

29493

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

ASETİK ASİT + SU + (DİETİLFENİL MALONAT, DİETİL MALEAT, 2-HEPTANON)
ÜÇLÜ KARIŞIMLARININ SIVI-SIVI DENGELERİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Sinan NOHUT

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.12.1993

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 25.01.1994

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

ARALIK - 1993

TRABZON

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, endüstride büyük önemi olan asetik asidin, sulu çözeltilerinden elde edilmesinde kullanılabilen en uygun çözücülerin seçimine katkıda bulunmaya gayret edilmiştir. Bu amaçla kaynama noktaları asetik asitten büyük olan ve suda çözünmeyen dietilfenil malonat, dietil maleat ve 2-heptanon ile asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonunda gerekli olan sıvı-sıvı denge verileri deney olarak tespit edilmiştir. Bu verilerden yararlanarak çizilen grafiklerden asetik asidin ekstrakte edilebilirliği araştırılmıştır. Sonuçlar, tablolar ve grafikler halinde verilmiştir.

Çalışılan sistemlerden biri olan asetik asit+su+dietilfenil malonat sisteminin deney sonuçları Journal of Chemical Engineering and Data (American Chemical Society) dergisinde Aralık 1992 tarihinde yayınlanmıştır. Ayrıca bu çalışma K.T.Ü Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Çalışmalarımı yönlendiren hocam Sayın Doç.Dr.Oktay TORUL'a ve Sayın Prof.Dr.Nurbay GÜLTEKİN'e, deneysel çalışmalarında yardımcı olan Sayın Arş.Gör.Celâl DURAN'a, çeviri çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Sayın Arş.Gör.Dr.Kâmil KAYGUSUZ ve Sayın Arş.Gör. Sevil SAVAŞKAN'a teşekkür ederim.

Aralık, 1993

Sinan NOHUT

içİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ VE GERİ KAZANILMASI	3
2.1. Seçimlilik	3
2.2. Kapasite	5
2.3. Çözücünün Çözünürlüğü	5
2.4. Geri Kazanma	6
2.5. Dağılma Katsayısı, m_c	6
2.6. Yüzeyler Arası Gerilim	6
2.7. Yoğunluk	7
2.8. Kimyasal Reaktivite ve Kararlılık	7
2.9. Viskozite	7
2.10. Korrozyon	7
2.11. Toksik Özelliği	8
2.12. Buhar Basıncı	8
2.13. Donma Noktası	8
2.14. Tutuşabilirlik	8
2.15. Maliyet	8

3. EKSTRAKSİYON	9
3.1. Fazlar Kuralı ve Faz Dengeleri	10
3.2. İki Bileşenli Sistemler	11
3.2.1. Kritik Çözelti Sıcaklığının Üstündeki Sistemler ...	13
3.2.2. Kritik Çözelti Sıcaklığı Daha Düşük Olan Sistemler.	14
3.2.3. Çözünürlük Eğrisinin Deneysel Tayini	14
3.3. Üç Bileşenli Sistemler	15
3.3.1. Üçgen Diyagramlar	15
3.3.2. Sıvı Ekstraksiyonunun Üçlü Sistemlerle İlişkisi....	17
3.3.2.1. Kısmen Karışabilen Bir Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	17
3.3.2.1.1. Faz Kuralının Uygulaması	18
3.3.2.2. Kısmen Karışabilen İki Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	18
3.3.2.3. Kısmen Karışabilen Üç Sıvı Çiftinin	
Oluşumu	19
3.3.2.4. Katı Fazların Oluşumu	19
3.4. Üçlü Sistemlerin Tie-Line Korelasyonu.....	20
3.4.1. Tie-Line Verilerinin İnterpolasyon ve	
Ekstrapolasyonu	20
3.4.2. Üçgen Diyagram Üzerinde Grafik İnterpolasyonu	21
3.4.3. Dağılma Eğrileri	22
3.4.4. Verilerin Sayısal Olarak Uygulanması	23
4. ÜÇLÜ SİSTEMLER İÇİN HESAPLAMA METODLARI	26
4.1. Üçgen Koordinatlar	27
4.2. Akım Diyagramlarının Oluşturulması	28
4.3. Tek Kademe Ekstraksiyonu	29
4.3.1. Üçgen Koordinatlar	29
4.3.2. Kademe Verimi	31

4.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	31
4.5. Diferansiyel Ekstraksiyon	32
4.6. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	34
4.6.1. Üçgen Koordinatlar	34
4.6.2. Sıcaklık Değişimi	36
4.6.3. Analitik-Grafik Hesaplama	37
5. DENEYLER ve SONUÇLARI	39
5.1. Deneyde Kullanılan Madde ve Çözeltiler	42
5.2. Rafinat Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	44
5.3. Ekstrakt Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi	45
5.4. Bağlantı Doğrularının (Tie-Line) Çizimi	46
5.5. Asetik Asit Tayini	47
5.6. Su Tayini	48
5.7. Bağlantı Doğrularının (Tie-Line) Korelasyonu	49
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	78
7. KAYNAKLAR	80
özGEÇMiŞ	83

ÖZET

Asetik Asidin Üçlü Sıvı-Sıvı Dengelerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, asetik asit+su+dietilfenil malonat, asetik asit+su+dietyl maleat ve asetik asit+su+2-heptanon üçlü karışımlarının sıvı-sıvı denge durumları incelendi.

Asetik asit + su + üçüncü bileşen (çözücü) kullanılarak, asetik asidin 21, 25 ve 35°C'lerdeki çözünürlük eğrileri volumetrik metod kullanılarak hesaplandı. Bu veriler kullanılarak her bir sistem için çözünürlük eğrileri çizildi. Birbiriyle dengede olan fazların bileşimleri yine denel olarak tayin edilerek bağlantı doğruları (tie-line) 21 ve 25°C'ler için ayrı ayrı çizildi. Her üçlü karışım için Bachman, Othmer, Hand ve Selectivity yöntemleri uygulanarak denel denge verileri test edildi. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin bu test sonuçları ile uyumlu oldukları görüldü. Her bir üçlü sistem için asetik asidin dağılma katsayısı (α) hesaplanarak, kullanılan çözücülerin asetik asidi sulu çözeltilerinden ekstrakte edebilme kapasitesi tartışıldı. Ekstrakt fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu ile rafinat fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu arasında dağılma eğrisi çizildi. Çözünürlük eğrilerinin tepe noktaları, Bachman, Othmer, Hand ve dağılma eğrileri eşitlikleri kullanılarak iterasyon metoduyla hesaplandı.

Bu çalışma sonuçları asetik asidin sulu çözeltilerinden dietilfenil malonat, dietyl maleat ve 2-heptanon ile ekstrakte edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Asetik asit, sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı dengeleri, üçlü sistemler, çözücü seçimi, bağlantı doğrusu.

SUMMARY

Investigation of Liquid-Liquid Equilibria For Ternary Systems of Acetic Acid

In this study, liquid-liquid equilibria of the ternary systems composed of diethylphenyl malonate + acetic acid + water, diethyl maleate + acetic acid + water and 2-heptanone + acetic acid + water has been investigated.

The binodal curve data of these ternary systems were measured by volumetric methods at constant temperatures 21, 25 and 35°C. The binodal curve of the systems under consideration were plotted using each data set. The equilibrium compositions of the phases which are in equilibrium to each other at 21 and 25°C and tie-lines drawn from these data were experimentally determined. The experimental data were tested by using Bachman, Othmer, Hand and Selectivity methods. The data obtained in our work were found in good agreement with these tests. The distribution coefficients of acetic acid were calculated and the distribution curves were plotted for each ternary systems. The capacity of these solvents was discussed to find out if acetic acid could be extracted from its aqueous solutions. The plait point of the binodal-curve was determined by iterative methods using Bachman, Othmer, Hand and distribution curve equations.

As a result, in this study, we demonstrate that extraction of acetic acid from its aqueous solution is possible by contact of the solutions with diethylphenyl malonate, diethyl maleate and 2-heptanone.

Key Words: Acetic Acid, Liquid extraction, liquid-liquid equilibria, ternary systems, choice of solvent, tie-line.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. B Çözücüsü ile A'dan C'nin Seçimli Ekstraksiyonu	3
Şekil 2.2. 1. Tip Sistemlerde Seçimlilik Diyagramları	4
Şekil 2.3. Çözücünün Çözünürlüğünün Ekstraksiyona Etkisi	5
Şekil 3.1. Kritik Çözeltis Sıcaklığının Üstündeki İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri	12
Şekil 3.2. Kritik Çözelti Sıcaklığı Düşük Olan İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri	14
Şekil 3.3. Kritik Çözelti Sıcaklığının Üstündeki ve Altındaki iki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri	14
Şekil 3.4. Üçgen Diyagram	15
Şekil 3.5. Karışma Kuralı	17
Şekil 3.6. 1.Tip üçlü Sıvı Dengesi	18
Şekil 3.7. 2.Tip üçlü Sıvı Dengesi	19
Şekil 3.8. Katı Faz Karışımı Dengesi	20
Şekil 3.9. Tie-Line'ların Grafik İnterpolasyonu	21
Şekil 3.10. Tie-Line'ların Grafik İnterpolasyonu	21
Şekil 3.11. Dağılma Eğrileri	23
Şekil 3.12. Tepe Noktasının Tahmin Edilmesi	24
Şekil 3.13. 1.Tip Sistemlerde Dağılma Eğrileri	25
Şekil 4.1. İdeal Kademe	27
Şekil 4.2. Ekstraksiyon Hesaplamaları için Koordinat Sistemleri (a) Üçgen Diyagramlar; (b) Janecke Diyagramı	27
Şekil 4.3. Tek Kademeli Ekstraksiyon	29
Şekil 4.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	32

Şekil 4.5. Diferansiyel Ekstraksiyon	33
Şekil 4.6. Üçgen Koordinatlarda Diferansiyel Ekstraksiyon	33
Şekil 4.7. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyonun Akış Şeması ...	34
Şekil 4.8. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon	35
Şekil 4.9. Farklı Sıcaklıklarda İki Kademeli Zıt Akımlı Ekstraksiyon	37
Şekil 4.10. O Noktası Çok Uzak Olduğundaki İşlem	37
Şekil 5.1. Çözünürlük Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	43
Şekil 5.2. Çözünürlük Eğrisi Tayin Düzenegi	44
Şekil 5.3(a). 21, 25 ve 35°C'de Dietilfenil Malonatın Bulanma Eğrileri	66
Şekil 5.3(b). 21, 25 ve 35°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrileri	67
Şekil 5.3(c). 21, 25 ve 35°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrileri ...	68
Şekil 5.4(a). 21°C'de Dietilfenil Malonatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	69
Şekil 5.4(b). 21°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	70
Şekil 5.4(c). 21°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	71
Şekil 5.5(a). 25°C'de Dietilfenil Malonatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	72
Şekil 5.5(b). 25°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	73
Şekil 5.5(c). 25°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları	74
Şekil 5.6(a). Dietilfenil Malonatın 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikle Bulunması	75
Şekil 5.6(b). Dietil Maleatın 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikle Bulunması	76
Şekil 5.6(c). 2-Heptanonun 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikle Bulunması	77

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Maddelerin Fiziksel Özellikleri	40
Tablo 5.2. Asetik Asidin Fiziksel Özellikleri	41
Tablo 5.3(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrisi Sonuçları	51
Tablo 5.3(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrisi Sonuçları	52
Tablo 5.3(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrisi Sonuçları	53
Tablo 5.4(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Tie-Line Sonuçları ve Dağılma Katsayıları	54
Tablo 5.4(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Tie-Line Sonuçları ve Dağılma Katsayıları	55
Tablo 5.4(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Tie-Line Sonuçları ve Dağılma Katsayıları	56
Tablo 5.5(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri	57
Tablo 5.5(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri	58

Tablo 5.5(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.	59
Tablo 5.6(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları ..	60
Tablo 5.6(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları ..	61
Tablo 5.6(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları	62
Tablo 5.7(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri	63
Tablo 5.7(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri	64
Tablo 5.7(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri	65
Tablo 5.8(a). Dietilfenil malonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları..	63
Tablo 5.8(b). Dietil maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları..	64
Tablo 5.8(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları	65

1. GİRİŞ

Asetik asit, oldukça büyük endüstriyel öneme ve geniş bir kullanım alanına sahip olan bir asittir. Günümüzde asetik asidin büyük bir kısmı sentetik yollardan elde edilirken, kalanı şeker fabrikalarının artık ürünü olan melasın fermantasyonundan ve odunun bozunma destilasyonu ürünlerinden ekstraksiyonla elde edilmektedir. Asetik (etanoik) asit, sirkede %4-5 oranında bulunduğu için sirke asidi olarak da adlandırılmaktadır. Keskin kokulu ve hafif yakıcıdır (1). Buzlu (glasial) asetik asit %100'e yakın saflıkta olup k.n. 118,8°C ve d.n. 16,6°C dir (2). Endüstride, ilaç, plastik, boya, selüloz asetat, vinil asetat ve metal asetat üretiminde kullanılmaktadır (3).

Asetik asidin ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler, asetik asitten daha düşük kaynama noktasına sahip olduklarından, destilasyon işlemlerinde çözücü buharlaştırılmaktadır. Çözücü ise toplam kütleinin yaklaşık %90'ını teşkil ettiğinden birim asetik asit başına tüketilen enerji miktarı oldukça fazladır.

Ekstraksiyon için yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanıldığı zaman, ekstrakt fazdan destilasyonla asetik asit ayrılacak ve birim asetik asit başına tüketilecek enerji miktarı azalacaktır. Buna ilâve olarak da daha saf asetik asit elde edilecektir. Kaynama noktası yüksek olan bir çözücü seçilirken, öncelikle bu çözücünün hem ekstraksiyon hem de destilasyon aşamasında uygunluğunun araştırılması gerekir. Uygun çözücü seçiminde etkili olan pek çok faktör Bölüm 2'de ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

İncelenen üçlü sistemlerde, ekstrakte etme gücü yüksek olan çözücüler sırasıyla; esterler (4,5,6), ketonlar (7,8), klorlu alifatik ve aromatik hidrokarbonlar (9) ve alkoller (10,11,12,13,14,15,16,17)

şeklindedir. Esterler, kimyasal kararlılıkları düşük olmasına rağmen yine de en iyi çözücü sınıfını temsil etmektedirler (18).

Bu çalışmada asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için literatürde rastlanmayan ve çözücü olarak kullanılabilir özelliklere sahip olan dietilfenil malonat, dietil maleat ve 2-heptanon'un sıvı-sıvı dengeleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın bir kısmı Aralık 1992 tarihinde Journal of Chemical and Engineering Data (American Chemical Society) dergisinde (Vol.37, No:4) yayınlanmıştır.

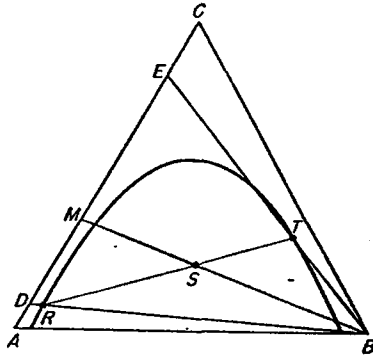


2. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ VE GERİ KAZANILMASI

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri için çözücü seçiminde yardımcı olacak çeşitli faktörler vardır. Bunların bir kısmı birbiriyle tezat teşkil edebilir. Onun için tek bir çözücü, her istenen özelliklere sahip olamayabilir. Ekstraksiyon için uygun çözücülerin seçilmesinde göz önünde bulundurulması gereken hususlar şöyle sıralanabilir (2).

2.1. Seçimlilik

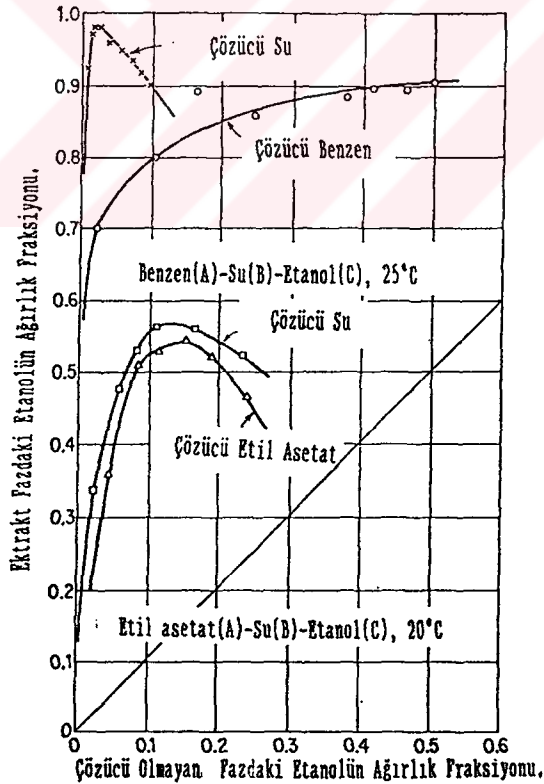
Seçimlilik, bir çözücünün uygulanabilirliğine karar vermede dikkate alınan ilk özelliktir ve bir çözeltinin bir bileşenini diğerinden ekstrakte etmek için kullanılacak çözücünün yeteneğini ifade eder. Seçimliliğe göre seçilmiş olan çözücü, ikili karışımdaki bileşenin birini çok iyi diğerini ise az çözmelidir (18). Şekil 2.1' deki üçlü sistemde basit bir ekstraksiyon işlemini dikkate alalım. A ve C'den oluşan çözeltiye B çözücüsü ilâve edilip kuvvetle karıştırdıktan ve sıvı fazlar oluştuğundan sonra S noktası tüm karışımın bileşimini, RT tie-line olduğundan R ve T noktaları fazlarının bileşimini gösterirler.



Şekil 2.1. B çözücüsü ile A'dan C'nin Seçimli Ekstraksiyonu.

Fazlardaki B çözücüsünü uzaklaştırmak ve ekstrakte edilen maddeleri geri kazanmak, ekstraksiyon işlemlerinde uygulanan genel bir yoldur. Eğer R'den ve T'den B uzaklaştırılırsa D ve E çözeltileri kalır. Böylece B çözücüsü yardımıyla M'deki orjinal çözelti iki ayrı çözelti halinde ayrılmış olup D fraksiyonu A'ca, E fraksiyonu da C'ce zenginleştirilmiştir. E ve D birbirinden ne kadar uzaklaşırsa ekstraksiyon o derece etkili olur.

Şekil 2.2, Şekil 2.1'de gösterilen 25°C'de benzen-su-etanol ve 20°C'de etil asetat-su-etanol sistemi için tipik seçimlilik eğrilerini göstermektedir. Her iki sistemde de etanolü ekstrakte etmek için suyun seçimliliğinin benzen ve etil asetatdan daha iyi olduğu görülmektedir. Etanol ve suyun ayrılması için çözücü olarak etil asetat ve benzen arasında bir seçim yapılacaksa benzenin daha fazla seçimli olduğu söylenebilir (19).



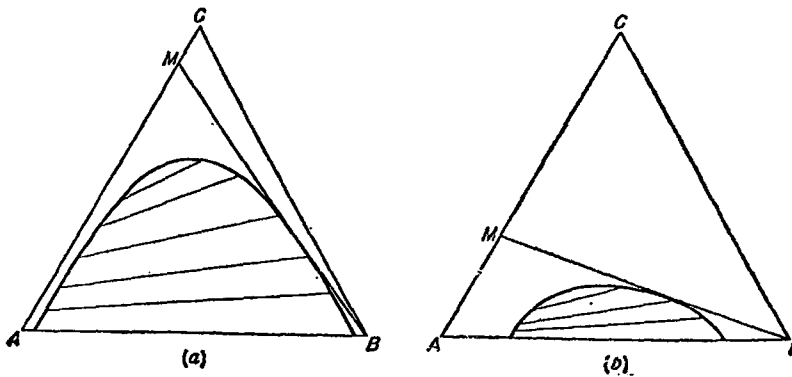
Şekil 2.2. 1.Tip Sistemlerde Seçimlilik Diyagramları.

2.2. Kapasite

Çözücünün yüksek seçimliliğine ilâveten ekstrakte edilecek maddeyi fazla çözmüyorsa ekstraksiyon sisteminde sirküle edilen çözücü miktarı çok artarak ekonomik olmaz. Sadece m_c nin değil, aynı zamanda X_{CB} 'nin değerlerinin de büyük olması istenir. Çözünürlük eğrisi, faz diyagramını çok derin olarak kesmezse 1.Tip sistemde problem olmaz. Bununla birlikte çözünen bir katı olduğunda çok önemli olabilir (2).

