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılabilirliğinin en önemli ölçüsüdür. Bir karışımdan bir bileşenin ayrarabilme yeteneğini gösterir. Bunun sonucu olarak çözücünün seçimliliği için bileşenlerden birini az, diğerini çok çözmelidir(22). Çözücünün suyu çözmemesi de seçimlilikte önemlidir. Zira suyun uzaklaştırılması maliyeti artırır.

Şekil 3.1'de A, B ve C bileşenlerinden oluşan birinci tip sistemlere örnek bir üçlü sistemde B çözücüsünün A bileşeni için gösterdiği seçimlilik aşağıdaki gibi tanımlanır (24).

$$\text{Seçimlilik} = \frac{y_C / y_A}{x_C / x_A} \quad (3.1)$$

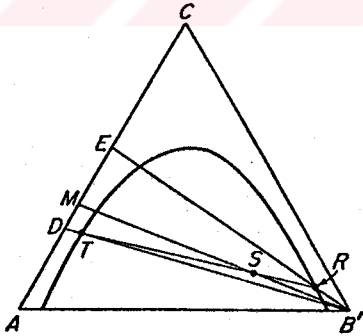
Eşitlikte y , bir bileşenin ekstrakt fazdaki, x ise aynı bileşenin rafinat fazdaki ağırlık fraksiyonudur. A ve C'den oluşan M bileşimindeki bir çözeltiye B çözücüsü ilave edilerek karıştırılıp fazlar ayrıldıktan sonra, tüm karışımların bileşimi S, fazların bileşimi ise R ve T dir. Bu fazlardan B çözücüsü uzaklaştırılırsa D ve E bileşimindeki A ve C den oluşmuş karışımlar elde edilir.



Şekil 3.1. B çözücüsü ile A'dan C'nin Seçimli Ekstraksiyonu.

Ekstraksiyonun etkinliği D ve E'nin birbirinden uzaklığı ile orantılıdır. Bu duruma göre D karışımı A bileşenince, E karışımı da C bileşenince zenginleştirilmiş olur.

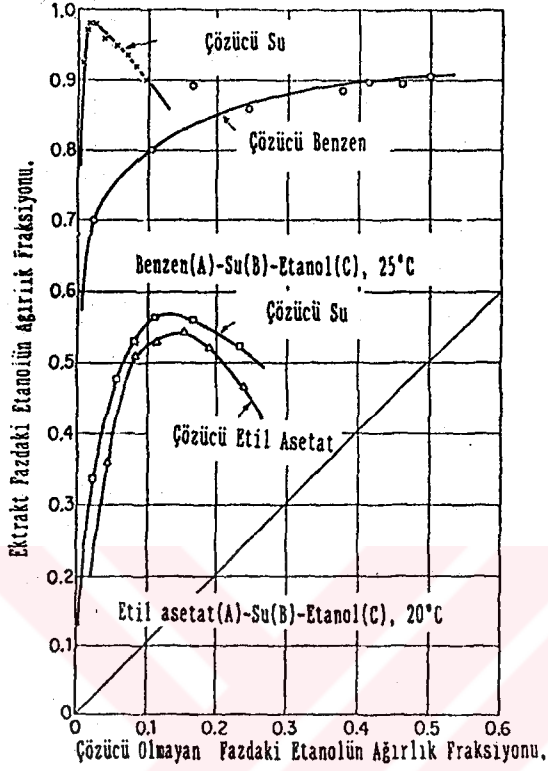
Şekil 3.2'de bu kez çözücü olarak B' kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi D ve E birbirine yakındır. Bu durumda etkili bir ayırma yapılamaz. Bağlantı doğrularının eğimi bu duruma yol açmıştır ve B çözücüsü B'-den daha iyi seçimliliğe sahiptir. Bu durumda çözünen maddenin ekstrakt fazdaki (E) kütle fraksiyonu, rafinat (D) fazdaki kütle fraksiyonundan büyük olmalıdır (3).



Şekil 3.2. A'dan B' çözücüsü ile C'nin Seçimli Ekstraksiyonu.

Bir çözücünün çeşitli sistemler karşısında gösterdiği seçimlilik, çizilen dağılma eğrilerin 45° doğrusundan en büyük uzaklaşma durumunda elde edilir. Bunun kantitatif ifadesi, E'deki C'nin ağırlık fraksiyonuna karşı D'deki C'nin ağırlık fraksiyonu grafiğe geçirilir. Eğrinin 45° doğrusunu kestiği nokta tepe noktasıdır ve bu noktada ayırma yapmak mümkün değildir.

Şekil 3.3 de 25°C'de benzen+su+etanol, 20°C'de etil asetat-su-etanol sistemi için seçimlilik eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 1.Tip Sistemlerde Seçimlilik Diyagramları.

Etanolün ekstraksiyonu için suyun benzen ve etil asetatdan daha uygun olduğu daha önceki açıklamalar yardımıyla görülebilir. Etanol ve suyun ayrılması için çözücü olarak etil asetat ve benzen arasındaki tercihte, benzen daha fazla seçimlilik özelliğinden dolayı tercih edilmelidir (28).

3.2. Dağılım Katsayısı, α

Ekstrakt fazındaki çözünenin kütesinin rafinat fazdaki çözünen kütesine oranı dağılım katsayısı (α) olarak verilir. Dağılım katsayısı büyüklüğü seçimliliği de artırır (22).

Çözücü için diğer yönlerden uygun fakat düşük bir dağılma katsayısına sahip çözücüler durumunda ekstrakte edilen maddeler iyonlaşabiliyorlarsa pH değiştirilerek dağılma katsayısı büyütülebilir. Asidik veya bazik maddelerin ekstraksiyonunda uygun pH'lar tampon ilavesi ile elde edilebilir veya ekstrakte edilemeyen bir tuz ilavesiyle α oldukça değiştirilebilir (3). Ekstraksiyon işlemleri sırasında önemli olan ekstraksiyon faktörü ϵ ,

$$\epsilon = \frac{\alpha B}{A} = \frac{\text{Ekstrakttaki çözücü miktarı}}{\text{Rafinattaki çözücü miktarı}} \quad (3.2)$$

formülü ile verilir.

3.3. Kapasite

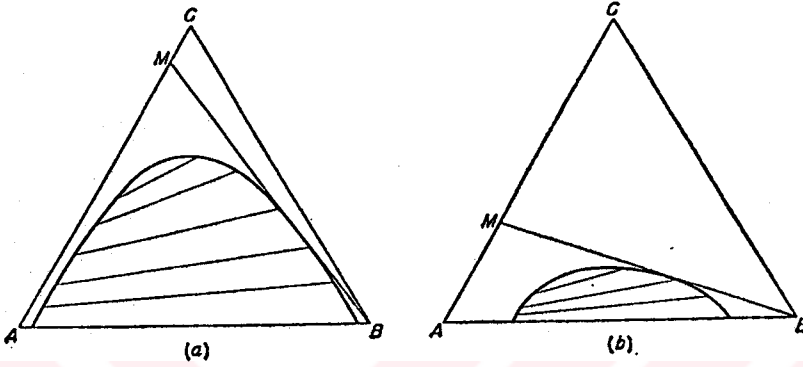
Çözücünün yüksek seçimliliği yanında ekstrakte edilecek maddeyi çok çözemiyorsa, kullanılan çözücü miktarı fazla olacağından maliyet yükselir. Üçgen diyagramda yüksek bir çözünmezlik bölgesi genellikle yüksek bir seçimliliği gösterir fakat, çözücünün kapasitesi sınırlanır. Bu yüzden seçimlilikte kapasite arasında bir denge kurulmalıdır. 1.Tip sistemlerde çözünürlük eğrisi faz diyagramını derin kesmiyorsa bu çözünenin katı olduğu durumlarda önemlidir. Örneğin kobalt klorürün sudan n-heptanla ayrılması işleminde kobalt klorürün güçlü seçimliliğinden dolayı çok iyi ayrılabilir. Fakat kobalt klorürün n-heptanda çözünürlüğünün düşük olması (%0.04) sebebiyle fazla çözücü gerekecektir. Bunun yanında yine kobalt klorürün çözünürlüğü butanolde %34.6 olmasına rağmen, seçimliliği düşük olması nedeniyle iyi bir çözücü olarak tercih edilmez (3).

3.4. Çözücünün Çözünürlüğü

1.Tip sistemlerde B çözücüsü ile A çözücüsü arasında yüksek bir çözünmezlik bölgesi oluşması gerekir. Şekil 3.7 de görüldüğü gibi

yüksek seçimlilik A-C karışımındaki konsantrasyon aralığını artırır. Şekil 3.7.a'daki ayırma b'dekinden daha iyidir. Çözünmezliğin yüksek olduğu durumlarda, çözücünün geri kazanılması daha kolaydır. B çözücüsünün a'daki çözünürlüğü sıfıra yakınsa A'ca zengin üründen çözücünün geri kazanılması gerekemeyebilir.

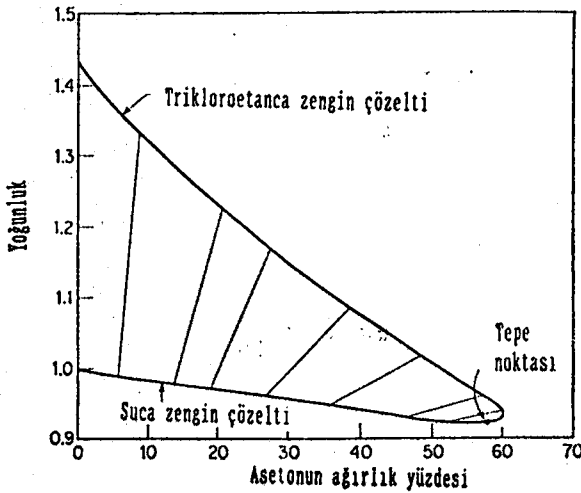
Sıcaklıktaki uygun değişme ile çözücü-çözünürlük özelliklerinde önemli derecede iyileşme sağlanabilir.



Şekil 3.7. Çözücünün Çözünürlüğünün Ekstraksiyona Etkisi.

3.5. Yoğunluk

Karışmadan sonra oluşan fazların yoğunluklarındaki farklılık önemlidir. Böylece fazlar birbirinden kolay ayrılır. Sadece saf bileşenlerin yoğunluklarının farklı olması yeterli olmayıp karışım sonucu oluşan fazların yoğunluklarının da farklı olması dikkate alınmalıdır. Şekil 3.8'de 1.Tip sistemlerde aseton+1,1,2-trikloroetan+su (aseton dağılan maddedir) sisteminde doymun fazların yoğunlukları, bağlantı



Şekil 3.8. Su(A)-1,1,2-trikloroetan(B)-aseton(C) Sisteminin 25°C'de Denge Çözeltilerinin Yoğunlukları.

doğruları ile birleşen denge fazları ile grafiğe geçirilmiştir. Su'ca zengin fazların yoğunlukları, trikloroetan'ca zengin fazların yoğunluklarından daima düşüktür. Fakat aseton konsantrasyonuyla yoğunluk farkındaki değişme genellikle büyüktür.

3.6. Yüzeyle Arası Gerilim

Meydana gelen iki sıvı faz arasındaki yüzey geriliminin büyük olması tercih edilir. Bu hızlı ayrılma için gereklidir. Fazlar arasındaki düşük yüzey gerilimi kararlı emülsiyon oluşumuna yol açar. Kısmen karışabilen iki sıvı arasındaki yüzey gerilimi, fazlarda dağılan maddenin yokluğunda en yüksek, tepe noktasında ise sıfırdır. Çünkü bu noktada bir faz oluşmaz. Doyurulmuş iki sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi, molal hacim ve hidrojen bağı oluşturma eğilimi ile ilgilidir.

3.7. Kimyasal Reaktivite ve Kararlılık

Bir ekstraksiyon işlemi sırasında karşıdaki maddelerin birbirleriyle kimyasal reaksiyona girmesi istenmez. Bunun pek çok sakıncası vardır. Bunlar; ortamda istenmeyen ürünlerin oluşumu, ürün veriminin azalması, çözücü kaybının artması, geri kazanmanın zorlaşması ve benzer pek çok faktörlerdir. Ayrıca böyle bir reaksiyon çözünenin dağılma katsayısını genellikle artırır. Eğer reaksiyon oluşumu kaçınılmaz ise bu durumda tersinir reaksiyonlar oluşacak şekilde seçim yapılır. Aksi takdirde maliyet artar.

Çözücü, oksidasyona, polimerizasyona ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalıdır.

3.8. Geri Kazanma

Genellikle çözücü destilasyon yöntemi ile geri kazanılır. Bunun için buharlaşma ısısı ve uçuculuk özelliği uygun olmalıdır. Çünkü

Ekstraksiyon işleminin ekonomik olabilmesi için çözücü tekrar kazanılmalı ve yine aynı işlemlerde en az kayıpla kullanılabilenmelidir. Böylece çözücü ile ürünlerin kirlenmesi de önlenmiş olur.

3.9. Korrozyon

Donanım maliyetini azaltmak için çözücü sisteminin korrozyona sebep olmaması gerekir. Bu yüzden ticari ekstraksiyon cihazları, korrozyona dayanıklı malzemelerden örneğin, plastik ya da plastik kaplı metallerden yapılmalıdır.

3.10. Viskozite

Çözücü viskozitesinin düşüklüğü; pompalama, çöktürme, hızlı ekstraksiyon, hızlı dispersiyon, yüksek ısı ve kütle transferi için daha düşük güç gerektirir. Bazen çözücülerin bu özelliğini iyileştirmek için düşük viskoziteli seyrelticiler karıştırılabilir. Örneğin; uranyum ekstraksiyonu için tributil fosfat, kerosen veya viskozitesi düşük bir hidrokarbon ile seyreltilir (2).

3.11. Buhar Basıncı

Buhar basıncının düşük veya yüksek olmasının avantajları ve dezavantajları vardır. Depolama ve ekstraksiyon işlemleri atmosfer basıncında veya düşük basınçlarda yapıldığı için düşük buhar basıncı istenir. Böylece çözücü kayıpları minimuma indirilir. Ancak çözücünün kolaylıkla geri kazanılmasında yüksek buhar basıncı istenir. Örneğin; sıvı propan ve sıvı kükürt dioksit petrol ürünlerinin rafinasyonunda yaygın olarak kullanılır. Böylece çözücünün geri kazanılması işleminde yüksek buharlaşma avantajından yararlanır.

3.12. Diğer zellikler

zcnn uygun Şekilde depolanabilmesi ve soğukta sıvı halde tutulabilmesi için, düşük donma noktasına sahip olması gerekir. Tehlikeli ve patlayıcı üzücü kullanımından kaçınılmalı, alevlenme noktası yüksek olmalıdır. Üzücü zehirli olmamalı, çünkü ayrılan üründe zehirli kalıntılar bırakabilir.

Ayrıca, önemli özelliklerden biri de zcnn maliyetidir. Ucuz ve yeterli miktarda bulunabilme üzücü seçiminde göz önünde bulundurulmalıdır.

4. EKSTRAKSİYON TIPLERİ VE HESAPLAMA METODLARI

4.1. Tanımlar

Kademe: Çözücü ve ekstrakte edilecek çözeltinin karıştırılarak aralarında bir dengenin kurulması ve fazların ayrılması olayıdır.

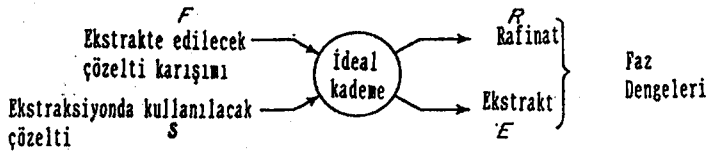
Ekstrakt: Ayrılan fazlardaki çözücüce zengin fazdır.

Rafinat: Ayrılan fazlardaki çözücüce fakir fazdır.

Teorik (ideal) Kademe: Faz teşkil edebilecek karışımın yeterince karıştırılarak temas ettirildiği, yeterli zaman bekletilerek dağılım dengesinin kurulduğu, yani rafinat ve ekstrakt fazın dengede olduğu durumdur.

Besleme: Ekstrakte edilecek maddeyi içeren karışım çözeltisidir.

İdeal kademe şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.1. İdeal kademe.

4.2. Ekstraksiyon Tipleri

4.2.1. Tek Kademeli Ekstraksiyon

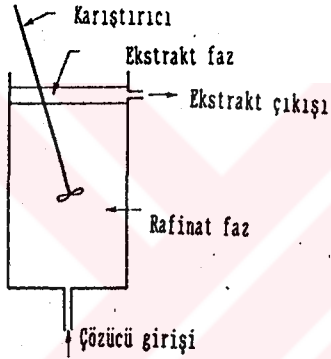
Burada ekstrakte edilecek çözelti, ekstraksiyon çözücüsü ile karıştırılır. Denge haline ulaşıldıktan sonra ekstrakt ve rafinat faz-

lar ayrılır. Rafinat faz tekrar taze çözücü ile aynı şekilde ekstrakte edilir. İşlem kesikli yada sürekli olabilir.

4.2.2. Diferansiyel Ekstraksiyon

Bu kesikli bir işlem olup, çözeltinin belli bir kısmı az miktarda çözücü porsiyonları ile ekstrakte edilir. Sonra ekstrakt faz çözeltiliden hızlı bir şekilde uzaklaştırılır.

Diferansiyel ekstraksiyon pek çok yönden diferansiyel destilasyona benzer ve endüstriyel ölçüde pek kullanılmaz. Çünkü bu tip ekstraksiyonda kademe sayısındaki artış sınırlı kalmaktadır.



Şekil 4.2. Diferansiyel Ekstraksiyon Düzeneği.

Şekil 4.2'de görülen düzenek, çözücünün ekstrakte edilecek çözeltiliden daha az yoğun olduğu durumlarda kullanılır. Önce kap çözeltili ile doldurulur ve alt taraftan çözücü gönderilir. Karıştırılıp bekletildikten sonra üstte ekstrakt, altta rafinat faz ayrılır. İşlem kesikli olarak devam eder.

4.2.3. Çapraz Akışlı Çok Kademeli Ekstraksiyon

Bu işlem kesikli veya sürekli olabilir ve rafinatın birçok kez taze ekstraksiyon çözücüsü ile temas ettiği ekstraksiyon şeklidir. Kademe sayısı sınırlandırılırsa bu işlem diferansiyel ekstraksiyona benzer.

4.2.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon

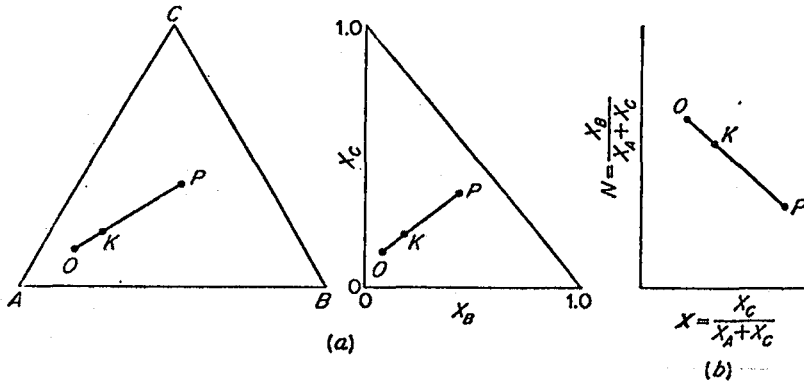
Bu işlem tek kademeli ekstraksiyonun daha geniş bir şekli olup, burada ilk kademedan alınan rafinat ardarda gelen kademelerde taze çözücülerle ekstrakte edilir. Çözelti ve çözücü ekstraktörlerin karşı uçlarından verilir. Ekstrakt ve rafinat ters yönde hareket eder. Çeşitli kademeler için farklı miktarlarda çözücü kullanılabilir. Her bir rafinat bir sonraki kademenin beslemesini oluşturmaktadır. Genellikle sürekli olan bu işlem kesikli olarak da uygulanabilir.

4.2.5. Reflaks'lı Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon

Fraksiyonlu destilasyona benzeyen sürekli bir işlemdir. Burada rafli kolonlar kullanılır. Besleme çözeltisi kolonun ortalarına yakın bir yerden, çözücü ise kolonun altından verilir. Ekstrakt ve rafinat fazlar ters akım prensibine göre akar.

4.3. Diyagramlarla Hesaplamalar

Ekstraksiyon işleminde hesaplamalar iki değişik diyagram kullanılarak yapılabilir. Birincisi üçgen diyagramlar (Bölüm II'de açıklanmıştır), diğeri ise Janecke diyagramlarıdır.



Şekil 4.3. Ekstraksiyon hesaplamaları için koordinat sistemleri. (a) Üçgen diyagramlar, (b) Janecke diyagramı.

Yukarıdaki üçgen diyagramlarda (Şekil 4.3.a) P ile O'nun karışımından oluşan K, OP üzerindedir.

Şekil 4.3.b'de Janecke diyagramı gösterilmiştir. Burada yine O noktasındaki bir karışıma P karışımı ilâve edilirse son K karışımı, OP doğrusu üzerinde meydana gelir ve,

$$\frac{O}{P} = \frac{\overline{KP}}{\overline{OK}} \quad \text{dır.} \quad (4.1)$$

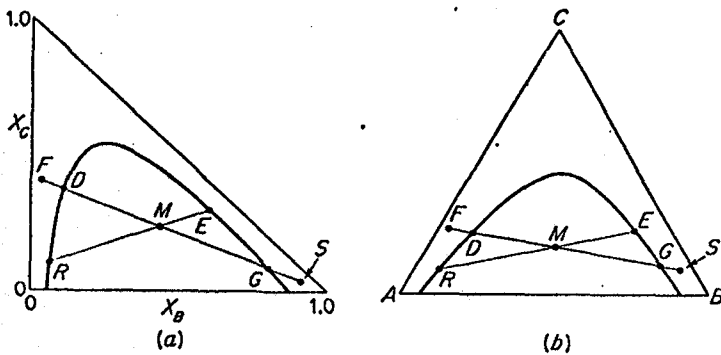
Üçgen diyagramlardaki X_C ve X_B 'nin yerini Janecke diyagramlarında N ve X almıştır ve,

$$X = \frac{X_C}{X_A + X_C} \quad N = \frac{X_B}{X_A + X_C} \quad (4.2)$$

olarak verilmiştir.

Üçgen koordinatlar daha kullanışlı olduğu için hesaplamalar bu diyagramlar üzerinde gösterilecektir.

Genellikle ekstrakte edilecek çözelti, ayrılacak madde C olmak üzere, A ve C karışımlarını içermektedir. Ekstraksiyon çözücüsü ise saf B'dir. Ancak hesaplamalarda besleme F, çözücü akımı S, ekstrakttaki C'nin kütle ya da mol fraksiyonu X_C , rafinattaki A'nın mol fraksiyonu X_{AR} şeklinde gösterilecektir.



Şekil 4.4. Tek Kademeli Ekstraksiyon.

Burada kütle dengesi,

$$F + S = R + E = M \quad \text{dır.} \quad (4.3)$$

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \quad (4.4)$$

olduğundan M bileşeni kütle dengelerinden hesaplanabilir. Böylece C dengesi,

$$FX_{CF} + SX_{GS} = MX_{CM} \quad (4.5)$$

$$X_{CM} = \frac{FX_{CF} + SX_{CS}}{M} = \frac{FX_{CF} + SX_{CS}}{F + S} \quad (4.6)$$

Benzer şekilde B dengesi,

$$X_{BM} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{M} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{F + S} \quad \text{şeklinde yazılır.} \quad (4.7)$$

Besleme çözeltisi için gerekli çözücünün miktarını hesaplamada Denklem (4.7)'den S çözülürse;

$$S = \frac{F(X_{BM} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BM}} \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir.

İki faz teşkil ederek kurulmuş bir dengede E (ekstrakt) ve R (rafinat) gibi iki çözelti meydana gelir. M,R ve E noktaları bağlantı doğrusu üzerinde bulunurlar. E ve R fazlarının bileşimlerini hesaplayabilmek için diyagramdan,

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EM}}{\overline{RM}} \quad (4.9)$$

bağıntısı yazılabilir ve burada,

$$EX_{CE} + RX_{CR} = MX_{CM} \quad \text{dir.} \quad (4.10)$$

Bunlar Denklem (4.3) ile birlikte çözülürse;

$$E = \frac{M(X_{CM} - X_{CR})}{X_{CS} - Y_{CR}} \quad \text{olur.} \quad (4.11)$$

Böylece Denklem 4.3'den R hesaplanabilir. D noktasında S'nin miktarı en az olup;

$$S_{\min} = F\left(\frac{FD}{DS}\right) = \frac{F(X_{BD} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BD}} \quad \text{dir.} \quad (4.12)$$

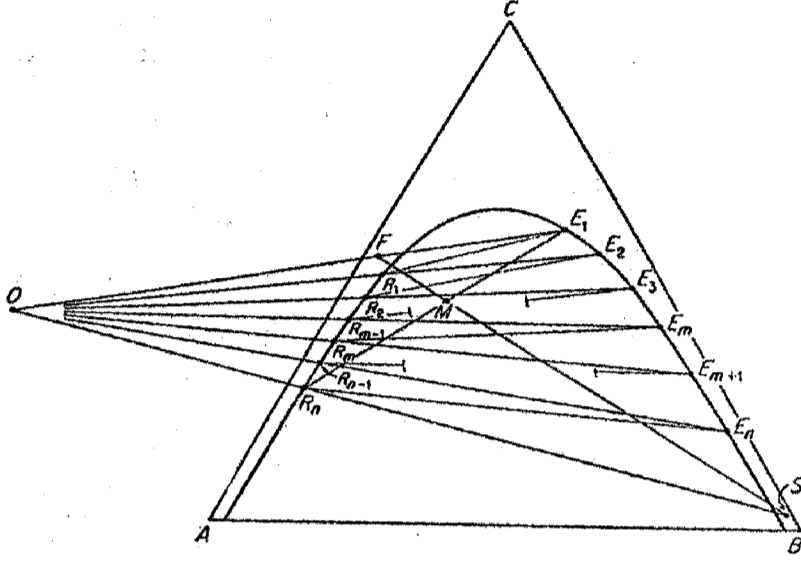
G'de çözücü miktarı maksimum olup aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$S_{\max} = F\left(\frac{GF}{GS}\right) = \frac{F(X_{BG} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BG}} \quad (4.13)$$

Endüstriyel ekstraksiyonda bu sınırlar arasındaki çözücü miktarı ile çalışılır.

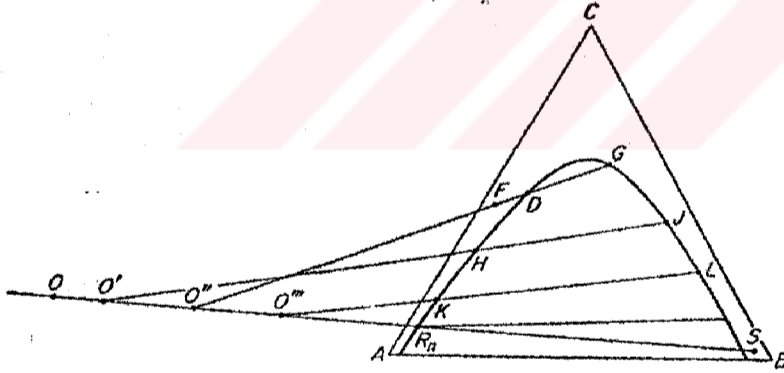
4.4. Çözücü Miktarının Limitleri

Şekil 4.5'de çok kademeli bir ekstraksiyon grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekilde, bağlantı doğrularının uzantısı bir O işletme noktasında çakışır. Uygulamada RnS doğrusu bir bağlantı doğrusu ile çakışmayabilir. Bunun yanında O noktası Rn den uzaklaştıkça çözücü miktarı artar. En az çözücü miktarı bu yolla tesbit edilebilir. Bunun



Şekil 4.5. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon.