2.3. Çözücünün Çözünürlüğü

1.Tip sistemlerde A ya karşı B çözücüsünün yüksek bir çözünmezlik derecesi göstermesi gerekir. Yüksek seçimlilik, Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi A-C ikilisindeki konsantrasyon aralığını arttırır. Şekilde gösterilen her iki sistemde de A ve C çözeltilerini A-M sınırları içerisinde ayırmak için B'yi kullanmak mümkündür. Çünkü, sadece bu konsantrasyon sınırlarında B'nin ilâvesi iki sıvı faz oluşturur. (a)'daki sistemde ayırma (b)'dekinden daha iyidir. Çözünmezliğin yüksek olduğu sistemlerde çözücünün geri kazanılması daha basittir ve A'daki B'nin çözünürlüğü yaklaşık sıfırsa, A'ca zengin üründen çözücünün geri kazanılması gerekmebilir. 2.Tip sistemlerde, A ile B'nin ve C'nin yüksek bir çözünmezlik derecesi genellikle yüksek bir seçimliliği oluşturur. Fakat, yukarıda açıklandığı gibi çözücünün kapasitesini sınırlar. Bu yüzden seçimlilik ve kapasite arasında bir denge



Şekil 2.3. Çözücünün Çözünürlüğünün Ekstraksiyona Etkisi.

kurulmalıdır. Sıcaklıktaki uygun değişmeyle bile çözücü-çözünürlük özelliklerinde önemli derecede iyileşme sağlanabilir (2).

2.4. Geri Kazanma

Bütün sıvı ekstraksiyon işlemlerinde ürünlerden ekstraksiyon çözücüsünü ayırmak gereklidir. Böylece hem çözücüyle ürünlerin kirlenmesi önlenir hem de çözücünün yeniden kullanılması sağlanır. Destilasyon yöntemi kullanılacaksa, uçuculuk ve buharlaşma ısısı gibi çözücü özellikleri önemlidir. Çözücünün geri kazanılması için diğer metodlar dikkate alınmalıdır. Çözücünün uzaklaştırılması ekstraksiyon işleminin ekonomikliğinin başta gelen işlemlerinden biridir.

2.5. Dağılma Katsayısı, m_c

Ekstraksiyonda; ekstrakt fazındaki çözünenin kütesinin rafinat fazdakine oranına dağılma katsayısını denir. Dağılma katsayısı büyüdükçe seçimlilik de artar (18). Düşük bir dağılma katsayısı sağlayan fakat istenen bir çözücü durumunda, ekstrakte edilen maddeler iyonlaşabiliyorsa çözeltinin pH'sını değiştirerek dağılma katsayısı da değiştirilebilir. Asidik veya bazik maddenin ekstraksiyonu esnasında daha uygun bir pH sağlamak için tampon ilâvesi ya da ekstrakte edilmeyen bir tuz ilâvesi yapılarak m_c değeri oldukça değişebilir (2). Çözücünün suyu çözmemesi seçimlilikte önemlidir (18).

2.6. Yüzeyler Arası Gerilim

Birbiriyle karışmayan fazlar arasındaki yüzey gerilimi, hızlı ayrılma için büyük olmalıdır. Çok düşük bir yüzey gerilimi kararlı emülsiyonların oluşumuna yol açar. Kısmen karışan iki sıvı arasındaki yüzey gerilimi, fazlarda dağılan maddenin yokluğunda en yüksek ve teppe noktasında sıfıra düşer.

2.7. Yoğunluk

Temas halindeki fazların yoğunluklarındaki farklılık çok önemli olup mümkün olduğu kadar büyük olmalıdır. Böylece hem fazlar birbirinden çabuk ayrılır hem de cihaz kapasitelerinin artmasını sağlar. Sadece saf bileşenlerin yoğunluklarının farklı olması yeterli değildir. Karışma sonucu oluşan fazların yoğunluklarının farklı olmasının sağlanması önemli bir husustur.

2.8. Kimyasal Reaktivite ve Kararlılık

Karışımındaki maddelerin kimyasal reaksiyona girmesi istenmez. Aksi halde ürün verimi azalır, çözücü kaybı artar ve geri kazanma zorlaşır. Öte yandan böyle bir reaksiyon, çözünenin dağılma katsayısını genellikle artırır.

Çözücü, besleme çözeltisinin yanında kararlı olmalıdır. Örneğin beslemede sitrik asit gibi asitler mevcutsa oksitleyici reaktiflerden etkilenmemelidir. Polimerizasyona dayanıklı olmalı, hava ile oksitlenmemeli ve destilasyon cihazındaki yüksek sıcaklıktan etkilenmemelidir. Eter gibi tehlikeli ve patlayıcı peroksitler içeren bir çözücü kullanımından kaçınılmalıdır (2).

2.9. 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.

2.10. 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 metallere yapılmalıdır.

2.11. Toksik Özelliği

Çok zehirli maddelerin muhafaza edilmesi oldukça zordur. Eğer fabrika donanımı bu tür maddelere göre dizayn edilmemişse bunların kullanımından kaçınılmalıdır. Ekstraksiyonla ayrılan ürünlerde zehirli kalıntılar bırakan çözücü ve çözeltiler de kullanılmamalıdır.

2.12. Buhar Basıncı

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. Böylece çözücünün geri kazanılması işleminde yüksek buharlaşma avantajından yararlanır.

2.13. Donma Noktası

Çözücünün uygun şekilde depolanabilmesi ve soğuk havada sıvı halde tutulabilmesi için yeterince düşük donma noktasına sahip olması gerekir.

2.14. Tutuşabilirlik

Güvenlik için çözücünün tutuşabilirliğinin düşük olması istenir ve bu özelliğın bir göstergesi olarak genellikle alevlenme noktası kullanılır. Eğer çözücünün yanıcılık özelliği varsa alevlenme noktasının yüksek olması istenir.

2.15. Maliyet

Düşük maliyet ve yeterli miktarlarda bulunabilme birbirine paraleldir ve çözücüler için önemli bir özelliktir.

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözücülerin çoğu patentlidir. Dolayısıyla çözücünün seçimini yapmadan önce iyi bir patent araştırması yapılmalıdır.

3. EKSTRAKSİYON

Katı ya da sıvı haldeki karışımlarda bulunan bir veya daha fazla maddenin, bir çözücü ile diğer bileşenlerinden ayrılması işlemine ekstraksiyon denir (19).

Ekstraksiyon, kimya mühendisliğinin çok sık kullanılan kütle transfer işlemlerinden biridir. Ekstraksiyonda kütle transferi, genellikle ayrılması istenen maddenin birbirinde çözünmeyen iki faz arasında denge halindeyken farklı dağılması ile gerçekleşir (1). Ekstraksiyon, sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, bir sıvı karışımından ayrılması istenen bileşen, birbirinde çözünmeyen iki sıvı faz arasında farklı dağılarak ayrılır (21). Sulu asetik asit çözeltisinden, asetik asidin etil asetatla ekstraksiyonu buna örnek olarak verilebilir. Kütle transfer işlemleri, direkt ve indirekt olmak üzere ikiye ayrılır.

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

İndirekt kütle transfer işlemleri, ekstraksiyon, azeotropik destilasyon, gaz absorpsiyonu ve iyon değişimi gibi işlemler olup karışımların ayrılması için diğer bir maddeden yararlanılmaktadır.

Direkt ve indirekt yöntemlerle gerçekleştirilen kütle transfer işlemlerinin birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır (2).

a. Direkt Yöntemlerin Daha Pahalı Olduğu ve Ekstraksiyonun Uygulandığı Durumlar

1- Kaynama noktaları birbirine yakın olan sıvı karışımlarının ayrılmasında,

- 2- Relatif uçuculuğu 1'e yakın olan sıvı karışımlarının ayrılmasında,
- 3- Kaynama noktaları çok yüksek olan madde karışımlarının ayrılmasında,
- 4- Buharlaşma ısısı yüksek olan sıvı karışımlarından ayrılmasında,
- 5- Fraksiyonlu kristallendirmenin çok pahalı olması durumunda.

b. Direkt Yöntemlerin Başarısız Olduğu Durumlarda Sıvı Ekstraksiyonunun Uygulandığı Durumlar

- 1- Yüksek sıcaklığa duyarlı olan maddelerin ayrılmasında,
- 2- Azeotropik karışımların ayrılmasında,
- 3- Kaynama noktaları birbirine çok yakın olan maddelerin kimyasal yapılarına göre ayrılmasında.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yağların rafinasyonunda, ilâç ve petrol endüstrisinde ve antibiyotiklerin saflaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır (21).

3.1. Fazlar Kuralı ve Faz Dengeleri

Denge halindeki heterojen bir sistemin homojen kısımlarından kesin sınır yüzeyleriyle ayrılmış, kısımlarına faz denir (24, 26).

Fazlar arasındaki denge, yer çekiminden, elektrik veya magnetik kuvvetlerden ve yüzey olayından etkilenmeyip, sadece sıcaklık, basınç ve bileşimle değişiyorsa, sistemin dengede iken serbestlik derecesi aşağıdaki denklemlerle belirlenebilir. Bu denkleme Fazlar Kuralı adı verilmektedir (22).

$$F = N - \phi + 2 \quad (3.1)$$

Burada;

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

N = Bileşen sayısı,

\emptyset = Fazların sayısıdır (23).

3.2. İki Bileşenli Sistemler

İki bileşenli bir sistemde, serbestlik derecesi en çok üç olabilir. Sadece sıvı ve katı, yani yoğun sistemlerin dengesi göz önüne alınır, basınç sabit kabul edilerek sıcaklık ve bileşim değişken olarak kalır (23).

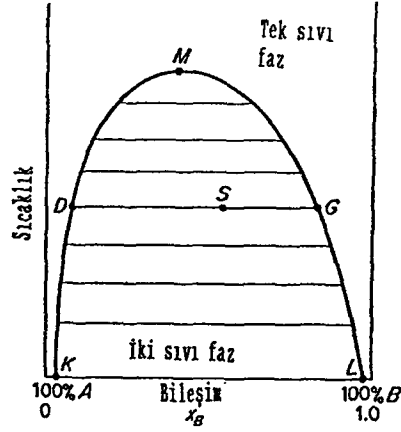
Katı-sıvı dengesinin incelenmesinde, buhar fazı ihmal etmek ve basıncı 1 atmosfer olarak sabit tutmak kolaylık sağlar. O zaman deneysel çalışmalar, normal şartlar altında atmosfere açık kaplarda yapılabilir. Fakat atmosfer basıncı sabit bir değerde olmadığı için, sistem bir bütün olarak, tam anlamıyla gerçek dengede sayılmaz. Ancak bir katı-sıvı sistemine, basıncın etkisi ihmal edilecek kadar azdır. Dolayısıyla atmosfer basıncı altında bulunacak sonuçlar, sistemin kendi buharı ile dengede iken elde edilen sonuçlara çok yakındır (23).

Birbirinde kısmen çözünen A ve B sıvılarını göz önüne alalım. Eğer A sıvısına az miktarlarda B ilâve edilirse tam çözünme olur ve sistemin faz sayısı 2 dir.

$N= 2$ ve $\emptyset= 2$ olduğundan (biri sıvı diğeri buhar)

$F= 2-2+2=2$ olur. Bu sistem bivaryandır ve iki serbestlik derecesi vardır. Dolayısıyla sıcaklık ve konsantrasyon yeni bir faz oluşumu durumunda bağımsız olarak değiştirilebilir. A sıvısına daha fazla miktarlarda B ilâve edilirse iki sıvı faz oluşur ve faz sayısı 3 olur. Bu fazlardan her biri az çözünen bileşence doymuş haldedir.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dengede bulunan iki bileşenli doymuş sıvı fazın bileşim diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu diyagramda basınç sabit değildir, fakat farklı sıvıların denge halindeki buhar basınçları sabittir.



Şekil 3.1. Kritik Çözelti Sıcaklığının Üstündeki İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.

Şekildeki KDM eğrisi, A'da çözülmüş B'nin bileşiminin, LGM eğrisi ise B'de çözülmüş A'nın bileşiminin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Eğrinin üzerindeki böyle tek fazdan oluşan karışımın altındaki alan ise iki fazlı olup A ve B nin karışmazlık bölgesini gösterir. S noktası ile verilen bir karışımı dikkate alalım. Böyle bir karışım zamanla iki faza ayrılarak iki doymuş çözelti oluşturur ve bu çözeltilere konjuge çözeltiler adı verilir (2). Bu çözeltilerin bileşimi D ve G noktalarıyla gösterilmektedir. S noktasından geçen ve D ile G noktalarını birleştiren doğru, bir tie-line (bağlantı doğrusu)'dur. Eğrinin altındaki alanın her noktasından bir tie-line geçebilir. D ve G arasındaki DG doğru parçası üzerindeki her noktada karışım fazlarına ayrıldığında aynı bileşimde iki çözelti oluştururlar. Dengedeki D ve G çözeltilerinin birbirine göre miktarları S noktasına bağlı olarak değişir. S'deki karışım için buhar fazın olmadığı kabul edilerek sisteminin kütle dengesi yazılırsa;

$$S = D + G \text{ olur.} \quad (3.2)$$

Burada S, D ve G temsil ettikleri karışımların ağırlıklardır. X: Her bir karışımdaki B'nin ağırlık fraksiyonu olmak üzere B bileşeninin kütle dengesi,

$$SX_{BS} = DX_{BD} + GX_{BG} \quad \text{dir.} \quad (3.3)$$

Denklem (3.2) ve Denklem (3.3) birlikte çözüldüğünde şu sonuç elde edilir.

$$\frac{D}{G} = \frac{X_{BG} - X_{BS}}{X_{BS} - X_{BD}} = \frac{GS}{SD} \quad (3.4)$$

Genelde terazi kuralı olarak bilinen bu eşitlik, oluşan iki doygun fazın relâtif ağırlıkları, tie-line üzerinde ayırdıkları GS ve SD uzunlukları ile ters orantılıdır. Bu metod mol fraksiyonlarının bulunması için de geçerlidir.

3.2.1. Kritik Çözelti Sıcaklığının Üstündeki Sistemler

Şekil 3.1'de gösterilen faz diyagramı, butanol-su sistemine ait olup sıcaklık arttıkça B'deki A'nın ve A'daki B'nin çözünlüklüğü artar (2). Ancak sıcaklık artışı ile öyle bir noktaya (M) gelir ki bu noktada her iki çözelti de aynı bir çözelti haline gelir. Bu sıcaklığa kritik çözelti sıcaklığı denir. Bu nokta eğrinin maksimum veya tepe noktasıdır. Herhangi bir bulanma eğrisine ait maksimum, her zaman tepe noktası olmayabilir (2). Bu noktaya Fazlar kuralı uygulanabilir.

$N = 2$ bileşen

$\emptyset = 3$ faz (iki sıvı bir buhar)

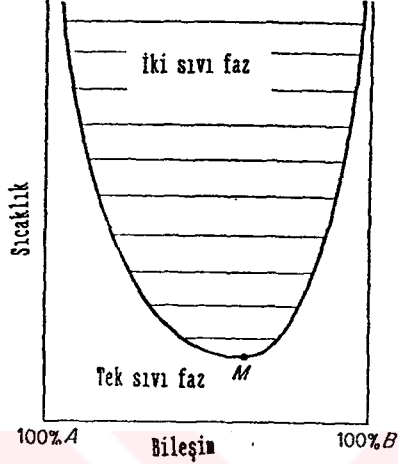
$F = 2 - 3 + 2 = 1$ - sınırlama

$F = 1$ - sınırlama

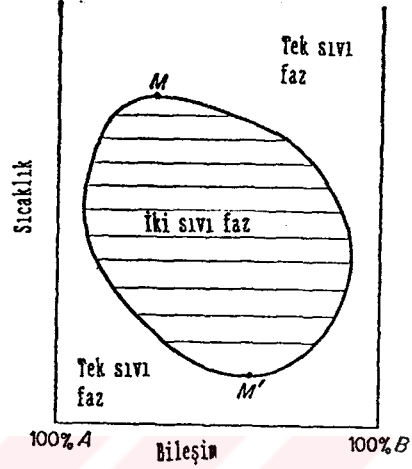
Bu sınırlama F'nin değerini bir azaltır ve $F = 0$ olur. Eğer buhar mevcutsa sistem M noktasında invaryandır. Yani serbestlik derecesi yoktur. Basınç, sistemin buhar basıncından daha yüksekse sistem sıvıdır ve kritik çözelti sıcaklığı basınçla değişir.

3.2.2. Kritik Çözelti Sıcaklığı Daha Düşük Olan Sistemler

Şekil 3.2. sıcaklık azalmasıyla birbirinde çözünürlüğü artan sistemlerin bileşim-sıcaklık grafiğini göstermektedir. Örneğin tri-etil amin-su sisteminin faz diyagramı bu şekildedir. Eğrinin üstündeki alan konjuge sıvı çiftinin oluşturduğu karışımları gösterir.



Şekil 3.2. Kritik Çözelti Sıcaklığı Düşük Olan İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.



Şekil 3.3. Kritik Çözelti Sıcaklığının Üstündeki ve Altındaki İki Bileşenli Sistemlerde Denge Bileşimleri.

Eğrinin altındaki alan homojen sıvı fazı göstermektedir. Eğrinin en alt noktasındaki M noktası kritik sıcaklığı göstermektedir.

3.2.3. Çözünürlük Eğrisinin Deneysel Tayini

Çözünürlük eğrisinin tayini genel olarak sabit sıcaklıkta ya da sabit bileşimde olmak üzere iki şekilde yapılır (2). Sabit bileşim yönteminde, bir tüpte karışım oranları bilinen bileşenler tartılarak alınır. Bu tüpün ağzı kapatılır ve su banyosunda karıştırılır. Bu sırada sıcaklık yavaş yavaş yükseltilir veya düşürülür. Bu işleme iki sıvı faz tek faz haline gelene kadar devam edilir ve sıcaklık kaydedilir. Bu deneme çözünürlük eğrisi üzerindeki tek noktayı verir.

Sabit sıcaklık yönteminde bir bileşen, miktarı bilinen diğer bileşenle karıştırılarak hafif bir bulanıklık gözleninceye kadar titre edilir. Sabit sıcaklık yöntemi kritik çözelti sıcaklığından uzak olan çözünürlük eğri kısımlarının çizimi için daha uygundur. Sabit bileşim

yöntemi ise kritik çözelti sıcaklığına yakın eğri kısımlarının çizimi için daha uygundur.

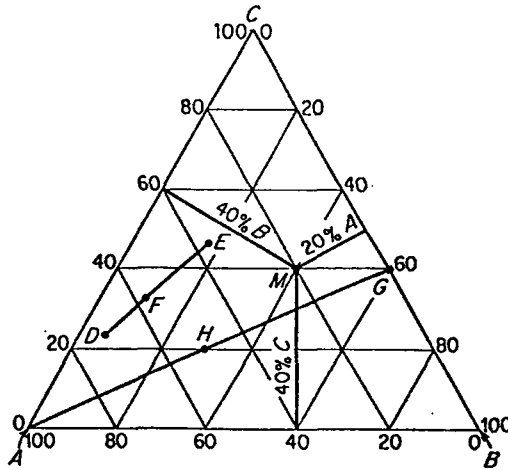
Basıncın etkisi önemsiz olduğundan her iki yöntemde tek sistem için kullanılabilir ve veriler birleştirilebilir.

3.3. Üç Bileşenli Sistemler

Üçlü sıvı dengeleri üzerinde basınç etkisi ikili sistemlerde olduğu kadar önemli değildir. Dolayısıyla yoğun sistemlerde sadece sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerinin etkisi incelenecektir. Üçlü sistemlerin belli sıcaklıktaki bileşenlerinin üçgen diyagram üzerinde gösterilmesi çok kullanışlıdır.

3.3.1. Üçgen Diyagramlar

Üçlü bir sistemi göstermek için genellikle eşkenar üçgen ya da ikizkenar dik üçgenler kullanılır (2). Üçgen içinde herhangi bir noktadan kenarlara çizilen dikmelerin toplam uzunluğu %100 bileşime, her birinin uzunluğu da o bileşenin yüzdesine eşittir. Çeşitli bileşimlere karşılık olan noktaları üçgen diyagrama kolaylıkla koymak için üçgenin kenar uzunlukları 10 eşit parçaya bölünür ve kenarlara paraleller çizilir. Böylece küçük eşkenar ya da ikizkenar dik üçgenlerden oluşmuş bir örgü elde edilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Üçgen Diyagram.