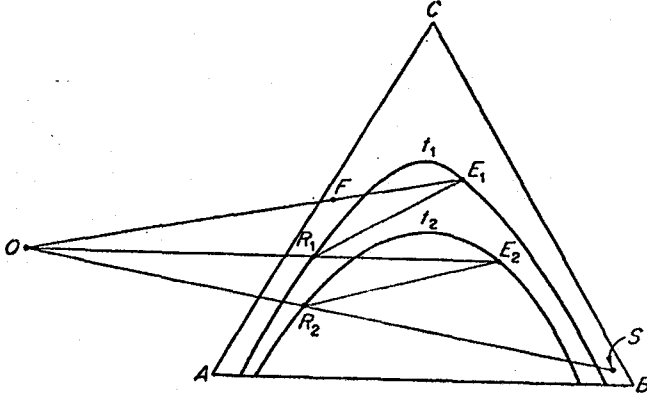
için R_nS doğrusu çizilir ve bütün bağlantı doğruları bu doğruyu kesecek şekilde uzatılır.



Şekil 4.6. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyonda Minimum Çözücü Miktarı.

R_n den en uzak kesişim noktası (Şekil 4.6'da O') en az çözücü miktarına karşılıktır. Dolayısıyla bu OR_nS doğrusunu kesen en düşük eğimli bağlantı doğrusudur. Diğer taraftan R_n 'ye en yakın kesişim en fazla çözücü miktarına karşılıktır.

4.5. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

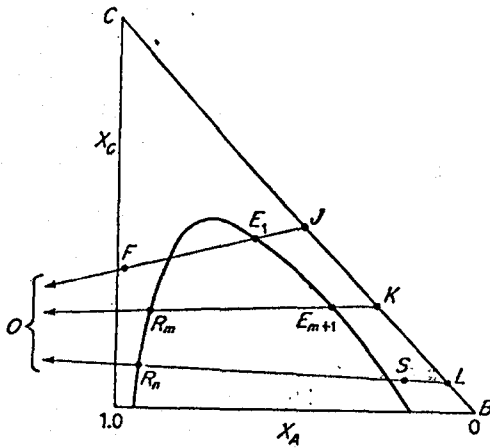


Şekil 4.7. Farklı Sıcaklıklarda İki Kademeli Zıt Akımlı Ekstraksiyon.

Şekil 4.7'de iki kademeli bir ekstraksiyonun t_1 ve t_2 sıcaklıklarında nasıl çizildiği görülmektedir.

4.6. Analitik-Grafik Hesaplama

Çoğu durumlarda O işletme noktası faz diyagramından oldukça uzağa düşer. Şekil 4.8'de F, R_n , S noktalarının yerleştirilmesinden sonra ve J'deki üçgenin BC tarafına çizilen FE_1 çizgisi üzerindeki E_1 noktası ve L noktasına çizilen R_nS doğrusundaki madde dengesi yazılırsa, FJ doğrusunun denklemi,



Şekil 4.8. O noktası çok uzak olduğundaki işlen.

$$X_C = \left(\frac{X_{CF} - X_{CS}}{X_{AF}} \right) X_A + X_{CS} \quad (4.14)$$

ve R_nL doğrusunun denklemi,

$$X_C = \left(\frac{X_{CRn} - X_{CL}}{X_{ARn}} \right) X_A + X_{CL} \quad \text{yazılırsa,} \quad (4.15)$$

Denklem (4.14) ve (4.15) tek denklem halinde birleştirilirse 0 noktasının koordinatları elde edilir:

$$X_{AO} = \frac{X_{CJ} - X_{CL}}{(X_{CJ} - X_{CF})/X_{AF} - (X_{CL} - X_{CRn})/X_{ARn}} \quad (4.16)$$

X_{CO} , Denklem (4.15)'de hesaplanan X_{AO} ile yer değiştirilerek hesaplanabilir. $OR_m E_{m+1}$ doğrusunun uzantısını gösteren K noktasının yeri aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$X_{CK} = \left(\frac{X_{CO} - X_{CRm}}{X_{ARm} - X_{AO}} \right) X_{AO} + X_{CO} \quad (4.17)$$

5. DENEYSEL KISIM

Asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonunda, Dietil metilmalonat, 1-Hezanol ve 4-Heptanon'un kullanılabilirliği deneysel çalışmalarla araştırıldı. Bu amaçla üç farklı çözücü ile meydana gelen;

Asetik Asit+Su+Dietil metilmalonat (malonik asit,metil dietil esteri)

Asetik Asit+Su+1-Hekzanol (n-hekzil alkol)

Asetik Asit+Su+4-Heptanon (dipropil keton)

sıvı-sıvı dengeleri incelendi.Bu çözücülere ait fiziksel özellikler

(2) Tablo 5.1'de verilmiştir.

Yukarıda da görüldüğü gibi üç ayrı sistemde ilk iki bileşen aynı olup üçüncü bileşen (çözücüler) farklıdır. Her üç sistem için 21, 25 ve 35°C da çözünürlük eğrileri, 21 ve 25°C da bağlantı doğruları çizilmiştir. Burada, bir sistemin sıvı-sıvı dengeleri ayrıntılı olarak anlatılmış olup, diğerlerinde de aynı yollar izlenmiştir. Deneylelerden elde edilen veri ve sonuçlar bölümün sonunda tablo ve grafikler halinde verilmiştir.

Şekil 5.1'de görülen grafikteki çözünürlük eğrisinin iki yarısı farklı deneysel verilerle çizildikten sonra birleştirilmiştir. Eğrinin sağ tarafı rafinat, sol tarafı ekstrakt fazı oluşturmaktadır.

5.1. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Termostatlı sabit sıcaklık banyosu :B. Brown marka, 0.01 °C hassasiyetli

Mikro büret: Süperior marka, 0.02 ml hassasiyetli.

5.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Asetik asit: Merck A.G. ürünü.

Dietil metilmalonat: Fluka ürünü.

1-Hekzanol: Fluka ürünü.

4-Heptanon: Fluka ürünü.

Metanol: Merck A.G. ürünü.

Etanol: Merck A.G. ürünü.

5.3. Deneyde Kullanılan Çözeltiler

Karl-Fisher çözeltisi: Merck A.G. ürünü.

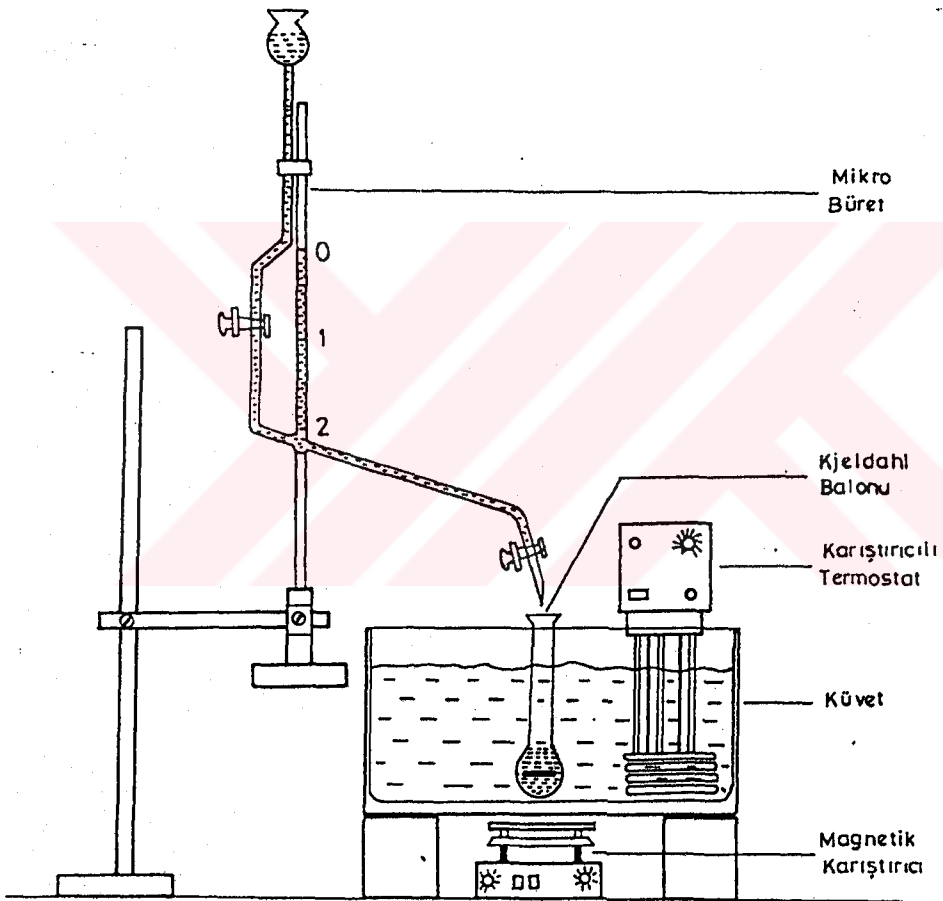
0.1N ayarlı NaOH çözeltisi: Merck A.G. ürünü NaOH kullanıldı.

% 1 lik alkollü fenol ftalein çözeltisi: Merck A.G.ürünü fenol ftalein ve etil alkol kullanılarak hazırlandı.

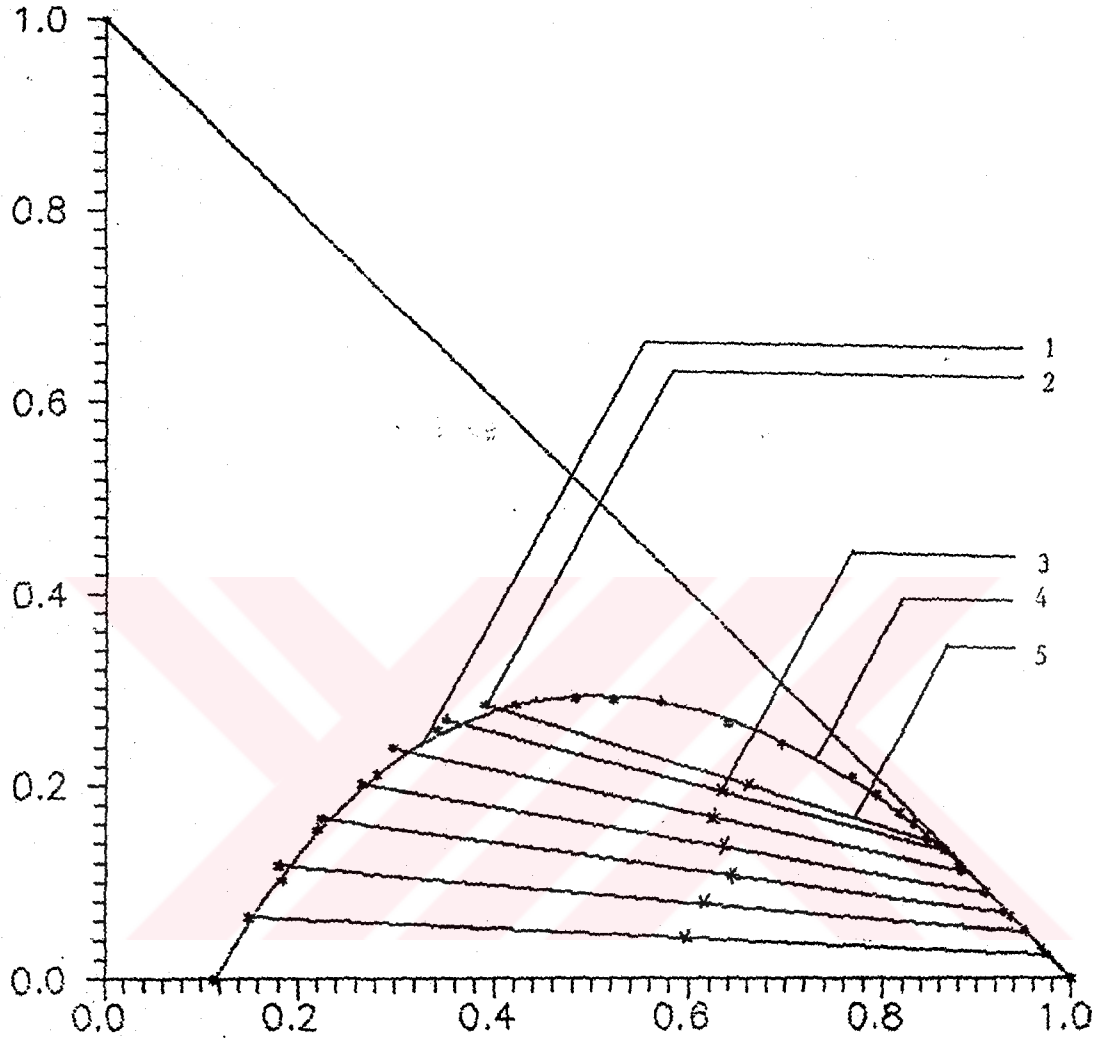
5.4. Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

5.4.1. Rafinat Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Toplam kütlesi yaklaşık 15 g ve asetik asit kütlesi %0-60 arasında değişecek şekilde Kjeldahl balonlarında, yaklaşık 10 değişik konsantrasyonda su-asetik asit çözeltileri hazırlandı. Balonlar magnetik karıştırıcı üzerindeki sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilip içerisine magnet atıldı. 10 dakika belli sıcaklıklarda, karıştırılarak banyoda tutuldu. Her bir çözeltiliye ayrı ayrı mikro büret ile damla damla çözücü ilâve edildi. Karıştırılarak sürdürülen bu işleme bulanma görülünceye kadar devam edildi ve çözücü sarfiyatı kaydedildi. Çözücü hacimleri yoğunluğuyla çarpılarak kütleleri bulundu. Daha sonra üçlü karışımın bulanma noktasındaki kütle ve mol yüzdeleri hesaplandı. 21, 25 ve 35°C'ler için sonuçlar Tablo 5.2(a), Tablo 5.2(b) ve Tablo 5.2(c)'de $X_{2,R}$ ve $X_{3,R}$ değerleri olarak verilmiştir. Suyu karşı gelen asetik asidin mol yüzdeleri grafiğe geçirilerek çözünürlük eğrisinin sağ (rafinat faz) tarafı çizildi.



Şekil 5.2. Çözünürlük Eğrisi Tayin Düzeneği.



Şekil 5.1. Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.

- 1- Çözünürlük eğrisi noktaları.
- 2- Bağlantı doğrusu noktaları.
- 3- Bağlantı doğrusu orta noktaları.
- 4- Çözünürlük eğrisi
- 5- Bağlantı doğruları.

5.4.2. Ekstrakt Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Rafinat faz (sağ taraf) da olduğu gibi toplam kütle 15 g, çözücü içerisindeki asetik asit kütlesi %0-60 arasında değişecek şekilde kjeldahl balonlarında yaklaşık 10 değişik konsantrasyonda çözücü-asetik asit çözeltileri hazırlandı. Sabit sıcaklık banyosunda karıştırılarak banyo sıcaklığı ile termal dengeye getirildi. Sonra mikro büretle damla damla her birine destile ve deiyonize edilmiş saf su ilâve edilerek bulanma noktasındaki su sarfiyatı bulundu. Bu işlemler üç değişik sıcaklıkta 10 değişik çözeltiyle tekrarlandı. Bileşenlerin bulanma noktasındaki kütle yüzdeleri ve mol yüzdeleri hesaplandı. 21, 25 ve 35°C için sonuçlar Tablo 5.2(a), Tablo 5.2(b) ve Tablo 5.2(c)'de $X_{2,E}$ ve $X_{3,E}$ değerleri olarak verilmiştir. Suyu karşı gelen asetik asidin mol yüzdeleri grafiğe geçirilerek çözünürlük eğrisinin sol (ekstrakt faz) tarafı çizildi.

Deneysel verilerle elde edilmiş eğrinin her iki tarafı ve tamamı için aşağıdaki polinom öngörülmüştür.

$$X_{2,k} = \sum_{i=0}^n C_i X_{3,k}^i \quad (5.1)$$

Bu denklemin C_i katsayıları denel verilerden yararlanarak tayin edilmiştir (19). Burada;

n = parametre sayısı,

k = E veya R (ekstrakt veya rafinat faz),

x_2 = asetik asidin mol fraksiyonu,

x_3 = suyun mol fraksiyonudur,

i = Polinomdaki terimlerin sayısı.

Bu denklemden en küçük standart sapmayı veren C_i katsayıları bulundu. Bu katsayılar Tablo 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'de ekstrakt

ve rafinat faz için ayrı ayrı verilmiştir. Bu parametreler kullanılarak eğriler düzgün bir şekilde çizildi, eğri üzerindeki noktalar ise deneysel noktaları göstermektedir.

5.5. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Deneyin ikinci kısmında, Şekil 5.1'de gösterilen çözünürlük eğrisinin üzerinde bağlantı doğrularının çizimi için gerekli olan noktalar deneye bulundu (29).

Bu amaçla önce karışmazlık bölgesinin (eğrinin altında kalan alan) orta kısımlarından, mol yüzdesi olarak suyu yaklaşık %50, asetik asidi %2-30 arasında, çözücü yüzdesi ise bunlara bağlı olarak değişen orta nokta karışım çözeltilerinden 6-8 tanesi 10 ml'lik santrifüj tüplerinde hazırlandı. Tüpler sabit sıcaklık banyosunda 1 saat bekletilerek termal dengeye getirildi. Ağızları mantarla kapatılan tüpler 2 dakika süre ile kuvvetlice çalkalandı. Çalkalama işleminin banyo sıcaklığında gerçekleştirilmesine özen gösterildi. Sonra tüpler sabit sıcaklık banyosunda bir saat daha bekletildi. 5400 devir/dakika hızla dönen santrifüje karşılıklı yerleştirilerek 2 dakika santrifüjlendi. Santrifüjleme işlemi tamamlandıktan sonra tekrar sabit sıcaklık banyosunda yarım saat daha bekletildi. Daha sonra fazlar mikropipet ve kapiler damlalıklar yardımı ile ayrıldı. Ayrılan fazlar temiz tüplere alındı. Her faz için ikişer adet asetik asit ve su tayini yapılarak sonuçların ortalamaları alındı.

5.5.1. Fazlarda Asetik Asit Tayini

Her bir fazdan 2'şer numune alınarak asetik asit tayini yapıldı. 2 ayrı erlene bir pipetle 5'er ml etanol alındı. Terazide daraları alınan erlenlere damlalıkla 0.0001-1.0000 g arasında değişen numuneler kondu. Tekrar tartılarak 0,1 mg hassasiyetinde kütleleri kaydedildi. 3 damla fenolftalein indikatörü damlatılarak bir magnetik

karıştırıcı üzerinde ayarlı NaOH çözeltisi ile ilk pembe renk görülünceye kadar titre edildi (15, 16). Sarfiyatlar kaydedildi. Asetik asit yüzdesi;

$$\% \text{Asetik Asit} = N \times V \times 0.06005 \times 100 / T$$

formülünden hesaplandı ve mol yüzdelere çevrildi. Burada;

N : NaOH'ın normalitesi,

V : NaOH sarfiyatı (ml),

T : Tartılan madde miktarı (g) dır.

21 ve 25°C için yapılan bu sonuçlar Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(c)'de verilmiştir.

5.5.2. Fazlarda Su Tayini

Su tayini için bürete doldurulan Karl Fischer çözeltisinin ışıktan etkilenmemesi için, büret alüminyum folyo ile sarıldı. Nem çekmesi için büretin tepe kısmına CaCl₂ tüpü yerleştirildi. Titrasyon erleninin ağzı çift delikli bir mantarla kapatılıp, deliklere takılan kapiler borulardan birisi silikon hortumla büretin ucuna bağlandı. Diğerinin ucu çok ince çekilerek yine CaCl₂ tüpü ile teması sağlanarak büretten titrantın damlaması sağlandı.

Hem rafinat hem de ekstrakt fazlarda ikişer tayin yapıldı. İki ayrı erlene 5'er ml mutlak metanol ilâve edildi. Metanol içerisindeki az miktardaki su, Karl Fischer çözeltisi ile renk kahverengine dönünceye kadar titre edildi (15, 16). Sonra darası alınarak 0.0001-0.1000 g arasında değişen miktarlarda numuneler tartılarak 0.1 mg hassasiyetinde kaydedildi. Bu sırada numunedeki sudan dolayı erlen içeriğinin rengi açıldı. Daha sonra çözeltinin rengi, Karl-Fischer çözeltisinin renginin aynı oluncaya kadar Karl-Fischer çözeltisi ile titre edilerek sarfiyatlar kaydedildi. Aynı titrasyon işlemi tartımı belli saf

su ile yapılarak Karl-Fischer çözeltilisinin ayarı yapıldı ve 1 ml çözeltilinin 5 mg suya eşdeğer olduğu bulundu. Su yüzdesi;

$$\%Su = (S \times 5 / 1000) \times 100 / T$$

formülünden hesaplandı ve mol yüzdelere çevrildi. Burada;

S = Karl-Fischer sarfiyatı (ml),

T = Alınan numune miktarı (g) dir.

21 ve 25°C için yapılan bu sonuçlar Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(c)'de verilmiştir.

5.6. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Ekstrakt ve rafinat fazlarında tayin edilen asetik asit ve suyun mol yüzdelere karşı gelen noktalar üçlü faz diyagramında grafiğe yerleştirildi. Herbir karışım için ekstrakt ve rafinat fazlarında belirlenen noktaların birleştirilmesiyle bağlantı doğruları çizildi. Bu doğruların çiziminde kullanılan deneysel sonuçlar Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(c)'de verilmiştir. Şekil 5.3(a), Şekil 5.3(b) ve Şekil 5.3(c)'de bağlantı doğrularının grafiği gösterilmiştir. Bağlantı doğrularının başlangıçta hazırlanan karışım orta noktalarından geçmelerine özen gösterildi.

Bağlantı doğrularının Bachman(12), Hand(13,10,17,20), Othmer-Tobias(13,10,20), Selectivity(3) ve Regresyon(3) metodlarıyla korelasyonu yapıldı. Bu denklemler;

$$\text{Bachman;} \quad X_{3R} = a_1 + b_1 \frac{X_{3R}}{X_{1E}} \quad (5.2)$$

$$\text{Othmer;} \quad \ln\left(\frac{1-X_{1E}}{X_{1E}}\right) = a_2 + b_2 \ln\left(\frac{1-X_{3R}}{X_{3R}}\right) \quad (5.3)$$

$$\text{Hand;} \quad \ln \frac{X_{2R}}{X_{3R}} = a_3 + b_3 \ln \frac{X_{2E}}{X_{1E}} \quad (5.4)$$

$$\text{Selectivity; } \ln \frac{X_{2R} X_{1E}}{X_{1R} X_{2E}} = a_4 + b_4 \ln \frac{X_{1E} X_{3R}}{X_{3E} X_{1R}} \quad \text{dır.} \quad (5.5)$$

Denklemlerdeki a_j ve b_j parametreleri, Tablo 5.2(a), Tablo 5.2(b) ve Tablo 5.2(c)'de verilen deneysel verilerden yararlanılarak en küçük kareler yöntemiyle bulundu. Bu parametreler Tablo 5.5(a), Tablo 5.5(b) ve Tablo 5.5(c)'de verilmiştir. Her sistem için asetik asidin dağılıma katsayısı, $\alpha = X_{2E}/X_{2R}$ formülünden hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(c)'de verilmiştir. X_{2R} 'ye karşı X_{2E} grafiğe geçirilerek dağılıma eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler Şekil 5.6(a), Şekil 5.6(b) ve Şekil 5.6(c)'de verilmiştir.

Tepe noktasında $X_{1E}=X_{1R}$; $X_{2E}=X_{2R}$ ve $X_{3E}=X_{3R}$ olacağından Hand, Othmer-Tobias ve Bachman denklemlerinde Newton-Raphson(30) yöntemiyle tepe noktası hesaplanarak Tablo 5.7(a), Tablo 5.7(b) ve Tablo 5.7(c)'de verilmiştir. Dağılıma eğrisi için öngörülen polinomun katsayıları Tablo 5.6(a), Tablo 5.6(b) ve Tablo 5.6(c)'de verilmiştir. Her sistem için X_{2E} 'nin X_{2R} 'ye karşı dağılım eğrileri çizildi. Bu eğriler Şekil 5.6(a), Şekil 5.6(b) ve Şekil 5.6(c)'de gösterilmiştir. Bu eğrilerin 45° doğrusunu kestiği noktalar denge çözümlerinin tepe noktalarını vermektedir. Bu noktada $X_{2E}=X_{2R}$ 'dir.

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Organik Çözücülerin Fiziksel Özellikleri.

	Dietil Metilmalonat	1-hekzanol	4-heptanon
Molekül Ağırlığı, g/mol	174.20	102.18	114.19
Safılık Derecesi, Ağırlıkça %	>99	>99	>98
Yoğunluk, d_4^{20}	1.020	0.818	0.814
Kaynama Noktası, 760 mmHg, °C	78-80(K _p 10)	156	143
Kırılma indisi, n_D^{20}	1.413	1.418	1.407
Erime(donma) Noktası, 760 mmHg, °C	—	-46.7	-33
Buharlaşma Isısı, kkal/mol	—	12.708	13.452

Tablo 5.2(a). Diyetil Metilmalonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Çözünürlük Eğrisi
Sonuçları.

$x_{i,E}$ Ekstrakt Fazın Mol Fraksiyonu, $x_{i,R}$ Rafinat Fazın Mol Fraksiyonu

T/K	294.0			298.0			308.0					
	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$
0.0000	0.1550	0.0000	0.9970	0.9970	0.0000	0.1710	0.0000	0.9980	0.0000	0.1940	0.0000	0.9990
0.0555	0.1863	0.0227	0.9762	0.9762	0.0490	0.1961	0.0227	0.9759	0.0221	0.2026	0.0229	0.9764
0.1124	0.2253	0.0383	0.9616	0.9616	0.0968	0.2274	0.0372	0.9616	0.0469	0.2136	0.0379	0.9613
0.1430	0.2500	0.0637	0.9365	0.9365	0.1400	0.2611	0.0625	0.9365	0.0815	0.2313	0.0625	0.9366
0.1740	0.2792	0.1324	0.8589	0.8589	0.1780	0.3000	0.1295	0.8617	0.1144	0.2520	0.1293	0.8614
0.2123	0.3250	0.1561	0.8274	0.8274	0.2040	0.3331	0.1572	0.8262	0.1639	0.2945	0.1563	0.8248
0.2411	0.3737	0.1847	0.7844	0.7844	0.2320	0.3800	0.1865	0.7834	0.2042	0.3490	0.1845	0.7818
0.2609	0.4264	0.2280	0.7017	0.7017	0.2445	0.4114	0.2281	0.7005	0.2181	0.3741	0.2262	0.6937
0.2704	0.4747	0.2551	0.6255	0.6255	0.2599	0.4635	0.2438	0.6579	0.2295	0.4000	0.2345	0.6688
0.2723	0.5000	0.2645	0.5847	0.5847	0.2648	0.5250	0.2608	0.5799	0.2425	0.4349	0.2455	0.6277
		0.2699	0.5547						0.2539	0.4760	0.2532	0.5847
									0.2586	0.5263		

Tablo 5.2(c). 4-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Çözünürlük Eğrisi Sonuçları.
 $x_{1,E}$ Ekstrakt Fazın Mol Fraksiyonu, $x_{1,R}$ Rafinat Fazın Mol Fraksiyonu

T/K	294.0			298.0			308.0		
	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{3,R}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{3,R}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{3,R}$
0.0000	0.0679	0.0000	0.9992	0.0000	0.0826	0.0000	0.9988	0.0000	0.0990
0.0281	0.0798	0.0306	0.9683	0.0490	0.1046	0.0331	0.9653	0.0682	0.1317
0.1239	0.1255	0.0614	0.9370	0.0826	0.1203	0.0611	0.9369	0.1376	0.1707
0.1676	0.1519	0.0893	0.9080	0.1452	0.1549	0.1144	0.8818	0.2399	0.2425
0.2651	0.2364	0.1169	0.8793	0.2002	0.1901	0.1707	0.8197	0.3001	0.3105
0.3113	0.3023	0.1687	0.8219	0.2556	0.2387	0.1961	0.7907	0.3221	0.3598
0.3386	0.3840	0.2290	0.7450	0.3021	0.2960	0.2331	0.7451	0.3302	0.3995
0.3430	0.4268	0.2969	0.6325	0.3277	0.3588	0.2640	0.6987	0.3333	0.4407
0.3407	0.4754			0.3402	0.4393			0.3297	0.4937

Tablo 5.3(a). Dietyl Metilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Bağlantı Doğrusu Sonuçları ve Asetik Asidin Dağılıma Katsayıları. $x_{i,B}$ Başlangıç Gözeltisinin Mol Fraksiyonu, $x_{i,E}$ Ekstrakt Fazın Mol Fraksiyonu, $x_{i,R}$ Rafinat Fazın Mol Fraksiyonu.