Üçgenin A, B ve C köşeleri sırasıyla A, B ve C bileşenlerini göstermektedir. Kenar üzerindeki her nokta ilgili ikili karışımları, üçgenin içindeki her nokta ise üçlü bir karışımları göstermektedir. Örneğin; Şekil 3.4'deki G noktası; %60B ve %40 C, M noktası; %20A, %40B ve %40C içerir. BC kenarı üzerindeki bir noktada A sıfır, AC kenarı üzerindeki bir noktada B sıfır ve AB kenarı üzerindeki bir noktada ise C sıfırdır. E noktası ile gösterilen bileşime sahip bir karışıma, D noktasındaki bileşime sahip başka bir karışım ilâve edilirse son karışım F bileşimine sahip olur ve F noktası DE üzerine düşer. Buna göre;

$$\frac{E}{D} = \frac{\overline{FD}}{\overline{EF}} \quad (3.5)$$

denklemini yazılır. Bu denklemin ispatı Şekil 3.5 yardımıyla elde edilebilir. Şekil 3.5'de E, D ve F karışımları daha ayrıntılı bir biçimde gösterilmiştir.

Karışımın toplam kütle dengesi;

$$D + E = F \quad (3.6)$$

dir. C bileşeni için;

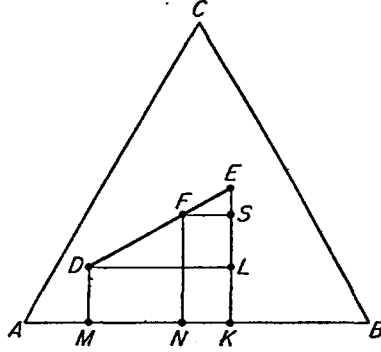
$$DX_{CD} + EX_{CE} = FX_{CF} \quad (3.7)$$

(3.6) ve (3.7) denklemlerinin ortak çözümünden;

$$\frac{E}{D} = \frac{X_{CF} - X_{CD}}{X_{CE} - X_{CF}} \quad (3.8)$$

$$\frac{E}{D} = \frac{\overline{FN} - \overline{DM}}{\overline{EK} - \overline{FN}} = \frac{\overline{SL}}{\overline{ES}} = \frac{\overline{FD}}{\overline{EF}} \quad (3.9)$$

Benzer şekilde eğer E karışımı, F karışımından ayrılırsa kalanı karışımı gösteren D noktası yine EF doğrusu üzerinde olacaktır. Bu geometrik ölçümler ya da Denklem (3.8)'den yararlanılarak ayrılan karışımların bileşenlerinin ağırlıkları bulunabilir. Şekil 3.4'de AG



Şekil 3.5. Karışma Kuralı.

çizgisi üzerindeki bütün noktalar, C/B sabit oranına karşılık A'nın değişen miktarlarıyla oluşan karışımı gösterir. H noktası A'ya ne kadar yaklaşırsa karışım o derece A'ca zenginleşir. G'ye yaklaştıkça o derece A'ca fakirleşir. G noktasında A sıfır olur.

3.3.2. Sıvı Ekstraksiyonunun Üçlü Sistemlerle ilişkisi

Üç bileşen her oranda karıştırılarak homojen çözeltiler elde ediliyorsa sıvı ekstraksiyonunda bunun hiçbir önemi yoktur. Sıvı ekstraksiyonunda karışmazlık oluşmalıdır. Karışmayan sıvı tipleri şöyledir:

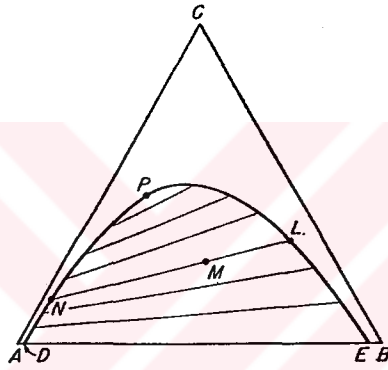
1. Kısmen karışabilen bir sıvı çiftinin oluşumu
2. Kısmen karışabilen iki sıvı çiftinin oluşumu
3. Kısmen karışabilen üç sıvı çiftinin oluşumu
4. Katı fazların oluşumu

3.3.2.1. Kısmen Karışabilen Bir Sıvı Çiftinin Oluşumu

Benzen(A)+su(B)+etanol(C) sistemi buna örnek verilebilir. Şekil 3.6'da DNPLE eğrisinin üstünde kalan bölgedeki noktalara karşılık

gelen bileşenlere sahip karışımların tümü tek faz, eğrinin altında kalan bölgedeki noktalara karşılık gelen bileşimdeki karışımlar ise iki faza ayrılırlar. Doygun çözeltileri gösteren DNPLe eğrisidir. M noktasına karşılık gelen bileşimdeki bir karışım L ve N noktaları ile gösterilen iki sıvı faza ayrışır. LN bir tie-line olup LN üzerindeki tüm karışımlar aynı bileşimli konjuge tabakaları oluştururlar.

Şekil 3.6'da birkaç tie-line gösterilmesine rağmen sonsuz sayıda tie-line çizilebilir. Tie-line'lar birbirine paralel olmayıp değişen konsantrasyonla birlikte eğimi de yavaşça değişir. Bunların eğimleri C ile temsil edilen maddenin fazlardaki dağılımına bağlıdır.



Şekil 3.6. 1. Tip Üçlü Sıvı Dengesi.

3.3.2.1.1. Faz Kuralının Uygulaması

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 2 bileşen verilmelidir. İki fazlı sistemler ünivaryan, tepe noktasında ise invaryandır (22).

İkili sistemler için kritik çözünlülük noktası, sabit basınçta tanımlanabilirken, üçlü sistemlerde kritik veya tepe noktası yalnız sabit sıcaklık ve basınçta belirlenebilir.

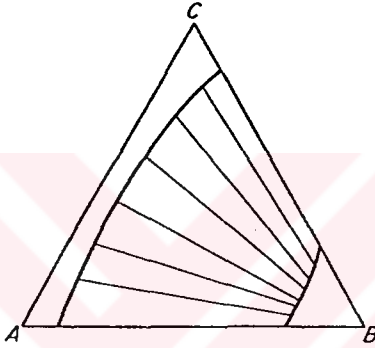
3.3.2.2. Kısmen Karışabilen İki Sıvı Çiftinin Oluşumu

Şekil 3.7'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 karışımların bileşenleri tie-line'ların uçlarındadır. Bu tip diyagramlarda plait point (tepe noktası) olmayabilir (24).

3.3.2.3. 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 (25).



Şekil 3.7. 2. Tip Üçlü Sıvı Dengesi.

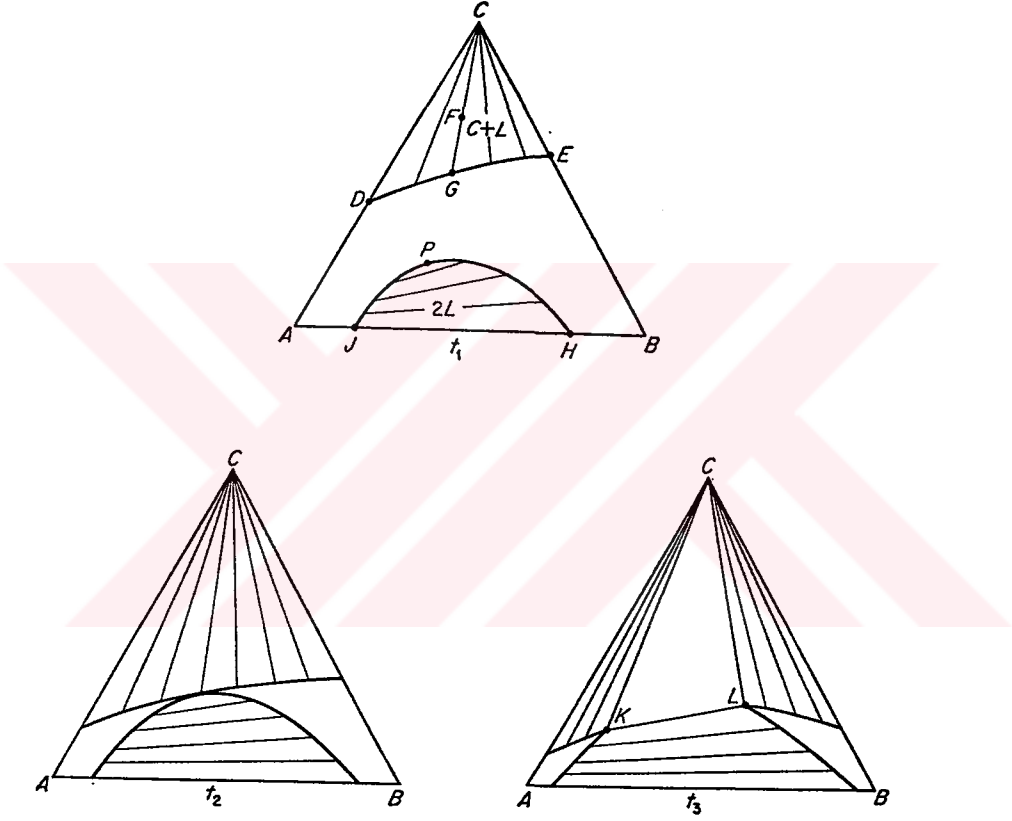
3.3.2.4. Katı Fazların Oluşumu

Şekil 3.8 yaygın olarak oluşan bu tipe örnek verilebilir. t_1 sıcaklığında A ve B sıvıdırlar ve birbirinde kısmi olarak çözünürlükler, C bir katıdır. Saf A ve saf B'de C'nin çözünürlüğü sırasıyla D ve E noktalarıyla verilir. Katının çözünürlüğü A ve B'nin ikisi mevcut olduğu zaman DE boyunca değişir, F'de üçlü bir karışım oluşur. İki sıvının dengede olduğu bölge JPH eğrisi ile sınırlandırılmıştır. Tek sıvı faz içeren bir bölge iki heterojen alanı ayırır. Daha düşük bir t_2 sıcaklığında karşılıklı çözünürlük daha az olur ve heterojen bölgeler genişleyerek çakışır. t_3 düşük sıcaklığında, ikili sıvı eğrisi katı çözünürlük eğrisi ile birbirine çakışır. CKL üçgeni içindeki üçlü karışım, katı C, doymuş K ve L fazlarını oluşturur (26).

3.4. Üçlü Sistemlerin Tie-Line Korelasyonu

3.4.1. Tie-line Verilerinin İnterpolasyon ve Ekstrapolasyonu

Literatürde verilmiş bir çok sistemde sadece bir kaç tie-line deneysel olarak tayin edilmiştir. Bu tür verilerin üçgen diyagram üzerinde doğrudan interpolasyonu ve özellikle ekstrapolasyonu oldukça

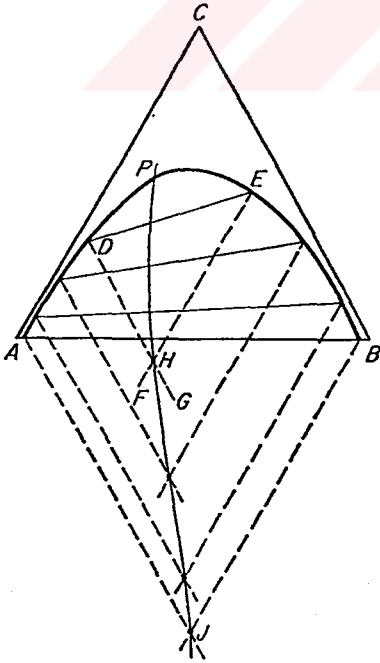


Şekil 3.8. Katı Faz Karışımı Dengesi.

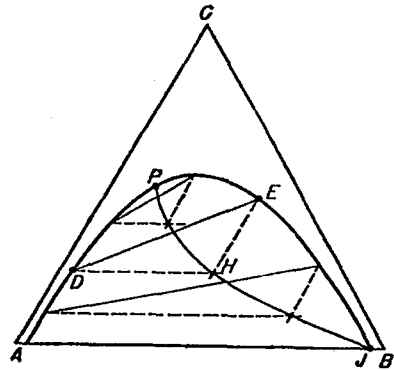
hatalı sonuçlara neden olduğundan kabul edilemezler. Bununla ilgili çeşitli yöntemler tasarlanmıştır ve bu yöntemler bütün sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında faydalı olmuştur.

3.4.2. Üçgen Diyagram Üzerinde Grafik İnterpolasyonu

Şekil 3.9'da DE bir tie-line olup DG'den CB'ye ve EF'den AC'ye paralel çizilirse H noktasında kesişirler. Tie-line korelasyon eğrisi veya PHJ konjugasyon eğrisi kesişen bu tip noktalardan geçirilerek elde edilir. Tie-line 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 tie-line'ın 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 tie-line'lar bilindiği zaman ekstrapolasyonla bulunabilir. Bu metod geniş ölçüde uluslararası kritik tablolarında kullanılır (2). Şekil 3.10'da gösterilen grafik Sherwood(1) tarafından tasarlanmıştır. Bu modifikasyonda tie-line korelasyon eğrisi üçgen diyagramın dışına çıkmaz. Bu yöntemler



Şekil 3.9. Tie-Line'ların Grafik İnterpolasyonu.



Şekil 3.10. Tie-Line'ların Grafik İnterpolasyonu.

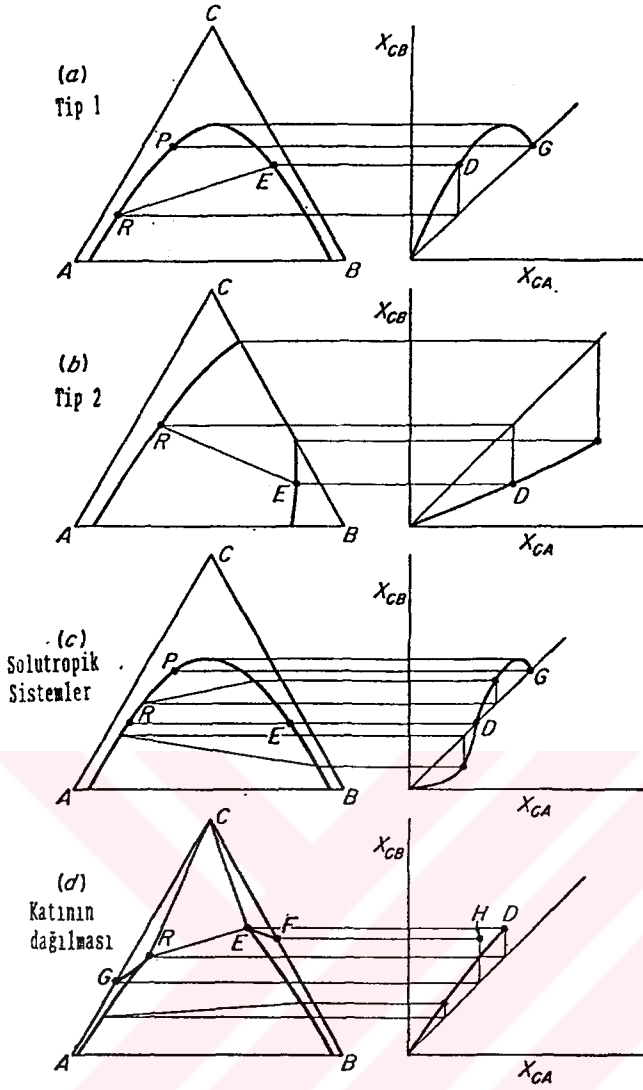
3.7 ve 3.8 şekillerindeki gibi dik koordinatlarda 1. ve 2. tipteki üçlü sistemlere de uygulanabilir. Hand, birinci tip sistemlerden, tie-line'ları üçgen tabanına paralel olanlar için bir yöntem geliştirdi. Ancak bu yöntem birçok sistem için uygun olmamıştır (27).

3.4.3. Dağılım Eğrileri

En basit dağılım eğrisi, çözünenin rafinat (X_{CA}) ve ekstrakt (X_{CB}) fazdaki konsantrasyonlarını birbirine karşı grafiğe geçmekle çizilebilir. Şekil 3.11'de tipik bazı maddelerin diyagramları görülmektedir. "a" da birinci tip sistem için dağılım eğrisi üzerinde D noktası RE tie line'ına karşılık gelir. D'yi de içine alan bu eğri böyle tie-line'ların hepsini gösterir. 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 m oranı denir. m oranı C'nin artan konsantrasyonu ile düşer ve tepe noktasında 1'e ulaşır.

"b" de Şekil 3.11'de ikinci tip sistemlerin dağılım eğrisi BC ikilisindeki çözünürlüğe karşılık gelen tie-line'da kesik kalacaktır. "c" deki gibi solotropik sistemlerde yatay tie-line RE'ye karşılık gelen noktada dağılım eğrisi 45°lik doğruyu keser. "d"deki diyagram birçok katı çözünenin tipik dağılımını gösterir ve D'de dağılım oranı bütün konsantrasyonlarda C'nin saf B ve 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 $m_c = X_{CB}/X_{CA}$ verilen sıcaklıkta sabit ve sistemde C'nin konsantrasyonundan bağımsız olmalıdır. Bu C'nin çok düşük konsantrasyonlarında dağılım kanununa uyarken Şekil 3.11'de C'nin yüksek konsantrasyonunda durum böyle değildir. m nin değişmesi artan C konsantrasyonu ile A ve B'nin çözünürlüğündeki değişmeye bağlıdır.



Şekil 3.11. Dağılıma Eğrileri.

3.4.4. 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. $X_{BB} = r + b(X_{BB}/X_{AA})$ olup burada r ve b sabitlerdir. X_{BB}/X_{AA} ya karşı X_{BB} grafiğinin çizimi ile 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. Burada k ve r birer sabittir. Tie-line verileri, bulanmazlık eğrisi üzerinde X_C/X_A 'ya karşı X_C/X_B grafiğe geçirilirse iki kollu tek eğri elde edilir. Burada X_A , X_B ve X_C bulanma eğrisi üzerindeki herhangi bir noktada bileşenlerin konsantrasyonlarıdır. Kollardan biri A'ca zengin fazı, diğeri B'ce zengin fazı gösterir. Tepe noktasında A ve B' tek faz haline gelir. Böylece,

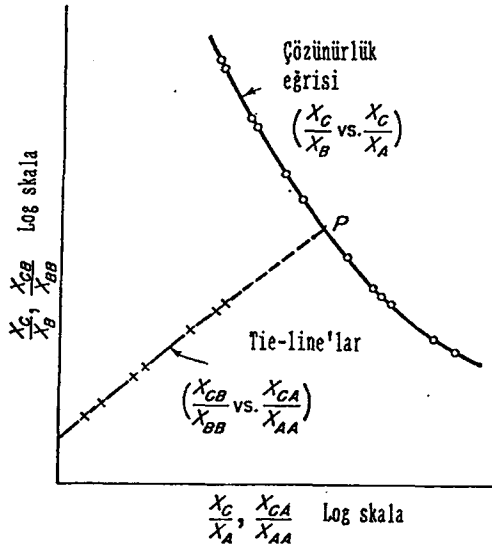
Bancroft tarafından aşağıdaki denklem önerilmiştir (2).

$$(X_{CB}/X_{BB}) = k(X_{CA}/X_{AA})^r \quad (3.10)$$

$$(X_{CB}/X_{BB})_p = (X_{CA}/X_{AA})_p = (X_C/X_B)_p \quad (3.11)$$

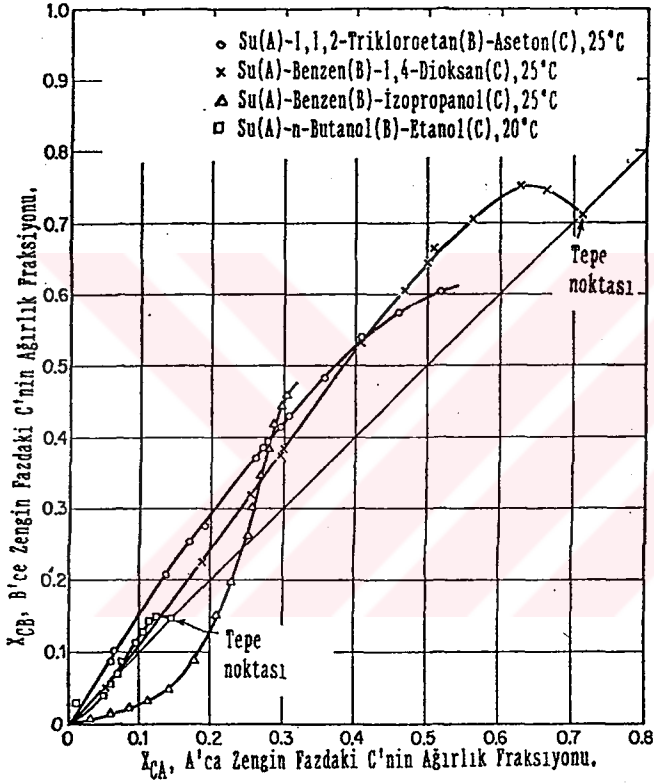
$$(X_{CA}/X_{AA})_p = (X_{CB}/X_{AB})_p = (X_C/X_A)_p \quad (3.12)$$

Burada p tepe noktasını göstermektedir. Tepe noktası tie-line'in çok küçük bir kısmını gösterdiğinden $(X_{CA}/X_{AA})_p$ ve $(X_{CB}/X_{BB})_p$ tie-line korelasyonu ve bulanma eğrisi üzerine düşmelidir.



Şekil 3.12. Tepe Noktasının Tahmin Edilmesi.

Sonuç olarak, tie-line korelasyon doğrusunun çözünürlük eğrisiyle kesiştiği nokta tepe noktasıdır. Etanol-n-butanol-su ve 1,4-dioksan-benzen-su sistemlerinde ölçümler tepe noktasına kadar yapılmıştır. Birincisinde dağılan bileşenin konsantrasyonu %14.9'dur. Şekil 3.13'de izopropanol-benzen-su dağılım eğrisinin yön değiştirdiği görülmektedir. Etanol-n-butanol-su sisteminde etanolün çok düşük konsantrasyonlarında tie-line'da hatalar olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13. 1.Tip Sistemlerde Dağılım Eğrileri.

4. ÜÇLÜ SİSTEMLER İÇİN HESAPLAMA METODLARI

Bir çözeltinin bileşenlerinin ekstraksiyonla ayrılması, çözücü sisteminin yapısına ve kullanılan düzeneğin fiziksel düzenine bağlı olarak pek çok yolla yapılabilir. Bunlarla ilgili sınıflandırma aşağıda verilmiştir.

1. **Tek Çözücülü Sistemler:** Burada birden fazla bileşen olabilir, fakat çözücü bir tanedir. Bu sistemler kademeli ve sürekli ekstraksiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

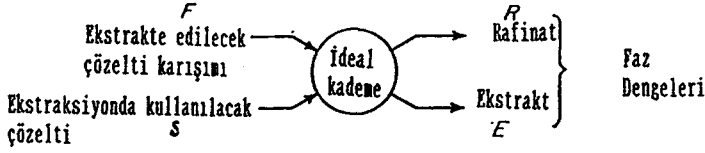
2. **Karışık Çözücülü Sistemler:** Bu sistemde en az iki çözücü karışımı kullanılmaktadır. Bu da kademeli ve sürekli olmak üzere iki şekilde uygulanır.

3. **Çift Çözücülü Sistemler (Fraksiyonlu Ekstraksiyon):** Bu sistemde ayrılacak olan karışım, karışmayan iki çözücü arasında dağıtılır. Bu sistemler en az dört bileşen içerir. Kademeli ve sürekli şekilde uygulanır.

Bu bölümde sadece tek çözücülü, kademeli ekstraksiyon incelenecektir.

Kademe, çözelti ve karışmayan bir çözücünün kuvvetlice çalkalandığı, dengenin kurulup fazların birbirinden ayrıldığı, mekanik bir cihaz veya cihazlar serisidir. Kademeyi terkeden çözücüce zengin faza ekstrakt, çözücüce fakir faza ise rafinat denir. Teorik veya ideal kademe iki fazın yeterince karıştırılarak temas ettirildiği, yeterli zaman bekletilerek dağılım dengesinin kurulduğu, yani rafinat ve ekstraktın dengede olduğu bir durumdur. Bu amaçla kullanılan çok

değişik karıştırıcı ve durultucular vardır. İdeal kademe aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

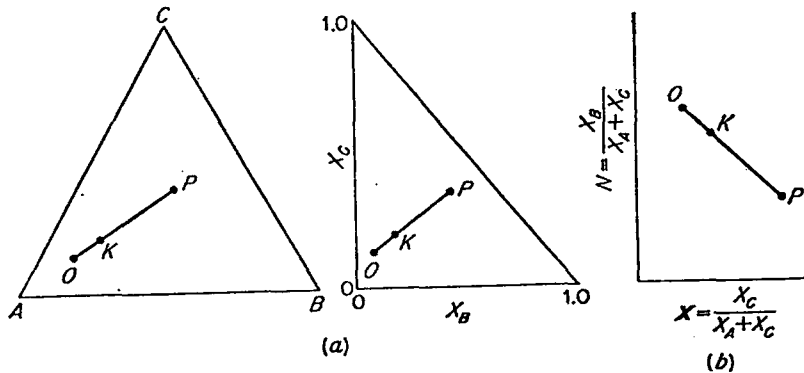


Şekil 4.1. İdeal kademe.

Ekstraksiyon işlemlerinde faz dengeleri arasındaki bağıntı, kademe sayısı, farklı akımların ağırlık ve konsantrasyonları en iyi şekilde faz diyagramında ifade edilebilir. Faz dengeleri için üçgen koordinat sistemi, kullanılabilecek pek çok diyagram tipinden daha uygundur.

4.1. Üçgen Koordinatlar

A, B ve C üçlü sistemindeki saf bileşenlerden; C, ayrılmak istenen maddeyi; B, saf çözücü; F, besleme akımını; E, ekstraktı; R, rafinatı; X, kütle ya da mol fraksiyonunu gösterir. X_A , rafinattaki A'nın; X_{CE} , ekstrakttaki C'nin; X_{BF} , beslemedeki B'nin mol fraksiyonlarını ifade eder. Kademe sayısı da alt indisle örneğin, X_{CR_2} ; ikinci kademedeki rafinatta C'nin mol kesri şeklinde gösterilir (28).



Şekil 4.2. Ekstraksiyon hesaplamaları için koordinat sistemleri: (a) Üçgen Diyagramlar; (b) Janecke Diyagramı.

Üçgen koordinatlarda P ile O'nun karışımından oluşan K, OP üzerinde olup,

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

eşitliği ile verilir.

4.2. Akım Diyagramlarının Oluşturulması

Tek çözücüyle ekstraksiyon, kademelerin düzenlenme şekline bağlı olarak birkaç tipte olabilir ve bunların her biri farklı sonuç verir.

a. Tek Kademeli Ekstraksiyon: Burada ayrılacak çözelti ve ekstraksiyon çözücüsü bir kez karıştırılır, ekstrakt ve rafinat fazlar ayrılır. İşlem kesikli ya da sürekli olabilir.

b. Diferansiyel Ekstraksiyon: Bu kesikli bir işlem olup, çözeltinin belli bir kısmı az miktarda çözücü porsiyonları ile ekstrakte edilir. Hızlı bir şekilde ekstrakt faz çözücüden uzaklaştırılır.

c. Çapraz Akımlı 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.

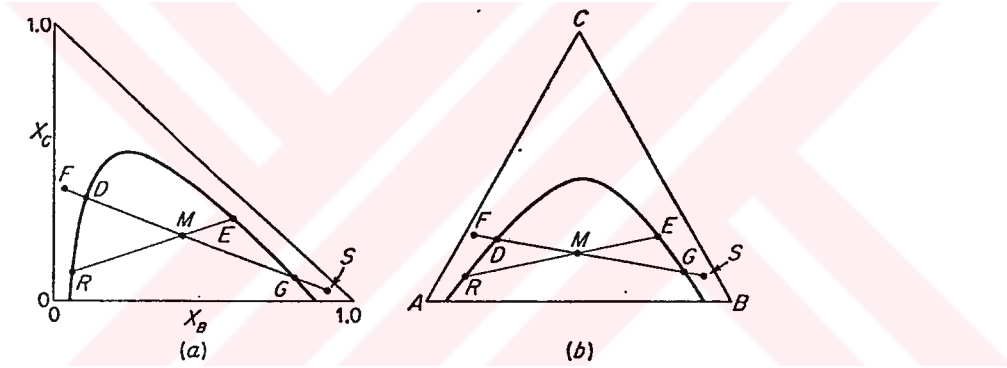
d. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon: Bu metotta çözelti ve çözücü ekstraksiyon kulesinin zıt uçlarından verilir, ekstrakt ve rafinat ters yönde hareket eder. Genellikle sürekli olan bu sistem kesikli olarak da uygulanabilir.

e. Reflux'lı Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon: Bu fraksiyonlu distilasyona benzeyen sürekli bir işlemdir. Yine burada raflı kolonlar kullanılır ve ayrılacak olan besleme çözeltisi kolonun ortasına yakın bir yerden, çözücü ise kolonun altından verilir. Ekstrakt ve rafinat fazlar ters akım prensibine göre akarlar.

4.3. Tek Kademe Ekstraksiyonu

4.3.1. Üçgen Koordinatlar

Genellikle ekstrakte edilecek çözelti sadece A ve C karışımlarını içermektedir ve ekstraksiyon çözücüsü saf B'dir. Ancak karışım F, çözücüsü S akımı ile gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Tek kademeli ekstraksiyon.

Burada kütle dengesi,

$$F + S = R + E = M \quad \text{dır.} \quad (4.2)$$

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \quad (4.3)$$

olduğundan M bileşeni kütle dengelerinden hesaplanabilir. Böylece C dengesi,

$$FX_{CF} + SX_{GS} = MX_{CM} \quad (4.4)$$

$$X_{CM} = \frac{FX_{CF} + SX_{CS}}{M} = \frac{FX_{CF} + SX_{CS}}{F + S} \quad (4.5)$$

Benzer şekilde B dengesi,

$$X_{BM} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{M} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{F + S} \quad \text{şeklinde yazılır.} \quad (4.6)$$

Alternatif olarak, önceden belirlenmiş M'nin yerinin tesbitinde besleme çözeltisi için gerekli çözücünün miktarını hesaplamada Denklem (4.6)' dan S çözülürse;

$$S = \frac{F(X_{BM} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BM}} \quad (4.7)$$

eşitliği elde edilir.

İdeal kademe karışımında kurulan dengede iki faz karışımı M'den ekstrakt (E) ve rafinat (R) çözeltileri meydana gelir. M, R ve E tie-line üzerinde bulunurlar. E ve R fazlarının bileşimleri grafiksel olarak ya da aşağıdaki kütle dengesi denkleminle hesaplanabilir.

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EM}}{\overline{RM}} \quad (4.8)$$

$$EX_{CE} + RX_{CR} = MX_{CM} \quad (4.9)$$

Bunlar Denklem (4.2) ile birlikte çözülürse;

$$E = \frac{M(X_{CM} - X_{CR})}{X_{CS} - Y_{CR}} \quad (4.10)$$

Böylece Denklem (4.2), R'nin hesaplanmasını sağlar. Bu tür tesislerin çalışmasında, eğer M'nin karışımı iki sıvı faz oluşturacak

alanda değilse ekstraksiyonla ayrılma sağlanamaz. D noktasında S'nin miktarı en az olup;

$$S_{\min} = F\left(\frac{\overline{FD}}{\overline{DS}}\right) = \frac{F(X_{BD} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BD}} \quad (4.11)$$

olur.

Sonuçta D bileşimi rafinat fazı teşkil eder. G'de çözücü miktarı maksimum olup aşağıdaki gibi verilir.

$$S_{\max} = F\left(\frac{\overline{GF}}{\overline{GS}}\right) = \frac{F(X_{BG} - X_{BF})}{X_{BS} - Y_{BG}} \quad (4.12)$$

Sonuçta ortamda G bileşimi ekstrakt fazı teşkil eder. Endüstriyel ekstraksiyonda bu sınırlar arasındaki çözücü miktarını kullanır.

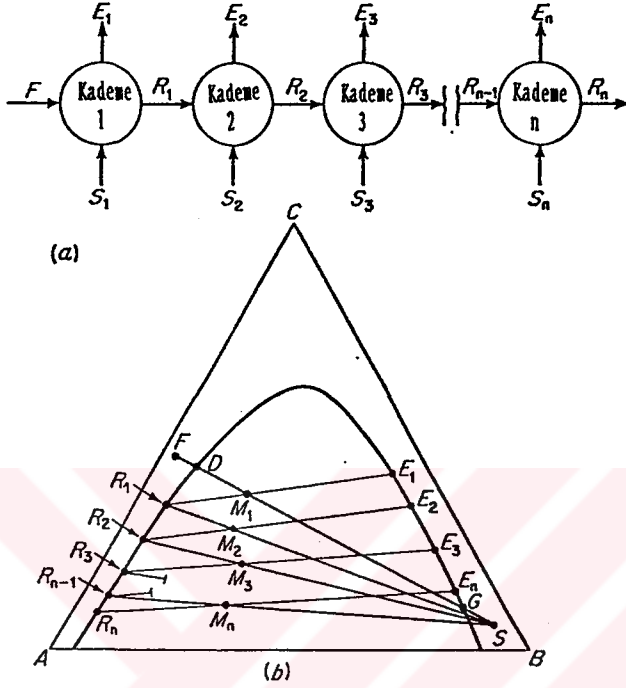
4.3.2. Kademe Verimi

Teorik kademe, dengede olan iki akıntı oluşturur. Bunlar ekstrakt ve rafinattır. Eğer çözelti ve çözücüler arasında temas süresi yetersiz ise kademedeki akıntılar dengede olmaz ve beklendiği gibi kademe verimi %100'den daha az olur. Şekil 4.3.'de çözücü S, F'ye ilâve edilirse biri diğeri içinde dağılır, D ve G noktalarında sıvılar çabucak doygun hale gelirler. F ve S'deki sıvı miktarları R ve E'deki denge değerlerine ulaşırlar. Sıvı konsantrasyonları, karışımı meydana getiren maddelerin relâtif diffüzyon hızlarına bağlıdır. R ve E bileşenleri ideal bir kademeyi oluştururlar.

4.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon

Bu işlem, tek kademeli ekstraksiyonunun daha geniş bir şekli olup burada ilk kademedен alınan rafinat ardarda gelen kademelerde taze çözücü ile ekstrakte edilir. Çeşitli kademeler için farklı miktarlarda çözücü kullanılabilir. Herbir rafinat bir sonraki kademenin

beslemesini oluşturmaktadır. Herhangi bir kademe için maksimum çözücü, tek kademe olduğu gibi birleştirilmiş besleme çözücü karışımı iki sıvı fazı oluşturabilir.

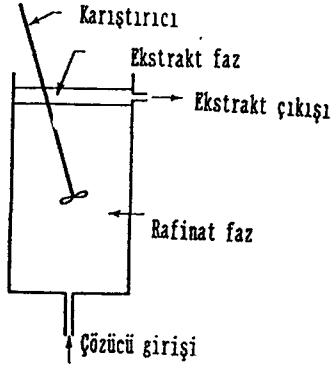


Şekil 4.4. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon.

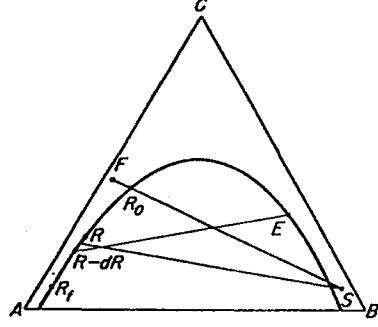
4.5. Diferansiyel Ekstraksiyon

Daha önce ifade edildiği gibi diferansiyel ekstraksiyon pek çok yönden diferansiyel destilasyona benzemektedir. Diferansiyel ekstraksiyon endüstriyel ölçüde kullanılmaz ve genelde laboratuvar düzeyinde kullanılır. Çünkü bu tip ekstraksiyonda ters akım ekstraksiyonunun kademe sayısındaki artış sınırlı olmaktadır.

Şekil 4.5'de görülen kap başlangıçta ekstrakte edilecek F çözücü ile doldurulur. S çözücüsü kabın dibinden yavaşça kaba doldurulur (eğer çözücünün yoğunluğu çözültiden daha düşükse). Şayet başlangıçta çözülti doymun değilse ilâve edilen çözücünün ilk kısımları, çözülti doymun oluncaya kadar çözünür. Daha fazla çözücü ilâvesiyle



Şekil 4.5. Diferansiyel Ekstraksiyon.



Şekil 4.6. Üçgen Koordinatlarda Diferansiyel Ekstraksiyon.

üstte ekstrakt, altta rafinat faz ayrılır. Kabın karıştırılmasıyla ekstraksiyon işlemi daha iyi yapılır. İşlem kesikli olarak devam eder. Hesaplamalar Şekil 4.6'daki üçgen koordinatlarla bağlantılı olarak verilir. Besleme (F)'yi doyumak için gerekli çözücü R_0 'ın durumuna getirmek için B dengesi kurulur.

$$S_{\text{başlangıç}} = F \left(\frac{\overline{FR_0}}{R_0 S} \right) = \frac{F(X_{BR_0} - X_{BF})}{X_{BS} - X_{BR_0}} \quad (4.13)$$

İşlemede daha sonraki kademedeki ekstrakt faz oluşmaya başlar. Rafinat R olsun. Çözücünün çok az miktarının ilâvesi ile (dS) rafinat dR miktarı kadar azalır. Tie-line'in karşı ucundan dE miktarı kadar bir ekstrakt E'de oluşur. Yeni rafinat $R-dR$, $X_{AR} - dX_{AR}$, $X_{BR} - dX_{BR}$, $X_{CR} - dX_{CR}$ bileşimine sahiptir. İşlem için toplam madde dengesi,

$$R + dS = (R - dR) + dE \quad (4.14)$$

$$dS = dE - dR \quad (4.15)$$

C maddesini kütle dengesi,

$$RX_{CR} + X_{CS}dS = (R-dR)(X_{CR}-dX_{CR})+X_{CE}dE \quad (4.16)$$

$$X_{CS}dS = X_{CE}dE - R_dX_{CR} - X_{CR}dR \quad (4.17)$$

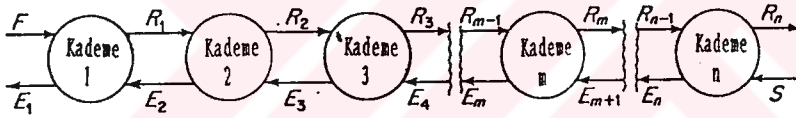
A maddesinin kütle dengesi,

$$RX_{AR} + X_{AS}dS = (R-dR)(X_{AR}-dX_{AR})+X_{AE}dE \quad (4.18)$$

$$X_{AS}dS = X_{AE}dE - R_dX_{AR} - X_{AR}dR \quad \text{olur.} \quad (4.19)$$

4.6. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon

Bu tür ekstraksiyonda çözücü beslemenin karşı ucundan girerek kademeler halinde ilerler. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi rafinat ve ekstrakt çözeltileri ters akım prensibine göre akarlar ve işlem sürekli olarak devam eder.



Şekil 4.7. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyonun Akış Şeması.

4.6.1. Üçgen Koordinatlar

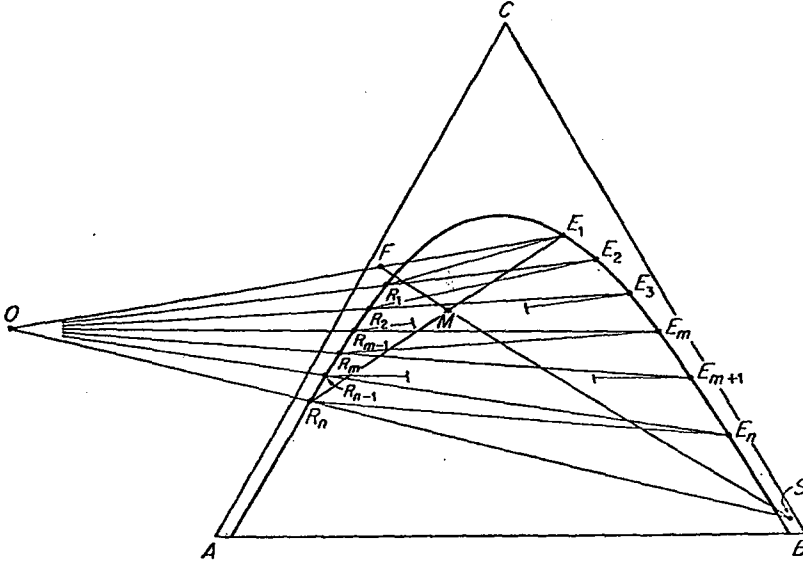
Şekil 4.8'de F, E₁, R_n ve S'nin yerleri bilinirse madde dengesi,

$$F + S = E_1 + R_n = M \quad (4.20)$$

veya

$$F - E_1 = R_n - S = 0 \quad \text{olur.} \quad (4.21)$$

O noktası işletme noktası olup E₁F ve SR_n doğrularının kesim noktasıdır. 1. kademe için madde dengesi;



Şekil 4.8. Zıt Akımlı Çok Kademeli Ekstraksiyon.

$$F + E_{m+1} = E_1 + R_m \quad (4.22)$$

veya

$$F - E_1 = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (4.23)$$

m. kademe için,

$$R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m \quad (4.24)$$

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (4.25)$$

Denklem (4.23) ve (4.24) dikkate alınarak herhangi bir ekstrakt kademesindeki E_{m+1} 'yi bulmak için OR_m çizgisini uzatarak çözünürlük eğrisi kestirilir. Tüm ideal kademelerde olduğu gibi ekstrakt E_m ve rafinat R_m dengededir ve tie-line'in karşı uçlarında bulunurlar. İşletme noktası O, üçgenin ya besleme ya da çözücü tarafına yerleştirilebilir. Bu durum besleme ve çözücünün nispi miktarları ile ve tie-line çizgilerinin eğimine bağlıdır.

$$E_1 = \frac{M(X_{CM} - X_{CRn})}{X_{CE_1} - X_{CRn}} \quad (4.26)$$

Herhangi bir m kademesi için Denklem (4.24)'deki toplam madde dengesi yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitlik ele geçer.

$$E_{m+1} = R_m + E_m - R_{m-1} \quad (4.27)$$

m kademesi bir A dengesi;

$$R_{m-1}X_{AR_{m-1}} + E_{m+1}X_{AE_{m+1}} = R_mX_{AR_m} + E_mX_{AE_m} \quad (4.28)$$

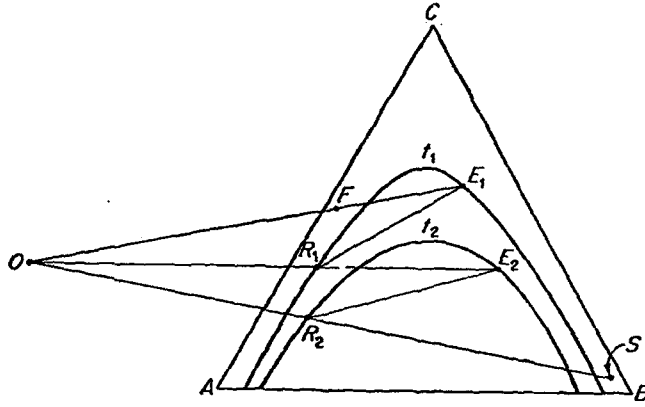
Son iki eşitlik birleştirilirse:

$$R_m = \frac{R_{m-1}(X_{AR_{m-1}} + X_{AE_{m+1}}) + E_m(X_{AE_{m+1}} - X_{AE_m})}{X_{AR_m} - X_{AE_{m+1}}} \text{ olur.} \quad (4.29)$$

Bu metodla tüm ekstraktlar ve rafinatlar, gerekli konsantrasyonlar üçgen diyagramdan okunduktan sonra hesaplanabilir. Meydana gelen yapı üçgen koordinatların sağ tarafı ile aynıdır.