T/K	294.0						298.0						
	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$
0.0368	0.6364	0.0560	0.1850	0.0262	0.9704	2.14	0.0370	0.6432	0.0548	0.2004	0.0257	0.9707	2.13
0.0680	0.6470	0.0978	0.2200	0.0473	0.9480	2.07	0.0775	0.6246	0.1154	0.2426	0.0506	0.9442	2.28
0.0882	0.6706	0.1330	0.2550	0.0665	0.9276	2.00	0.0975	0.6333	0.1432	0.2603	0.0627	0.9314	2.28
0.1247	0.6478	0.1767	0.2901	0.0955	0.8970	1.85	0.1126	0.6598	0.1660	0.2797	0.0767	0.9164	2.16
0.1571	0.6375	0.2089	0.3250	0.1182	0.8712	1.76	0.1359	0.6525	0.1904	0.3005	0.0944	0.8969	2.02
0.1877	0.6458	0.2350	0.3834	0.1351	0.8534	1.74	0.1562	0.6331	0.2150	0.3400	0.1063	0.8335	2.01
0.2105	0.6492	0.2640	0.4565	0.1673	0.8156	1.58	0.1863	0.6487	0.2500	0.4200	0.1381	0.8496	1.81
0.2568	0.6209	0.2758	0.5407	0.1995	0.7605	1.38	0.2100	0.6522	0.2677	0.4730	0.1579	0.8244	1.71

Tablo 5.3(b). 1-Hekzanol(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bağlantı Doğrusu Sonuçları ve Dağılıma Katsayıları $x_{i,B}$ Başlangıç Gözeltisinin Mol Fraksiyonu, $x_{i,E}$ Ekstrakt Fazın Mol Fraksiyonu, $x_{i,R}$ Rafinat Fazın Mol Fraksiyonu.

T/K	294.0										298.4									
$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α
0.0263	0.7731	0.0618	0.3250	0.0104	0.9802	5.94	0.0258	0.7763	0.0680	0.3500	0.0157	0.9798	4.33							
0.0497	0.7526	0.1058	0.3475	0.0213	0.9695	4.97	0.0588	0.7439	0.1175	0.3747	0.0285	0.9743	4.12							
0.0753	0.7251	0.1431	0.3700	0.0366	0.9560	3.91	0.0756	0.7246	0.1370	0.3902	0.0362	0.9638	3.78							
0.1006	0.6992	0.1711	0.3900	0.0508	0.9385	3.37	0.1005	0.7038	0.1730	0.4140	0.0549	0.9476	3.15							
0.1261	0.6752	0.1847	0.4300	0.0585	0.9150	3.16	0.1284	0.6755	0.1865	0.4405	0.0697	0.9252	2.68							
0.1495	0.6504	0.2085	0.4500	0.0736	0.9000	2.83	0.1487	0.6537	0.2006	0.4630	0.0815	0.9148	2.46							

Tablo 5.3(c). 4-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Bağlantı Doğrusu Sonuçları ve Dağılıma Katsayıları. $x_{i,B}$ Başlangıç Çözeltilisinin Mol Fraksiyonu, $x_{i,E}$ Ekstrakt Fazın Mol Fraksiyonu, $x_{i,R}$ Rafinat Fazın Mol Fraksiyonu.

T/K	294.0										298.4									
$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$	α							
0.0304	0.7317	0.0504	0.0852	0.0265	0.9659	1.90	0.0338	0.6596	0.0494	0.1045	0.0289	0.9701	1.71							
0.0645	0.6902	0.0994	0.1041	0.0509	0.9487	1.95	0.0588	0.6364	0.0755	0.1185	0.0435	0.9475	1.74							
0.0872	0.6767	0.1334	0.1234	0.0677	0.9280	1.97	0.0935	0.5999	0.1255	0.1445	0.0710	0.9250	1.77							
0.1154	0.6488	0.1674	0.1504	0.0848	0.9060	1.97	0.1219	0.5717	0.1651	0.1654	0.0925	0.9049	1.78							
0.1572	0.6043	0.2263	0.1805	0.1165	0.8828	1.94	0.1540	0.5395	0.1966	0.1871	0.1100	0.8816	1.79							
0.2103	0.5484	0.2727	0.2454	0.1452	0.8455	1.88	0.1738	0.5238	0.2211	0.2005	0.1243	0.8730	1.78							
0.2755	0.5005	0.3250	0.3250	0.1900	0.7900	1.71	0.2691	0.4995	0.3131	0.3151	0.1950	0.7911	1.61							

Tablo 5.4(a). Dietyl Metilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Çözünürlük Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

		Parametreler						
T/K	Faz	n	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	10 ³ S.Sapma
294.0	Ekstrakt	4	-0.4211	3.6695	-7.0283	6.0918	-2.3314	0.1396
	Rafinat	4	0.1876	0.2128	0.3687	-1.0012	0.2285	0.1007
	Her ikisi	4	-0.4082	3.5116	-6.3819	5.0470	-1.7732	0.4950
298.0	Ekstrakt	4	-0.6448	6.0297	-16.9250	24.2543	-14.4899	0.5147
	Rafinat	4	0.0293	0.6231	0.2976	-1.4931	0.5400	0.5338
	Her ikisi	4	-0.4574	3.7030	-6.7424	5.4165	-1.9253	1.9593
308.0	Ekstrakt	4	-1.0596	9.6968	-28.7213	40.0089	-21.6512	1.3122
	Rafinat	4	0.0019	0.6857	0.2008	-1.3834	0.4929	0.6043
	Her ikisi	4	-0.5854	4.4803	-8.5793	7.2952	-2.6158	4.3432

Tablo 5.4(b). 1-Hekzanol(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Güzünlük Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

T/K	Faz	n	Parametreler						
			C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄	10 ³ S.Sapma
294.0	Ekstrakt	4	-0.9984	4.1603	-0.9969	-8.1987	6.6920	0.2503	
	Rafinat	4	-0.0085	0.7024	-0.0670	-0.8170	0.1881	0.7148	
	Her ikisi	4	-1.2285	6.7382	-10.9568	7.6846	-2.2379	2.7960	
298.0	Ekstrakt	4	-1.0883	4.8353	-3.4492	-4.3175	4.5864	0.5260	
	Rafinat	4	0.4144	-1.0004	2.1620	-1.7863	0.2037	0.8866	
	Her ikisi	4	-1.2450	6.6593	-10.6444	7.3758	-2.1489	2.6587	
308.0	Ekstrakt	4	-3.7507	25.6690	-65.9471	79.9846	-38.3375	0.4291	
	Rafinat	4	0.1007	-0.0934	1.5479	-2.0475	0.4855	2.9423	
	Her ikisi	4	0.4482	-5.4584	19.3678	-23.7455	9.3974	15.8076	

Tablo 5.4(c). 4-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Çözünürlük Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

		Parametreler						
T/K	Faz	n	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	10 ³ S.Sapma
294.0	Ekstrakt	4	-0.2096	3.6855	-9.7460	13.2330	-8.2425	0.5441
	Rafinat	4	-0.6809	4.5587	-6.6323	3.2965	-5.5426	0.5326
	Her ikisi	4	-0.1752	3.0150	-5.8730	4.5637	-1.5358	3.3624
298.0	Ekstrakt	4	-0.2273	3.1458	-4.7263	-0.9997	4.8977	0.6026
	Rafinat	4	5.4013	-18.3738	23.2860	-11.6683	1.3461	6.4260
	Her ikisi	4	-0.2269	3.2567	-6.2780	4.8851	-1.6431	3.4032
308.0	Ekstrakt	4	-0.2322	2.4745	-0.3828	-9.9958	10.7164	0.5921
	Rafinat	4	-0.2578	1.8924	-1.0370	-1.4753	0.8742	7.7928
	Her ikisi	4	-0.2918	3.5754	-7.0162	5.7429	-2.0164	6.1338

Tablo 5.5(a). Dietil Metilmalonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları.

T/K	294.0			298.0			
Korelasyon	Eş.No	a_i	b_i	R_i^2	a_i	b_i	R_i^2
Othmer-Tobias	3	2.5063	1.1186	0.9510	2.1699	0.9612	0.8847
Hand	4	-1.5109	0.7592	0.9842	-1.5873	0.7659	0.9896
Selectivity	5	0.0690	0.6552	0.9975	-0.4372	0.7273	0.9688

Tablo 5.5(b). 1-Hekzanol(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları.

T/K	294.0			298.0				
Korelasyon	Eş.No	a_i	b_i	R_i^2	a_i	b_i	R_i^2	
Bachman	2	1	1.1079	-0.0816	0.9972	1.0965	-0.0671	0.9755
Othmer-Tobias	3	2	2.0228	0.6619	0.9939	2.1439	0.6287	0.9813
Hand	4	3	-1.7638	0.8824	0.9964	-2.0701	0.8923	0.9251
Selectivity	5	4	-0.6764	0.8325	0.9770	-0.5446	0.7589	0.9404

Tablo 5.5(c). 4-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları.

T/K	294.0				298.0			
Korelasyon	Eş.No	i	a_i	b_i	R_i^2	a_i	b_i	R_i^2
Bachman	2	1	1.1187	-0.1505	0.9623	1.1431	-0.1708	0.9430
Othmer-Tobias	3	2	2.1144	1.2110	0.9888	1.7145	1.0421	0.9636
Hand	4	3	-1.3082	0.7834	0.9964	-1.2013	0.7951	0.9967
Selectivity	5	4	-0.8722	0.7777	0.9455	-0.4284	0.7289	0.9563

Tablo 5.6(a). Dietyl Metilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri.

Parametreler							
T/K	n	C ₀	C ₁	C ₂	10 ² C ₃	10 ⁴ C ₄	S.Sapma
294.0	4	-0.8240	2.7983	-0.1535	0.9049	-2.4106	0.13439
298.0	4	-3.4118	4.1125	-0.2919	1.5175	-3.4648	0.21346

Tablo 5.7(a). Dietyl Metilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

T/K	X ₂	X ₃
294.0	0.2369	0.6788
298.0	0.2344	0.6803

Tablo 5.6(b). 1-Hekzanol(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri.

Parametreler							
T/K	n	$10^3 C_0$	C_1	C_2	C_3	C_4	S.Sapma
294.0	4	18.8106	4.7546	-44.6030	239.7751	-562.123	0.00169
298.0	4	3.9162	5.0362	-49.2587	273.2000	-642.6006	0.00393

Tablo 5.7(b). 1-Hekzanol(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

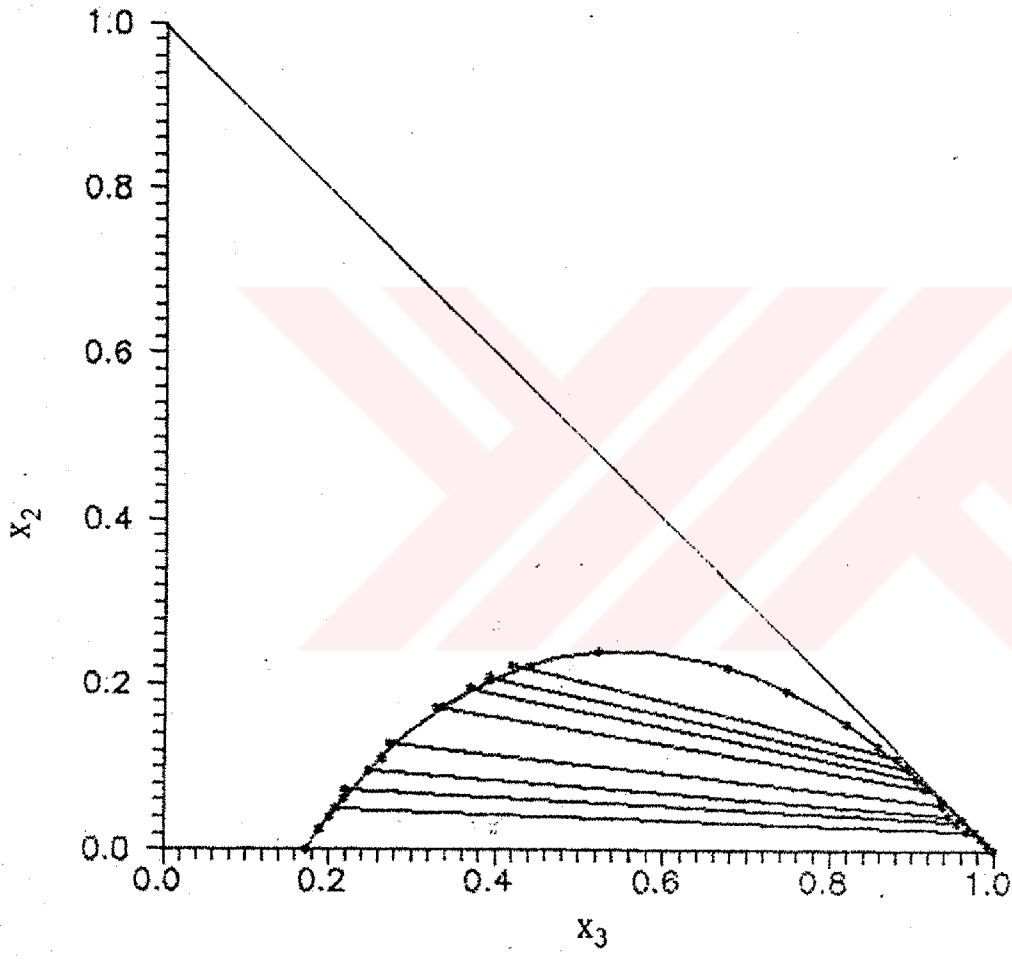
T/K	X_2	X_3
294.0	0.2045	0.7289
298.0	0.1990	0.7302

Tablo 5.6(c). 4-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri.