4.6.2. Sıcaklık Değişimi

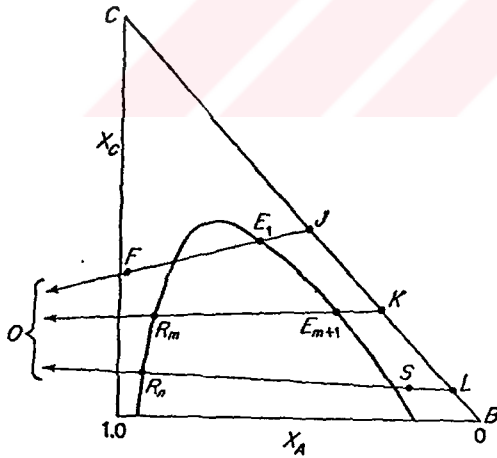
Kademenin sıcaklığına karşılık gelen her bir kademe için tie-line'lar ve çözünürlük eğrilerini kullanarak farklı sıcaklıklarda değişik kademelerle yapılan işlemler üçgen koordinatlar üzerinde rahatlıkla izlenebilir. Daha önce verilen bütün denklemler buraya uygulanabilir ve Şekil 4.9 t_1 ve t_2 sıcaklıklarında iki kademeli bir işletme şeklinin nasıl çizildiğini göstermektedir.



Şekil 4.9, Farklı Sıcaklıklarda İki Kademeli Zıt Akımlı Ekstraksiyon.

4.6.3. Analitik-Grafik Hesaplama

Pek çok durumda işletme noktası O, faz diyagramından uygun olmayan genişlikteki bir mesafede düşer. Şekil 4.10'da F, R_n, S noktalarının yerleştirilmesinden sonra ve J'deki üçgenin BC tarafına çizilen FE₁ çizgisi üzerindeki E₁ noktası ve L noktasına çizilen R_nS doğrusundaki madde dengesini yazalım. FJ doğrusunun denklemi,



Şekil 4.10, O noktası çok uzak olduğundaki işlem.

$$X_C = \left(\frac{X_{CF} - X_{CS}}{X_{AF}} \right) X_A + X_{CS} \quad (4.30)$$

ve R_nL doğrusunun denklemi,

$$X_C = \left(\frac{X_{CRn} - X_{CL}}{X_{ARn}} \right) X_A + X_{CL} \quad (4.31)$$

Denklem (4.30) ve (4.31) tek denklem halinde birleştirilirse 0 noktasının koordinatları elde edilir (29).

$$X_{AO} = \frac{X_{CJ} - X_{CL}}{(X_{CJ} - X_{CF})/X_{AF} - (X_{CL} - X_{CRn})/X_{ARn}} \quad (4.32)$$

X_{CO} , Denklem (4.31)'de hesaplanan X_{AO} ile yer değiştirilerek hesaplanabilir. $OR_m E_{m+1}$ doğrusunun uzantısını gösteren K noktasının yeri aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$X_{CK} = \left(\frac{X_{CO} - X_{CRm}}{X_{ARm} - X_{AO}} \right) X_{AO} + X_{CO} \quad (4.33)$$

5. DENEYLER ve SONUÇLARI

Bu çalışmada üç farklı sistemin sıvı-sıvı dengeleri incelenmiştir. Bunlar;

1. Asetik asit + su + dietilfenil malonat,
2. Asetik asit + su + dietil maleat,
3. Asetik asit + su + 2-heptanon (metiletil keton) sistemleridir.

Üç sistemde de ilk iki bileşen aynıdır (asetik asit+su). Üçüncü bileşen ise kullanılan çözücüdür. Bu bileşen için gerekli literatür taraması yapılarak bu çözücülerin daha önceden çalışılmamış olmalarına özen gösterilmiştir. Her sistemin çözünürlük eğrilerinin çizimi için 21, 25 ve 35°C sıcaklıklarda, tie-line doğrularının çizimi için ise 21 ve 25°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Çözeltilerin hazırlanışı ve deneylerin yapılışı ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Deney verileri ve sonuçları bu bölümün sonunda tablo ve grafikler halinde verilmiştir.

Bütün sistemler için öncelikle bulanma eğrisinin (çözünürlük eğrisinin) çizimi için gerekli deneyler yapılmıştır. Bunun için önce sağ taraf (rafinat faz) eğrisinin çizimi, daha sonra da sol taraf (ekstrakt faz) eğrisinin çizimi yapılarak bu iki eğri bir polinom programı yardımı ile birleştirilerek düzeltilmiştir. İkinci aşamada ise tie-line doğrularının çizimi için gerekli deneyler yapılmıştır. Bu doğruların çizimi 35°C sıcaklık için çalışılmamıştır. Deney süresince sıcaklığın sabit tutulmasına özen gösterilmiş, bunun için sabit sıcaklık banyosu kullanılmıştır.

Bu sistemlerde kullanılan her bir maddenin fiziksel özellikleri kısaca Tablo 5.1'de, Asetik asitle ilgili daha geniş özellikler ise Tablo 5.2'de verilmiştir (30).

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddelerin Fiziksel Özellikleri							
Bileşen	Mol. Ağ.	Safılık D. (%)	Kırılma İndisi (20°C)		Yoğunluk (20°C)		
			Literatür	Ölçülen	Literatür	Ölçülen	
Dietil Fenilmalonat	236.70	97	1.4977	1.4910	1.0950	1.0955	
Dietil Maleat	172.18	90	1.4126	1.4130	1.0225	1.0200	
2-Heptanon	114.19	98	1.4088	1.4090	0.8111	0.8150	
Asetik Asit	60.05	99.97	1.3716	1.3720	1.0492	1.0500	
Su	18	99.99	1.3333	1.3332	0.9982	0.9984	

Tablo 5.2. Asetik Asidin Fiziksel Özellikleri.

Erime Noktası (°C)	16.6
Kaynama Noktası (°C)	118.8
Kritik Sıcaklık (°C)	321.6
Dielektrik sabiti, 20°C	6.15
Viskozite, 20°C'de cP	1.22
Yüzey gerilimi, 20°C'de havada, dyn/cm	27.6
iyonlaşma sabiti, 25°C'de	1.753×10^{-5}
Elektriksel iletkenlik, 25°C'de mho/cm	1.12×10^{-8}
Spesifik ısısı, 0°C'de sıvı, cal/g (°C)	0.468
Buharlaşma ısısı, 118.1°C'de, cal/g	96.8

Bu çalışmada kullanılan çözücülerin kapalı ve açık formülleri aşağıda verilmiştir.

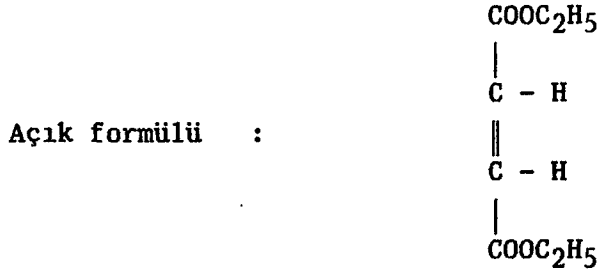
Dietil fenilmalonat;



Kapalı formülü : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$

IUPAC adı : Malonik asit fenil dietilester

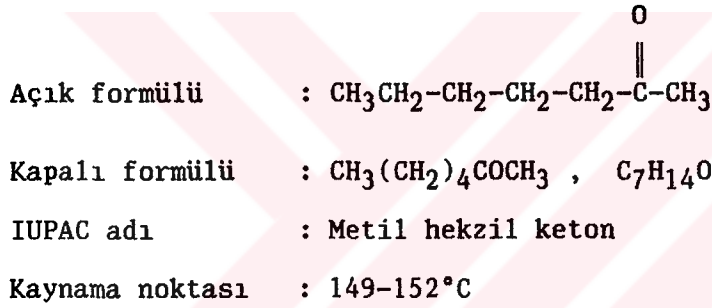
Kaynama noktası : 150-154°C

Dietil maleat;

Kapalı formülü : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$

IUPAC adı : Maleik asit dietilester

Kaynama noktası : 219-222°C

2-Heptanon;**5.1. Deneyde Kullanılan Madde ve Çözeltiler**

Asetik asit (%99.5'luk)

Metanol (%99,5'luk), Etanol (%95'lik)

0,1 N ayarlı NaOH çözeltisi

Karl-Fisher çözeltisi (1 ml'si yaklaşık 5 mg H_2O 'ya eşdeğer)

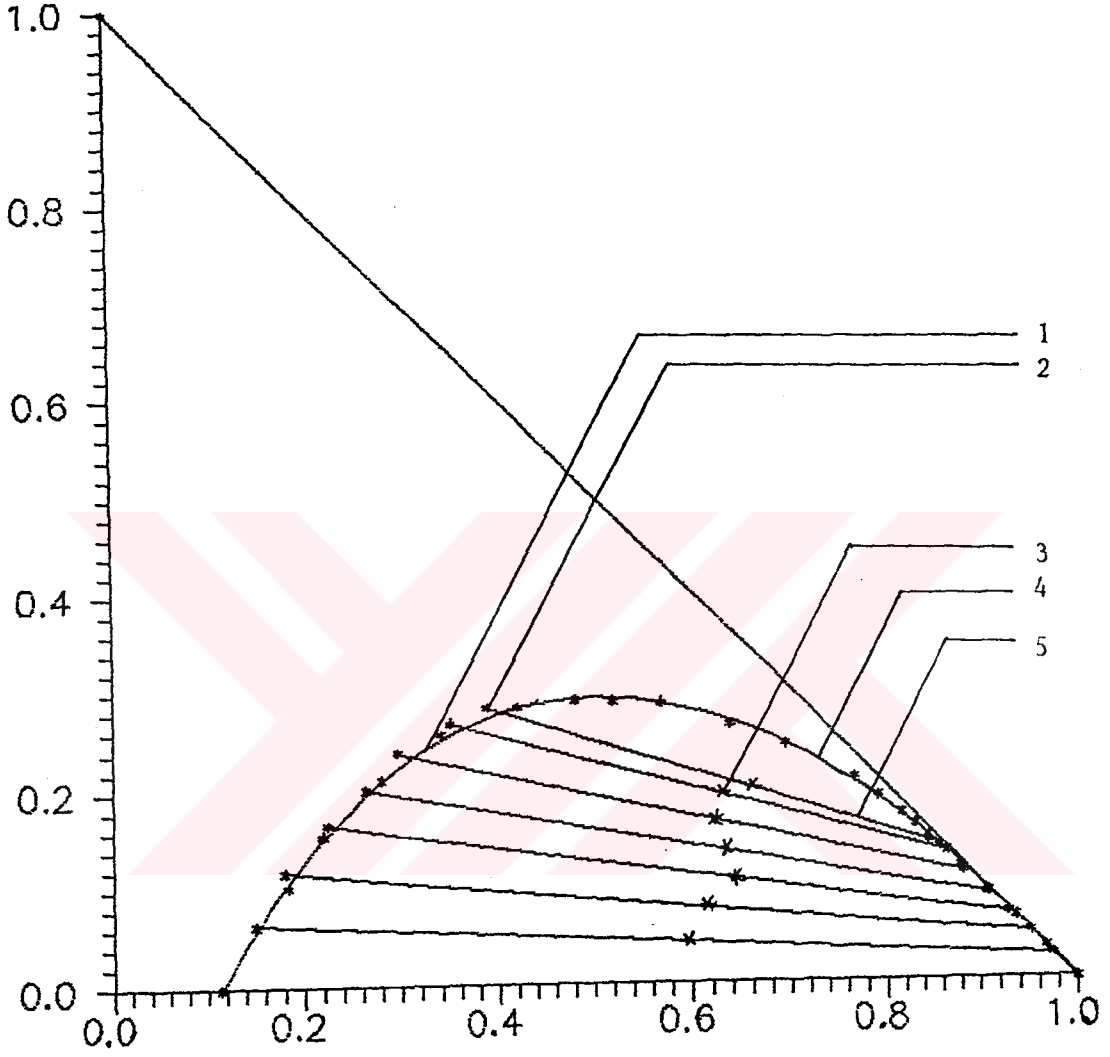
%1'lik alkollü fenol ftalein indikatör çözeltisi

Sabit sıcaklık banyosu

2 ml'lik mikro büret

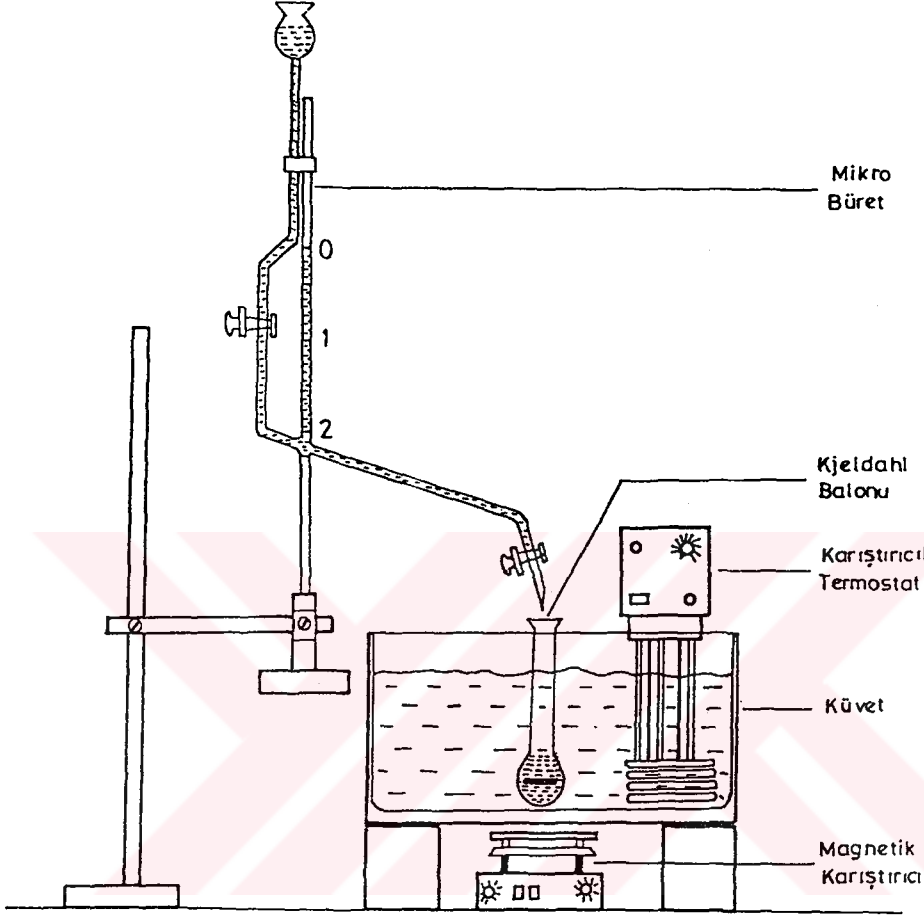
2, 5 ve 10 ml'lik pipetler; kapiler damlalıklar

Çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları genel olarak Şekil 5.1' de, bu eğrilerin çiziminde kullanılan düzenek ise Şekil 5.2'de açıklanmıştır.



Şekil 5.1. Çözünürlük Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.

- 1- Bulanma eğrisi noktaları.
- 2- Tie-Line noktaları.
- 3- Tie-Line orta noktaları.
- 4- Bulanma eğrisi
- 5- Tie-Line Doğruları.



Şekil 5.2. Çözünürlük Eğrisi Tayin Düzeneği.

5.2. 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 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(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.

5.3. Ekstrakt Fazın Çözünürlük Eğrisinin Çizimi

Sağ tarafta 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 saf su ilâve edilerek bulanma noktasındaki su sarfiyatı bulundu. Bu işlemler üç değişik sıcaklıkta 10 değişik çözeltiliyle tekrarlandı. Bileşenlerin bulanma noktasındaki kütle yüzdeleri ve mol yüzdeleri hesaplandı. 21, 25 ve 35°C için sonuçlar Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(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.

Ayrı ayrı deneysel çalışmalarla elde edilen çözünürlük eğrileri daha sonra birleştirildi. Birleştirilen bu eğrilerin daha düzgün bir şekilde çizilebilmesi için sağ ve sol taraf verilerinin tümü için bir polinom öngörüldü. Öngörülen bu polinomda en küçük standart sapmayı veren polinom derecesi ve katsayıları alındı. Bu katsayılar yardımı ile eğrinin orjinal noktaları yerinde kalmak şartı ile yeni değerlere göre eğri yeniden (smooth) çizildi. Buna göre her sistem için çizilen çözünürlük eğrileri Şekil 5.3(a), Şekil 5.3(b) ve Şekil 5.3(c) de gösterilmiştir.

Deneyisel verilerle elde edilen eğrinin her iki tarafı ve tamamı için aşağıdaki polinom öngörülmüştür (31).

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

Burada;

- n = parametre sayısı,
- k = E veya R (ekstrakt veya rafinat faz),
- i = polinomdaki terimlerin sayısı,
- x_2 = asetik asidin mol fraksiyonu,
- x_3 = suyun mol fraksiyonudur,

Bu denklemden en küçük standart sapmayı veren C_i katsayıları bulundu. Bu katsayılar Tablo 5.5(a), Tablo 5.5(b) ve Tablo 5.5(c)'de ekstrakt ve rafinat faz için ayrı ayrı verilmiştir.

5.4. Bağlantı Doğrularının (Tie-Line) Çizimi

Deneyin ikinci kısmında, Şekil 5.1'de gösterilen çözünürlük eğrisinin üzerinde bağlantı doğrularının çizimi için gerekli olan noktalar deneysel olarak bulundu.

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. Böylece, hem karşılaştırma yapılmış ve hem de yapılabilecek bir deneysel hata önlenmiştir. Elde edilen rafinat faz ve ekstrakt faz değerleri koordinat ekseninde yerine koyularak noktalar birleştirildi. Birleştirilen bu doğruların, çözünürlük eğrisi üzerinde, tie-line için alınan karışımların noktalarından geçmesi gerekir. Yapılan çalışmada bu durum göz önünde bulundurulmuş ve deneyler için ikinci bir kontrol olmuştur. Çizilen bu tie-line doğrularınının x eksenine ile yaptıkları açı ne kadar büyük ise kullanılan çözücü o kadar iyi bir çözme kapasitesine sahip demektir. Buna göre kullanılan çözücülerin çözme kapasiteleri değerlendirilmiştir. Aynı şekilde ekstrakt fazdaki asetik asidin mol fraksiyonu ile rafinat fazdaki asetik asidin mol fraksiyonları birbirine oranlanarak α değerleri bulundu. Bulunan α değerlerinin 1'den büyük oluşu yine aynı şekilde çözücünün çözme kapasitesini göstermektedir.

5.5. Asetik Asit Tayini

Her bir fazdan 2'şer numune alınarak asetik asit tayini yapıldı. 2 ayrı erlene bir pipetle 5'er ml nötrale edilmiş etanol alındı. Terazide daraları alınan erlenelere 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 (8,11). Sarfiyatlar kaydedildi ve asetik asit yüzdesi;

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

$$= N \times V \times 6.005 / T$$

formülüünden 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 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'de verilmiştir.

5.6. Su Tayini

Su tayini için bürete doldurulan Karl Fischer çözeltisinin ışıktan etkilenmemesi için, büret alüminyum folyo ile sarıldı. Nem çekmemesi 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 havadan nem çekmemesi ve büretten titrantın damlaması sağlandı.

Hem rafinat hem de ekstrakt fazlarda ikişer tayin yapıldı. İki ayrı erlene 5'er ml metanol ilâve edildi. Metanol içerisindeki az miktardaki su, Karl Fischer çözeltisi ile renk kahverengine dönünceye kadar titre edildi (8,11). 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 açık sarıya döndü. Daha sonra çözeltinin rengi, kahverengine dönünceye kadar Karl-Fischer çözeltisi ile titre edilerek sarfiyatlar kaydedildi. Aynı titrasyon işlemi, tartımı belli saf su ile yapılarak Karl-Fischer çözeltisinin ayarı yapıldı ve 1 ml çözeltinin 5 mg suya eşdeğer olduğu bulundu. Su yüzdesi;

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

$$= S \times 0.5 / T$$

formülünden hesaplandı ve mol yüzdelere çevrildi. Burada;

S = Karl-Fischer sarfiyatı (ml),

T = Alınan numune miktarı (g) dır.

21 ve 25°C için yapılan bu sonuçlar Tablo 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'de verilmiştir.

5.7. Bağlantı Doğrularının (Tie-Line) 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 tie-line doğruları çizildi. Bu doğruların çiziminde kullanılan deneysel sonuçlar Tablo 5.4(a), Tablo 5.4 (b) ve Tablo 5.4 (c)' de verilmiştir. Şekil 5.4 (a), Şekil 5.4(b) ve Şekil 5.4(c)'de tie-line doğrularının grafiği gösterilmiştir. Tie-line'ların başlangıçta hazırlanan orta karışım noktalarından geçmelerine özen gösterilmiştir.

Tie-line'ların Bachman, Hand, Othmer-Tobias, Selectivity ve Regresyon metodlarıyla korelasyonu yapıldı (32). Bu denklemler;

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

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

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

$$\text{Selectivity; } \ln \frac{X_{2R} X_{1E}}{X_{1R} X_{2E}} = a_4 + b_4 \ln \frac{X_{1E} X_{3R}}{X_{3E} X_{1R}} \text{ dir.}$$

Denklemlerdeki a_j ve b_j parametreleri, Tablo 5.3(a), Tablo 5.3(b) ve Tablo 5.3(c)'de verilen deneysel verilerden yararlanılarak en küçük kareler yöntemiyle bulundu. Bu parametreler Tablo 5.6(a), Tablo 5.6(b) ve Tablo 5.6(c)'de verilmiştir. Her sistem için asetik asidin dağılım katsayısı, $\alpha = X_{2E}/X_{2R}$ formülünden hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'de verilmiştir. X_{2R} 'ye karşı X_{2E} grafiğe geçirilerek dağılım 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(31) yöntemiyle tepe noktası hesaplanarak Tablo 5.8(a), Tablo 5.8(b) ve Tablo 5.8(c)'de verilmiştir. Dağılım eğrisi için öngörülen polinomun katsayıları Tablo 5.7(a), Tablo 5.7(b) ve Tablo 5.7(c)'de verilmiştir. Her sistem için X_{2E} 'nin X_{2R} 'ye karşı dağılım eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler Şekil 5.6(a), Şekil 5.6(b) ve Şekil 5.6(c)'de gösterilmiştir. Bu eğrilerin $x=y$ doğrusunu kestiği noktalar denge çözümlerinin tepe noktalarını vermektedir. Bu noktada $X_{2E}=X_{2R}$ 'dir. Yani bu nokta, ekstrakt fazdaki asetik asit miktarının rafinat fazdaki asetik asit miktarına eşit olduğu noktadır.

Tablo 5.3(a). Dietyl Fenilmalonat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma 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	0.0987	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.1350	0.0000	1.0000	0.0000	0.2432	0.0000	1.0000
0.1963	0.1771	0.0609	0.9387	0.1525	0.1786	0.1786	0.1061	0.8929	0.1625	0.2753	0.0521	0.9455
0.2401	0.2035	0.1305	0.8685	0.2420	0.2240	0.2240	0.1650	0.8333	0.2460	0.2991	0.0765	0.9203
0.2768	0.2317	0.1594	0.8389	0.3370	0.3080	0.3080	0.2161	0.7798	0.2500	0.3000	0.1025	0.8948
0.3040	0.2515	0.3064	0.6772	0.3675	0.3537	0.3537	0.2713	0.7188	0.3090	0.3250	0.1255	0.8719
0.3410	0.2991	0.3068	0.6780	0.3825	0.4010	0.4010	0.3011	0.6838	0.3485	0.3540	0.1477	0.8498
0.3700	0.3450	0.3215	0.6580	0.3915	0.4346	0.4346	0.3268	0.6493	0.3620	0.3710	0.1674	0.8304
0.3883	0.3863	0.3500	0.6127	0.3917	0.4679	0.4679	0.3638	0.5823	0.3754	0.4077	0.1876	0.8093
0.4004	0.4486	0.3578	0.5952	0.3899	0.4978	0.4978	0.3838	0.5267	0.3811	0.4540	0.2059	0.7902
0.3825	0.5213	0.3587	0.5966	0.3871	0.5111	0.5111					0.2308	0.7632
		0.3851	0.5124	0.3840	0.5258	0.5258					0.2486	0.7439
		0.3863	0.5139	0.3810	0.5368	0.5368					0.2645	0.7257
				0.3777	0.5496	0.5496					0.2870	0.6986
											0.3141	0.6626
											0.3250	0.6451
											0.3351	0.6282
											0.3455	0.6084
											0.3488	0.6000
											0.3730	0.5010

**Tablo 5.3(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma 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	0.1137	0.0000	0.9990	0.0000	0.1251	0.0000	0.9991	0.0000	0.1710	0.0000	0.9988
0.1024	0.1833	0.0327	0.9670	0.1022	0.1899	0.0358	0.9624	0.0707	0.2000	0.0363	0.9617
0.1498	0.2201	0.0622	0.9365	0.1596	0.2365	0.0539	0.9435	0.1199	0.2265	0.0624	0.9352
0.2115	0.2800	0.0885	0.9092	0.2181	0.3005	0.0766	0.9207	0.1663	0.2605	0.0840	0.9129
0.2555	0.3405	0.1161	0.8795	0.2600	0.3700	0.0983	0.8979	0.2035	0.3005	0.1065	0.8889
0.2830	0.4203	0.1360	0.8575	0.2820	0.4395	0.1210	0.8732	0.2280	0.3395	0.1336	0.8589
0.2896	0.4811	0.1468	0.8451	0.2865	0.4986	0.1398	0.8522	0.2460	0.3810	0.1495	0.8404
0.2870	0.5203	0.1586	0.8313	0.2809	0.5605	0.1529	0.8368	0.2640	0.4400	0.1657	0.8203
0.2850	0.5700	0.1703	0.8167	0.2710	0.6000	0.1772	0.8060	0.2753	0.4990	0.1849	0.7933
				0.2503	0.6580	0.1938	0.7809	0.2570	0.6200	0.1968	0.7739
				0.2069	0.7677	0.2086	0.7556			0.2040	0.7603
				0.2462	0.6952	0.2340	0.7000			0.2310	0.6803
				0.2628	0.6392						

Tablo 5.4(a). Dietil Fenilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Tie-Line Sonuçları ve Dağılım Katsayıları.
 $x_{i,B}$ Başlangıç Gözetilisinin 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	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$
0.0586	0.6630	0.0738	0.1205	0.0541	0.9430	1.36	0.0555	0.5609	0.0680	0.1550	0.0505	0.9465	1.35
0.1129	0.6518	0.1410	0.1486	0.1020	0.8942	1.38	0.1073	0.5582	0.1250	0.1660	0.0870	0.9094	1.44
0.1640	0.6499	0.2050	0.1812	0.1530	0.8424	1.34	0.1604	0.5453	0.1920	0.1895	0.1340	0.8617	1.43
0.1854	0.5558	0.2305	0.1930	0.1653	0.8298	1.39	0.2129	0.5407	0.2571	0.2248	0.1872	0.8078	1.37
0.2193	0.6367	0.2768	0.2277	0.2160	0.7785	1.28							
0.2563	0.5452	0.3040	0.2465	0.2304	0.7625	1.32							
0.3036	0.5306	0.3472	0.3064	0.2852	0.7040	1.22							
0.3328	0.5330	0.3715	0.3460	0.3080	0.6802	1.21							

Tablo 5.4(b). Dietil Maleat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Tie-Line Sonuçları ve Dağılım 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							
0.0359	0.6017	0.0481	0.2070	0.0245	0.9668	1.96	0.0303	0.8238	0.0501	0.2302	0.0292	0.9694	1.72							
0.0501	0.6057	0.0775	0.2232	0.0342	0.9542	2.27	0.0530	0.8004	0.0985	0.2697	0.0458	0.9531	2.15							
0.0709	0.6015	0.1035	0.2492	0.0430	0.9450	2.41	0.0854	0.7620	0.1491	0.3186	0.0665	0.9308	2.24							
0.0907	0.6015	0.1332	0.2737	0.0538	0.9374	2.48	0.1126	0.7400	0.1847	0.3711	0.0849	0.9122	2.18							
0.1245	0.5953	0.1752	0.3285	0.0721	0.9162	2.43	0.1370	0.7172	0.2075	0.4197	0.1002	0.8987	2.07							
0.1466	0.6049	0.2026	0.3694	0.0865	0.9066	2.34	0.1713	0.6808	0.2309	0.4822	0.1251	0.8625	1.85							
0.1646	0.6105	0.2170	0.3926	0.0971	0.8968	2.23	0.2022	0.6429	0.2393	0.5292	0.1518	0.8149	1.58							
0.2037	0.5092	0.2301	0.4203	0.1085	0.8818	2.12														

Tablo 5.4(c). 2-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Tie-Line 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	$x_{2,B}$	$x_{3,B}$	$x_{2,E}$	$x_{3,E}$	$x_{2,R}$	$x_{3,R}$
0.0321	0.7882	0.0635	0.1497	0.0245	0.9741	2.59	0.0204	0.7405	0.0375	0.1386	0.0152	0.9844	2.47
0.0617	0.7558	0.1170	0.1804	0.0480	0.9512	2.48	0.0426	0.7175	0.0740	0.1674	0.0302	0.9696	2.45
0.0923	0.7247	0.1655	0.2247	0.0685	0.9287	2.42	0.0629	0.6970	0.1065	0.1886	0.0437	0.9561	2.44
0.1243	0.6894	0.2005	0.2636	0.0885	0.9080	2.27	0.0947	0.6682	0.1491	0.2312	0.0615	0.9356	2.42
0.1549	0.6619	0.2390	0.2965	0.1100	0.8823	2.17	0.1213	0.6403	0.1845	0.2537	0.0810	0.9182	2.28
0.1871	0.6284	0.2675	0.3500	0.1310	0.8648	2.04	0.1526	0.6127	0.2215	0.2866	0.1050	0.8942	2.11
0.2110	0.6071	0.2830	0.3885	0.1420	0.8459	1.99	0.2223	0.6071	0.2736	0.3950	0.1825	0.7950	1.50

Tablo 5.5(a). Dietil Fenilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

T/K	Faz	n	Parametreler					
			C ₀	C ₁	10 ² C ₂	10 ⁴ C ₃	10 ⁵ C ₄	S.Sapma
294.0	Ekstrakt	4	-46.1666	6.3480	-19.8428	31.8739	-2.1500	0.1381
	Rafinat	3	-40.0490	3.7627	-5.3810	2.0188	—	0.0872
298.0	Ekstrakt	4	-92.3137	10.5961	-34.0570	51.5960	-3.0719	0.2775
	Rafinat	3	-37.5942	3.6873	-5.3183	2.0071	—	0.0791
308.0	Ekstrakt	3	-428.3899	32.7579	-76.9600	60.4330	—	0.0622
	Rafinat	3	-64.3628	4.6632	-6.5051	2.4865	—	0.0480

Tablo 5.5(b). Dietil Maleat(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

T/K	Faz	n	Parametreler					
			C ₀	C ₁	10 ² C ₂	10 ⁴ C ₃	10 ⁶ C ₄	S.Sapma
294.0	Ekstrakt	4	-41.9411	3.7027	-9.6558	15.1505	-10.8659	0.0256
	Rafinat	4	1.6444	0.6341	0.0509	-1.0110	0.3073	0.0363
298.0	Ekstrakt	4	-98.0998	9.5867	-33.7869	59.3376	-40.8343	0.0346
	Rafinat	4	2.2713	0.6861	-0.2768	-0.5231	0.0889	0.0412
308.0	Ekstrakt	4	0.5399	0.7033	-0.3717	-0.2816	-0.0580	0.0517
	Rafinat	4	-68.0203	4.4491	-7.8507	6.0617	-1.8836	0.0947

Tablo 5.5(c). 2-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminin Bulanma Eğrilerinin Polinom Yaklaşım Parametreleri.

T/K	Faz	n	Parametreler						
			C ₀	C ₁	10 ² C ₂	10 ⁴ C ₃	10 ⁶ C ₄	S.Sapma	
294.0	Ekstrakt	4	-18.1790	1.5205	1.6997	-9.8573	8.2736	0.0498	
	Rafinat	4	-91.3898	3.8178	-2.4992	-1.8680	1.4639	0.0752	
298.0	Ekstrakt	4	-28.6155	2.8198	-4.6178	3.0205	-0.9613	0.0203	
	Rafinat	4	-150.4363	5.4647	-3.7231	-2.0108	1.7734	0.0687	
308.0	Ekstrakt	4	-100.6606	10.1342	-0.3218	47.5893	-27.0088	0.0233	
	Rafinat	4	-120.2347	3.8372	-0.6986	-4.3613	2.4242	0.0228	

Tablo 5.6(a). Dietil Fenilmalonat(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	R_i^2
Bachman	2	1	113.4442	-20.2957	0.8897	0.9861
Othmer-Tobias	3	2	1.5540	1.1217	0.9694	0.9876
Hand	4	3	-0.9041	0.7875	0.9919	0.9999
Selectivity	5	4	0.6806	0.6061	0.9970	0.9852
					a_i	b_i
					142.6270	-39.9709
					1.0456	0.8143
					-0.8706	0.8472
					0.5117	0.6379

Tablo 5.6(b). Dietil Maleat(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	R _i ²
Bachman	2	1	1.0418	-0.0642	0.9762	0.9870
Othmer-Tobias	3	2	3.2428	1.3211	0.9827	0.9917
Hand	4	3	-1.8299	0.6801	0.9995	0.9961
Selectivity	5	4	0.6329	0.5006	0.7299	0.9929
				a _i	b _i	R _i ²
				1.0533	-0.0662	0.9870
				2.9231	1.1367	0.9917
				-1.7714	0.6659	0.9961
				-0.4198	0.7965	0.9929

Tablo 5.6(c). 2-Heptanon(1) + Asetik Asit(2) + Su(3) Sisteminin En Küçük Kareler Analizinin Sonuçları.

T/K	294.0				298.0			
	Eş.No	i	a_i	b_i	R_i^2	a_i	b_i	R_i^2
Bachman	2	1	1.0719	-0.0935	0.9697	1.1672	-0.1530	0.9936
Othmer-Tobias	3	2	2.3755	1.0738	0.9745	1.7889	0.8335	0.9908
Hand	4	3	-1.4948	0.8110	0.9953	-1.3971	0.9109	0.9957
Selectivity	5	4	0.1693	0.6731	0.9698	0.0597	0.6615	0.9928

Tablo 5.7(a). Dietil Fenilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri.

Parametreler							
T/K	n	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	S.Sapma
294.0	4	-0.0122	1.7386	-0.7429	9.5283	-48.1140	0.00042
298.0	4	-0.0219	1.9497	-4.4180	24.0908	-63.9652	0.00035

Tablo 5.8(a). Dietil Fenilmalonat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

T/K	X ₂	X ₃
294.0	0.3219	0.6046
298.0	0.3158	0.5978

Tablo 5.7(b). Dietil Maleat(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	-3.9274	3.7784	-0.0878	-0.4211	1.2263	0.05089
298.0	4	-4.9054	3.6600	-0.0785	-0.4417	1.2816	0.00593

Tablo 5.8(b). Dietil Maleat(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

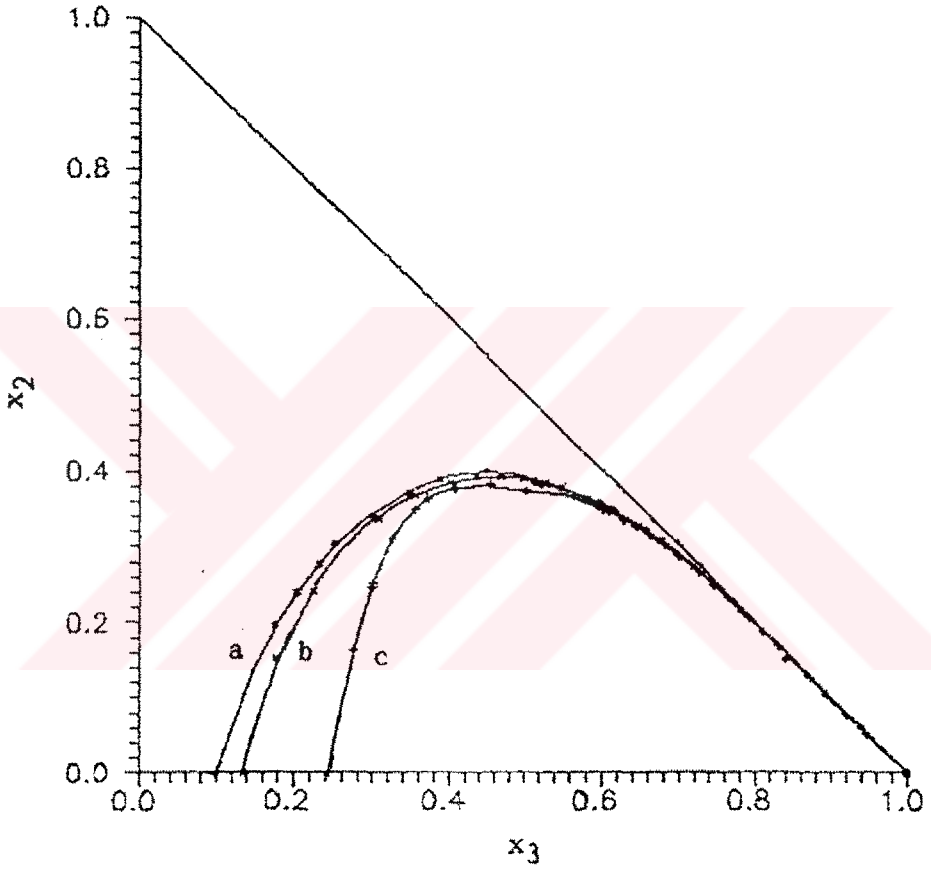
T/K	X_2	X_3
294.0	0.2125	0.6993
298.0	0.2120	0.6919

Tablo 5.7(c). 2-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Asetik Asidin Dağılım Parametrelerinin Polinom Yaklaşım Değerleri.

T/K	n	Parametreler					S.Sapma
		$10^3 C_0$	C_1	C_2	C_3	C_4	
294.0	4	-3.2651	2.9451	-10.4995	57.6492	-214.138	0.00059
298.0	4	-5.3316	2.8723	-6.7405	5.2416	-50.6012	0.00121

Tablo 5.8(c). 2-Heptanon(1)+Asetik Asit(2)+Su(3) Sisteminde Grafik Yöntemle Bulunan Tepe Noktaları.