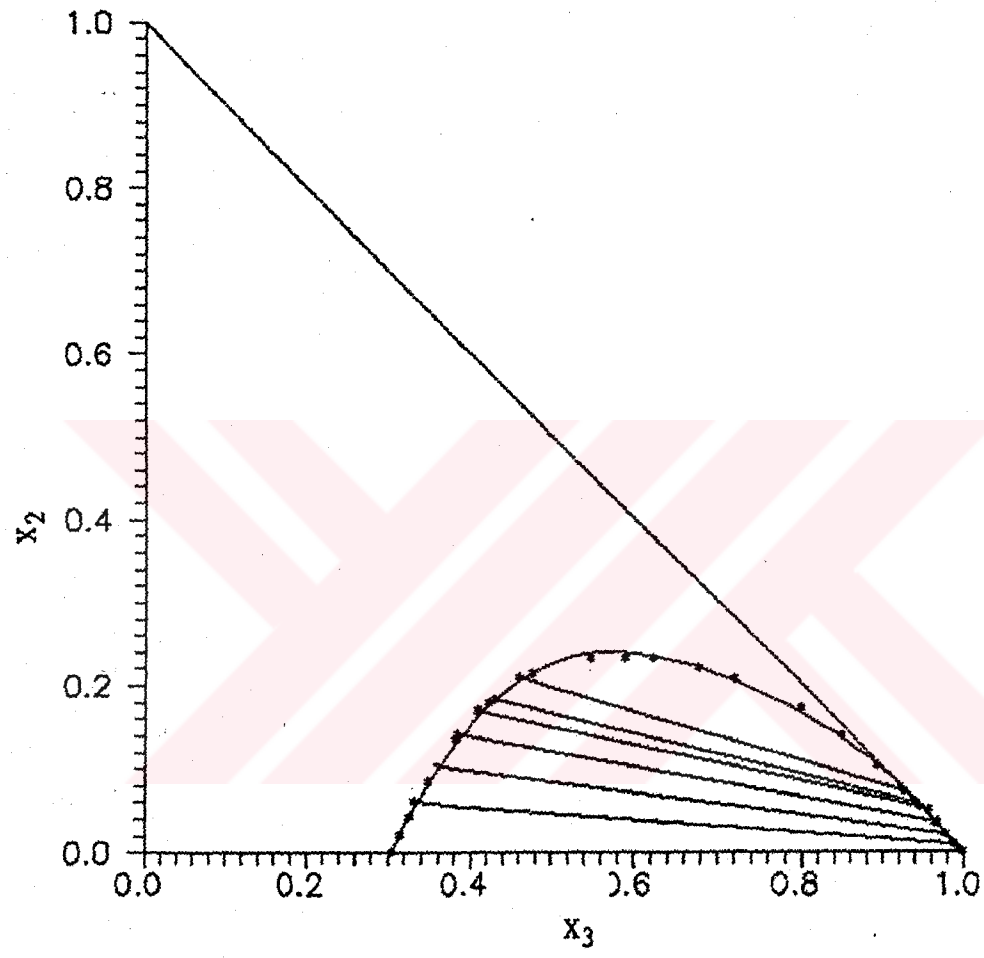
Parametreler							
T/K	n	C ₀	C ₁	C ₂	10 ² C ₃	10 ⁴ C ₄	S.Sapma
294.0	4	0.0136	1.8021	0.0435	-0.2958	0.2179	0.01417
298.0	4	0.4815	1.3829	0.0682	-0.3510	0.2721	0.02180

Tablo 5.7(c). 4-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

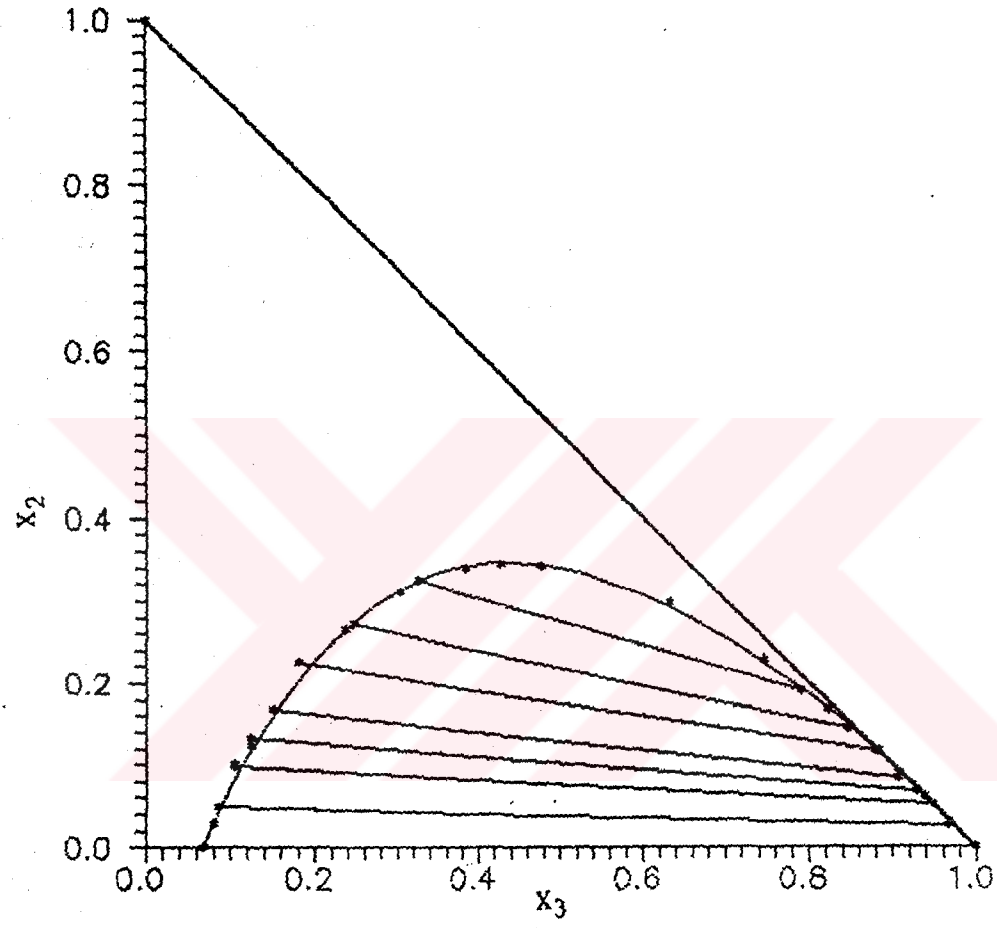
T/K	X ₂	X ₃
294.0	0.3055	0.5704
298.0	0.3030	0.6328



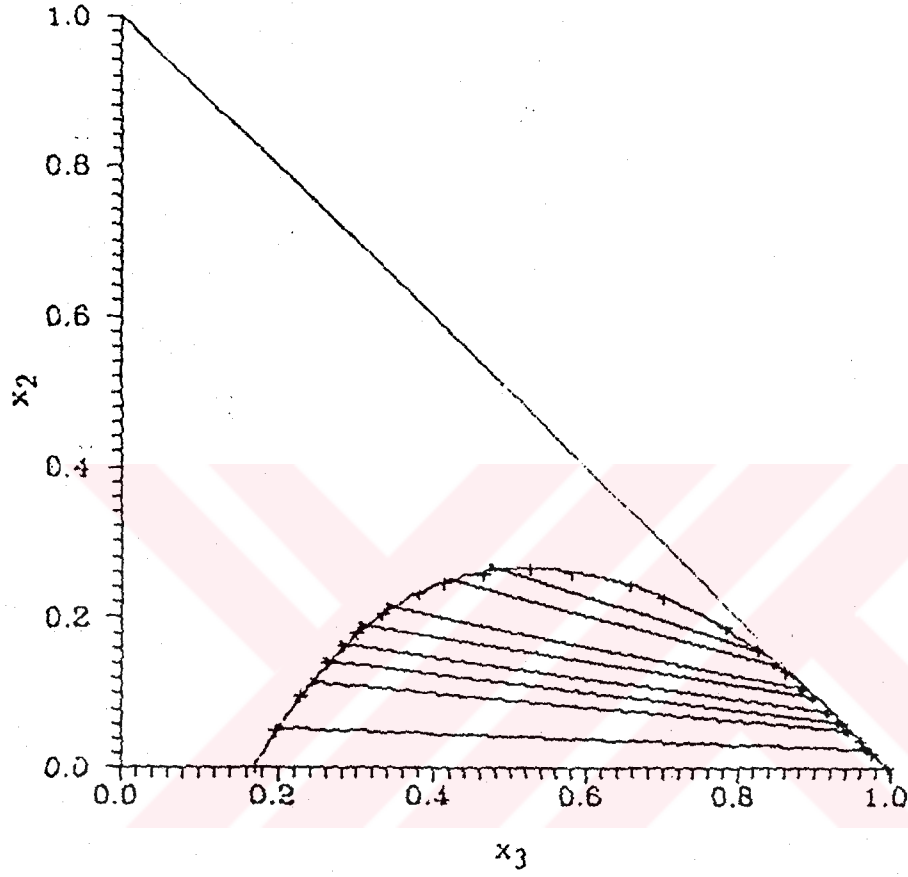
Şekil 5.3(a). 21°C'de Dietil Metilmalonatın Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



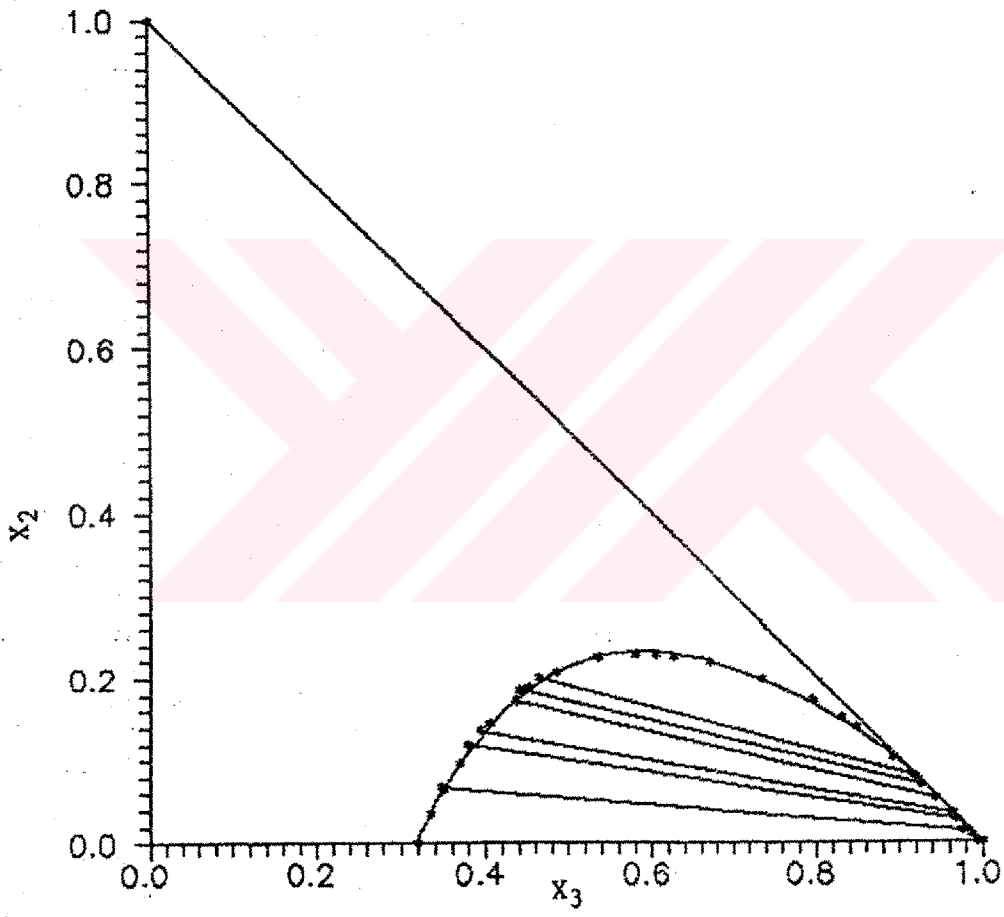
Şekil 5.3(b). 21°C'de 1-Hekzanolun Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



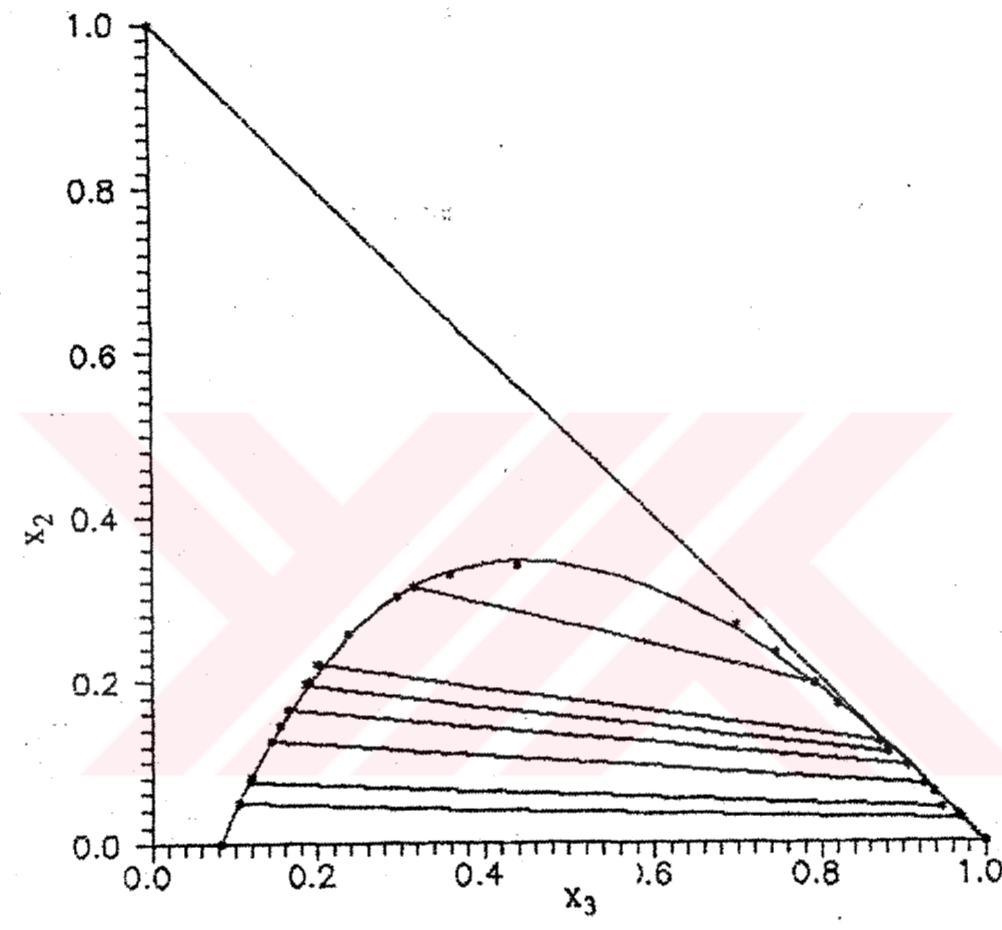
Şekil 5.3(c). 21°C'de 4-Heptanonun Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