T/K	X_2	X_3
294.0	0.2270	0.7360
298.0	0.2300	0.7091

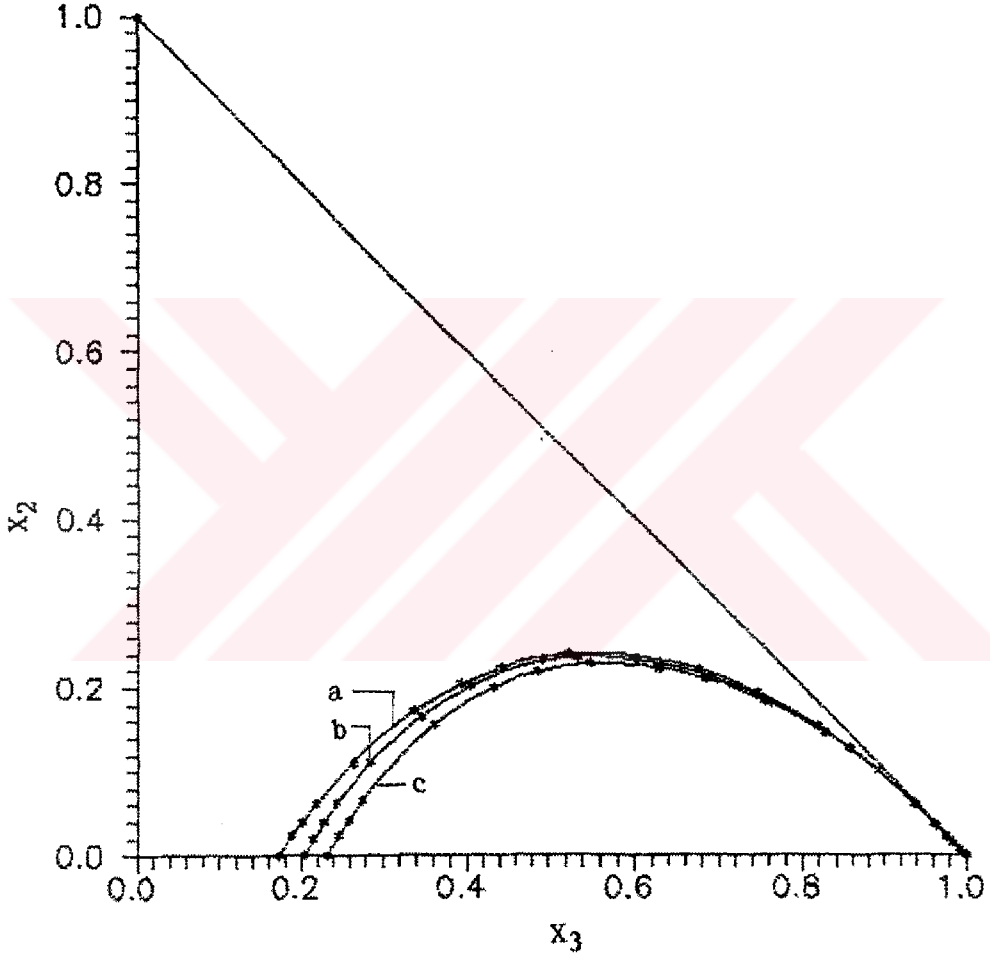


Şekil 5.3(a). 21, 25 ve 35°C'de Dietilfenil Malonatın
Bulanma Eğrileri.

a: 21°C'nin

b: 25°C'nin

c: 35°C'nin eğrisini göstermektedir.

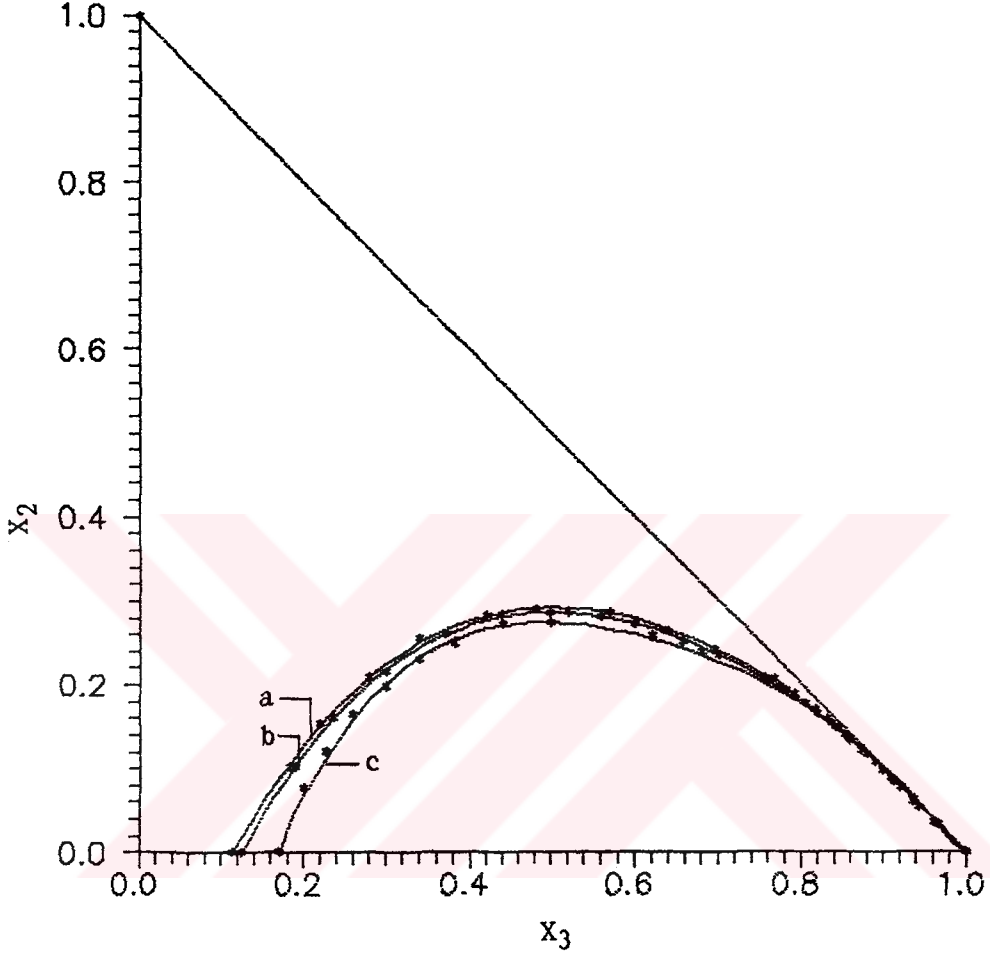


Şekil 5.3(b). 21, 25 ve 35°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrileri.

a: 21°C'nin

b: 25°C'nin

c: 35°C'nin eğrisini göstermektedir.

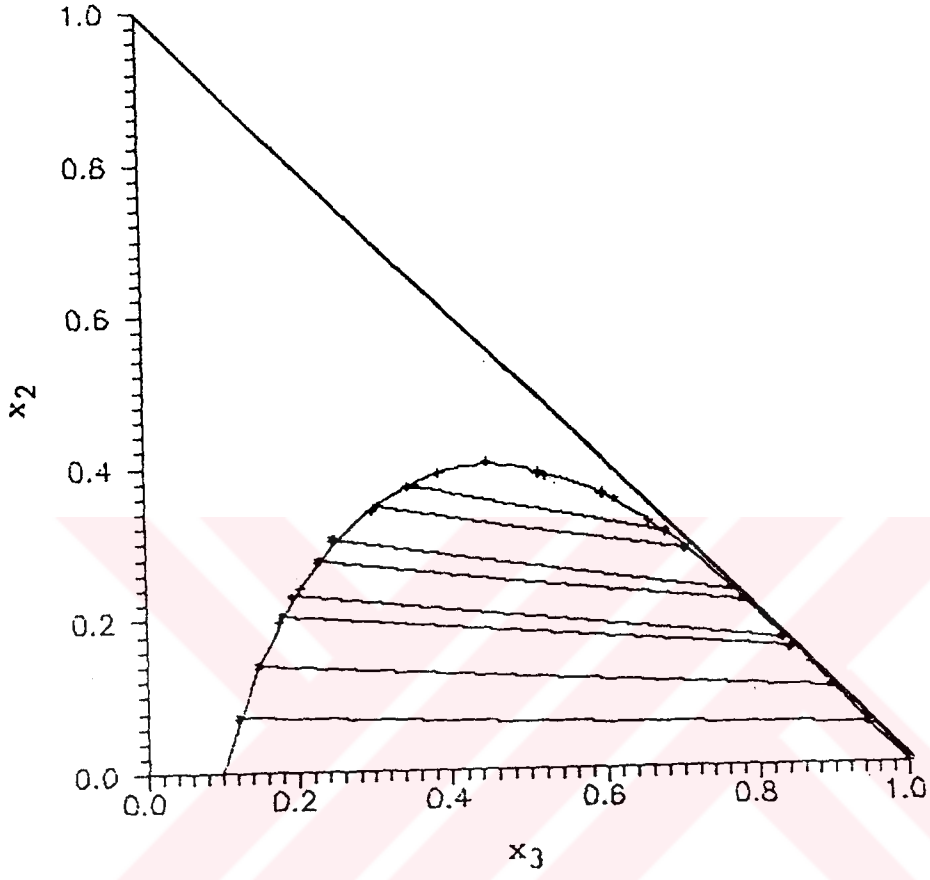


Şekil 5.3(c). 21, 25 ve 35°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrileri.

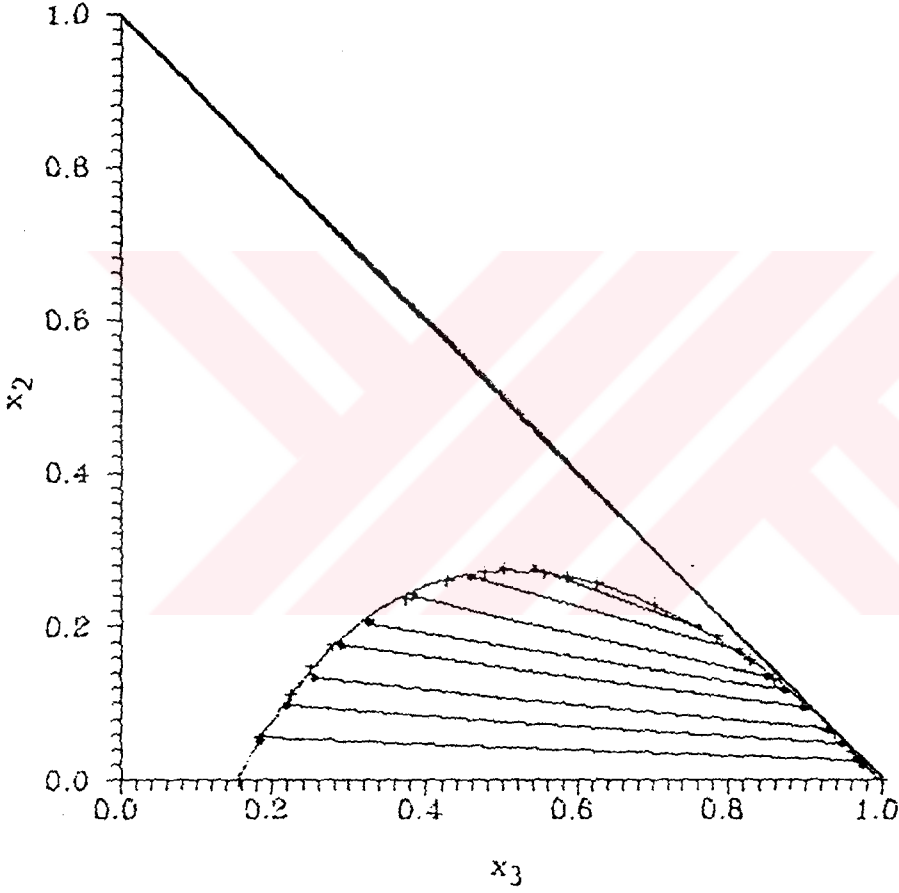
a: 21°C'nin

b: 25°C'nin

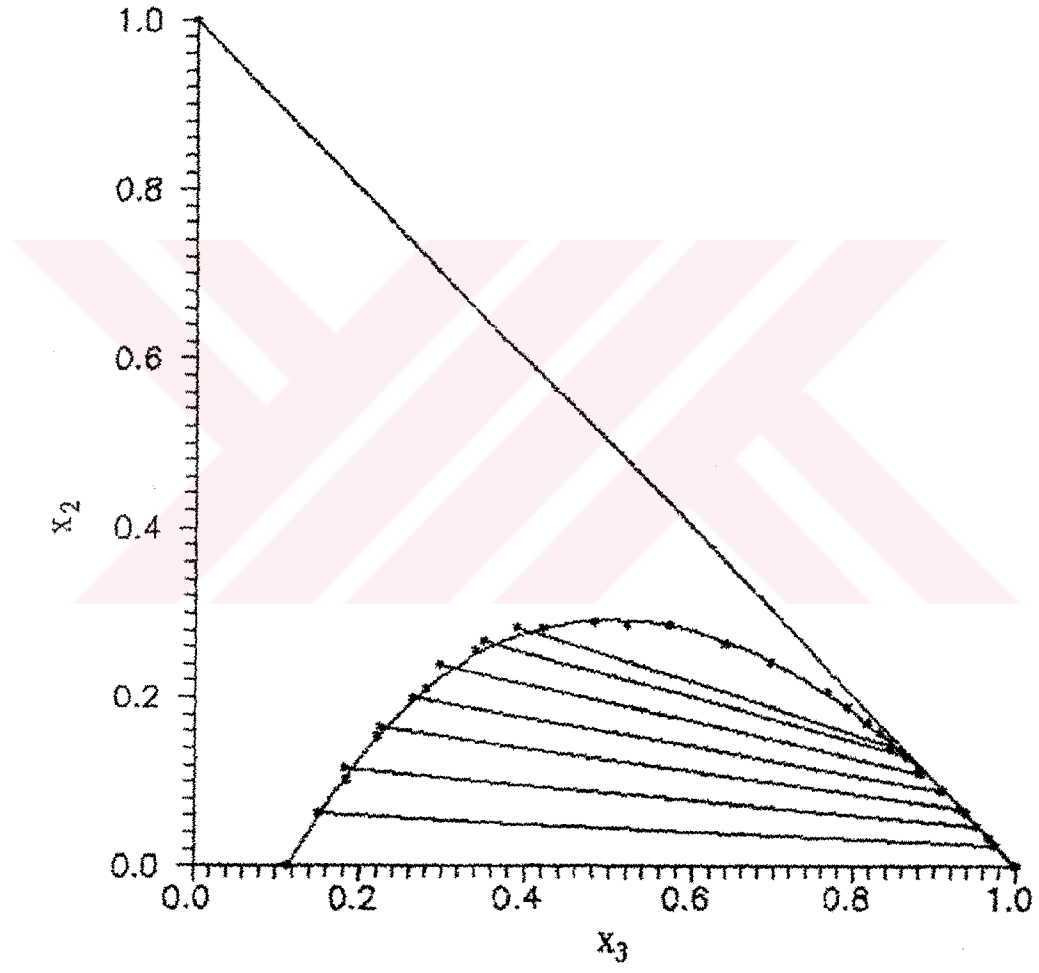
c: 35°C'nin eğrisini göstermektedir.



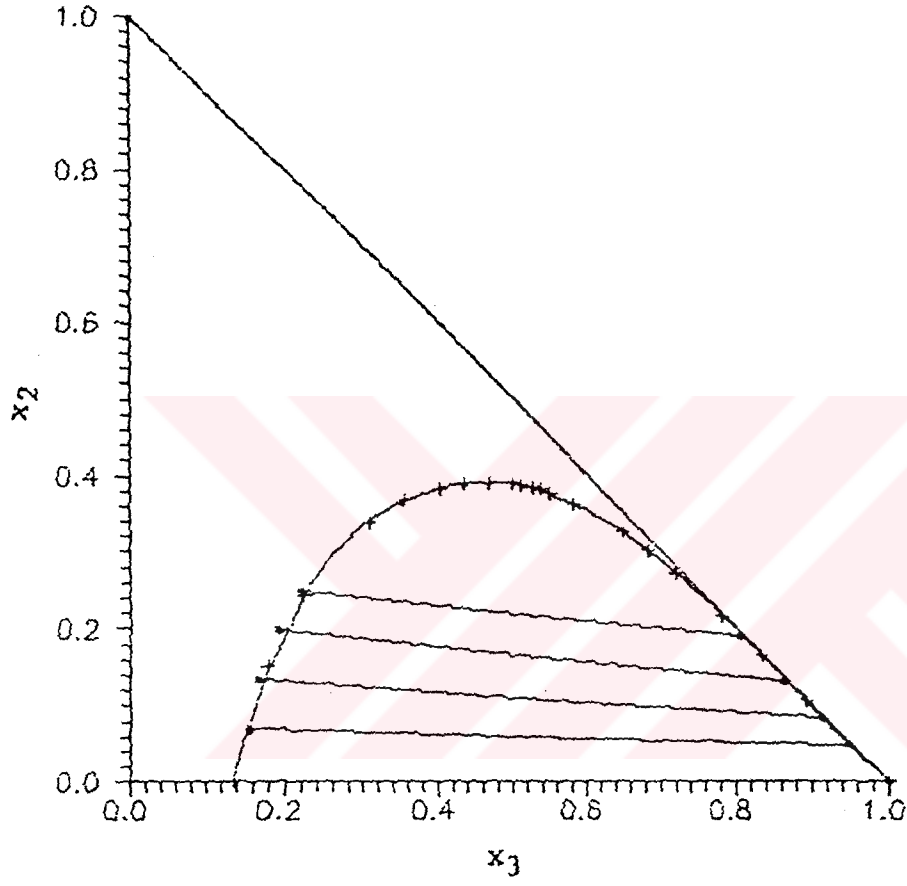
Şekil 5.4(a). 21°C'de Dietilfenil Malonatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.



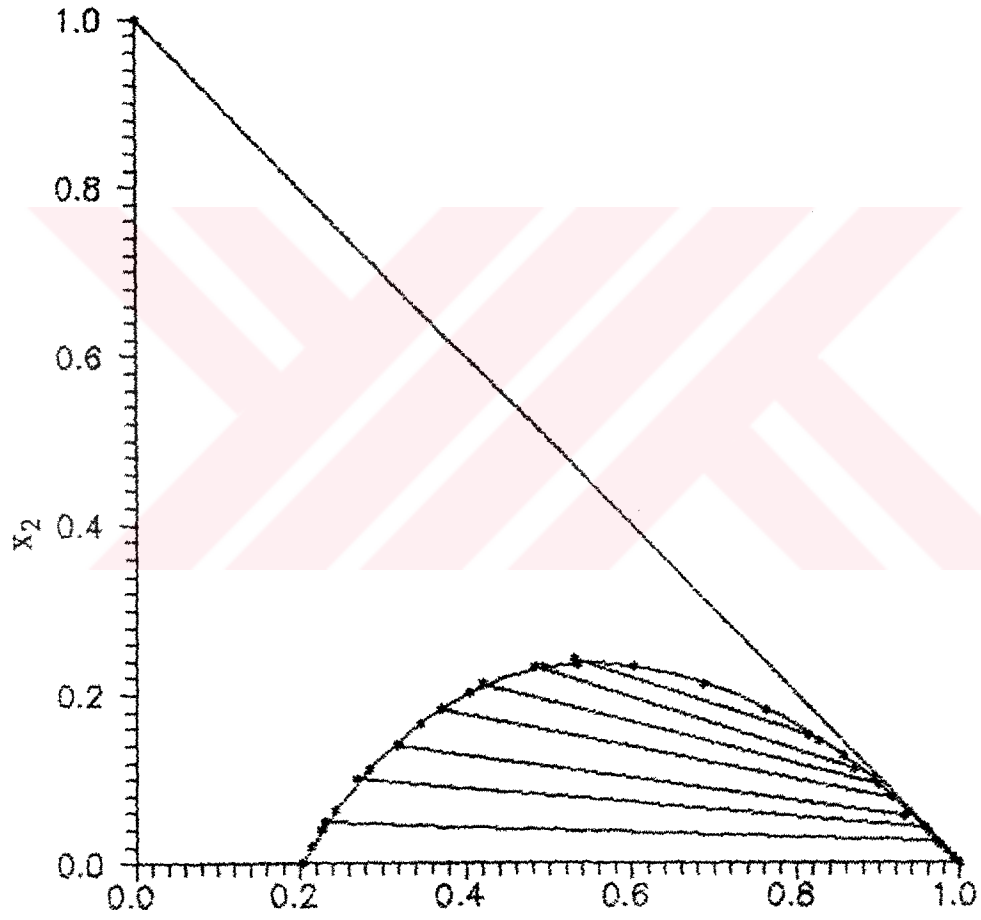
Şekil 5.4(b). 21°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.



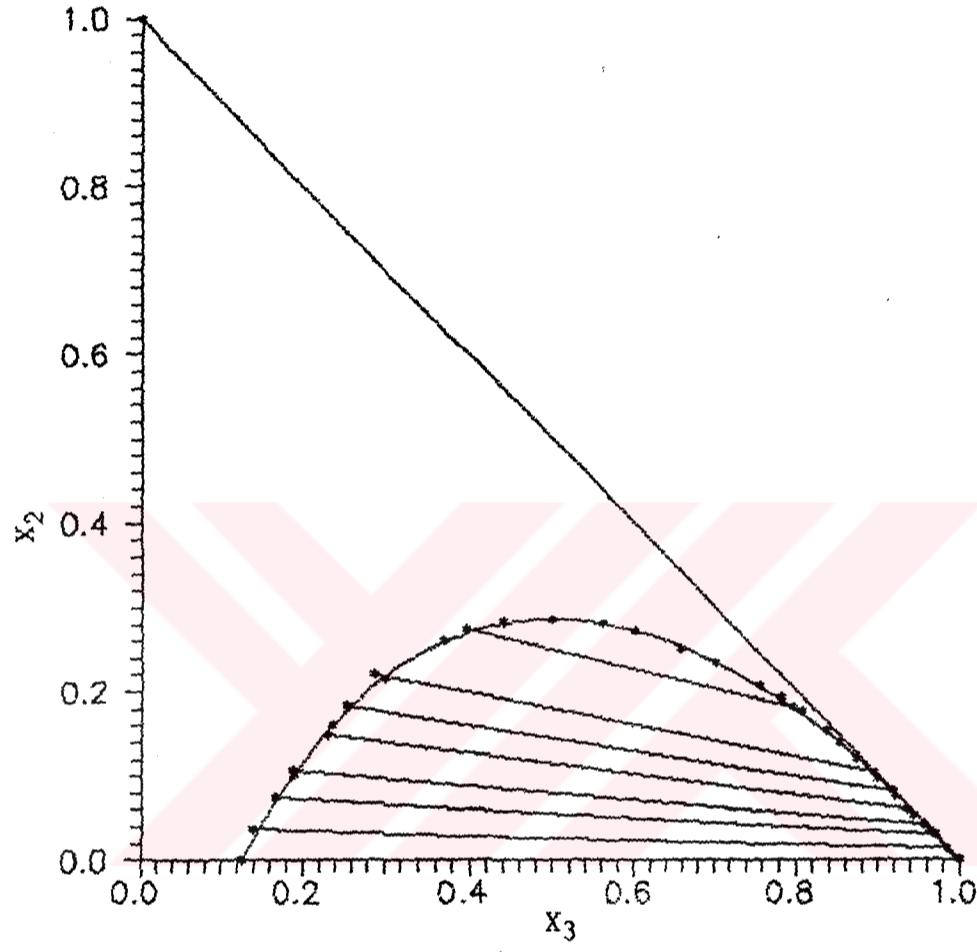
Şekil 5.4(c). 21°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.



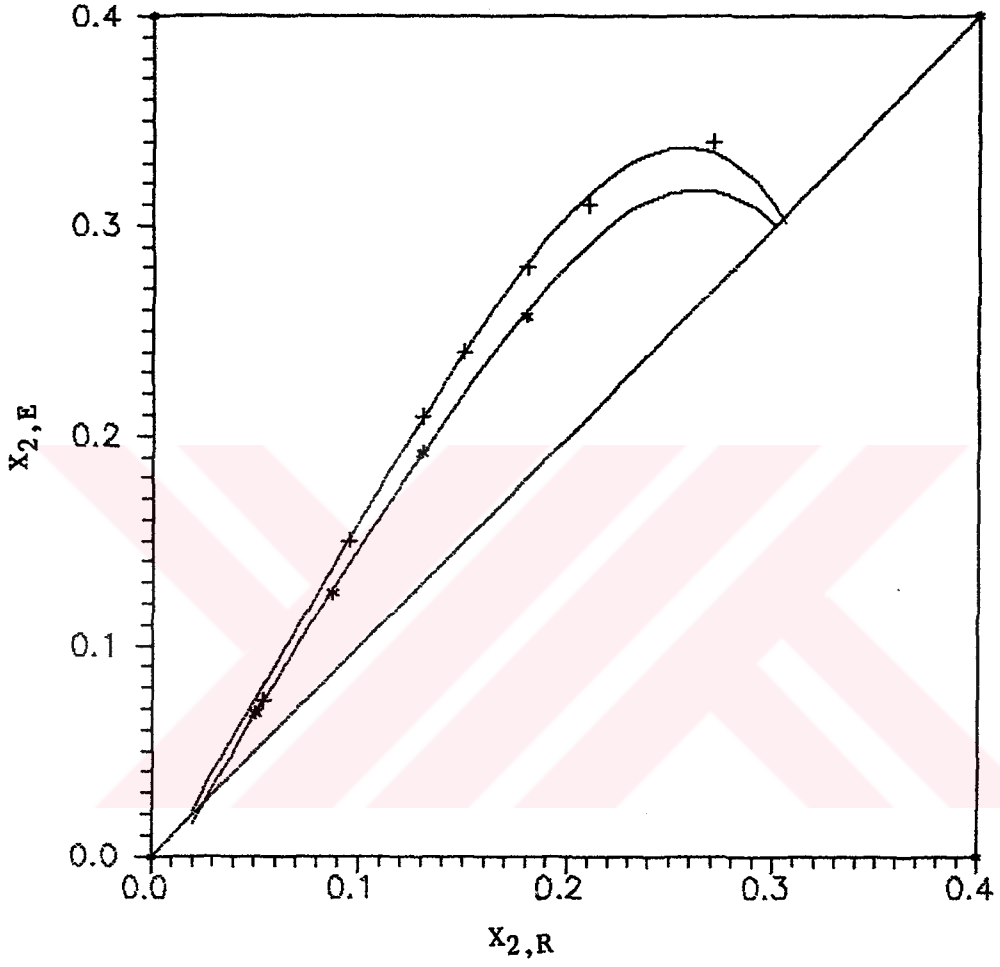
Şekil 5.5(a). 25°C'de Dietilfenil Malonatın Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.



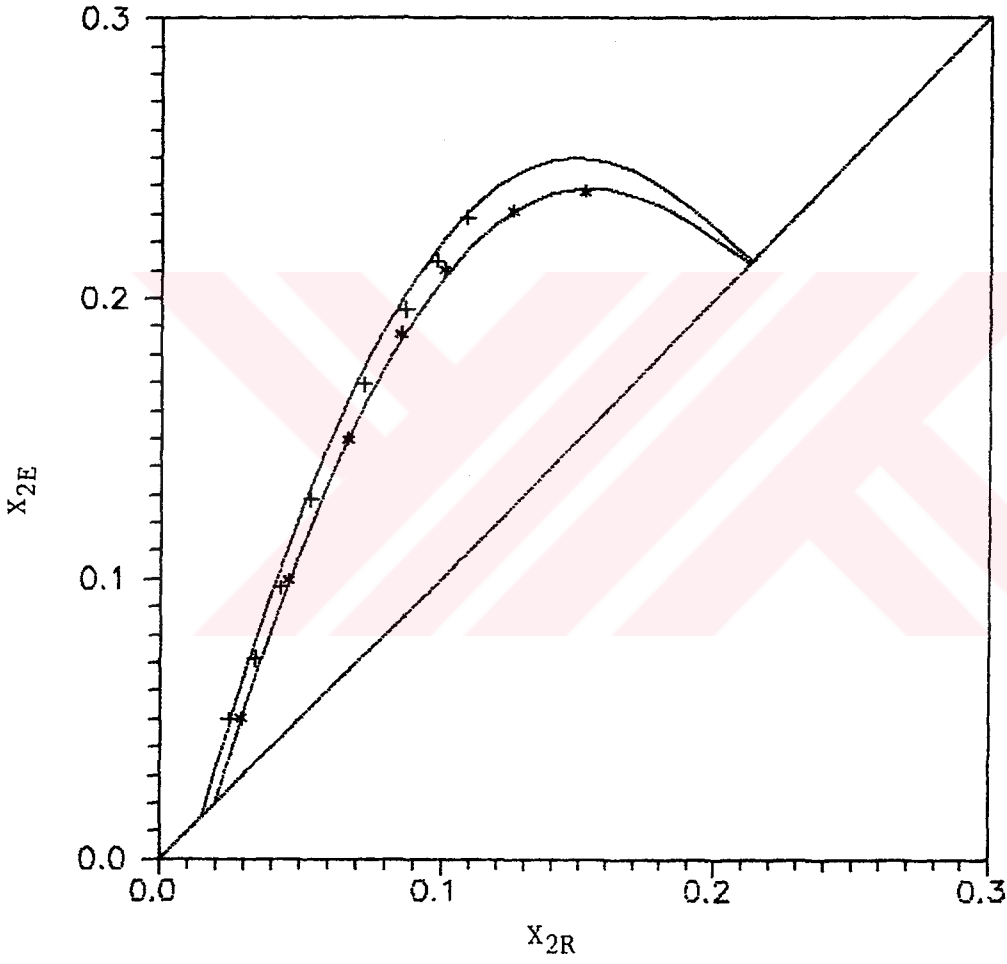
Şekil 5.5(b). 25°C'de Dietil Maleatın Bulanma Eğrisi
ve Tie-Line Doğruları.



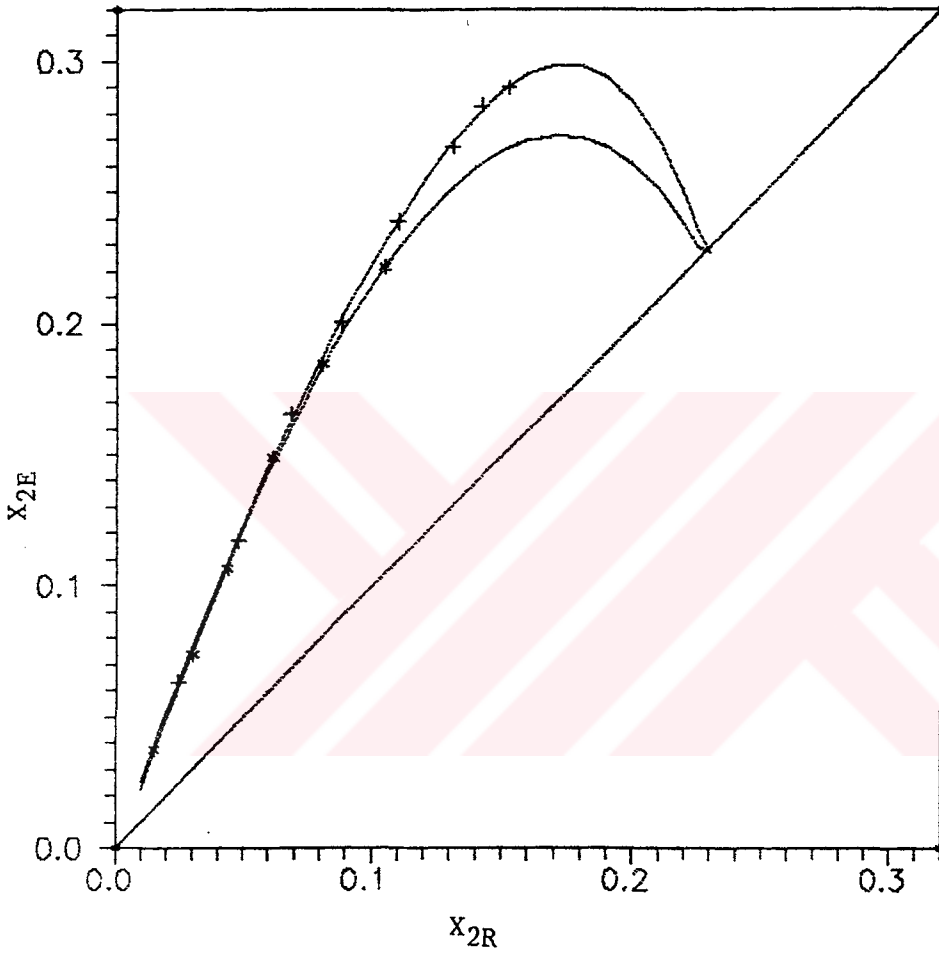
Şekil 5.5(c). 25°C'de 2-Heptanonun Bulanma Eğrisi ve Tie-Line Doğruları.



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



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



Şekil 5.6(c). 2-Heptanonun 21 ve 25°C'de Tepe Noktalarının Grafikte Bulunması.
 +, 21°C eğrisi; *, 25°C eğrisi.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, endüstriyel önemi fazla olan asetik asidin sulu çözeltilerinden dietilfenil malonat, dietil maleat ve 2-heptanon gibi kaynama noktaları yüksek olan çözücüler kullanılarak 21, 25 ve 35°C'lerde ekstrakte edilebilirliği araştırılmıştır.

Ekstraksiyon işlemine başlamadan önce her çözücünün 21, 25 ve 35°C'lerdeki çözünürlük eğrilerinin çizilmesi için gerekli olan deneyler yapılmış ve elde edilen verilerin bilgisayarda değerlendirilmesiyle bu eğriler çizilmiştir. Bu eğriler Şekil 5.3(a), Şekil 5.3(b) ve Şekil 5.3(c)'de verilmiştir. Bu eğrilerden en dışta olanı 21°C'yi, ortadaki 25°C'yi ve içteki ise 35°C'yi temsil etmektedir.

Daha sonra sadece 21 ve 25°C'ler için bağlantı doğrularının (tie-line) çizilebilmesi için gerekli deneyler yapılmış ve elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir. Üç sistem için de yapılan bu deneylerden çizilen grafikler 21°C için Şekil 5.4(a), Şekil 5.4(b) ve Şekil 5.4(c)'de 25°C için ise Şekil 5.5(a), Şekil 5.5(b) ve Şekil 5.5(c)'de verilmiştir. Tie-line doğrularının eğimi ne kadar fazla ise çözme kapasitesi de o kadar fazla olacağından, elde edilen doğruların eğimine göre çalışmada kullanılan çözücülerin kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Bachman, Othmer, Hand ve Selectivite testleri uygulanarak denel verilerin uygunluğu görülmüş ve tie-line'lar yukarıda anlatılan şekilde çizilmiştir. Ekstrakt fazdaki asetik asidin rafinat fazdaki asetik aside oranından ($X_{2,E}/X_{2,R}$) Tablo 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'de görülen dağılma katsayısı α hesaplanmıştır. Dağılma katsayısının büyük ya da küçük oluşu kullanılan çözücünün çözme kapasitesini gösterdiğinden, α değerinin büyüklüğüne göre, çözücünün çözme

kapasitesi değerlendirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan çözücülerin α değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.4(a), Tablo 5.4(b) ve Tablo 5.4(c)'den görüldüğü gibi 1'den büyük çıkmışlardır. α değerlerinin büyük çıkması, bu çalışmada kullanılan çözücülerin ekstraksiyon işlemleri için uygun birer çözücü olduklarını göstermektedir.

Çözünürlük eğrisi üzerinde öyle bir nokta vardır ki, bu noktada rafinat faz bileşimi ile ekstrakt faz bileşimi birbirine eşittir. Bu nokta "Tepe Noktası" olarak bilinir. Ekstraksiyon bu noktaya gelmeden sonlandırılır. Bunun için tepe noktasının belirlenmesi çok önemlidir. Bu çalışmada, tepe noktasının bulunabilmesi için rafinat fazdaki asetik asidin mol yüzdeleri ile ekstrakt fazdaki asetik asidin mol yüzdeleri arasında bir grafik çizilmiş, grafiğin daha düzgün bir çizimi için grafik değerleri bir polinom programı yardımı ile düzeltilmiştir. Bunun için en küçük standart sapmayı veren polinom derecesi ve katsayılar alınmıştır. Bu değerlere göre grafikler yeniden çizilmiş, orjinal değerler ise grafik üzerinde sadece noktalar halinde gösterilmiştir. Bu değerler Tablo 5.7(a), Tablo 5.7(b) ve Tablo 5.7(c)'de verilmiş, bu değerlere göre çizilen grafikler ise, Şekil 5.6(a), Şekil 5.6(b) ve Şekil 5.6(c)'de verilmiştir. Elde edilen iki eğrinin $y=x$ doğrusunu kestiği nokta tepe noktası olarak alınmış, bu noktalar ise Tablo 5.8(a), Tablo 5.8(b) ve Tablo 5.8(c)'de verilmiştir.

Sonuç olarak, bu deneysel çalışmada kullanılan dietilfenil malonat, dietil maleat ve 2-heptanon çözücülerinin asetik asidin ekstraksiyonu için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

7. KAYNAKLAR

1. Gülbaran, E., Kımya Mühendisliği Ünit Operasyonları, İ.T.Ü Mühendislik Mimarlık Fak. Yay., Cilt III, İstanbul, 1981.
2. Treybal, R. E., Liquid Extraction, Second Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.
3. Monnier, E., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Ed. Wiley, New York, 8, (1965) 386-404.
4. Sorensen, J.M.; and Arlt, W., Liquid - Liquid Equilibrium Data Collection DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 5, 3 (1980) 446-456.
5. Bubani, B., Francesconi, R., Liquid-Liquid Equilibria for the Systems 1,3-Dioxolane-Ethyl Acetate-Ethylene Glycol at 291.15 K, 301.15 K, and 311.15 K, J. Chem. Eng. Data, 32, (1987) 354-356.
6. Saravanan, G., 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.
7. Celma, P., Barrera, A., Balana, A., Datos de Equilibrio Para el Sistema Ternario Metil Isobutil Cetona-agua-ácido acético, Afinidad, 420, (1989) 117-121.
8. Ratkovics, F., Palagyi-Fenyés, B., Hajos-Szikszy, E., 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.
9. Celma, P., Barrera, A., Carcamo, J., Datos de Equilibrio Para el Sistema Ternario Cloroformo agua-ácido acético, Afinidad, 420, (1989) 147-150.

10. Esquivel, M.M., Bernardo-Gil, Liquid - Liquid Equilibria for the Systems Water-Alcohols-Acetic Acid, M.G., Fluid Phase Equilibria, 57, (1990) 307-316.
11. Battler, J.R., Clarck, W.M., 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.
12. Cabezas, J.L., Barcena, A.L., Coca, J., Cockrem, M., Extraction of Furfural from Aqueous Solutions Using Alcohols, J. Chem. Eng. Data, 33, 4 (1988) 135-137.
13. Nagata, I., Ternary Liquid-Liquid Equilibria of (Methanol+Methylcyclohexane+Propanols or Butanols, F. Phase Equilibria, 65, (1991) 239-251.
14. 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.
15. Nagata, I., Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures Formed by 1-Propanol, Acetonitrile and Benzene, F. Phase Equilib., 24, (1985) 279-287.
16. Triday, J. O., Liquid-Liquid Equilibria for the System Benzene+ Water + Methanol, J. Chem. Eng. Data, 29, 3 (1984) 321-324.
17. Lee, Y.Y., Lee, Y.W., Hong, W.H., 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.
18. Brown, W. V., Economics of Recovering Acetic Acid, Chem. Eng. Progress, 59, 10 (1963) 65-68.
19. Awward, M. A., Salman, M. A., and 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.

20. Çataltaş, İ., Kimya Mühendisliğine Giriş, İnkılâp ve Aka Yayınevi, Cilt 1, İstanbul, 1972.
21. Shreve, R. N., Chemical Process Industries, Third Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
22. Uyanık, G., Fizikokimya-I, II.Baskı, K.T.Ü Basımevi, Trabzon, 1985.
23. Berkem, A. R., Baykut, S., Fizikokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1975.
24. Correa, J.M., Blanco, A. and Arce, A., Liquid-Liquid Equilibria of the System Water+Acetic Acid+Methyl-Isopropyl Ketone Between 25 and 55°C, J.Chem.Eng.Data, 34, (1989) 415-419.
25. Huang, H., Study of Ternary Liquid-Liquid Equilibria and of Multiphase Equilibria, Fluid Phase Equilibria, 65, (1991) 181-207.
26. Garcia, A. A., and 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.
27. Atkins, P.W., Physical Chemistry, Third Edition, W.H. Freeman and Company, New York, 1986.
28. Nohut, S., Sulu Asetik Asit Çözeltilerinden Asetik Asidin Ekstraksiyonu, Bitirme Çalışması, K.T.Ü, Kimya Bölümü, Trabzon, 1987.
29. Barrow, G.M., Physical Chemistry, Second Edition, Kogakusha Co., Tokyo, 1966.
30. Weast, R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Florida, 64th Edition, Part C, 1983-1984, 364-366.
31. Camahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J.O., Applied Numerical Methods, Chapter 1, Wiley, New York, 1969.
32. Shah, D.J., 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.

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Trabzon'un Akçaabat ilçesi Helvacı Köyü'nde doğdu. Liseyi, Trabzon Endüstri Meslek Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu görevine devam etmektedir.