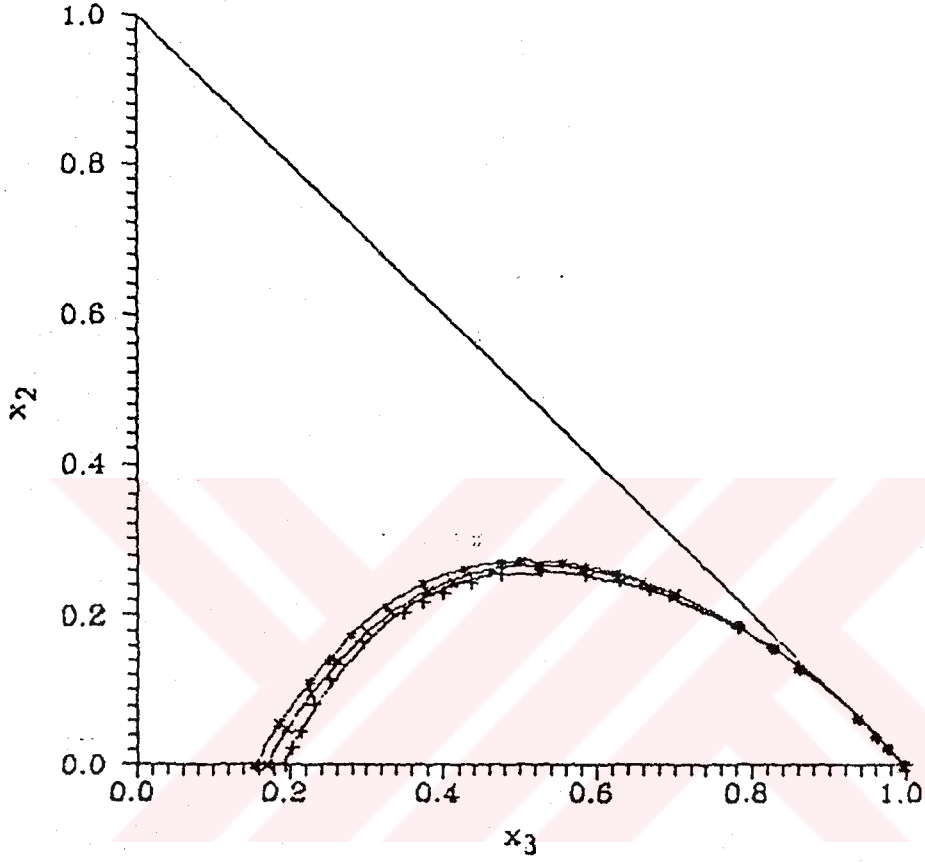
Şekil 5.4(a). 25°C'de Dietil Metilmalonatın Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



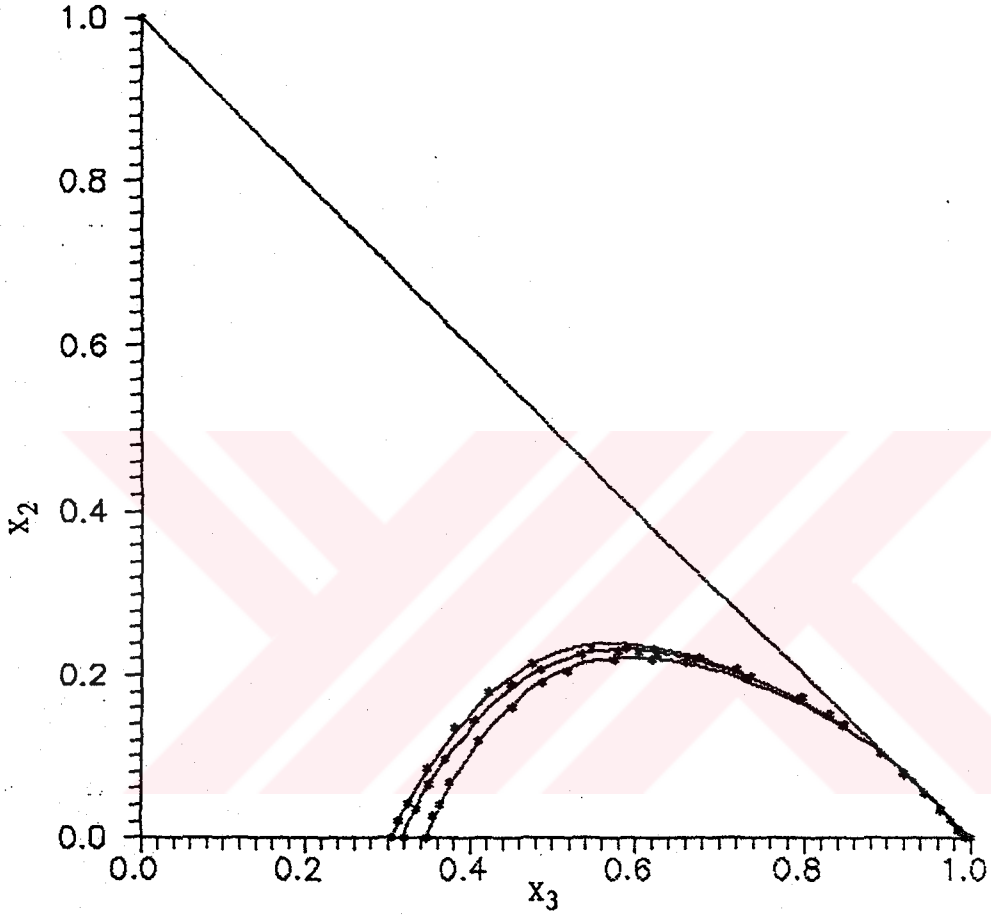
Şekil 5.4(b). 25°C'de 1-Hekzanolun Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



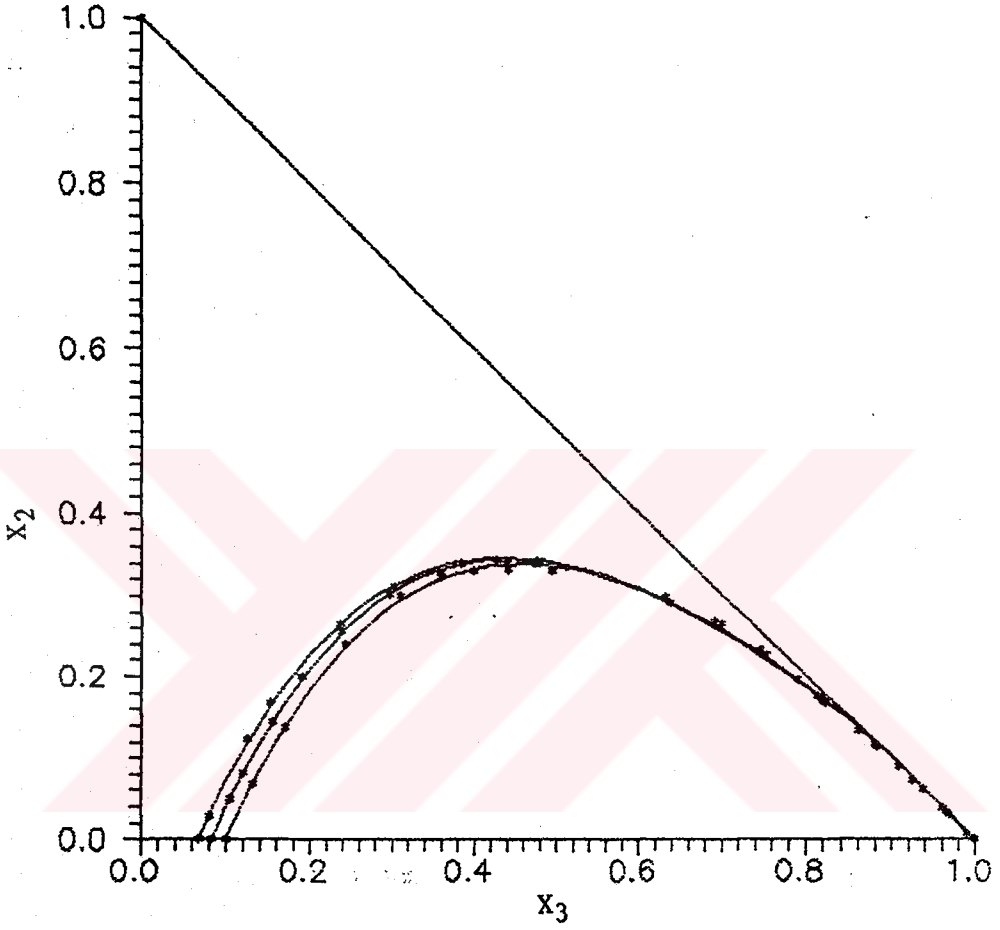
Şekil 5.4(c). 25°C'de 4-Heptanonun Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları.



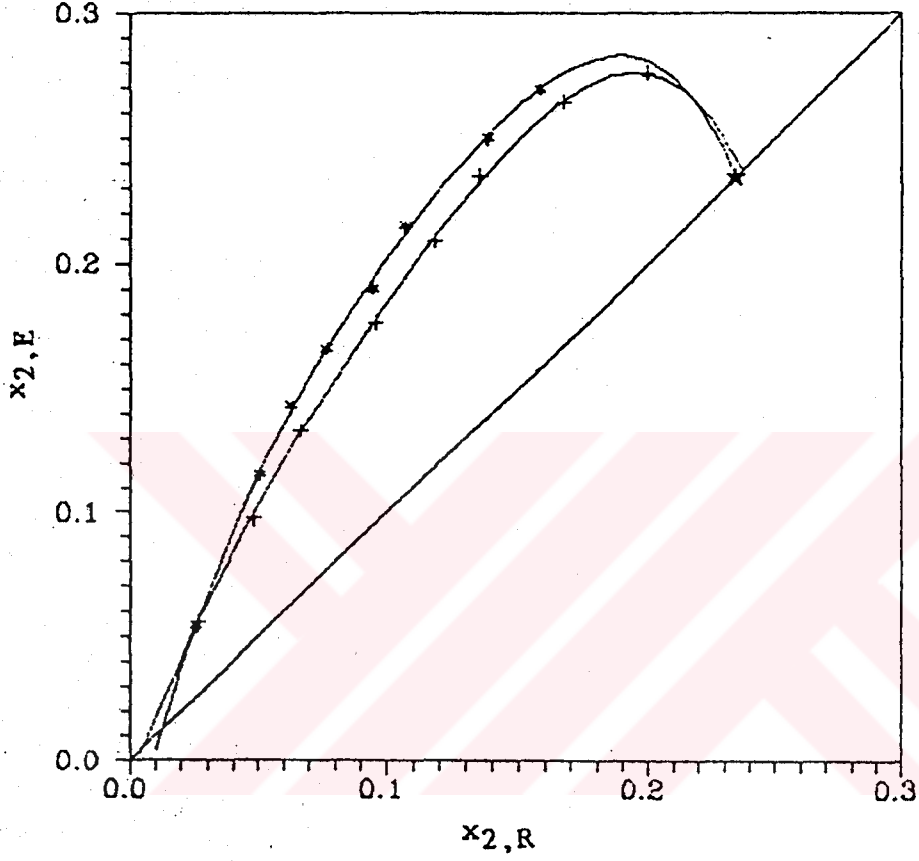
Şekil 5.5(a). 21, 25 ve 35°C'de Dietil Metilmalonatın Çözünürlük Eğrileri.



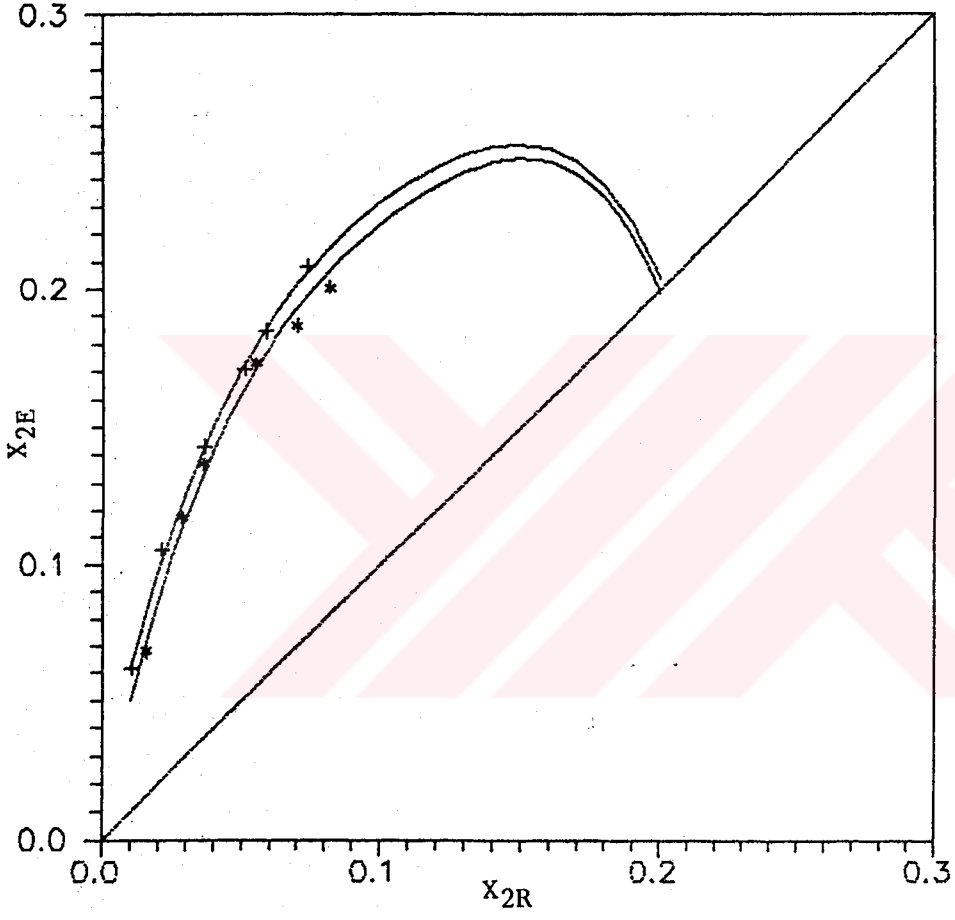
Şekil 5.5(b). 21, 25 ve 35°C'de 1-Hekzanolun Çözünürlük Eğrileri.



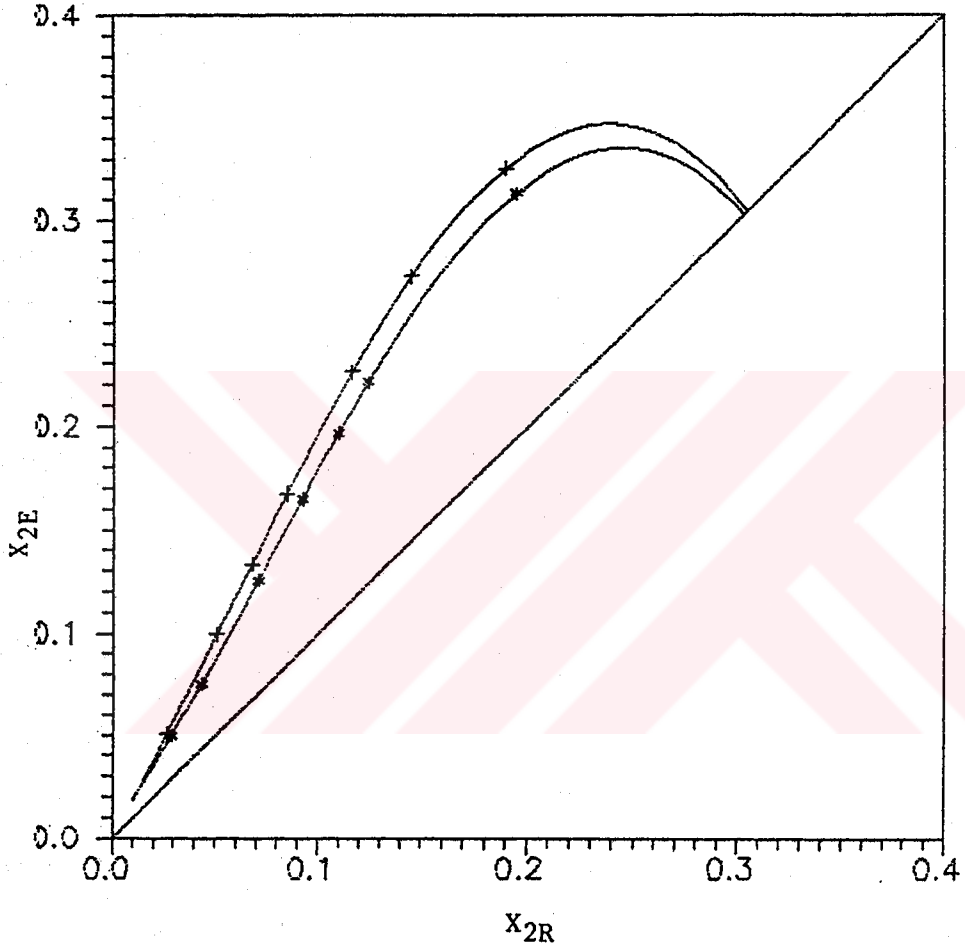
Şekil 5.5(c). 21, 25 ve 35°C'de 4-Heptanonun Çözünürlük Eğrileri.



Şekil 5.6(a). Diethyl Metilmalonatın 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikte Bulunması.
*, 21°C eğrisi; +, 25°C eğrisi.



Şekil 5.6(b). 1-Hekzanolun 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikte Bulunması.
+, 21°C eğrisi; *, 25°C eğrisi.



Şekil 5.6(c). 4-Heptanonun 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikte Bulunması.
+, 21°C eğrisi; *, 25°C eğrisi.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, kaynama noktaları asetik asitten daha yüksek olan dietil metilmalonat, 1-Hekzanol ve 4-Heptanon gibi çözücülerin 21, 25 ve 35°C'lerde sulu çözeltilerinden asetik asidin ekstrakte edilebilirliği araştırıldı.

Önce her üç sistem için de 21,25 ve 35°C'lerde, deneysel denge verilerinden yararlanarak çözünürlük eğrileri çizildi (Şekil 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c)). Çalışılan sıcaklıklar oda sıcaklığına yakın seçilmiştir. Çünkü ekstraksiyon süresince fazla enerji tüketilmemesi için bu sıcaklıklar genellikle tercih edilir.

Çözünürlük eğrilerinin altında kalan bölge ne kadar büyükse ekstraksiyon için avantaj o kadar artar. Bu bölge ne kadar dar ise, belli bir sıcaklıkta değişik bileşimlerdeki fazları ayırma imkanı o kadar azalır. Bu durumun farklı üç sistem için değişiklik gösterdiği görüldü (Şekil 5.5(a), 5.5(b), 5.5(c)). Daha yüksek sıcaklıklarda eğri altında kalan bölge daralmakta ve çizilebilecek bağlantı doğrusu sayısında azalmaktadır. Her bir bağlantı doğrusu ise ekstraksiyonda bir kademeyi gösterir. Çalışılan üçlü sistemlerin çözünürlük eğrilerine baktığımızda, eğrinin altında kalan bölgenin çözücüye göre büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir; 4-heptanon > dietil metilmalonat > 1-hekzanol. Bu değerlendirmeye göre, çözücünün ekstraksiyonda kullanılabilirliğinde aynı sıraya göre dezavantaj artar.

Daha sonra 21, 25 ve 35°C'lerde yine her üç sistem için, Bölüm 5'de anlatıldığı gibi, deneysel verilerden bağlantı doğruları çizilmiş (Şekil 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c)), Bachman, Othmer, Hand ve Selectivity testleri uygulanıp, denel verilerin uygunluğu görülmüştür.

Bu verilerden dağılma katsayısı (α) hesaplandı. α , ekstrakt fazdaki asetik asidin rafinat fazdaki asetik aside oranından (X_{2E}/X_{2R})

bulunmuştur (Tablo 5.3(a), 5.3(b) ve 5.3(c)). α 'nın sayısal değerinin büyüklüğü çözücünün çözme kapasitesini gösterir ki bu bağlantı doğrularının eğimidir. Üçlü sistemlerdeki çözücülerin α değerleri büyükten küçüğe doğru şöyledir; 1-hekzanol > dietil metilmalonat > 4-heptanon. Yukarıdaki çözücüler için hesaplanan dağılma katsayıları 1'den büyük olduğu için her üç çözücü de ekstraksiyonda kullanılabilir. Fakat burada 1-hekzanolün diğer çözücülerden daha yüksek çözme kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Ekstraksiyon işlemine kademe kademe devam edildiğinde öyle bir noktaya gelinir ki, bu nokta çözümlülük eğrisinin tepe noktasıdır ve bu noktada ekstrakt fazdaki asetik asitle rafinat fazdaki asetik asit miktarı aynı değere sahiptir.

Tepe noktası bulunurken ekstrakt fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu ile rafinat fazdaki asetik asit arasında bir grafik çizildi. Bu eğri asetik asidin fazlar arasındaki dağılma eğrisidir (Şekil 5.6 (a), Şekil 5.6(b), Şekil 5.6(c)). Bu eğrinin 45° doğrusunu kestiği nokta ise deneysel olarak bulunan tepe noktasıdır.

Sonuç olarak, bütün bu deneysel veriler, teorik uygulamaları, sonuçları ve tartışmalar; dietil metilmalonat, 1-hekzanol ve 4-heptanon'un asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonunda kullanılabileceğini göstermiştir.

7. KAYNAKLAR

1. Monnier, E., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Ed. Wiley, New York, 8, (1965) 386-404.
2. Weast, R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition CRC Press Inc., Florida, 1984.
3. Treybal, R. E., Liquid Extraction, Second Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.
4. Shreve, R. N., Chemical Process Industries, Third Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
5. Correa, J.M., Blanco, A. ve Arce, A., Liquid-Liquid Equilibria of the System Water+Acetic Acid+Methyl-Isopropil Ketone between 25 and 55°C, J.Chem. Eng. Data, 34, (1989) 415-419.
6. Garcia, A. A., ve King C. J., The Use of Basic Polymer Sorbents for the Recovery of Acetic Acid from Dilute Aqueous Solution, Ind. Eng. Chem. Res., 28, (1989) 204-212.
7. Sorensen, J.M.; ve Arlt, W., Liquid - Liquid Equilibrium Data Collection DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 5, 3 (1980) 446-456.
8. Huang, H., Study of Ternary Liquid-Liquid Equilibria and of Multi-phase Equilibria, Fluid Phase Equilibria, 65, (1991) 181-207.
9. Saravanan, G. ve Srinivasan, D., Liquid - Liquid Equilibria for the System Ethyl Acetate-Acetic Acid-Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salts, J. Chem. Eng. Data, 30, 2 (1985) 166-171.
10. Celma, P., Barrera, A.ve Carcamo, J., Datos de Equilibrio Para el Sistema Ternario Cloroformo agua-ácido acético, Afinidad, 420, (1989) 147-150.
11. Esquivel, M.M.ve Bernardo-Gil, Liquid-Liquid Equilibria for the Systems Water-Alcohols-Acetic Acid, M.G., Fluid Phase Equilibria, 57, (1990) 307-316.

12. Bubani, B.ve Francesconi, R., Liquid-Liquid Equilibria for the Systems 1,3-Dioxolane-Ethyl Acetate-Ethylene Glycol at T=291.15, 301.15, and 311.15K, J. Chem. Eng. Data, 32, (1987) 354-356.
13. Celma, P., Barrera, A.ve Balana, A., Datos de Equilibrio Para el Sistema Ternario Metil Isobutil Cetona-agua-ácido acético, Afinidad, 420, (1989) 117-121.
14. Shah, D.J.ve Tiwari, K. K., Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid Between Water and Organic Solvent, J. Chem. Eng. Data, 26, 4 (1981) 375-387.
15. Ratkovics, F., Palagyi-Fenyés, B., Hajos-Szikszay, E.ve Dallos, A., (Liquid+Liquid) Equilibria of (ethanoic acid+an alkanol or a ketone or an ester or an aromatic hydrocarbon+water) at the Temperature 293.15K, J. Chem. Thermodynamic, 23, (1991) 859-865.
16. Battler, J.R., Clarck, W.M.ve Rowley, R.L., Liquid-Liquid Equilibria for the System Cyclohexane + 2-Propanol + Water at 293.15, and 323.15K, J. Chem. Eng. Data, 30, (1985) 254-259.
17. Triday, J. O., Liquid-Liquid Equilibria for the System Benzene+ Water + Methanol, J. Chem. Eng. Data, 29, 3 (1984) 321-324.
18. Lee, Y.Y., Lee, Y.W., Hong, W.H. ve Lee, H., Liquid-Liquid Equilibria for the System Water+tert-Butyl Alcohol+Diisobutylene at 25, 45, and 75°C, J. Chem. Eng. Data, 33, 3 (1988) 258-260.
19. Camahan, B., Luther, H.A.ve Wilkes, J.O., Applied Numerical Methods, Chapter 1, Wiley, New York, 1969.
20. Cabezas, J.L., Barcena, A.L., Coca, J.ve Cockrem, M., Extraction of Furfural from Aqueous Solutions Using Alcohols, J. Chem. Eng. Data, 33, 4 (1988) 135-137.
21. Nagata, I., Ternary Liquid-Liquid Equilibria of (Methanol+Methylcyclohexane+Propanols or Butanols), F. Phase Equilibria, 65, (1991) 239-251.
22. Brown, W. V., Economics of Recovering Acetic Acid, Chem. Eng. Progress, 59, 10 (1963) 65-68.
23. Gülbaran, E., Kimya Mühendisliği Unit Operasyonları, Cilt III, İstanbul, 1981.

24. Çataltaş, İ., Kimya Mühendisliğine Giriş, Cilt 1, İstanbul, 1972.
25. Barrow, G. M. Physical Chemistry, Second Edition, Kogakusha Co., Tokyo, 1966.
26. Uyanık, G., Fizikokimya-I, İkinci Baskı, K.T.Ü Basımevi, Trabzon, 1985.
27. Berkem, A.R., Baykut, S., Fizikokimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1975.
28. Awward, M. A., Salman, M. A., ve Hassan, F. A., Liquid-Liquid Equilibria for the Systems γ -Butyrolactone-n-Heptane-Benzene, γ -Butyrolactone-n-Heptane-Toluene, and γ -Butyrolactone-n-Heptane-p-Xylene, J. Chem. Eng. Data, 33, (1988) 263-268.
29. Brandani, V., Chlanese, A., Rossi, M., Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Water-Ethanol-Benzene System, J. Chem. Eng. Data, 30, (1985) 29-32.
30. Nagata, I., Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures Formed by 1-Propanol, Acetonitrile and Benzene, F. Phase Equilib., 24, (1985) 279-287.

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Yozgat'ın Çandır ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini Çandır Lisesi'nde tamamladı. 1985 yılında K.T.Ü Kimya Bölümüne başladı. 1989 yılında aynı bölümden " Kimyager " ünvanı ile mezun oldu. 1990 yılında Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmektedir.