

150754



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SU-ALİFATİK ALKOL
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON SİSTEMİNDE
MONOKARBOKSİLİK ASİDLERİN DAĞILIM
DENGESİNİN İNCELENMESİ**

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

**Danışman
Yard. Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ**

Süheyla Çehrelî

Ocak, 2004

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 01.03.2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Umur DRAMUR



Prof. Dr. Ahmet AYDIN



Prof. Dr. Beşir TATLI



Doç. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR



Yard.Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

ÖNSÖZ

“Su-Alifatik Alkol Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Sisteminde Monokarboksilik Asidlerin Dağılım Dengesinin İncelenmesi” isimli yüksek lisans tezimin şekillenmesinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sn. Yard. Doç. Dr. Süheyla ÇEHRELİ’ye; bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, çalışmam sırasında desteğini esirgemeyen İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Umur DRAMUR’a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın başlangıç ve deneysel kısımlarındaki sonsuz emekleri ve yol göstericiliği için Sn. Doç. Dr. Aynur ŞENOL’a özellikle teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı yapabilecek bilgi ve beceri düzeyine erişmemde emekleri olan değerli hocalarım, Sn. Prof. Dr. Ahmet AYDIN’a, Sn. Prof. Dr. Beşir TATLI’ya ve Sn. Doç. Dr. İsmail KIRBAŞLAR’a teşekkür ederim.

Numunelere ait kromatografik analizleri yapan Uzman Emel KESKİNOCAK’a gösterdiği emek ve sabır için; Sn. Yard. Doç. Dr. Metin HASDEMİR ve Sn. Yard. Doç. Dr. Mehmet BİLGİN’e manevi destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin oluşumundan bitişine kadarki süreçte desteklerini hissettiğim tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim. Maddi ve manevi destekleri, özveri, sabır ve fedakarlıkları için minnettar olduğum annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Havva KUK
Ocak, 2004

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	VI
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
I. GİRİŞ	1
I.1. Ayırma Operasyonları	1
I.1.1. Ayırma Operasyonlarının Sınıflandırılması	1
I.1.2. Sıvı-Sıvı Ayırma Operasyonları	3
I.2. Ekstraksiyon	3
I.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	4
I.2.2. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi	6
I.2.3. Ekstraksiyonda Çözünürlük Parametreleri	9
I.3. Sıvı-Sıvı Dengeleri	12
I.3.1. Fazlar Kuralı	13
I.3.2. Nernst Dağılım Kanunu	13
I.4. Üç Komponentli Sistemler	14
I.4.1. Üç Komponentli Sistemlerde Eşkenar Üçgen Diyagramlar	14
I.4.2. Üç Komponentli Sıvı-Sıvı Denge Sistemleri	15
I.4.3. Sıcaklığın Üç Komponentli Sıvı Sistemlere Etkisi	17
I.4.4. Çözünürlük Eğrisi - Dağılım katsayısı - Bağlantı Doğrusu Eğimi İlişkisi	18
I.5. Ekstraksiyon Metodunun Seçimi	20
I.6. Ayırmayı Etkileyen Faktörler	20
I.7. Literatürde Yer Alan Çalışmalar	22
II. MATERYAL VE METOT	24
II.1. MATERYAL	24
II.2. METOT	30
II.2.1. Üçlü Sistemlerde Çözünürlük Eğrisi Tayin Metotları	30
II.2.1.1. Çözünürlük Eğrilerinin Tayininde Titrasyon Metodunun Uygulanması	31
II.2.2. Bağlantı Doğrularının Tayini	32
II.2.2.1. Bağlantı Doğrularının Tayininde Titrasyon Metodunun Uygulanması	33
II.2.2.2. Gaz Kromatografisi Metodu (G.C)	33
II.2.2.3. Gaz Kromatografisinde Analiz Şartları	34
II.2.3. Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri	35
II.2.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	36

III. BULGULAR	37
III.1. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi	38
III.1.1. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi	38
III.1.2. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları	38
III.1.3. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü	40
III.1.4. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları	41
III.2. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi	42
III.2.1. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi	42
III.2.2. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları	42
III.2.3. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü	44
III.2.4. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları	45
III.3. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi	46
III.3.1. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi	46
III.3.2. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları	46
III.3.3. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü	48
III.3.4. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları	49
III.4. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi	50
III.4.1. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi	50
III.4.2. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları	51
III.4.3. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü	53
III.4.4. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları	54
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
V. KAYNAKLAR	56
VI. ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I.1.	Ekstraksiyonda Çözücü Çözünürlüğünün Etkisi	7
Şekil I.2.	Bir Molekülde Polaritenin Gösterilmesi	9
Şekil I.3.	Akseptör ve Donör Atom Tanımları	10
Şekil I.4.	Su Molekülüne Ait Hidrojen Bağı	10
Şekil I.5.	Aktif Hidrojen Atomunun Gösterilmesi	11
Şekil I.6.	Üçlü Sistemlerin Eşkenar Üçgen Diyagramlarda Gösterilmesi	14
Şekil I.7.	1. Tip Üçlü Sıvı Dengesi	15
Şekil I.8.	2. Tip Üçlü Sıvı Dengesi	16
Şekil I.9.	Kısmen Karışabilen Sıvıların Üç Çift Teşkil Ettiği (a) ve Katı Fazları İçeren (b) Üçlü Sistemler	17
Şekil I.10.	Sıcaklığın Çözünürlük Eğrisine Etkisi	18
Şekil I.11.	Çözünürlük Eğrisi-Dağılma Katsayısı-Bağlantı Doğrusu Eğimi İlişkisi	19
Şekil I.12.	Üçgen Diyagramda Tepe Noktasının Gösterilmesi	19
Şekil I.13.	İki Kademeli Kesikli Ekstraksiyonda Elde Edilmiş Ekstraksiyon Ürünlerinin Bileşim ve Miktarları	20
Şekil I.14.	Ayrırma Alanı Büyüklüğünün (a) ve Bağlantı Doğrusu Eğiminin (b) Ekstraksiyon Ürünleri Miktarına ve Bileşimine Etkisi.	21
Şekil I.15.	Çözücü Uzaklaştırıldıktan Sonra Eşit Bileşimli (D) Ürünler Veren Birlikte Mevcut Fazlar (P ve Q)	21
Şekil II.1.	Çözünürlük Eğrisi (a) ve Bağlantı Doğrularının (b) Üçgen Diyagramda Gösterilmesi	31
Şekil II.2.	Deney Düzeneği	32
Şekil II.3.	Gaz Kromatografisi Cihazı Şeması	34
Şekil III.1.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K	39

Şekil III.2.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K	41
Şekil III.3.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K	41
Şekil III.4.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K	43
Şekil III.5.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K	45
Şekil III.6.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K	45
Şekil III.7.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K	47
Şekil III.8.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K	49
Şekil III.9.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K	49
Şekil III.10.	Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K	52
Şekil III.11.	Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K	54
Şekil III.12.	Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K	54

TABLO LİSTESİ

Tablo I.1.	Başlangıç Karışımındaki Komponentlerin Temsil Ettikleri Fazlar Temelinde Sınıflandırılmış Ayırma Operasyonları	2
Tablo I.2.	Prensipleriyle Sıvı-Sıvı Ayırma Operasyonları	3
Tablo II.1.	Piruvik Asidin Fiziksel Özellikleri	25
Tablo II.2.	İzovalerik Asidin Fiziksel Özellikleri	26
Tablo II.3.	Kaproik Asidin Fiziksel Özellikleri	27
Tablo II.4.	Propionik Asidin Fiziksel Özellikleri	29
Tablo II.5.	1-Octanol'ün Fiziksel Özellikleri	30
Tablo III.1.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K	38
Tablo III.2.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K	38
Tablo III.3.	Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait D_1 Dağılma Katsayısı ve S Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K	40
Tablo III.4.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K	42
Tablo III.5.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K	42
Tablo III.6.	İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K	44
Tablo III.7.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K	46
Tablo III.8.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K	46
Tablo III.9.	Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K	48
Tablo III.10.	Propionik asit (1)-Su (2)- 1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K	50

Tablo III.11.	Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K	51
Tablo III.12.	Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Sistemine Ait D_1 Dağılım Katsayısı ve S Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K	53
Tablo IV.1.	Çalışılan Sistemlere Ait Korelasyon Katsayıları	55



ÖZET

SU-ALİFATİK ALKOL SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON SİSTEMİNDE MONOKARBOKSİLİK ASİDLERİN DAĞILIM DENGESİNİN İNCELENMESİ

Bir ayırma prosesinin dizayn edilebilmesi için incelenen sisteme ait denge verilerinin belirlenmesi gerekir.

Bu çalışmada bazı monokarboksilik asitlerin sulu çözeltilerinin, bir alifatik alkol olan 1-octanol ile oluşturdukları üçlü sistemlere ait sıvı-sıvı denge verileri incelenmiştir. Karboksilik asit olarak özellikle gıda, parfüm ve ilaç sanayinde katkı maddesi olarak önem taşıyan piruvik asit, izovalerik asit, kaproik asit ve propionik asit ile çalışılmıştır.

Monokarboksilik asit-su-1-octanol üçlü sistemleri için çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları deneysel olarak 293 K'de belirlenmiştir. İncelenen her bir sistem için dağılım katsayıları ve ayırma faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Deneysel verilerin güvenilirliği bağlantı doğrusu verilerine Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanılarak test edilmiştir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF DISTRIBUTION EQUILIBRIA OF MONOCARBOXYLIC ACIDS IN WATER-ALIPHATIC ALCOHOL LIQUID-LIQUID EXTRACTION SYSTEM

Liquid-liquid equilibrium data are required to design extraction equipment and applicable separation processes.

In this study, liquid-liquid equilibrium data of monocarboxylic acid-water-1-octanol ternary systems were examined. Pyruvic acid, isovaleric acid, caproic acid and propionic acid were used as carboxylic acids which are important additives especially in food, perfume and pharmaceutical industry.

The experimental solubility data of monocarboxylic acid-water-1-octanol ternary systems were determined at 293 K. Distribution coefficient and separation factor values were calculated for each examined systems.

The reliability of the experimental tie-line data were ascertained through Othmer-Tobias and Hand correlations.

I. GİRİŞ

Kimya sanayinde maddelerin üretimleri kadar, karışımlardan ayrılma ve saflaştırılmaları da önemlidir. Kimyasal maddelerin ayrılma ve saflaştırılmasında gerek fiziksel, gerekse kimyasal birçok metot uygulanır.

Ekstraksiyon fiziksel ayırma metotlarından biridir. Bu metodun diğer ayırma işlemleri arasındaki yerinin anlaşılması açısından ayırma operasyonları hakkında genel bilgi sahibi olmak gerekir.

I.1. Ayırma Operasyonları

I.1.1. Ayırma Operasyonlarının Sınıflandırılması

Kimyasal proseslerde en önemli problemlerden biri, bir yada birden fazla maddenin bir diğerinden veya birçok maddenin bulunduğu bir karışımdan ayrılmasıdır. Bir gaz diğerinden veya bütün bir gaz karışımından, bir sıvı bir katıdan veya bir katı bir gazdan vb. ayrılmak zorunda kalınabilir.

Ayırma operasyonları, genellikle bir maddenin diğerinden ayrılmasında, tam ve net bir etki göstermez. Bu yüzden komponentlerin daha iyi bir şekilde ayrılması ve yüksek saflıkla elde edilmesi, ancak işlemin defalarca tekrarlanması veya bir kısım ürünün ayırma ekipmanına geri verilmesiyle mümkün olabilir.

Bir karışımda, genellikle bir madde geriye kalan diğer maddelerden daha büyük bir ekonomik değerdedir ve bu madde ayırma işleminin hedefi olabilir. Hedef madde toplam karışımda diğer komponentlere göre büyük miktarlarda olabildiği gibi, daha küçük miktarlarda da olabilir.

Kimya sanayinde çeşitli ayırma proseslerini anlamak, ayrılmak istenilen maddeye en uygun olanını seçmek ve ayırma ekipmanının her bir parçasının dizayn ve analizini detaylı bir şekilde yapmak gerekir.

Ayırma operasyonları, karışımda bulunan maddelerin simgeledikleri fazlar bakımından altı ana kombinasyon şeklinde Tablo I.1.'de verilmiştir.[1]

Tablo I.1. Başlangıç Karışımındaki Komponentlerin Temsil Ettikleri Fazlar Temelinde Sınıflandırılmış Ayırma Operasyonları

Sıvı-gaz	Gaz-gaz	Gaz-katı
<ul style="list-style-type: none"> •Ağırlıkça çöktürme •Kaynatma •Kondenzasyon •Köpük kırma (köpükteki sıvının uzaklaştırılması) Mekanik Termal •Kurutma •Partikül eylemsizliğine dayalı ayırma •Siklon ayırma (santrifugal güç ile) 	<ul style="list-style-type: none"> •Absorpsiyon •Adsorpsiyon •Düşük sıcaklık destilasyonu •Elektromagnetik ayırma •Gaz difüzyonu •Gaz santrifugasyonu •Kondenzasyon •Kromatografik ayırma •Termal difüzyon 	<ul style="list-style-type: none"> •Ağırlıkça çöktürme •Elektromagnetik ayırma •Filtrasyon •Partikül eylemsizliğine dayalı ayırma •Siklon ayırma (santrifugal güç ile)
Katı-katı	Sıvı-katı	Sıvı-sıvı
<ul style="list-style-type: none"> •Boyut sınıflandırması •Dondurarak kurutma •Elektrostatik ayırma •Eleme •Hafif yoğunluklu katının, hava kabarcığına yapışması teorisi •Magnetik ayırma •Süblimasyon •Yoğunluk farkıyla, maddelerin farklı çökme oranı gösterme teorisi •Yoğunluk farkıyla, maddelerin farklı momentum göstermesi •Yoğun-ortam ayırması 	<ul style="list-style-type: none"> •Arındırma-durulama •Buharlaştırma •Derişiklendirme •Filtrasyon •Kristalizasyon •Kurutma •Presleme •Santrifugasyon •Sedimentasyon •Spray kurutma •Spray kurutma & Kristalizasyon •Yıkama (leaching) 	<ul style="list-style-type: none"> •Destilasyon: Rektifikasyon Azeotropik Ekstraktif Moleküler •Dializ •Ekstraksiyon: Çözücü Reaktif •Elektrodializ •Kromatografik ayırma •Termal difüzyon

Kimya mühendisliğinde uygulanan ayırma metotlarını fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde incelemek mümkündür. Ekstraksiyon, destilasyon, kristalizasyon, kromatografi ve termodifüzyon gibi işlemler fiziksel ayırma metotlarına örnek gösterilebilir. Bu metotların uygulanması esnasında maddeler herhangi bir kimyasal değişmeye uğramazlar. Fiziksel ayırma metotlarının kimyasal metotlarına göre; bütün maddelerin eksiksiz kalması, uzaklaştırılması zor yan ürün oluşmaması ve düşük maliyetli olması gibi avantajları bulunmaktadır.[2]

Ayırma işlemi, sisteme başka bir madde veya enerji olarak tanımlanabilen *ayırma vasıtası*'nin eklenmesi ile gerçekleştirilir. Örneğin ekstraksiyon işleminde

ayırma vasıtası faz oluşturan diğer sıvı, destilasyon işleminde sisteme verilen ısı, filtrasyonda ise ayırma vasıtası filtrenin kendisidir.[3]

I.1.2. Sıvı-Sıvı Ayırma Operasyonları

Diğer ayırma işlemlerinde olduğu gibi, sıvı-sıvı ayırma operasyonlarında da, bir sıvının diğer sıvıdan bir çözücüdeki çözünürlük, çeşitli membranlardan geçme kabiliyeti, karışmazlık gibi bir çok özelliğe farklılık göstermesi avantaj sağlar. Tablo I.2.'de sıvı-sıvı ayırma operasyonları prensipleriyle sunulmuştur.[1]

Tablo I.2. Prensipleriyle Sıvı-Sıvı Ayırma Operasyonları

Operasyon	Prensip
Destilasyon	Komponentlerin buhar basınçları farklılığı
Rektifikasyon	Kolon boyunca aşağıdan yukarıya doğru oluşan sıcaklık ve konsantrasyon derecelenmesi
Azeotropik ve ekstraktif destilasyon	Net bir ayırma için iki komponentin birinin uçuculuğunun, üçüncü bir komponent ilavesi ile değiştirilmesi
Sıvı-sıvı ekstraksiyon	Seçici çözünürlük
Dializ	Küçük moleküllerin yarı geçirgen bir membrandan difüzyonu
Elektrodializ	Anyon ve katyonların ayırma membranlarından geçişi
Termal difüzyon	Büyük moleküllerin daha soğuk ortamlara yönelmesi
Kromatografik ayırma	Soğurucu ortam üzerinden maddelerin farklılaşan geçişi

I.2. Ekstraksiyon

Herhangi katı veya sıvı madde karışımından, içerisinde bulunan bir veya birkaç maddeyi bir çözücü yada çözücü karışımı kullanmak suretiyle çekme işlemine *ekstraksiyon* denir. Ekstraksiyon fiziksel bir ayırma metodudur.

Ekstraksiyon işlemi genellikle oda sıcaklığında yapılmakla birlikte, sıcakta ve soğukta da yapılabilir. Sıcakta yapıldığında, ekstraksiyon sıcaklığı hiçbir zaman kullanılan çözücülerin kaynama noktasından yüksek olamaz. Soğukta yapıldığında ise sıcaklık, bir kristalizasyon yada donma meydana getirmeyecek şekilde seçilmelidir. Ekstraksiyon işlemlerini iki kısımda inceleyebiliriz:

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

Katı-sıvı ekstraksiyonu, bir katı veya katı madde karışımı içinde bulunan bazı katı ve sıvı bileşenleri bir çözücü yada çözücü karışımı kullanarak birbirinden ayırma işlemidir. Bu işleme *leaching* veya *yıkama* denir. Katı-sıvı ekstraksiyonu oldukça eski bir uygulamadır. Yağlı tohumlardan yağ, pancar veya şeker kamışından şeker elde etmede, kafeinsiz kahve elde etmede, farmasötik önemi olan bazı maddelerin ve parfümeride kullanılan esansların tabiat ürünlerinden kazanımında oldukça sık kullanılır. Bu tip ekstraksiyonda katı fazda bulunan bileşenlerden bir veya bir kaçının sıvı faza geçişi söz konusudur. İşlem; çözünebilir maddenin çözücüye geçirilmesi, katı maddenin saf çözücü veya seyreltik çözelti ile yıkanması, katı fazın sıvı fazdan mekanik olarak ayrılması gibi birbirini izleyen üç aşamada gerçekleştirilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ise bir sıvı içinde çözülmüş olan bileşenin, başka bir sıvıya geçişi söz konusudur.

Ekstraksiyon işlemi bir çözücü kullanımını gerektirdiğinden destilasyon işleminden daha karmaşıktır. Destilasyonda en basit sistem ikili iken, ekstraksiyonda üçlüdür.[4]

I.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu olarak da bilinen sıvı-sıvı ekstraksiyonu, homojen sıvı bir çözeltinin bileşenlerini, çözeltiyi kendisiyle karışmayan yada kısmen karışan başka bir sıvı ile çalkalayarak ayırma işlemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda, eğer orijinal çözeltinin içerdiği bileşenler iki sıvı faz arasında farklı dağılım gösteriyorsa ancak işlem net bir ayırma ile sonuçlanabilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımıyla bileşenlerin birbirinden ayrılabilmesi için iki sıvı fazın bulunması gerekir. Buhar ve sıvı fazın bulunmasını gerekli kılan destilasyon işlemi bu bakımdan ekstraksiyona benzer. Destilasyonda buhar fazını meydana getirmek için ısı kullanılır. Burada buhar ve sıvı fazları kimyasal olarak oldukça benzerdir, ayırma işlemi maddelerin buhar basınçlarına bağlı olarak gerçekleşir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ise, iki faz birbirinden oldukça farklıdır ve maddelerin kimyasal yapısına göre ayrılmalarına olanak sağlar.[5]

En basit sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi *çözünen madde (solute)*, *çözücü (solvent)* ve *taşıyıcı (carrier-solute'yi içinde bulunduran sıvı)*' dan oluşur. Çözücünün ilavesinden sonra, çözünen bakımından zenginleşen faza *ekstrakt faz* veya *çözücü faz (alan faz)*, çözünen bakımından fakirleşen faza da *rafinat faz (veren faz)* veya taşıyıcının su olması durumunda *sulu faz* adı verilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun yapılabilmesi için iki şart vardır:

- a. Ayrılmak istenen karışımdaki komponentler çözücü içinde seçimli olarak dağılmalıdır,
- b. Karışım ve çözücü fazları birbirinde çözünmemelidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu iki sıvı faz arasında bir veya daha fazla komponentin geçişini içeren difüzyonal bir prosesdir ve şu aşamalardan oluşur:

- a. Karışım ve çözücünün temas ettirilmesi,
- b. İki fazın oluşması,
- c. Çözücü fazdan maddenin ayrılması,
- d. Her iki fazdan çözücünün geri kazanılması (genellikle destilasyon işlemiyle yapılır).

Ekstraksiyon, termal dekompozisyonu (bozunmayı) önlemek için düşük sıcaklık gerektiren durumlarda, destilasyon ve buharlaştırma işlemine bir alternatif teşkil edebilir. Tıbbi ürünler, aromalar, gıda ürünleri gibi ısıya duyarlı maddelerin saflaştırılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu özellikle tercih edilir.

Diğer metotlarla gerçekleşmesi mümkün olmayan durumlarda da ekstraksiyon kullanılır. Hemen hemen aynı moleküler ağırlıklı aromatik ve parafinik hidrokarbonlar, ekstraksiyon işlemiyle, sulfalon, dietilen glikol, sülfür dioksit gibi çözücülerin herhangi biriyle birbirlerinden ayrılabilirler. Ancak bunları buhar basınçları yakın olduğu sürece destilasyon işlemiyle ayırmak imkansızdır. Penisilin gibi bir çok tıbbi ürün, öyle kompleks bir karışımın içinde bulunurlar ki, ayırma ancak sıvı- sıvı ekstraksiyon işlemi ile gerçekleştirilebilir.

Kimyasal metotlarla gerçekleşme maliyeti yüksek olan metal ayırma işlemleri (uranyum-vanadyum, tantal-kolumbiyum, hafniyum-zirkonyum gibi) sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemiyle daha ekonomik olarak gerçekleştirilebilir. Sodyum hidroksit, borik asit, fosforik asit gibi yüksek kaynama noktalı inorganik kimyasallar da sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla daha ekonomik olarak saflaştırılabilir. Uzun zincirli yağ asitleri yüksek vakum destilasyonu ile bitkisel yağlardan ayrılabilmesine rağmen, işlem likit propan ile ekstraksiyon işlemiyle daha ekonomik olabilmektedir.[5]

Genel olarak özetlersek, ekstraksiyon işlemi diğer ayırma metotlarına aşağıdaki durumlarda tercih edilir:

- Azeotrop bir karışım söz konusuysa,
- Çözücü geri kazanımı kolay olacaksa,
- Enerji tasarrufu sağlanacaksa,
- Bir inorganik madde, organik veya sulu bir çözelti içinde çözülmüş yada kompleks oluşturmuşsa,
- Düşük konsantrasyonlarda bulunan bir bileşenin taşınması söz konusuysa,
- Yüksek kaynama noktalı bir bileşen bir atık içinde nispeten düşük miktarlarda bulunuyorsa,
- Ekstraksiyonun vakum destilasyonundan daha ucuz olduğu durumlarda,
- Sıcaklığa karşı duyarlı maddelerin geri kazanımında,
- Birbirine yakın erime noktası yada kaynama noktasına sahip maddelerden oluşan bir karışımın ayrılmasında.[6]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun fraksiyonlu destilasyon ile bileşimine *ekstraktif destilasyon* denir ve yakın kaynama noktalı ve azeotropik karışımların ayrılmasında sanayide büyük bir öneme sahiptir.[7]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun ilk ticari uygulaması, asetik asidin sulu çözeltisinden geri kazanımıdır. Önemli bir uygulaması da, madensel ve bitkisel yağların rafine edilmesidir. Ham madensel yağların kaydırıcı yağı fraksiyonunun rafinesinde, çeşitli çözücüler kullanılarak, yağın istenen parafinik fraksiyonundan naftenik, aromatik ve asfaltik bileşenlerinin uzaklaştırılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu başarıyla uygulanır.[8]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu; kaprolaktam, adiponitril (naylon üretiminde), akrilik asit ve zirai kimyasalların reaksiyonlardan geri kazanımında, aromatikler, butadien/ buten ve m/p cresol gibi petrol fraksiyonlarının ve izomerlerinin ayrılmasında, biyokimyasal sanayide antibiyotiklerin karışımlardan ayrılmasında, doğal kaynaklardan protein geri kazanımında, metallerin filizlerinden ayrılmasında, atık yakıt elementleri içerisinde seyrek bulunan metallerin ve radyoaktif izotopların ayrılmasında sıkça tercih edilen bir ayırma metodudur.[6]

1.2.2. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Bir sıvı-sıvı ekstraksiyonda çözücü seçerken göz önünde bulundurulması gereken bazı hususlar vardır. Hiçbir madde istenen özelliklerin tümüne birden sahip olamaz, ancak bu faktörlerin rölatif bir öneme sahip olmasıyla bu sorun çözülebilir.

kullanarak ayırmak mümkündür. Çünkü ancak bu konsantrasyon aralığında C'nin ilavesiyle iki faz meydana gelir. Yani (a) sistemindeki olanaklar (b) sistemininkinden daha geniştir. Ayrıca çözünmezlik alanının büyük olması çözücünün geri kazanılmasını da kolaylaştırır.

4) *Geri kazanılabilirlik:* Bütün ekstraksiyon proseslerinde ürünlerden ekstraksiyon çözücüsünün çıkarılması gereklidir. Bu, sadece ürünün çözücü ile kirlenmesini önlemek için değil, maliyeti düşürmek için çözücünün yeniden geri kazanılması açısından da önemlidir. Geri kazanma prosesi genellikle bir fraksiyonlu destilasyondur. Bu işlemi ucuz bir şekilde gerçekleştirebilmek için çözücü ve ayrılacak bileşenin rölatif uçuculukları arasındaki fark oldukça büyük olmalıdır. Çözücünün, mevcut diğer bileşenlerle bir azeotrop oluşturmaması önemlidir. Çünkü azeotrop oluşumu çözücünün destilasyonla ayrılmasına engel olabilir. Bir sıvı-sıvı ekstraksiyonda oluşan ekstrakt fazdan çözücünün geri kazanılmasında, destilasyon ve buharlaştırma işleminin yanı sıra kristalizasyon, adsorpsiyon ve nadiren ekstraksiyon işlemleri de uygulanmaktadır.

5) *Yoğunluk:* Birbiri ile temasta olan fazların yoğunlukları arasındaki fark önemlidir ve bu fark mümkün olduğu kadar büyük olmalıdır. Bu, sadece birbiriyle karışmayan fazların ayrılma oranını değil, ayrıca temasta bulunduğu cihazın kapasitesini de artırmış olacaktır. Çözelti ve saf ekstraksiyon çözücüsünün karıştırılmasıyla karşılıklı çözünürlük özelliğinden dolayı yoğunluklarının değişmesi nedeniyle, sadece bu iki maddenin rölatif yoğunluklarını incelemek yeterli değildir.

6) *Fazlar arasındaki yüzey gerilimi:* Birbiriyle karışmayan ve kesin sınırlarla ayrılmış olan fazlar arasındaki yüzey geriliminin hızlı bir işlem için yüksek olması gerekir. Fazlar arasındaki yüzey geriliminin düşük olması, bir sıvının diğerinde dağılmasını nispeten zorlaştırır. Ayrıca düşük yüzey gerilimi stabil emülsiyonlarının oluşmasına neden olur. Tepe noktasında dengede bulunan fazlar arasında yüzey gerilimi sıfırdır.

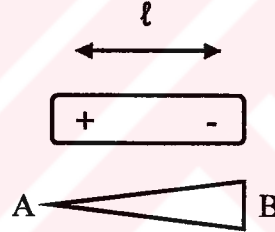
7) *Kimyasal reaksiyona girme kabiliyeti:* Genelde çözücü ve çözeltilinin komponentleri arasında kimyasal reaksiyonların olması istenmez. Çünkü bu durum ürün miktarının azalmasına ve çözücü kaybına neden olur. Diğer taraftan bu tür kimyasal reaksiyonlar, reaksiyona giren madde için dağılma katsayısını arttıracaktır.

Göz önünde bulundurulması gereken diğer özellikler: çözücünün; düşük korrozivite, düşük viskozite, düşük spesifik ısı ve buharlaşma ısısı, düşük bir donma noktası, düşük fiyat, yüksek bir alevlenme ve patlama noktası'na sahip olması ve zehirli olmamasıdır.[5]

I.2.3. Ekstraksiyonda Çözünürlük Parametreleri

Bir cismin bir başkası içinde çözünmesi; çözünen maddeye, çözücüye, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Genellikle basıncın çözünürlük üzerine etkisi gaz hali dışında pek azdır. Oysa sıcaklığın etkisi büyüktür. Çözünme ekzotermik ise sıcaklık arttığında çözünürlük azalır; endotermik ise artar.[9]

Birçok maddeleri hidrofil veya hidrofob olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Hidrofob maddeler hidrofob çözücülerde, hidrofil maddeler ise hidrofil çözücülerde çözünürler. Fakat maddelerin bu şekilde hidrofil veya hidrofob olarak ikiye ayrılması çözünürlük esaslarını izahtan yoksundur. Maddelerin hidrofil ve hidrofob oluşlarını doğrudan doğruya polarlıkları ile ifade etmek daha doğru olur. Polarlık ise, dipol moment ve dielektrik sabiti ölçülmesine dayanan ve sayı ile ifade edilebilen bir özelliği temsil eder. Anorganik maddeler iyon şebekelerinden meydana gelmiş olduklarından heteropolar, organik maddeler ise kovalent bağ içerdiklerinden homopolar (apolar) yapıya sahiptirler. Homopolar maddelerde mevcut bulunan pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezi bir ve aynı noktaya düşer, bu nedenle dipol momentini ve elektrik yüklerinin ağırlık merkezleri arasındaki uzaklık sıfırdır.



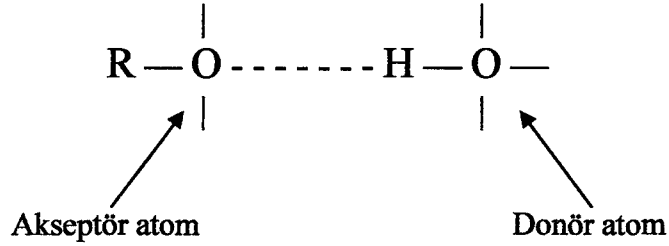
$$\mu = e \times l$$

μ = Dipol moment, e = elementer yük, l = uzunluk

Şekil I.2. Bir Molekülde Polaritenin Gösterilmesi

Bazı organik moleküllerin teşekkülünde ortaklanmış elektron çifti, kovalent bağı oluşturan A ve B atomlarından biri (elektronegativitesi fazla olan) tarafından daha çok çekilebilir. B'nin elektronegativitesi fazla ise molekülde iki uç meydana gelir, A ucu pozitifmiş gibi kabul edilir. Böylece elektrik yüklerinin ağırlık merkezleri aynı noktaya düşmez, aralarında l gibi bir mesafe meydana gelir ve bu mesafeye bağlı dipol moment oluşur. Bu tip maddelere *polar maddeler* denir. Homopolar maddelerde, $l = 0$ olduğundan $\mu = 0$ olur. Bir maddenin veya çözücünün dipol momentini ve dielektrik sabiti ne kadar büyükse madde o kadar polar (veya hidrofil)'dir. Anorganik maddeler heteropolar yapıya sahip olduklarından ancak polar özellik gösteren çözücülerde çözünebilirler (örneğin su).

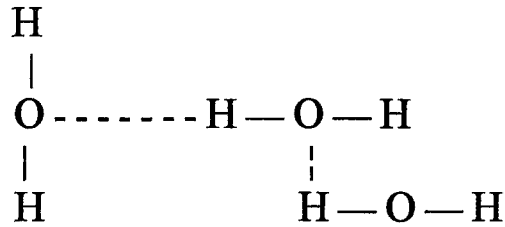
Maddelerin hem çözünürlük hem de fazlar arasındaki dağılım hızları doğrudan doğruya moleküller arası kohezyon kuvvetlerine bağlıdır. Ancak şimdiye kadar kohezyon kuvvetleri yardımıyla herhangi bir maddenin çözünürlüğü veya dağılım hızını önceden hesaplamak mümkün olmamıştır. Genel olarak birbirine benzeyen maddeler birbirinde çözünür denilir. Yeni araştırmalara göre maddelerin çözünürlüklerini, bunların hidrojen köprüleri teşkil etme yatkınlıkları ile açıklamak mümkün olmaktadır.



Şekil I.3. Akseptör ve Donör Atom Tanımları

Maddelerin yapılarına bağlı olarak bunların hidrojen köprüsü teşkil edebilmeleri için moleküllerinde aktif bir hidrojen atomunun bulunması, ayrıca ortaklanmamış elektron çifti içeren bir elektronegatif atomun bulunması şarttır. Aktif hidrojen; herhangi bir atoma gevşek olarak bağlanmış bir hidrojen atomudur. Bu şekilde aktif hidrojen içeren atomlara *Donör (verici) molekül veya atom* denir. Aktif hidrojeni bağlayabilen elektronegatif atom ihtiva eden moleküllere veya elektronegatif atomlara *akseptör molekül yada atom* denir.

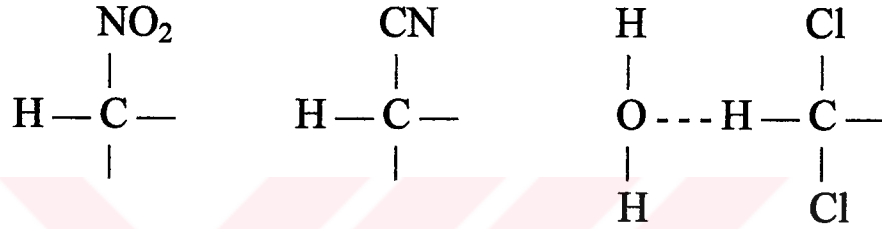
Su molekülü hem elektronegatif hem de aktif hidrojen ihtiva ettiğinden, su üç boyutlu bir hidrojen köprüsü ihtiva eder.



Şekil I.4. Su Molekülüne Ait Hidrojen Bağı

Moleküllerinde aktif hidrojen ve elektronegatif bir atom ihtiva eden maddeler suda kolaylıkla hidrojen köprüsü meydana getirerek çözünürler. Azot kuvvetli bir akseptör atomu temsil eder.

Bir hidrojen atomunun aktif olması için mutlaka elektronegatif bir atoma bağlı olması şart değildir. Örneğin iki veya daha fazla klor tarafından pozitiflendirilmiş karbon atomuna bağlı hidrojen de aktif hidrojendir. Alfa mevkiinde – NO₂ veya -CN grubu ihtiva eden karbon atomuna bağlı hidrojenlerde aktif bir hidrojendir ve hidrojen köprüsü teşkil edebilir. Bundan dolayı alkoller, karboksilli asitler, daha zayıf olmakla beraber aminler moleküllerinde bulunan aktif hidrojen ve elektronegatif atomlardan dolayı asosiye halde bulunurlar ve nispeten karbon sayısı az olan üyeleri suda ve alkolde her oranda çözünürler. Fakat her bir molekülde 5-6 tane karbon atomunun olmasıyla uzayan zincirin uzunluğu, örneğin alkoller ve asitlerdeki elektronegatif atoma bağlı bulunan hidrojenin tespit edilmesine yani aktifliğinin ortadan kalkmasına neden olur. Bundan dolayı yüksek molekülü karboksilli asitler ve alkoller suda çözünmezler.



Şekil I.5. Aktif Hidrojen Atomunun Gösterilmesi

Bütün bu hususları dikkate alarak E.Hecker bütün organik çözücülerini ve maddeleri 5 gruba ayırmıştır:

1. Üç boyutlu hidrojen köprüsü teşkil etmeye yatkın olan maddeler. (Su, polialkoller, polikarboksilli asitler, oksitler, poliaminler, aminoasitler)
2. Bir tane aktif hidrojeni ve bir tane de hidrojen bağlayabilen elektronegatif atomu bulunan maddeler. (Mono alkoller, mono karboksilli asitler, mono fenoller, mono aminler)
3. Yalnız hidrojen bağlayabilen elektronegatif bir atomu bulunan fakat aktif hidrojen ihtiva etmeyen bileşikler. (Aldehitler, ketonlar, esterler, α mevkiinde hidrojen ihtiva etmeyen nitro bileşikler ve nitriller, tersiyer aminler, eterler)
4. Elektronegatif atomu bulunmayan fakat aktif hidrojen atomu ihtiva eden bileşikler. (CHCl₃, etilen klorür, trikloretilen, benzen) Burada klor hidrojenini bağlayamaz.
5. Moleküllerinde ne elektronegatif atom ne de aktif hidrojen bulunan bileşikler. (CCl₄, CS₂, aromatik hidrokarbonlar)

Hecker bu sınıflandırmayı yaparken maddelerin dielektrik sabitlerini dikkate almıştır. 1. gruptaki maddelerin dielektrik sabitleri 40-80, 2. gruptaki maddelerin dielektrik sabitleri 25-39, 3. gruptaki maddelerin 10-24, 4. gruptakilerin 5-9, 5. gruptaki maddelerin dielektrik sabitleri ise 1,8-3' tür. Herhangi iki maddenin temsil ettiği gruplar birbirlerine ne kadar yakınsa, birbirlerinde çözünme ihtimalleri o kadar artar.

Yukarıdaki şartları göz önünde bulundurarak herhangi bir ekstraksiyonda uygun bir çözücünün seçilmesi mümkün olabildiği gibi maddelerin hangisinin çözücü, hangisinin rafinat faza geçeceğini önceden tasarlamak da mümkündür. Örneğin orto ve para nitrofenolü düşünelim: o-nitrofenolde molekül içi bir hidrojen bağı teşekkülü mümkündür. Fakat p-nitrofenolde sterik engellemelerden dolayı böyle bir hidrojen köprüsü meydana gelmesi mümkün değildir. Bundan dolayı p-nitrofenol moleküller arası hidrojen köprüsü teşkil etmeye yatkındır. Rafinat faz daha polar yani dielektrik sabiti büyük olduğuna göre p-türevinin rafinat fazı, dielektrik sabiti küçük olan o-türevinin çözücü fazı tercih etmesi gerekir. Sonuçta o- ve p- türevi karışımını, çözücü olarak 1/1'lik benzen-petroleter, rafinat faz olarak %60'luk alkol-su sistemi kullanmak suretiyle birbirinden ayırmak mümkündür.

Genellikle elementer yükü küçük olan faz çözücü, elementer yükü büyük olan faz rafinat ismini alır. Bu iki faz arasındaki yüzeyler ne kadar büyük olursa, dağılıma hızı o kadar büyük olacağından dinamik bir dengenin meydana gelmesi o kadar çabuk olur. Yine bu iki fazın yoğunlukları ne kadar farklı olursa, fazların kesin sınırlarla ayrılması da o kadar kolay olur. Fazların zor ayrılması genelde iki sebepten ileri gelir;

1. Fazların yoğunlukları birbirine yakındır. Böyle durumlarda örneğin rafinat fazın içinde nötral tuzlar çözündürmekle bu fazın yoğunluğunu arttırmak, dolayısıyla fazların kesin sınırlarla ayrılmasını sağlamak mümkündür.

2. Ekstrakte edilecek fazlar içinde yüzey aktif maddelerin bulunmasından ileri gelebilir. Örneğin yağ asitlerinin bulunduğu ortamda, ortam kalevi olduğu taktirde sabun oluşumundan dolayı kolaylıkla emülsiyonlar meydana gelir. Böyle durumlarda çözeltinin pH'ının değiştirilmesiyle veya emülsiyon kırıcılar kullanılarak fazların ayrılmasını kolaylaştırmak mümkün olur.

I.3. Sıvı-Sıvı Dengeleri

Sıvı-sıvı dengelerinde iki önemli yaklaşım olan *Fazlar kuralı* ve *Nernst dağılım kanunu*, ekstraksiyon prensibinin daha rahat anlaşılması açısından önem taşır.

I.3.1. Fazlar Kuralı

Fazlar kuralı J. Williard Gibbs tarafından, 1876'da ortaya atılmıştır. Denge halindeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısına *serbestlik derecesi* veya *varyans* denir.[9]

Serbestlik derecesi aynı zamanda sistemdeki faz sayısını değiştirmeden değiştirebileceğimiz değişken sayısını ifade eder. İçinde herhangi bir reaksiyon meydana gelmeyen bir sistemin termodinamik halinin belirlenmesi için serbestlik derecesi, bileşen sayısı ve faz sayısı arasındaki ilişki tanımlanmıştır.

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

F : Serbestlik derecesi (varyans), sistemin tanımlanması için belirlenmesi gereken bağımsız değişken sayısı,
 C : Bileşen sayısı
 P : Faz sayısı

Termoelastik sistemlerde denge faktörleri sıcaklık ve basınç olduğundan 2 sayısı buradan gelir. Sabit sıcaklık ve basınçta üç bileşenli bir sistem için;

$$F = 3 - P \quad (I.3)$$

yazılabilir. Tek fazlı homojen sahada serbestlik derecesi 2, iki fazlı heterojen sahada ise 1'dir. Tepe noktasında ise sistem değişkensizdir.

I.3.2 Nernst Dağılım Kanunu

Alman Fizikokimyacı Walter Nernst tarafından (1864-1941) ilk kez ortaya konulan dağılım katsayısının derişimlerden bağımsızlığı kuralı, *Nernst dağılım kanunu* olarak bilinir. Bu kurala göre sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözünen maddenin fazlardaki derişimleri ancak ve ancak oranları sabit kalacak şekilde değişebilmektedir.

Birbirinde çözünmeyen (yada çok az çözünen) iki sıvıya, bunların içinde çözünebilir bir cisim ilave edilir ve karıştırılırsa, çözünen cisim her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen cisim her iki sıvıda da aynı moleküler halde ise, belli bir

sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra, cismin her iki sıvıdaki konsantrasyonları sıra ile C_1 ve C_2 ise;

$$k = C_1 / C_2 \quad (I.4)$$

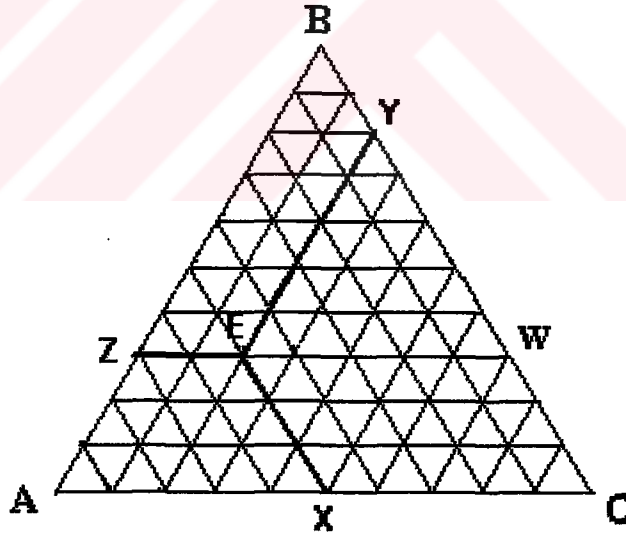
yazılabilir. Orantı sabiti k 'ya *dağılma katsayısı* denir. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonun temel prensibini oluşturur.

Dağılma katsayısının bilinmesi, bir çözeltideki çözünmüş bir maddeyi ikinci bir sıvı ilavesiyle çözeltiden almak için önemlidir. [10]

I.4. Üç Komponentli Sistemler

I.4.1. Üç Komponentli Sistemlerde Eşkenar Üçgen Diyagramlar

Üç komponentli sistemlerde, konsantrasyonların grafiksel tanımlanması için kimyasal literatürde yaygın olarak eşkenar üçgen koordinatlar kullanılır.[5]



Şekil I.6. Üçlü Sistemlerin Eşkenar Üçgen Diyagramlarda Gösterilmesi

Şekil I.6.'daki eşkenar üçgen diyagramların kullanılması durumunda, her bir köşe saf bileşeni temsil eder. Üçgenin her bir kenarı ikili karışımları, iç bölgesindeki her bir nokta ise üçlü karışımları temsil eder. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir nokta E noktası, üçgenin kenarlarına paralel doğrular çizmek suretiyle X, Y ve Z noktaları ile birleştirilirse EX, EY ve EZ doğru parçalarının uzunluklarının toplamı sabit ve üçgenin bir kenarına eşittir.

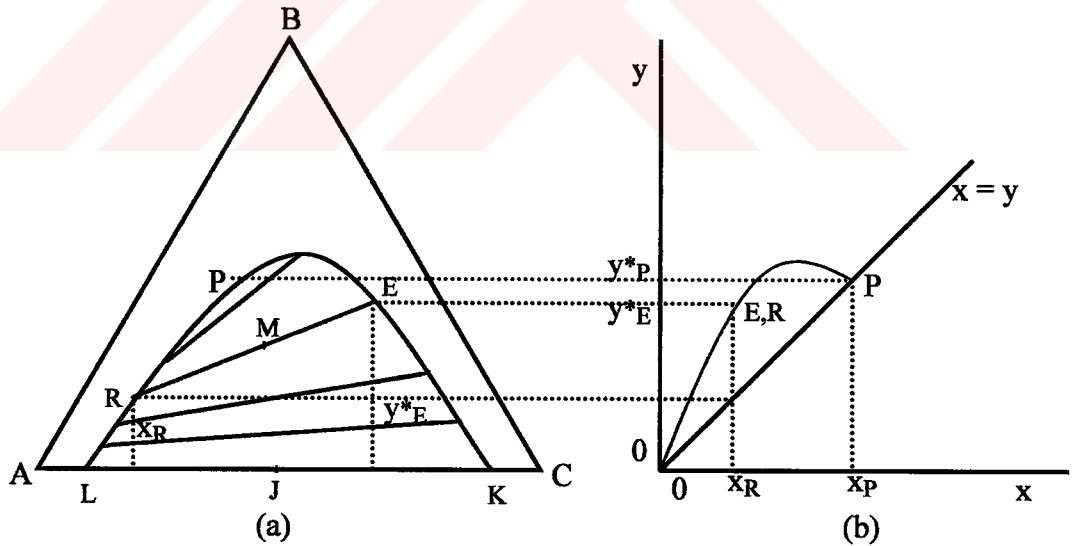
Yine şekilden görüldüğü gibi, üçgenin bir kenarı 100 (veya 1) olarak alınırsa EX, EY ve EZ uzunlukları sırasıyla, E noktası ile belirtilen üçlü karışımın içerdiği B, A, C maddesi yüzdelerini (veya fraksiyonlarını) verir. Buna göre E karışımı % 30 B, % 50 A ve % 20 C maddesinden oluşmaktadır. Üçgenin herhangi bir kenarına çizilen paralel bir hat üzerindeki bütün noktalarda, bu kenarın karşısındaki köşede bulunan bileşenin oranı sabittir. Örneğin ZW hattı üzerindeki bütün noktalarda üçlü sistem % 30 oranında B bileşeni içerir.

I.4.2. Üç Komponentli Sıvı-Sıvı Denge Sistemleri

Homojen çözelti oluşumu, sıvı-sıvı ekstraksiyonun prensibine aykırıdır. Burada önemli olan çözünmezlik gösteren sistemlerdir ve bu tip sistemleri üçgenin kenarlarını oluşturan AB, AC, BC çiftlerine göre aşağıdaki gibi sınıflayabiliriz:

1. Tip: Kısmen karışabilen sıvıların bir çift teşkil ettiği üçlü sistemler:

Üçgen koordinatlar sabit sıcaklıkta kullanılırlar. Şekil I.7.'de A ve C birbirinde kısmen çözünen, B ise her ikisinde de sınırsız çözünebilir maddeyi temsil eder. L ve K, A ve C'nin karşılıklı çözünürlüklerini göstermektedir. L ve K arasında herhangi bir J ikili karışımı, kompozisyonları L ve K ile belirtilen birbirinde çözünmeyen iki faza ayrılır.



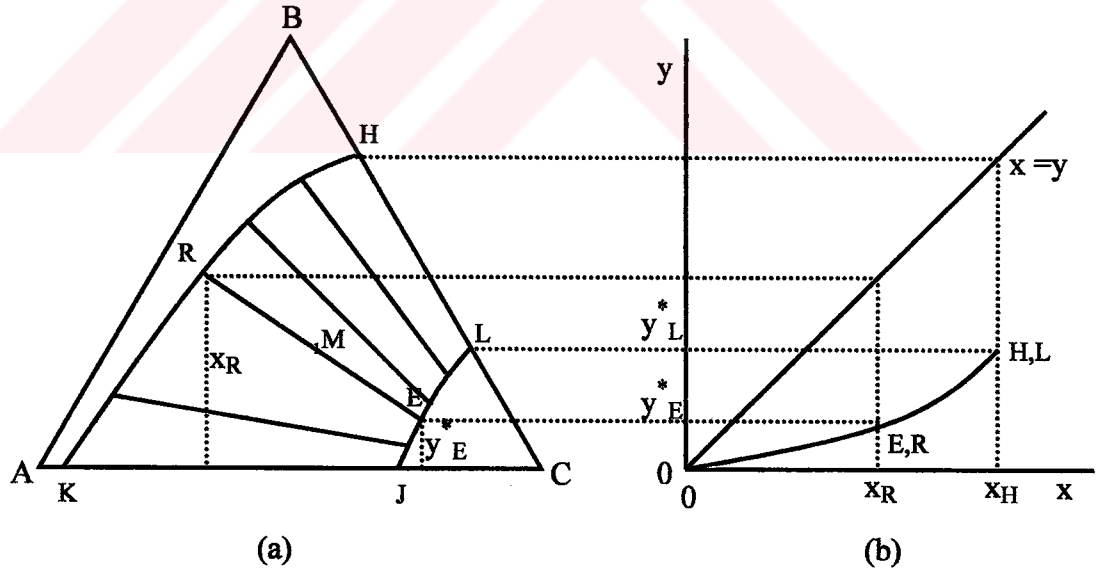
Şekil I.7. 1. Tip Üçlü Sıvı Dengesi

Şekil I.7.'de, B'nin eklenmesine bağlı olarak A ve C'ce zengin fazların çözünürlüğündeki değişimi gösteren LRPEK eğrisi, doymuş çözeltileri temsil eder ve bu eğri *çözünürlük eğrisi (binodal eğri)* olarak adlandırılır. Bu eğrinin üstünde kalan alanda sistem daima homojen (tek fazlı), altında ise heterojen (iki fazlı)' dir. Eğrinin altındaki alanda M gibi bir nokta, R (A'ca zengin) ve E (C'ce zengin) ile belirtilen

birbiriyle karışmayan ve doymuş iki sıvı fazın kompozisyonunu belirler. RE doğrusu, bu iki kompozisyonu içeren ve bütün bir karışımı temsil eden M noktasından geçmesi gereken bir *bağlantı doğrusu (konode)*'dur. RE çizgisi üzerinde gösterilen bütün karışımlar aynı bileşimde konjuge tabakalar verirler. İki fazlı bölgede sonsuz sayıda bağlantı doğrusu vardır. Bağlantı doğruları nadiren paraleldir ve genellikle eğimleri değişen konsantrasyonla değişim gösterir. P noktası tepe noktasıdır. Artan B konsantrasyonu A ve C'nin ortak çözünürlüklerini artırır ve nihayet tepe noktasında, A ve C'ce zengin fazların temsil ettiği çözünürlük eğrilerinin iki kolu birleşir. Bu nokta aynı zamanda bağlantı doğrularının son bulunduğu noktadır ancak genel olarak B'nin maksimum değerini göstermez.

E çözeltilisindeki B'nin yüzde oranı açık bir şekilde R'dekinden daha büyüktür ve bu tip durumlarda B'nin dağılım için C'ce zengin fazı tercih ettiği görülür. Bu en elverişli olarak (E,R) noktasının diagonalini ($y=x$) kestiğinde son bulan dağılım diyagramlarında gösterilebilir. Dağılım katsayısı olan y^*/x oranı bu durumda birden büyüktür. Birbirleriyle karşılıklı olarak çizildiğinde bağlantı doğrularının sonundaki B'nin konsantrasyonu yükselen dağılım eğrisini verir. Eğer bağlantı doğrularının eğimi zıt doğrultuda olsaydı, dengede B'nin A'ca zengin fazı tercih etmesini ve dağılım eğrisinin diagonalin altında olmasını gerektirirdi.

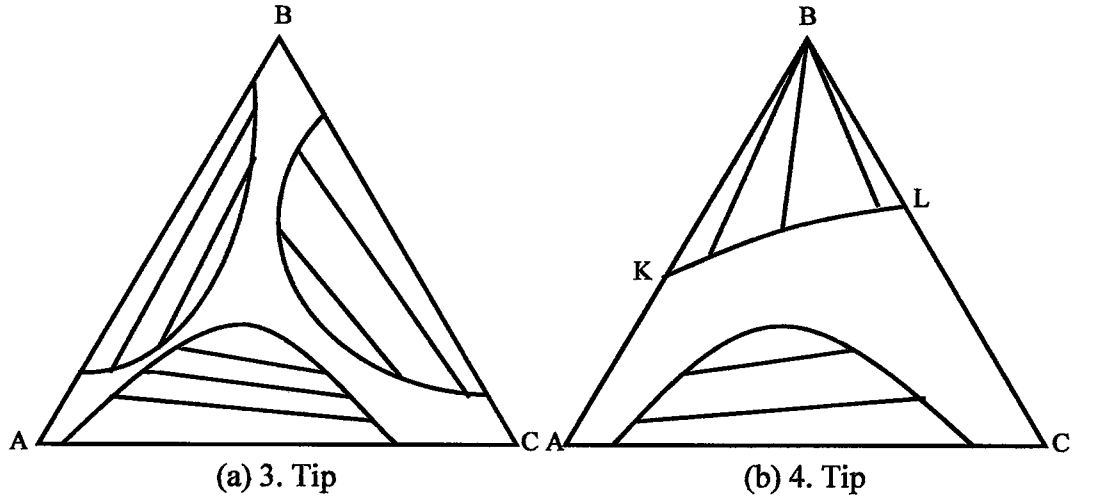
2. Tip: Kısmen karışabilen sıvıların iki çift teşkil ettiği üçlü sistemler:



Şekil I.8. 2. Tip Üçlü Sıvı Dengesi

Şekil I.8.'deki sistemde A, B'de her oranda çözünürken, AC ve BC sıvı çiftleri birbirinde kısmi çözünürlük gösterirler. K ve J; A ve C'nin, H ve L ise B ve C'nin karşılıklı çözünürlüklerini temsil eder. KRH eğrisi A'ca zengin fazların, MEL eğrisi C'ce zengin fazların oluşturduğu çözünürlük eğrileridir ve bu iki kol arası haricindeki

bölgelerde sistem homojenlik gösterir. Heterojenlik bölgesi içinde bir M noktası, birbirleriyle dengede E ve R fazlarına ayrılır ve bu iki noktayı birleştiren hat ise yine bir bağlantı doğrusudur. Bu tip sistemlerde tepe noktası olamaz. Sıcaklığın ve basıncın etkisi diğer sistemlerdeki gibidir.



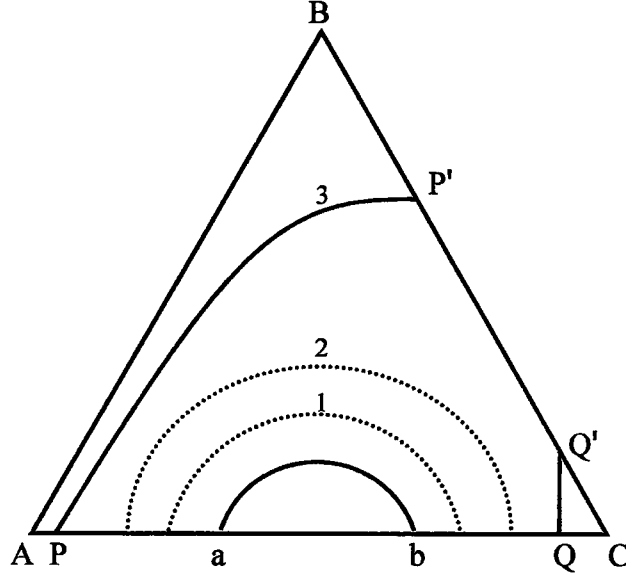
Şekil I.9. Kısımen Karışabilen Sıvıların Üç Çift Teşkil Ettiği (a) ve Katı Fazları İçeren (b) Üçlü Sistemler

Şekil I.9.(a)'da birbiriyle kısmen karışabilen üç sıvının üç ayrı faz oluşturduğu 3. tip; (b)'de ise katı fazları içeren üç bileşenli 4. tip sistemler görülmektedir.[5]

I.4.3. Sıcaklığın Üç Bileşenli Sıvı Sistemlere Etkisi

Sıcaklığın değişmesiyle, karışma (veya ayrılma) noktası da değişeceğinden çözünürlük eğrisinin konumu da değişir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine *çözünürlük izotermi* de denir. Deneysel olarak çözünürlük eğrisi tayin edildiğinde, işlemlerin bir termostat içerisinde sabit sıcaklıkta yapılması gerekir.

Sıcaklığın düşürülmesi, çözünürlüğün azalmasından dolayı ayrılma alanının büyümesine neden olur. Sıcaklığın daha fazla düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı meydana getirebilir.[10] Böylece çözünürlük eğrisi iki kola ayrılmış olur. Her bir A'ca zengin fazın kompozisyonu PP', C'ce zengin fazın kompozisyonu QQ' üzerinde olur.



Şekil I.10. Sıcaklığın Çözünürlük Eğrisine Etkisi

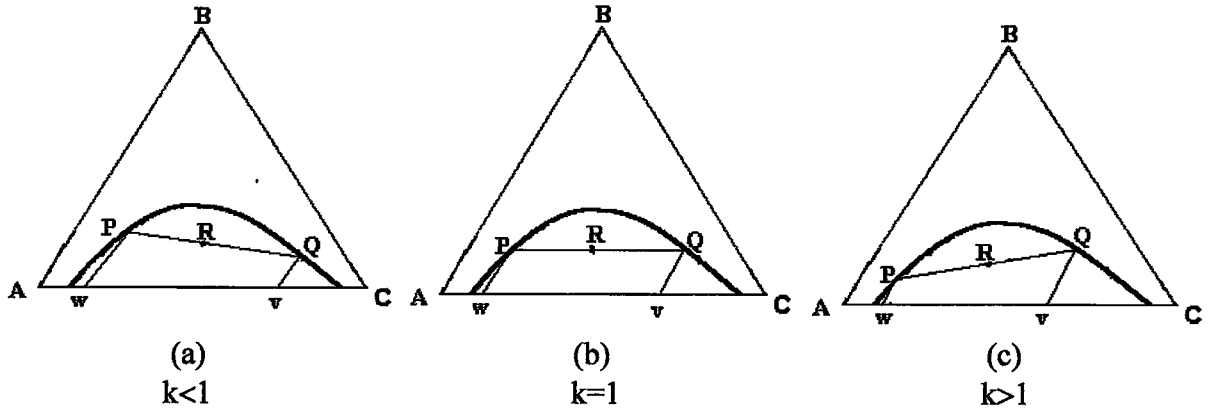
Sıcaklık yükselmesi daha yüksek bir çözünürlükten dolayı, ayrılma alanının küçülmesine ve giderek kaybolmasına neden olur. Bütün üçlü sıvı sistemlerde, artan sıcaklığa bağlı olarak A ve C'nin karşılıklı çözünürlükleri artar. Kritik sıcaklığın üzerinde ise tamamen birbirinde çözünür hale gelirler. Artan sıcaklık, yalnızca heterojenlik bölgesinin küçülmesini değil, aynı zamanda değişen bağlantı doğrusu eğimini de getirir. Çok yüksek basınçlar haricinde, sıvı dengelerinde basıncın etkisi ihmal edilebilecek kadar küçüktür ancak basıncın, çözeltinin buhar basıncından daha düşük olacak şekilde azalması, buhar fazının belirmesine ve böylece sıvı-sıvı dengesinin son bulmasına neden olur.[5]

I.4.4. Çözünürlük Eğrisi - Dağılma katsayısı – Bağlantı Doğrusu Eğimi İlişkisi

R noktasındaki bir üçlü karışımın bir arada dengede bulunan P ve Q fazlarına ayrıldığını kabul edelim. P fazı A bakımından, Q fazı da C bakımından zengindir. P ve Q fazlarından üçgenin kenarlarına çizilen paralellerin uzunlukları (PW ve QW) bu iki fazdaki B bileşenin konsantrasyonu ile orantılıdır. B bileşenin C ve A arasındaki dağılma katsayısı;

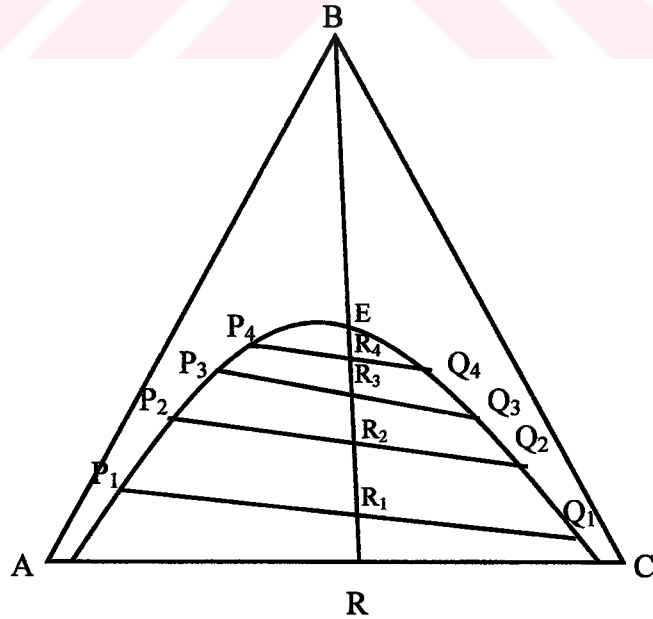
$$k = \frac{\text{Q fazındaki B konsantrasyonu}}{\text{P fazındaki B konsantrasyonu}} = \frac{QW}{PW} \quad (I.5)$$

olacaktır. Yani dağılma katsayısı ile konode eğimi birbiri ile ilişkilidir. Şekil I.11.(a), (b), (c)' de sırasıyla dağılma katsayısının birden küçük, bire eşit ve birden büyük olduğu durumlar görülmektedir.



Şekil I.11. Çözünürlük Eğrisi-Dağılma Katsayısı-Bağlantı Doğrusu Eğimi İlişkisi

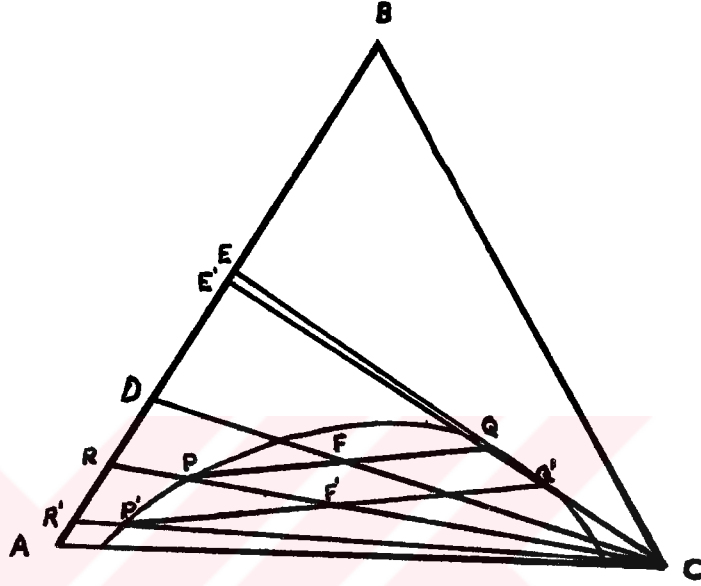
Bir üçlü sistemde dağılma katsayısı genel olarak fazların kompozisyonuna bağlı olup sabit değildir. Bu A ve C maddelerinin bir heterojen karışımına artan B madde miktarlarını ilave ederek, birlikte bulunan fazların kompozisyonunu tayin etmekle gösterilebilir. Şekil I.12.'de R_i değerleri heterojen karışımların kompozisyonlarını, P_i ve Q_i değerleri ise bunlara karşılık olan birlikte mevcut fazları temsil eder. Görüldüğü gibi artan B değerlerinde konodeler gittikçe kısalır. Öyle ki E noktasında (tepe noktası) konode bir nokta olur, P ve Q fazlarının kompozisyonu aynı olur, bu da dağılma katsayısının 1'e eşit olması demektir.[11]



Şekil I.12. Üçgen Diyagramda Tepe Noktasının Gösterilmesi

I.5. Ekstraksiyon Metodunun Seçimi

A ve B gibi tamamen karışabilir iki sıvının bir karışımı ekstraksiyonla komponentlerine çoğunlukla ayrılabilir. Bu iş karışımla sınırlı bir çözünürlük gösteren ve komponentlerden birini seçimli olarak çözebilen bir çözücü ile gerçekleştirilebilir.

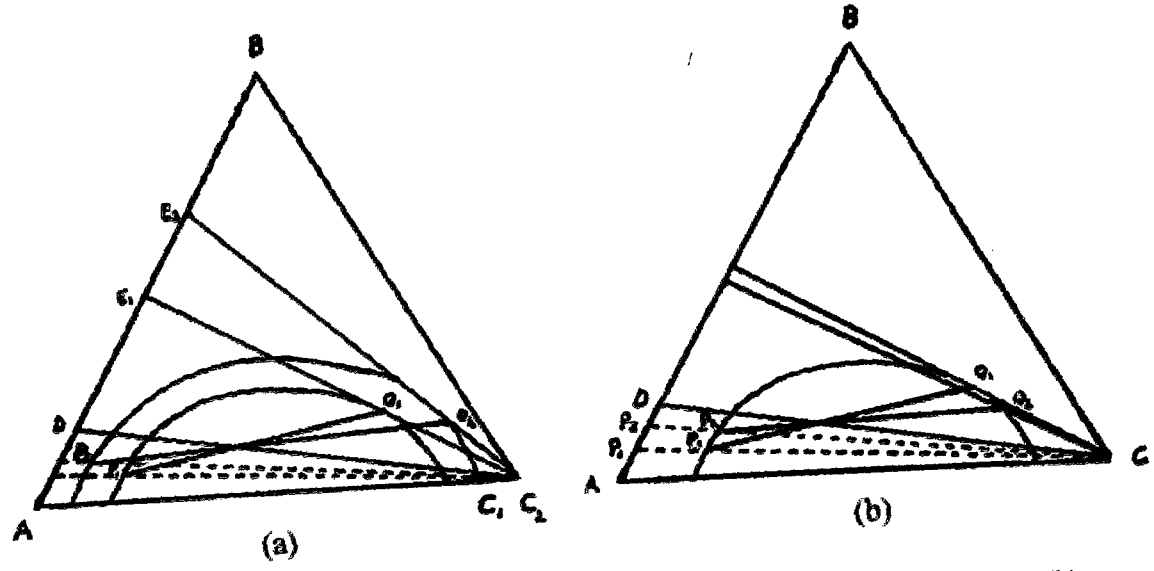


Şekil I.13. İki Kademeli Kesikli Ekstraksiyonda Elde Edilmiş Ekstraksiyon Ürünlerinin Bileşim ve Miktarları

Üçgen diyagramda tepeye her oranda çözünebilir komponenti (B), sol köşeye çözücüyle sınırlı çözünürlük gösteren (A) ve sağ köşeye de çözücü (solvent) (C) yerleştirilir. D ile gösterilen bir A-B karışımına çözücünden bir miktar ilave edildiğinde, üçlü karışımın bileşimi $C/D=FD/FC$ olacak şekilde DC hattı üzerindeki bir F noktası ile gösterilir. Yeterince C ilave edilmişse F, heterojen bölgede olacak ve P ile Q fazlarına bölünecektir. Q fazı yüksek çözücü içeriği olan faz (ekstrakt faz), P fazı da düşük çözücü içeriği olan faz (rafinat faz) dır. P ve Q fazlarından çözücünün çıkarılmasıyla R ve E fazları elde edilir. Görüldüğü gibi E, yüksek bir B içeriğine sahiptir ve R ise B'nin az miktarlarını içerir. Böylece tek bir kademede sağlanan ayırma görülmektedir. P rafinat fazı, C çözücüsü ile tekrar karşılaşır (karışımın kompozisyonu F' olsun) Q' ve P' fazları meydana gelir. Böylece rafinat fazı B'ce daha da fakirleşmektedir.

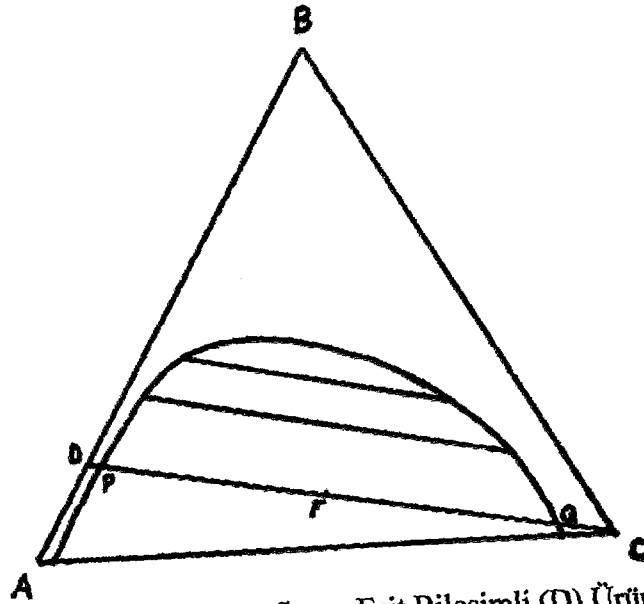
I.6. Ayırmayı Etkileyen Faktörler

Bir ekstraksiyon işleminin sonucu ilk önce ayırma alanının büyüklüğü ile değerlendirilir. Belli bir karışımın ayrılması için bu alanın büyüklüğü sıcaklık ve basınca bağlıdır. Ayırma alanını büyüklüğünün rolü (en çok çözücü faz üzerinde) Şekil I.14.(a)'da görülmektedir. Küçük bir ayırma alanı çözücü saflığının düşük olduğu ve sadece konsantrasyonları çok sınırlanmış karışımların ekstrakte edilebileceği dezavantajına sahiptir.[6]



Şekil I.14. Ayırma Alanı Büyüklüğünün (a) ve Bağlantı Doğrusu Eğiminin (b) Ekstraksiyon Ürünleri Miktarına ve Bileşimine Etkisi.

Şekil I.14.(b)'de ise bağlantı doğrusu eğiminin ayırmadaki rolü (rafinat faz üzerinde daha etkili) görülmektedir. Dikkate değer bir durum da çözücüyle başlangıç karışımını bağlayan hatla, bağlantı doğrusunun çakışmasıdır (Şekil I.14.(a)). Bu durumda meydana gelen çözücü ve rafinat fazlar çözücünden uzaklaştırıldıktan sonra başlangıç kompozisyonunda olur ve A ve B'nin ayrılması mümkün olmaz.



Şekil I.15. Çözücü Uzaklaştırıldıktan Sonra Eşit Bileşimli (D) Ürünler Veren Birlikte Mevcut Fazlar (P ve Q)

I.7. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Kimya sanayinde (özellikle fermentasyon endüstrisinde) organik asitlerin sulu çözeltilerinden etkili bir şekilde ayrılması büyük önem taşır. Bu nedenle son zamanlarda birçok çözücü veya çözücü karışımları bu tip geri kazanımlar için denenmiş ve uygulanabilirliği test edilmiştir.[12, 13, 14]

Propionik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasında, metil butil keton ve metil izopropil keton çözücülerinin kullanımı 298, 308 ve 318 K'de incelenmiş ve her iki çözücünün de uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.[15] Yapılan diğer bir çalışmada propionik asit-su karışımının 1-butanol çözücüsü ile ayrılması işlemi tuz etkisi incelenmiştir.[16] Önemli çalışmalardan birinde de, beş farklı fonksiyonel gruptan seçilen çözücülerin, propionik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu işlemi uygulanabilirliği incelenmiş ve seçilen çözücülerin alkol, ester, hidrokarbon, keton yada eter grubunda olmasının faz dengeleri datalarında direkt bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.[17]

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanımı için yapılan önemli çalışmaların birinde 298,15 K'de, aşağıda belirtilen butanenitril (çözücü)-karboksilli asit-su üçlü sistemlerine ait faz dengesi dataları sunulmuştur.

- Butanenitril + asetik asit + su
- Butanenitril + propionik asit + su
- Butanenitril + butanoik asit + su
- Butanenitril + 2-metil propionik asit + su
- Butanenitril + pentanoik asit + su
- Butanenitril + 3-metil butanoik asit (izovalerik asit)+ su

Bu çalışmada; butanenitril-karboksilik asit karışımındaki suyun çözünürlüğünün karboksilik asidin çeşidi ve karbon sayısı ile oldukça fazla ilişkili olduğu; asidin karbon zincirinin uzunluğu arttıkça, komponentlerin karşılıklı çözünürlüklerinin de giderek arttığı; suyun en çok butanenitril-asetik asit karışımında çözünürken, en az butanenitril-pentanoik asit karışımında çözüldüğü; bağlantı doğruları incelendiğinde seçilen bütün asitlerin butanenitril fazında su fazında olduğundan daha fazla bulunduğu; düz zincirli izomer olan butanoik asidin aksine, 2-metil propionik asitte merkez karbona bağlı bulunan iki metil grubunun çözünürlük etkisinin daha büyük olduğu ve aynı karşılaştırmanın 3-metil butanoik asit ve pentanoik asit için de yapılabileceği gibi sonuçlara varılmıştır. Sistemlere ait üçlü diyagramlar karşılaştırıldığında ise butanenitril'in özellikle 3-metil butanoik asit(izovalerik asit)-su karışımının ayrılması için oldukça kullanışlı bir çözücü olduğu görülmüştür.[18]

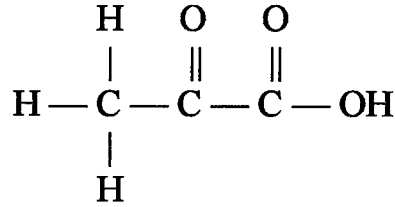
Sonuçta butanenitril'in karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanıma elverişli bir çözücü olduğu kabul edilmiştir. Daha önce Letcher ve Redhi'nin aynı sistemler üzerinde benzonitril çözücüsünün etkisini inceledikleri bir çalışma [19] ile karşılaştırıldığında, butanenitril'in daha büyük bir iki fazlı heterojen bölge oluşturmasından dolayı yüksek bir seçicilik gösterdiği fakat karboksilli asit-su karışımları için benzonitril'e nazaran düşük çözücü kapasitesine sahip olduğu kabul edilebilir bir sonuç olarak görülmektedir.

Literatürde 1-octanol'ün çeşitli sistemlere çözücü olarak denendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Bunlardan birinde, 293 K'de tetrahidrofurfuril alkol'ün sulu çözeltilisinden, sikloheksanon, 2-metilbutil etanoat, 1,2-diklor etan, 1-octanol ve etil asetat çözücüleriyle ekstraksiyonu incelenmiş ve 1,2-diklor etan ve 1-octanol ile kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiştir.[20] Diğer bir çalışmada 293 K'de tetrahidrofuran'ın sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için sikloheksil etanoat, 1,2-diklor etan, sikloheksanon, 1-octanol ve fenil metanol çözücülerinden en uygun olanı seçilmeye çalışılmış ancak 1-octanol'ün sikloheksil etanoat kadar uygulamaya elverişli olmadığı sonucuna varılmıştır.[21]

II. MATERYAL VE METOT

II.1. MATERYAL

Piruvik asit; 2-oxopropionik asit, α -ketopropionik asit, asetilformik asit, prorasemik asit. Molekül formülü; $C_3H_4O_3$, CH_3COCO_2H



Piruvik asit

En basit keto-asit olan piruvik asit, suda kolay çözünen orta şiddette bir asittir. Genellikle tartarik asidin 210-220 °C'de su çeken maddeler varlığında, örneğin potasyum hidrojen sülfat varlığında, destilasyonu ile iyi bir verimle elde edilir. Derişik sülfürik asit ile ısıtıldığında karbonmonoksit vererek bozunur ve asetik aside dönüşür. Laktik asidin yükseltgenmesiyle enzimatik olarak piruvik asit oluşur. Seyreltik sülfürik asitli ortamda 150 °C'ye ısıtıldığında dekarboksilyaz enzimi yardımıyla kolaylıkla asetaldehite dekarboksile olur. Sulu çözeltilerinde demir klorür ile kırmızı bir renk verir. Piruvik asit, keto ve karboksil grubuna ait olası tüm reaksiyonları verir.[22]

Piruvik asidin organik sentezlerde en önemli yeri teknikte fermentasyon ile etanol elde edilme prosesidir. Şekerlerden fermentasyon veya glikoliz ile etanol üretimi; şarap, bira ve diğer alkolik ürünlerin birçok mikroorganizmalar kullanılarak tohum ve meyvelerden elde edilmesi prosesidir. Fermentasyonda şeker karışımı sırasıyla zimaz, piruvat dekarboksilaz ve alkol dehidrojenaz enzimleri etkisiyle önce piruvik aside dönüşür, piruvik asit asetaldehide, asetaldehit ise son olarak etanole indirgenir.

Piruvik asit, organik sentez ve biyokimyasal araştırmalarda önemli bir yere sahiptir. Hayvansal organizmada karbonhidratların yakılmasında, laktik asitle birlikte ara ürün olarak rol oynar ve kaslar kasıldığında karbonhidratlardan laktik asidin oluşumu esnasında laktik aside dönüşen bileşik piruvik asittir. Piruvik asit vücutta doğal yollarla oluşur, şeker metabolizmasının son ürünlerinden biridir. Vücudun her saniye ihtiyaç duyduğu ATP enerjisinin oluşma prosesi olan glikoliz sırasında kan şekerinden (glukoz şekerinden) oluşur.[23]

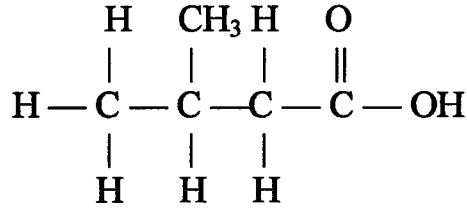
Piruvik asit biyolojik önemi nedeniyle tuzları şeklinde, son zamanlarda insan vücudunda %48'lere varan yağ kaybı sağlayabilmesi açısından diet uygulamalarında oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır. Piruvik asit tuzları kilo ve yağ kaybındaki rolünün büyük olması dolayısıyla *yağ yakıcı* olarak nitelendirilir. Piruvatların kas ve adalelerin dayanıklılığını (tahammül süresini) % 20 oranında arttırıcı etkisinin olduğu da bilinmektedir. Piruvik asidin ayrıca yaşlanmayı yavaşlatıcı, diyabet hastalarında kan şekerini düşürücü, düşük kan basıncı ve kolesterol sağlaması açısından glikojen depolanmasını arttırıcı ve kanser gelişmesini yavaşlatıcı etkisinin olduğu da bilinen diğer özellikleridir.

Piruvik asit, normal şartlar altında sıvı haldedir. Kokusu asetik asit kokusuna benzer. Su, alkol ve eterde her oranda çözünür.

Tablo II.1. Piruvik Asidin Fiziksel Özellikleri [24, 25]

Fiziksel özellikler	
Molekül ağırlığı, (g/mol)	: 88,06
Kaynama noktası ⁷⁶⁰ , (°C)	: 165
Alevlenme noktası, (°C)	: 82
Yoğunluk, d ₄ ¹⁵ (g/cm ³)	: 1,267
Kırılma indeksi, n _d ²⁰	: 1,414
Erime noktası, (°C)	: 11,8
pK _a değeri ^{25°C}	: 2,49
Suda çözünürlük	: Her oranda

İzovalerik asit; 3-metil butanoik asit, izovaleriyanik asit, izopropil asetik asit, delfinik asit. Molekül formülü; $C_5H_{10}O_2$, $(CH_3)_2CHCH_2COOH$



İzovalerik asit

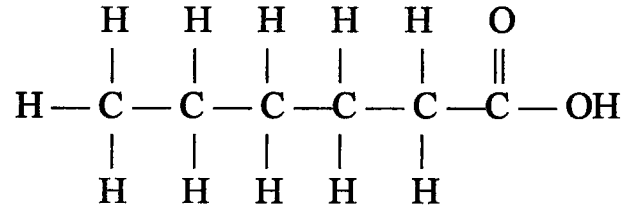
İzovalerik asit, yağ asitleri serisinin açık sarıya çalan renkte, bozuk peynir kokusuna benzer tahammül edilemez bir kokuya sahip olan önemli bir üyesidir. Tütün ve çeşitli bitkilerde bulunur.[24] Yunus balığı gibi denizde yaşayan bazı canlıların yağlarında da bulunur.[26] N-valerik asit bitkisel yağların bir bileşeni olarak tanımlanmış olmasına rağmen, izomeri olan izovalerik asit daha çok yunus yağının bir bileşeni olarak kabul görmüştür. Uzun molekül zinciri dört karbon içerir ve beşinci karbonun bağlanmasıyla dallanmış bir yapı ortaya çıkar. İlk olarak Chevreul yunus yağında izovalerik asidin varlığını ispatlamış ve “phocenique acid” olarak adlandırmıştır.[27]

İzovalerik asit, bazlarla reaksiyon verir. Tatlandırıcılarda, parfüm üretiminde, plastikleştiricilerde ve ilaçlarda (özellikle sakinleştiricilerde) kullanılır. Valerik asit türevleri ayrıca ester tipi kaydırıcılarda ve vinil stabilizörlerinde yardımcı komponent olarak da kullanılır. İzovalerik asit, normal şartlar altında sıvıdır. Suda az çözünür; alkol, kloroform ve eterde ise sınırsız çözünürlük gösterir.

Tablo II.2. İzovalerik Asidin Fiziksel Özellikleri [24, 25, 28]

Fiziksel özellikler	
Molekül ağırlığı, (g/mol)	: 102,13
Kaynama noktası ⁷⁶⁰ , (°C)	: 175-177
Alevlenme noktası,(°C)	: 74
Yoğunluk, d_4^{20} (g/cm ³)	: 0,931
Kırılma indeksi, n_d^{20}	: 1,4043
Yüzey gerilimi ^{15°C} , (dyn/cm)	: 25,78
Viskosite ^{15°C} , (cp)	: 2,731
Erime noktası, (°C)	: -37
Dielektrik sabiti ^{20°C}	: 2,64
pK _a değeri ^{20°C}	: 4,767
Suda çözünürlük	: 1:24 (izovalerik asit : su)

Kaproik asit; n-hekzanoik asit. Molekül formülü; $C_6H_{12}O_2$, $CH_3(CH_2)_4COOH$



Kaproik asit

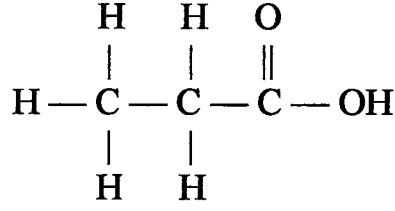
Kaproik asit, bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan monokarboksilli asitlerin yağ asidi grubunda yer alan altı karbonlu bir asittir. Şekerin butirik fermentasyon ürünlerinden biridir. Hekzil alkolün katalitik oksidasyonu, β -lakton'un katalitik indirgenmesiyle, oleik asitten, uzun zincirli doymuş yağ asitlerinin ozonolizi ile, $NaNH_2$ varlığında 1,3 butadien ve potasyum asetatın veya siklo hekzanolden elde edilebilir. Kaproik asit, organik sentezlerde, endüstride parfüm üretiminde, ilaçlarda, kaydırıcı yağlarda, kauçuk, lateks, plastikleştiriciler ve boyalarda kullanım alanı bulur. Gıda katkılarında, yapay aromalar için esterlerin üretiminde ve özellikle hekzil türevlerinin (hekzil fenoller ve hekzil rezokinol) üretiminde büyük öneme sahiptir.

Kaproik asit, hindistan cevizi yağında (< % 1), palmye bitkisinde, süt yağlarında özellikle tereyağında (%2'ye varan miktarda) bulunur. İlk olarak Chevreul tarafından 1816'da tereyağından elde edilmiştir. Kaproik asit, açık sarıya çalan renkte, berrak, yağimsı bir sıvıdır ve kendine has, hoş olmayan karakteristik bir kokuya sahiptir. Suda az miktarda çözünür (1,082 g/100 g), alkolde ve eterde ise sınırsız çözünürlük gösterir.[24]

Tablo II.3. Kaproik Asidin Fiziksel Özellikleri [24, 25, 28]

Fiziksel özellikler	
Molekül ağırlığı, (g/mol)	: 116,16
Kaynama noktası ⁷⁶⁰ , (°C)	: 205
Alevlenme noktası, (°C)	: 102
Yoğunluk, d_4^{20} (g/cm ³)	: 0,927
Kırılma indeksi, n_d^{20}	: 1,416
Yüzey gerilimi ^{20°C} , (dyn/cm)	: 28,05
Viskozite ^{25°C} , (cp)	: 2,814
Erime noktası, (°C)	: -3,4
Dielektrik sabiti ^{71°C}	: 2,63
pK _a değeri ^{20°C}	: 4,849
Suda çözünürlük	: 1,082 g/100 g su

Propionik asit; propanoik asit, metil asetik asit, etil formik asit.
Molekül formülü; C₃H₆O₂, CH₃CH₂COOH



Propionik asit

Propionik asit ilk olarak 1844'de J. Gottlieb tarafından tanımlanmıştır. Propionik asit sulu çözeltilerinden tuz halinde elde edilebilen ilk yağ asididir. Sulu tuz çözeltilisinde yağ tabakası halinde yüzer.

Doğada serbest propionik asit birkaç eterik yağda bulunur. Propionik asit esterleri az miktarda şarap ve dağ çamı yağında bulunur. Süt, tereyağı, peynir gibi süt ürünlerinde özellikle fermentasyon veya bozunmadan sonra oluşur. Ayrıca kömür ve odunun karbonizasyonu sonucu oluşan buharlarda da bulunur.[29]

Propionik asit bütün diğer alifatik asitler gibi tuzlar, asit-halojenürler, amidler ve bir anhidrit oluşturur. Alkol veya olefinlerle reaksiyonu neticesinde ester, asetilen ile reaksiyonu neticesinde vinil propionat oluşturur. Oksidasyon malzemelerine karşı asetik asitten daha az dayanıklıdır. Karbonhidratların, özellikle naftanın doğrudan yükseltgenmesi; etilen, karbonmonoksit ve su nikel karbonil varlığında karbonillenmesi (Reppe sentezi); etilenin önce karbonillenerek propionaldehit vermesi sonra yükseltgenmesi (oxo sentezleri); etanol ve karbonmonoksit ile boron triflorür katalizörü varlığında reaksiyonu; doğal gazdan Fischer-Tropsch prosesi gibi birçok metotla üretilbildiği gibi, çeşitli fermentasyon prosesleri ile de üretilir.[22, 24]

Propionik asit tuzları özellikle amonyum, kalsiyum ve sodyum tuzları gıda sektöründe önemlidir, mayalı gıdalarda ve yemlerde küflenmeyi yavaşlatıcı, koruyucu olarak ve dayanım arttırıcı olarak yaygın kullanım alanı vardır. Ayrıca mantar öldürücü etkisi de vardır. Çeşitli propionatlar ilaç üretiminde öneme sahiptir. Propionik asit, esterleşme vasıtası olarak, ester çözücülerinin üretiminde, meyve aromalarında, zirai kimyasallarda, plastiklerde, plastikleştiricilerde, kauçuk kimyasalları ve boyalarda, nikel elektrolitik kaplama çözeltilerinde kullanılır. Poliester reçinelerinin üretiminde katalizleyici olarak kullanılır. Propionik asit ve anhidridi, selüloz propionat ve selüloz asetat propionat üretiminde kullanım alanı bulur. Fotoğrafçılıkta gümüş halidejelatin emülsiyon sistemlerinde ıslatma aracı olarak kullanılan amonyum propionat, aynı

zamanda viskozite azaltıcı bir etkiye de sahiptir. Çinko ve kadmiyum tuzları, tereftalat poliesterlerini oluşturmak için katalizör rolü oynar. Vinil propionat ise kopolimer sistemlerinde dikkate değer bir öneme sahiptir. Çeşitli propionik asit esterleri, aromalarda ve parfüm endüstrisinde kullanılır.[24, 29]

Propionik asit, keskin, hoş olmayan ekşimsi bir kokuya sahip, berrak, renksiz yağimsı bir sıvıdır. Su, alkol, eter ve kloroformda her oranda çözünür. Birçok sıvıyla azeotrop bir karışım verir. (örneğin ağırlıkça % 82,3 suyla kaynama noktası 99,98 °C'dir)[24]

Tablo II.4. Propionik Asidin Fiziksel Özellikleri [24, 28]

Fiziksel özellikler	
Molekül ağırlığı, (g/mol)	: 74,08
Kaynama noktası ⁷⁶⁰ , (°C)	: 141,1
Alevlenme noktası, (°C)	: 58
Yoğunluk, d ₄ ¹⁵ (g/cm ³)	: 0,9934
Kırılma indeksi, n _d ²⁵	: 1,3848
Yüzey gerilimi ^{20°C} , (dyn/cm)	: 26,70
Viskosite ^{25°C} , (cp)	: 1,020
Erime noktası, (°C)	: -21,5
Dielektrik sabiti ^{40°C}	: 3,44
pK _a değeri ^{25°C}	: 4,872
Suda çözünürlük	: Her oranda

1-Octanol; n-oktil alkol, kaprilik alkol. Molekül formülü; C₈H₁₈O, CH₃(CH₂)₆CH₂-OH

1-octanol, birçok bitki yağlarında esterleri şeklinde bulunur. Hindistan cevizi yağının esterleşme ürünlerinden veya sodyum ve alkol tarafından indirgenmiş olan metil kaprilattan elde edilebilir.[24]

Oktil alkol pastikleştiricilerde (dioktil ftalat, dioktil adipat, trioktil trimellitat, dioktil tereftalat), 2-etilhekzil akrilat, 2-etilhekzil nitrat (setan düzeltici) üretiminde, yağ katkılarında, yüzey aktif maddelerde ve çözücü olarak çeşitli proseslerde kullanılır. 1-octanol, normal şartlarda berrak, renksiz, kalıcı ve aromatik kokuya sahip bir sıvıdır. Suda çözünmez; alkol, kloroform ve eterde sınırsız çözünürlük gösterir.

Tablo II.5. 1-Octanol'un Fiziksel Özellikleri [24,28]

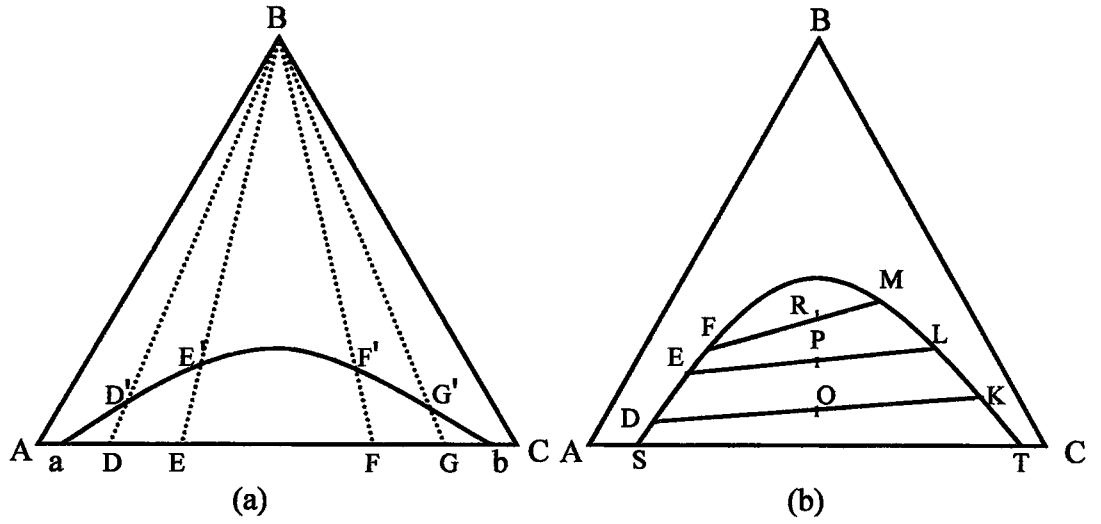
Fiziksel özellikler	
Molekül ağırlığı, (g/mol)	: 130,22
Kaynama noktası ⁷⁶⁰ , (°C)	: 194-195
Alevlenme noktası, (°C)	: 73
Yoğunluk, d_4^{20} (g/cm ³)	: 0,827
Kırılma indeksi, n_d^{20}	: 1,430
Yüzey gerilimi ^{20°C} , (dyn/cm)	: 26,06
Viskosite ^{15°C} , (cp)	: 10,64
Erime noktası, (°C)	: -16-17
Dielektrik sabiti ^{20°C}	: 10,34
Suda çözünürlük	: Çözünmez

II.2. METOT

Çalışmada, seçilen çözücünün (1-octanol) sulu piruvik asit, izovalerik asit, kaproik asit ve propionik asit çözelti sistemlerindeki çözünürlük dengeleri 293 K'de incelenirken, sistemlerin bu sıcaklığa ait çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları çizilmiş, dağılma katsayıları, ayırma faktörleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Othmer-Tobias ve Hand korelasyonlarıyla test edilmiştir.

II.2.1. Üçlü Sistemlerde Çözünürlük Eğrisi Tayin Metotları

Şekil II.1.(a)'daki üçgen diyagramda B'yi A ve C'de sınırsız çözünebilir madde, A maddesini B'yi içinde bulunduran sıvı (taşıyıcı), C maddesini ise A-B karışımını ayırmak amacıyla kullanılacak olan ve A ile sınırlı çözünürlük gösteren çözücü (solvent) olarak kabul edersek, diyagramda a ve b noktaları B maddesi yokken A ve C maddeleri arasındaki sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Böylece a ve b bulunduktan sonra A ve C nin F bileşiminde bir karışımı hazırlanır ve bu karışıma B maddesi damla damla ilave edilirse, B'nin her iki faz içinde dağıldığı iki fazlı bir sistem meydana gelecektir. Daha fazla B maddesi ilavesi, C muhteviyatı yüksek fazı giderek azaltacak ve nihayet F' noktasında bu faz kaybolacak, sistem tek fazlı hale geçecektir. Bu noktaya *ayırılma noktası* denir. Benzer olarak D, E, G karışımları hazırlanarak D', E', G' noktaları elde edilebilir. Önceden tespit edilmiş a ve b noktaları ve elde edilen D', E', F', G' noktaları birleştirilirse *çözünürlük eğrisi (binodal eğri)* elde edilmiş olur. Bu işlem, çözünürlük eğrisinin elde edilmesinde yararlanılan iki metottan biri olan *titrasyon metodu*' dur. Homojen ikili karışımlardan başlayıp ortamı heterojen kılabacak üçüncü bir komponentle titrasyon yaparak da ayırılma noktaları bulunabilir.



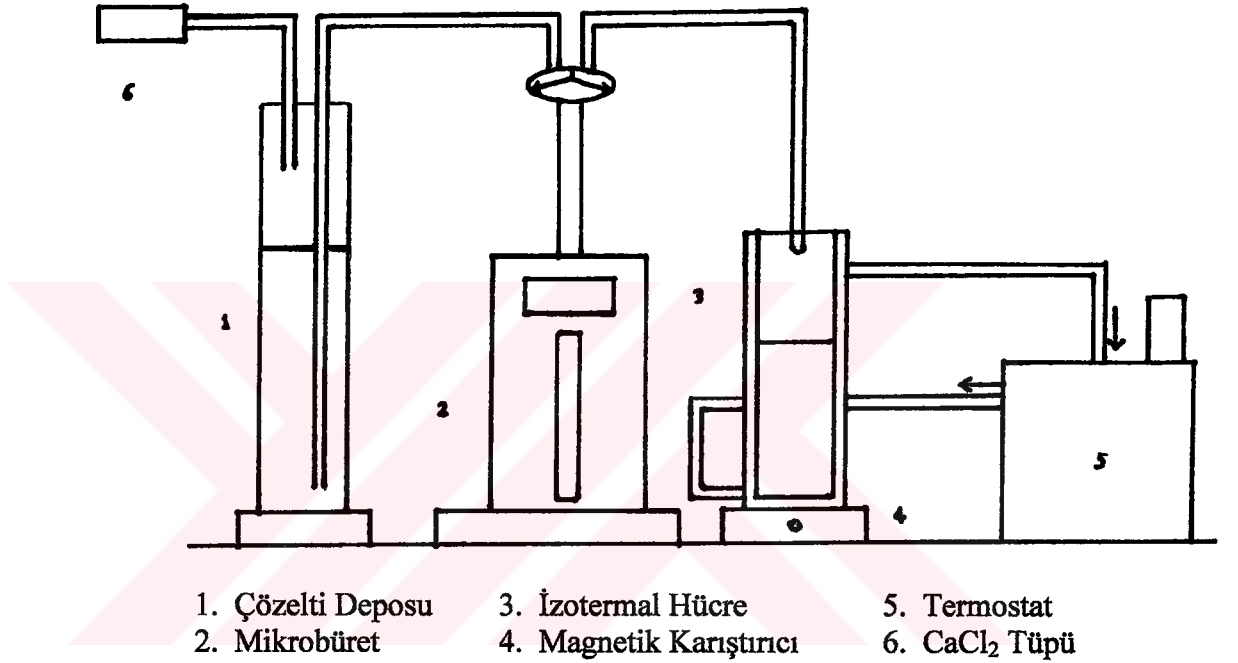
Şekil II.1. Çözünürlük Eğrisi (a) ve Bağlantı Doğrularının (b) Üçgen Diyagramda Gösterilmesi

Şekil II.1.(b)'de görüldüğü gibi, heterojen bölgede herhangi bir karışım (örneğin O) hazırlanır, çalkalanır ve bekletilirse, birbiri ile dengede iki faza ayrılır (K;ekstrakt, D; rafinat faz) Bu iki noktanın birleştirilmesi ile oluşan doğruya *bağlantı doğrusu* veya *konode* denir.[2] Birbiriyle dengede olan ekstrakt ve rafinat fazlarda her üç komponentten de bulunur. Bu fazların bileşimleri, dolayısıyla üçgen diyagram üzerindeki yeri, kimyasal olarak analiz güç ise bileşenlerin kırılma indisi (n_D) ve spesifik ağırlık gibi özelliklerinden yararlanılarak veya gaz kromatografisi yöntemiyle bulunabilir. Her fazdaki iki komponentin miktarının bilinmesi, bu noktanın çözünürlük eğrisi üzerindeki yerini belirlemek için yeterlidir. Böylece bağlantı doğrularının uç noktaları belirlenmiş olur. Şekil (b)'de görüldüğü gibi, S noktası, bağlantı doğrularının uç noktaları olan D, E, F, M, L, K noktaları ve T noktası birleştirilerek çözünürlük eğrisi, ikinci bir metot olan *analiz metodu*'yla belirlenmiş olur.

II.2.1.1. Çözünürlük Eğrilerinin Tayininde Titrasyon Metodunun Uygulanması

Piruvik asit-su-1-octanol ve propionik asit-su-1-octanol sistemlerinde çözünürlük eğrisi titrasyon metoduyla 293 K'de tayin edilmiştir. Bunun için Şekil II.2.'deki izotermal hücreye, su ve 1-octanol'den oluşan ve su miktarı ağırlıkça %1-100 arasında değişiklik gösteren heterojen ikili karışımlar hazırlandı. Bütün sistemlerde her bir karışım, o sisteme ait asit ile bir mikrobüret yardımıyla ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle izotermal şartlarda titre edilerek, sistemin heterojenlikten homojenliğe geçtiği noktalar tespit edildi. Her sistem için geçerli olmak üzere, su ve 1-octanol'ün karşılıklı çözünürlüğü, suyun 1-octanol'le ve 1-octanol'ün suyla heterojenliğe kadar titre edilmesiyle benzer olarak tespit edildi. Elde edilen bütün noktaların birleştirilmesi ise her bir sistem için çözünürlük eğrisini verdi. Tüm titrasyonlarda işlemler ağırlık üzerinden hesaplandı.

İzovalerik asit-su-1-octanol ve kaproik asit-su-1-octanol sistemlerinde her iki asit 1-octanolla sınırsız çözünürlük göstermesine rağmen, bu sistemlerde su-1-octanol sınırlı çözünürlüğünün yanı sıra asit-su sınırlı çözünürlüğünün varlığı tespit edilmiştir. Bu nedenle bu sistemlerde ayrıca izovalerik asit-su ve kaproik asit-su karşılıklı çözünürlükleri bulundu. Bu iki sistemde çözünürlük eğrisinin çiziminde de yine heterojen su-1-octanol karışımları o sisteme ait asit ile homojenliğe kadar titre edilerek çözünürlük eğrisi çizildi. Kaproik asit-su-1-octanol sisteminde çözünürlük eğrisinin altındaki alanın büyük olması ve bunun yüksek miktarda kaproik asit sarfiyatı gerektirmesi sebebiyle çözünürlük eğrisinin birçok noktası, homojen kaproik asit-1-octanol karışımları su ile heterojenliğe kadar titre edilerek bulundu.



Şekil II.2. Deney Düzenegi

II.2.2. Bağlantı Doğrularının Tayini

Çalışılan dört sistem için heterojen bölgede bulunmak istenen bağlantı doğrusu sayısı kadar nokta seçildi. Seçilen bu noktalara yaklaşık olarak karşılık gelen bu karışımlar kapaklı erlenlere ağırlıkça hazırlandı ve bütün sistemlerde her bir karışım 293 K'de izotermal şartlarda magnetik karıştırıcı yardımıyla 40-45 dakika karıştırıldı. Numuneler dengede olan fazların iyice ayrılması için bir gün bekletildikten sonra, enjektörler yardımıyla alt ve üst fazlar birbirinden ayrıldı. Alt ve üst fazlardaki komponentlerin yüzde bileşimlerinin bulunmasında titrasyon ve gaz kromatografisi metotlarından yararlanıldı.

II.2.2.1. Bağlantı Doğrularının Tayininde Titrasyon Metodunun Uygulanması

Piruvik asit-su-1-octanol sisteminde gaz kromatografisi metodu, uygun kalibrasyon eğrisi sağlanamamış olmasından dolayı uygulanamamıştır. Piruvik asit-su-1-octanol sisteminde alt ve üst fazların içerdiği ağırlıkça piruvik asit miktarları, her bir fazdan belli bir miktar numune alınması ve bu numunenin 0,1 N NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilmesiyle aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak bulundu;

$$\begin{aligned} g(\text{Piruvik Asit}) &= N \times F \times S \times M \times 10^{-3} \\ g(\text{Piruvik Asit}) &= 0,1 \times 1,013 \times S \times 88,06 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Daha sonra aşağıdaki eşitlikle % piruvik asit miktarına geçildi;

$$\%(\text{Piruvik asit}) = g(\text{Piruvik Asit}) \times 100 / g(\text{numune}) \quad (\text{II.2})$$

N=NaOH'ın normalitesi

F=NaOH'ın faktörü

S=Titrasyonda sarfedilen NaOH miktarı (ml)

M=Piruvik asidin molekül ağırlığı (g-mol/mol)

Diğer üç sistemde alt ve üst fazların içerdikleri komponentlerin yüzde bileşimlerinin bulunmasında gaz kromatografisi metodundan yararlanıldı.

II.2.2.2. Gaz Kromatografisi Metodu (G.C)

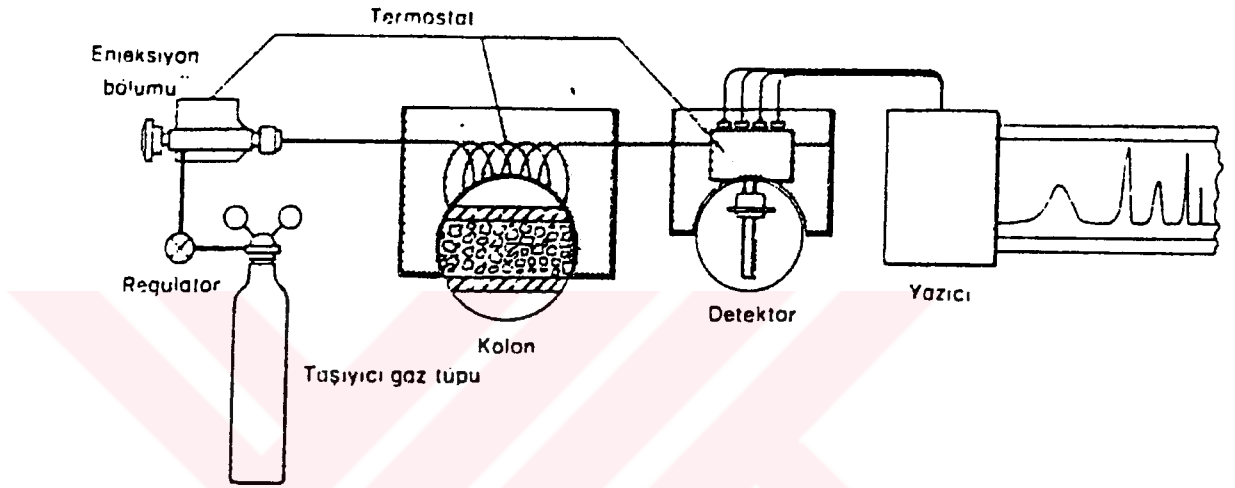
Gaz kromatografisi metodunda ayırma, maddelerin sabit faz ile hareketli gaz fazı arasında farklı dağılım ve adsorpsiyona uğramaları esasına dayanır. Gaz kromatografisi ile diğer kromatografik metotlardan farklı olarak gaz, sıvı veya kolay uçucu katı madde karışımlarının kısa sürede ve hassas olarak kantitatif analizleri yapılabilir. Örneğin petrolde bulunan aromatik ve alifatik hidrokarbonlar karışımı, katı veya sıvı yağlarda, vakslarda, koku ve lezzet veren maddelerde bulunan yağ asitleri ve esterleri karışımları ancak gaz kromatografisi metoduyla ayrılabilir.

Gaz kromatografisi, ayırma esasına göre:

1. Gaz-sıvı kromatografisi
2. Gaz-katı kromatografisi

olmak üzere iki çeşittir.

En çok kullanılan gaz-sıvı kromatografisidir (G.L.C). Bu metotta ayırma maddelerin sabit faz ile hareketli faz arasındaki farklı dağılımlarına dayanır. Sabit faz olarak inert dolgu maddesine (celite, firebrick, chromosorb gibi) emdirilmiş uçucu olmayan sıvılar (silikon yağı, polietilen glikol, squalen gibi) ve gaz fazı olarak azot, helyum ve argon gibi eylemsiz gazlar kullanılır. Sabit faz, iç çapları 1-50 mm arasında değişen paslanmaz çelik, alüminyum, bakır veya cam borular içinde bulunur. Analiz edilecek maddeye göre kolon değiştirilir.



Şekil II.3. Gaz Kromatografisi Cihazı Şeması

Şekilde görülen cihazın termostatu 400 °C'ye kadar ayarlanabilir ve regülatör yardımıyla istenilen hacimde gaz akımı sağlanır. Özel bir enjektör ile 0,1-birkaç ml gaz veya 0,01-birkaç mikrolitre hacminde sıvı analiz örneği cihazın enjeksiyon bölümüne verilir. Sıcaklığı ayarlanan enjeksiyon bölümünde buhar haline geçen madde karışımı taşıyıcı gaz yardımıyla kolona sürüklenir. Karışım maddeleri kolonda taşıyıcı gaz, (hareketli faz) ile dolgu maddesine emdirilmiş sıvı (sabit faz) madde arasında farklı derecelerde dağılıma uğrayarak birbirlerinden ayrılırlar. Kolonda en az tutulandan başlayarak taşıyıcı gaz ile beraber dedektöre geçerler ve dedektör akımında meydana getirdikleri değişikliğe göre yazıcıda kaydedilirler. Yazıcıda zaman ile milivolt arasında çizilen eğriler geçen madde ve miktarı hakkında bilgi verir.[22]

II.2.2.3. Gaz Kromatografisinde Analiz Şartları

Analizler için numuneler ve hazırlanan standart örneklerden 1,0 ml alınarak üzerine iç standart olarak 0,2 ml propanol ilave edildi. Kromatografi cihazına ise hazırlanan karışımlardan 0,3 µl verildi.

1. Bütün sistemlerde su miktarı tayin şartları:

Cihaz	: Hawlett Packard 6890 GC
Kolon	: HP 19091 P-903 HP plot
Kolon uzunluğu	: 15,0 m
Kolon iç çapı	: 320 µm
Film kalınlığı	: 20 µm
Enjektör sıcaklığı	: 200 °C
Split oranı	: 190:1
Taşıyıcı gaz (N ₂) akış hızı	: 1 ml/dak
Fırın sıcaklığı	: 150 °C 0 dak
	: 50 °C/dak 200 °C 10 dak
Dedektör	: TCD
Dedektör sıcaklığı	: 250 °C
Referans gaz (N ₂) akış hızı	: 6,0 ml/dak

2. Bütün sistemlerde asit ve 1-octanol miktarı tayin şartları:

Cihaz	: Hawlett Packard 6890 GC
Kolon	: HP 19091 N-213 HP-İnnowax polietilen glikol kapiler kolon
Kolon uzunluğu	: 30,0 m
Kolon iç çapı	: 320 µm
Film kalınlığı	: 0,5 µm
Enjektör sıcaklığı	: 250 °C
Split oranı	: 190:1
Taşıyıcı gaz (N ₂) akış hızı	: 1 ml/dak
Fırın sıcaklığı	: 100 °C 0 dak
	: 20 °C/dak 250 °C 10 dak
Dedektör	: FID
Dedektör sıcaklığı	: 275 °C
H ₂ gazı akış hızı	: 33 ml/dak
Hava akış hızı	: 400 ml/dak

II.2.3. Dağılıma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri

Birbiriyle karışmayan yada çok az karışan iki çözücü arasında bir madde dağılıma uğrarsa, bu iki faz arasındaki denge derişimlerinin oranı dağılıma katsayısını verir.[30]

Monokarboksilik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) sistemlerinde, asit ve suya ait dağılıma katsayıları bunların ekstrakt ve rafinat fazlardaki % miktarlarının oranıdır.

$$D_1 = W_{13}/W_{12} \quad (\text{II.3})$$

Bu sistemlere ait ayırma faktörleri ise asidin dağılma katsayısının, suyun dağılma katsayısına oranı olarak verilir.

$$S = D_1/D_2 \quad (\text{II.4})$$

II.2.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

Monokarboksilik asit-su-1-octanol üçlü sistemlerine ait deneysel verilerin güvenilirliğini test etmek için Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmıştır. [31, 32]

Othmer-Tobias korelasyonu:

$$\ln[(1-W_{33})/W_{33}] = a_1 + b_1 \ln [(1-W_{22})/W_{22}] \quad (\text{II.5})$$

W_{33} : Çözücü fazdaki çözücünün (yüzde olarak) miktarı

W_{22} : Su fazındaki suyun (yüzde olarak) miktarı

a_1 ve b_1 : Othmer-Tobias korelasyon katsayıları

Hand korelasyonu:

$$\ln(W_{13}/W_{33}) = a_2 + b_2 \ln(W_{12}/W_{22}) \quad (\text{II.6})$$

W_{13} : Çözücü fazdaki asidin (yüzde olarak) miktarı

W_{12} : Su fazındaki asidin (yüzde olarak) miktarı

a_2 ve b_2 : Hand korelasyon katsayıları

III. BULGULAR

Monokarboksilik asit-su-1-octanol sistemleri için denemeler 293 Kelvin'de sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Tüm sistemler için çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğrusu değerleri, dağılma katsayıları, ayırma faktörleri, Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları bu bölümde sunulmuştur.

Bulgularda W_1 , W_2 , W_3 çözünürlük eğrilerini oluşturan noktaların sırasıyla asit, su ve 1-octanol miktarlarını yüzde bileşim olarak göstermektedir. W_{12} , W_{22} , W_{32} sırasıyla asit, su ve 1-octanol'un rafinat fazdaki (su fazı); W_{13} , W_{23} , W_{33} ise sırasıyla asit, su ve 1-octanol'un ekstrakt fazdaki (çözücü fazı) yüzde bileşimlerini; her bir sistemde D_1 ve D_2 sırasıyla asidin ve suyun dağılma katsayılarını ; S ise her sistem için asidin dağılma katsayısının suyun dağılma katsayısına oranını (ayırma faktörünü) göstermektedir.



III.1. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi

III.1.1. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi

Piruvik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.1.'de, grafik ise Şekil III.1.'de sunulmuştur.

Tablo III.1. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K

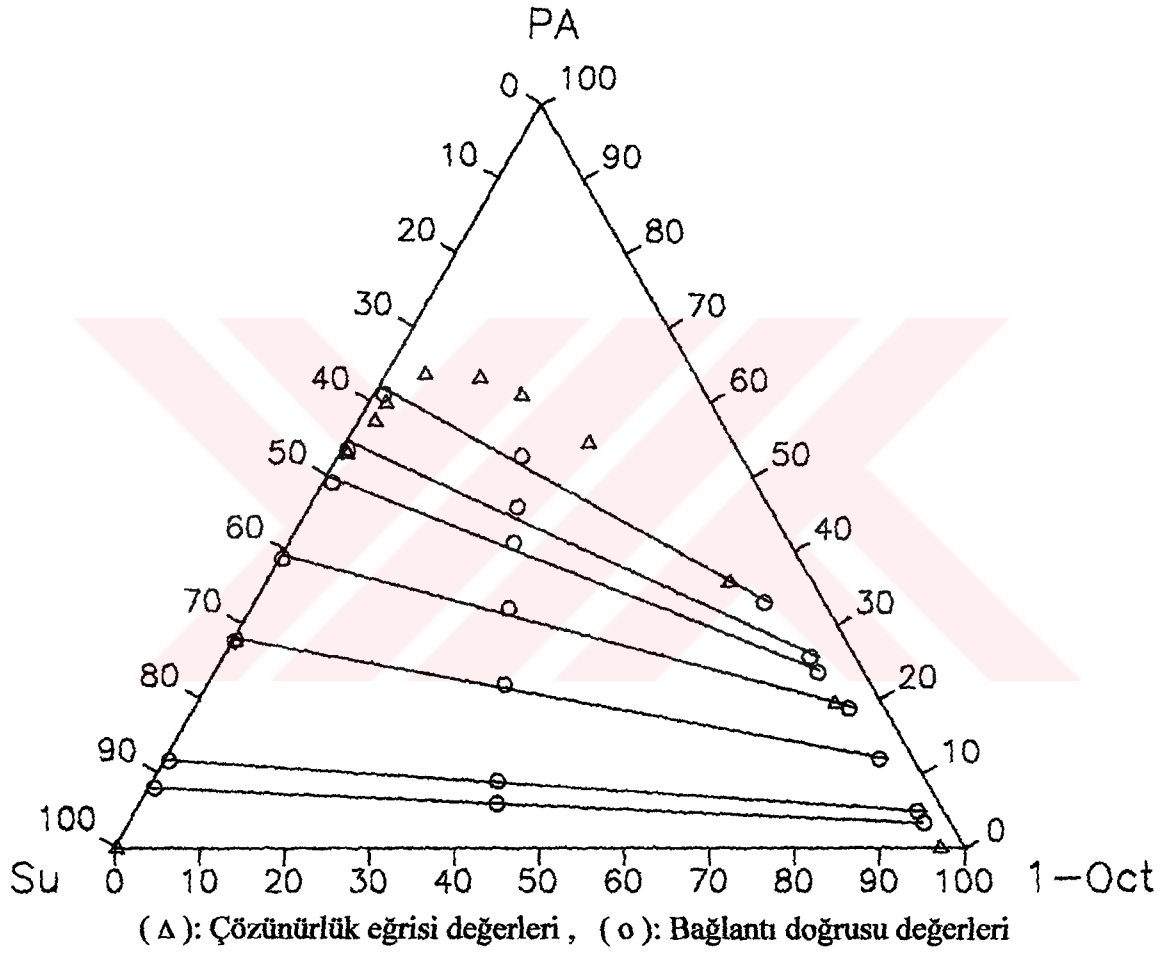
Deney No	W ₁	W ₂	W ₃
1	0,00	99,86	0,14
2	27,88	71,96	0,16
3	53,10	46,24	0,66
4	57,54	40,77	1,69
5	59,91	38,24	1,85
6	63,80	31,75	4,45
7	63,33	25,48	11,19
8	60,92	21,80	17,29
9	54,55	17,03	28,42
10	35,75	9,88	54,37
11	19,44	5,58	74,98
12	0,00	2,92	97,08

III.1.2. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları

Piruvik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait bağlantı doğruları 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.2.'de, grafik ise Şekil III.1.'de sunulmuştur.

Tablo III.2. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Ekstrakt Faz		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁₂	W ₂₂	W ₃₂	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
1	8,76	50,62	40,63	7,89	91,50	0,6118	3,14	3,36	93,50
2	5,69	52,23	42,08	11,52	88,00	0,4763	4,70	3,30	92,00
3	21,75	43,24	35,01	27,75	72,50	0,2537	11,77	4,23	84,00
4	31,97	37,67	30,35	38,76	61,00	0,2409	18,59	4,41	77,00
5	40,84	32,64	26,52	49,02	50,00	0,9769	23,39	5,61	71,00
6	45,69	29,79	24,52	53,53	46,00	0,4733	25,44	5,56	69,00
7	52,50	26,00	21,50	60,91	38,00	1,0896	32,80	7,20	60,00



Şekil III.1. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K

III.1.3. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü

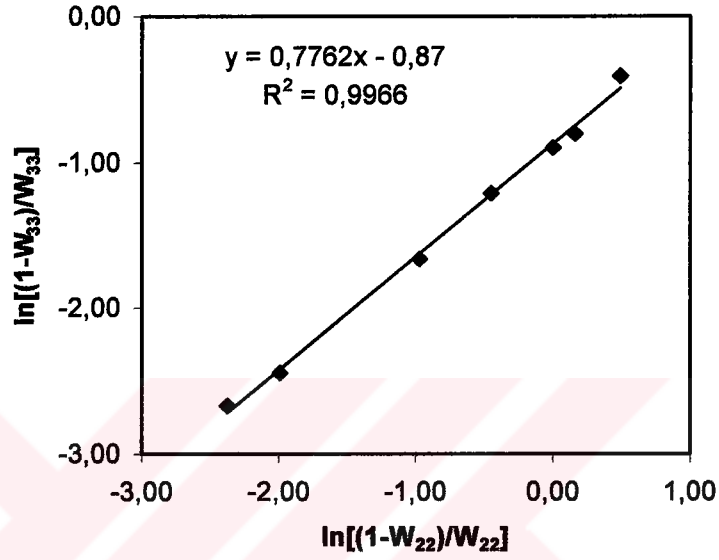
Piruvik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, deneysel bağlantı doğrusu değerlerinden hesaplanarak Tablo III.3.'de sunulmuştur.

Tablo III.3. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait D_1 Dağılım Katsayısı ve S Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K

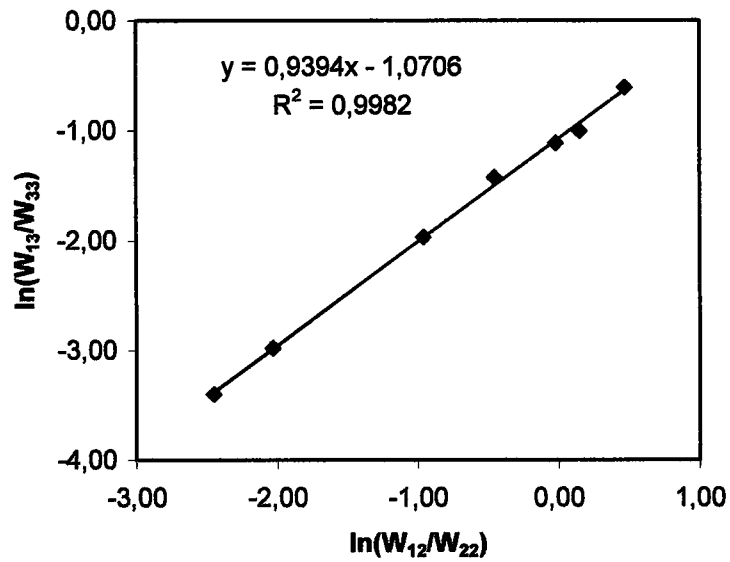
D deney No	D_1	D_2	S
	W_{13}/W_{12}	W_{23}/W_{22}	D_1/D_2
1	0,3980	0,0367	10,83
2	0,4075	0,0375	10,85
3	0,4241	0,0583	7,27
4	0,4797	0,0722	6,64
5	0,4771	0,1122	4,25
6	0,4752	0,1209	3,93
7	0,5386	0,1894	2,84

III.1.4. Piruvik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları

Piruvik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmış olup, bu korelasyonlara ait grafikler Şekil III.2. ve Şekil III.3'de sunulmuştur. Korelasyonlara ait katsayılar grafik üzerinde belirtilmiştir.



Şekil III.2. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K



Şekil III.3. Piruvik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K

III.2. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi

III.2.1. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi

İzovalerik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.4.'de, grafik ise Şekil III.4.'de sunulmuştur.

Tablo III.4. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K

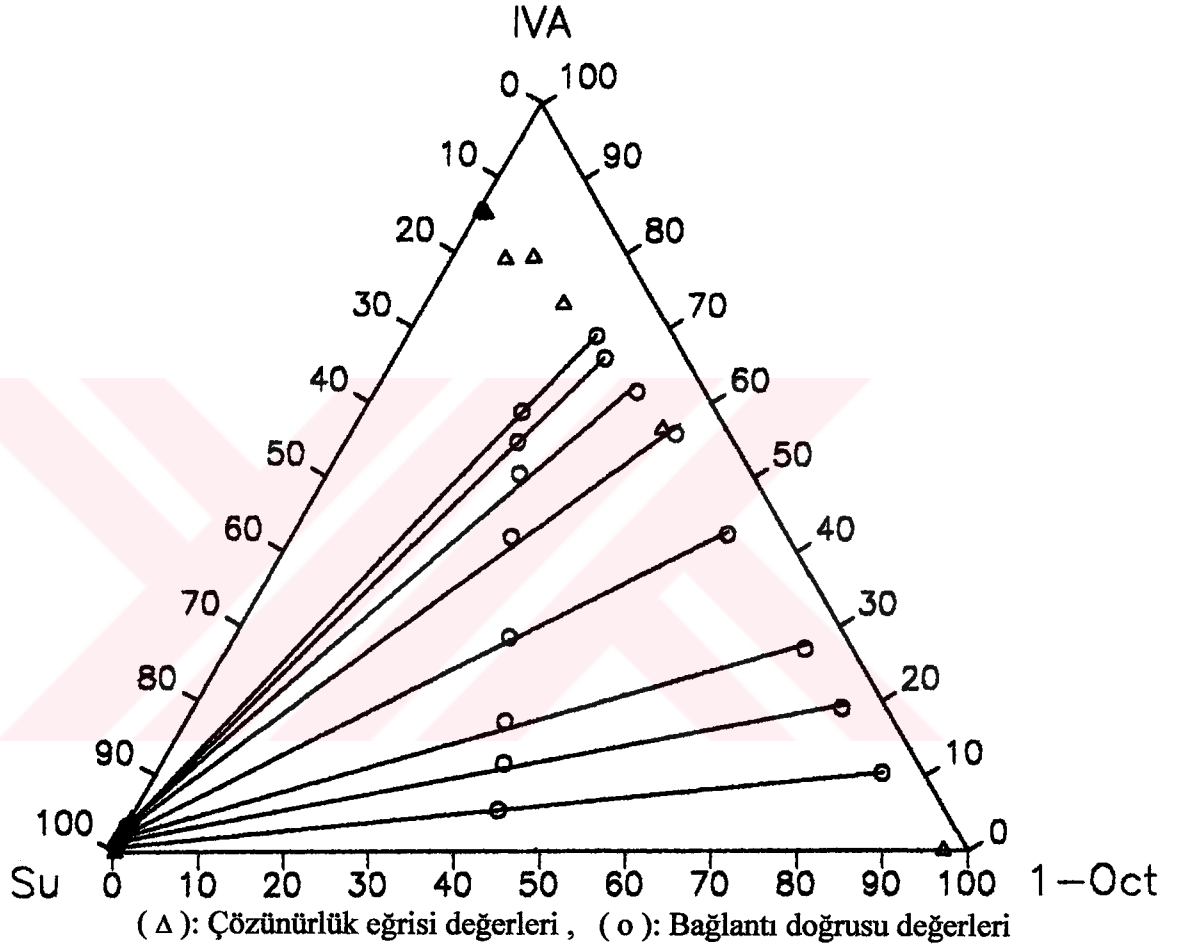
Deney No	W ₁	W ₂	W ₃
1	0,00	2,92	97,08
2	79,50	11,20	9,30
3	73,30	10,79	15,92
4	79,38	14,54	6,08
5	56,50	7,51	35,99
6	85,36	13,82	0,82
7	85,69	14,31	0,00
8	4,31	95,69	0,00
9	0,00	99,86	0,14

III.2.2. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları

İzovalerik Asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait bağlantı doğruları 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.5.'de, grafik ise Şekil III.4.'de sunulmuştur.

Tablo III.5. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Ekstrakt Faz		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁₂	W ₂₂	W ₃₂	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
1	5,27	52,29	42,44	0,34	99,60	0,0608	10,17	5,05	84,78
2	11,50	48,52	39,98	0,78	99,16	0,0555	18,83	5,39	75,78
3	17,11	45,53	37,36	1,14	98,81	0,0548	26,73	5,75	67,52
4	28,37	39,40	32,23	1,64	98,32	0,0456	42,10	7,11	50,80
5	41,80	32,48	25,72	2,26	97,63	0,1058	55,59	6,41	38,00
6	50,27	27,31	22,42	2,94	97,03	0,0316	61,25	8,14	30,61
7	54,57	25,40	20,03	2,89	97,07	0,0411	65,76	9,66	24,58
8	58,64	22,86	18,50	3,23	96,66	0,1038	68,79	9,16	22,05



Şekil III.4. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K

III.2.3. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılıma Katsayısı ve Ayırma Faktörü

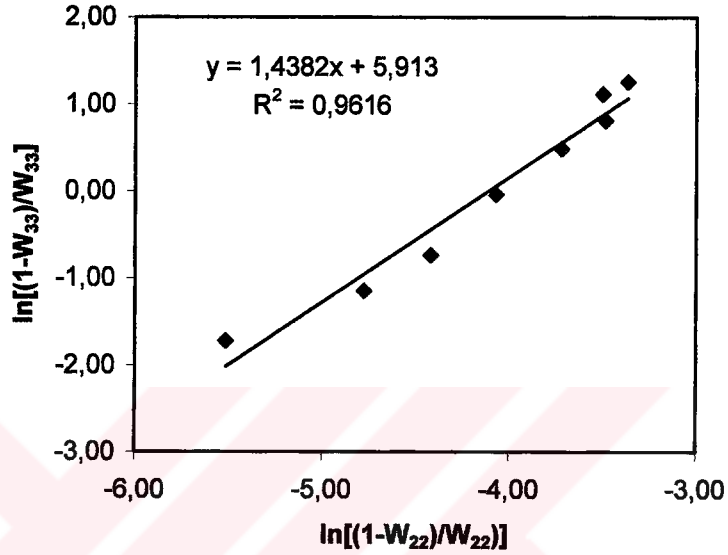
İzovalerik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait dağılıma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, deneysel bağlantı doğrusu değerlerinden hesaplanarak Tablo III.6.'da sunulmuştur.

Tablo III.6. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Dağılıma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K

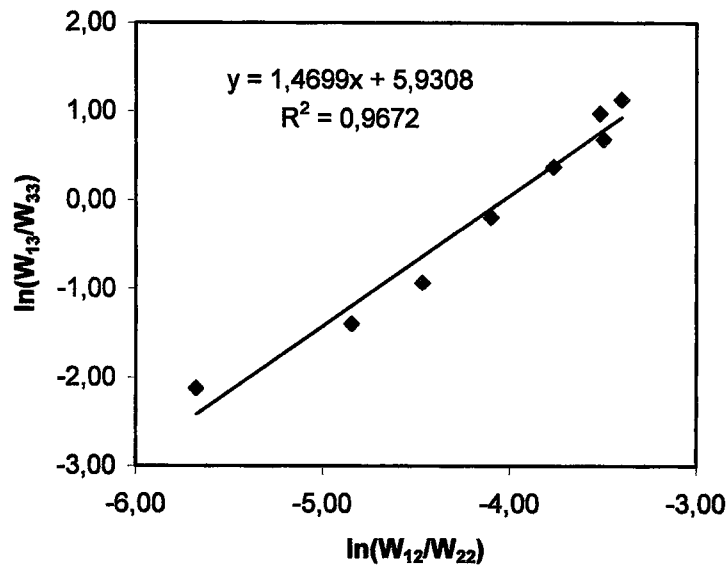
Deney No	D ₁	D ₂	S
	W ₁₃ /W ₁₂	W ₂₃ /W ₂₂	D ₁ /D ₂
1	29,85	0,0507	589
2	24,07	0,0544	443
3	23,45	0,0582	403
4	25,73	0,0723	356
5	24,57	0,0657	374
6	20,83	0,0839	248
7	22,77	0,0996	229
8	21,27	0,0948	224

III.2.4. İzovalerik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları

İzovalerik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmış olup, bu korelasyonlara ait grafikler Şekil III.5. ve Şekil III.6'da sunulmuştur. Korelasyonlara ait katsayılar grafik üzerinde belirtilmiştir.



Şekil III.5. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K



Şekil III.6. İzovalerik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K

III.3. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi

III.3.1. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi

Kaproik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.7.'de, grafik ise Şekil III.7.'de sunulmuştur.

Tablo III.7. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K

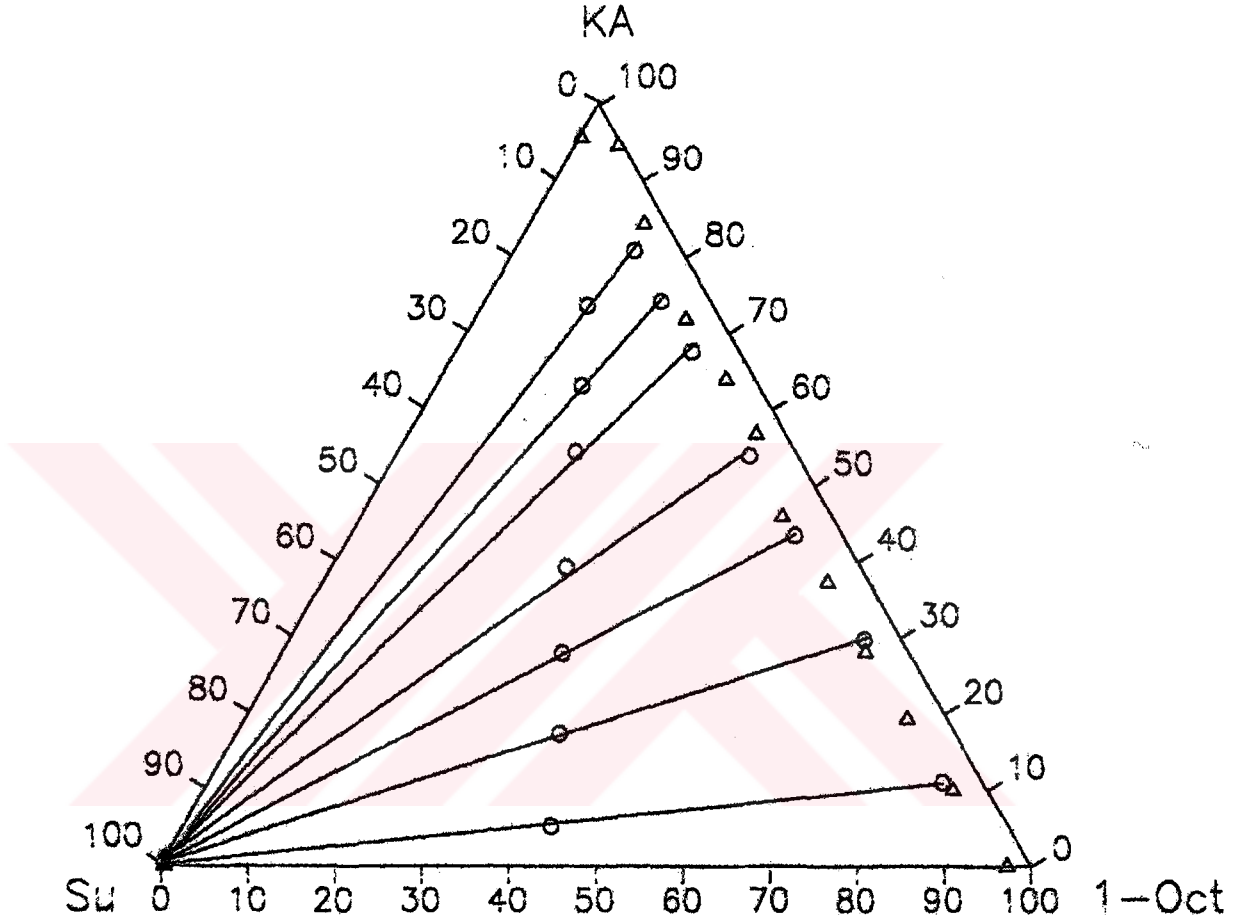
Deney No	W ₁	W ₂	W ₃
1	0,00	2,92	97,08
2	10,02	4,09	85,90
3	19,36	4,67	75,97
4	28,17	5,00	66,83
5	37,33	4,89	57,78
6	45,96	5,87	48,17
7	56,83	3,41	39,77
8	63,97	3,41	32,62
9	71,78	4,16	24,06
10	84,36	2,76	12,88
11	94,61	0,67	4,72
12	95,74	4,26	0,00
13	0,86	99,14	0,00
14	0,00	99,86	0,14

III.3.2. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları

Kaproik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait bağlantı doğruları 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.8.'de, grafik ise Şekil III.7.'de sunulmuştur.

Tablo III.8. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Ekstrakt Faz		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁₂	W ₂₂	W ₃₃	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
1	4,99	52,75	42,26	0,1632	99,62	0,2157	10,75	4,86	84,39
2	17,18	45,71	37,11	0,2146	99,63	0,1519	29,59	4,41	66,00
3	27,76	40,07	32,16	0,2398	99,68	0,0788	43,18	5,82	51,00
4	39,02	34,06	26,91	0,3295	99,61	0,0582	53,66	5,79	40,55
5	54,18	25,44	20,37	0,4946	99,44	0,0694	67,34	5,66	27,00
6	62,88	20,44	16,68	0,5035	99,43	0,0659	73,96	5,92	20,12
7	73,37	14,64	11,99	0,5009	99,39	0,1102	80,55	5,78	13,67



(Δ): Çözünürlük eğrisi değerleri , (\circ): Bağlantı doğrusu değerleri

Şekil III.7. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K

III.3.3. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü

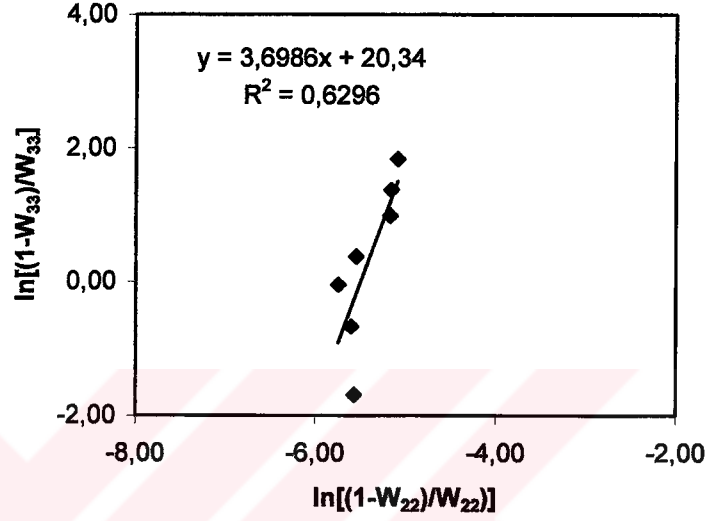
Kaproik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, deneysel bağlantı doğrusu değerlerinden hesaplanarak Tablo III.9.'da sunulmuştur.

Tablo III.9. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K

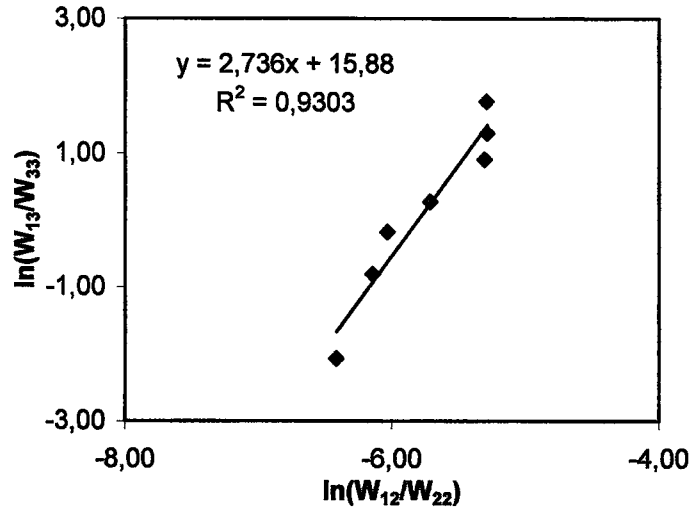
Deney No	D ₁	D ₂	S
	W ₁₃ /W ₁₂	W ₂₃ /W ₂₂	D ₁ /D ₂
1	65,88	0,0488	1349
2	137,87	0,0443	3113
3	180,07	0,0584	3085
4	162,86	0,0581	2802
5	136,14	0,0570	2390
6	146,89	0,0596	2466
7	160,81	0,0582	2764

III.3.4. Kaproik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları

Kaproik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmış olup, bu korelasyonlara ait grafikler Şekil III.8. ve Şekil III.9'da sunulmuştur. Korelasyonlara ait katsayılar grafik üzerinde belirtilmiştir.



Şekil III.8. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K



Şekil III.9. Kaproik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K

III.4. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi

III.4.1. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Çözünürlük Eğrisi

Propionik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.10.'da, grafik ise Şekil III.10.'da sunulmuştur.

Tablo III.10. Propionik asit (1)-Su (2)- 1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri, 293 K

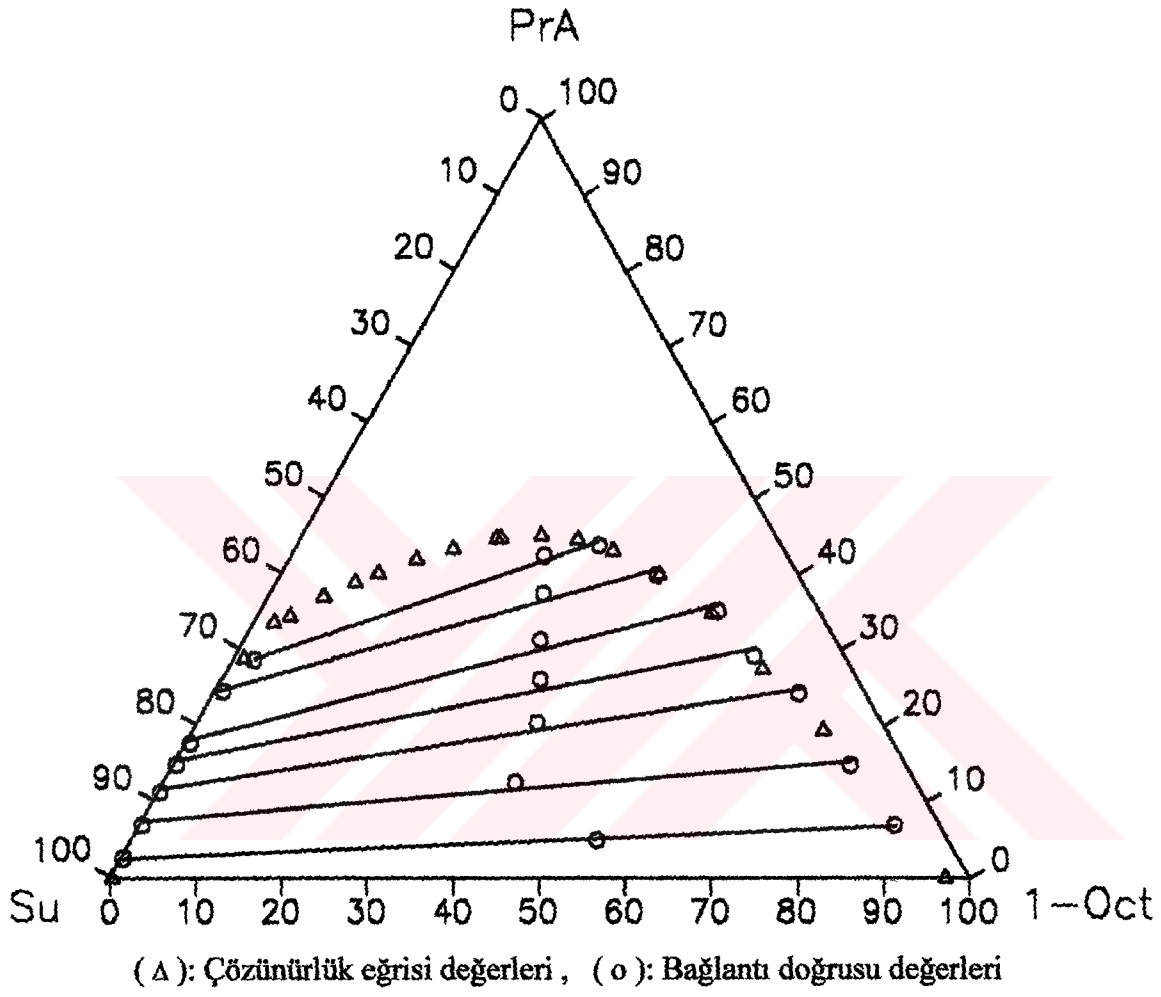
Deney No	W ₁	W ₂	W ₃
1	0,00	99,86	0,14
2	28,93	70,06	1,01
3	33,64	64,11	2,25
4	34,54	61,80	3,65
5	37,08	56,53	6,38
6	38,99	51,90	9,11
7	40,17	48,66	11,17
8	41,99	43,35	14,66
9	43,41	38,40	18,19
10	44,76	32,71	22,53
11	44,76	32,14	23,10
12	45,17	27,25	27,58
13	44,57	23,30	32,14
14	43,13	19,90	36,97
15	40,04	16,04	43,92
16	35,00	12,52	52,48
17	27,54	10,35	62,11
18	19,44	7,42	73,14
19	0,00	2,92	97,08

III.4.2. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Bağlantı Doğruları

Propionik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait bağlantı doğruları 293 K'de deneysel olarak belirlenmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo III.11.'de, grafik ise Şekil III.10.'da sunulmuştur.

Tablo III.11. Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri, 293 K

Deney No	Karışım			Rafinat Faz			Ekstrakt Faz		
	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁₂	W ₂₂	W ₃₂	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
1	4,71	41,01	54,27	2,38	97,42	0,20	6,77	5,48	87,75
2	12,36	46,67	40,97	6,74	93,05	0,21	14,61	6,70	78,68
3	20,17	40,25	39,58	11,05	88,73	0,22	24,03	7,97	68,00
4	25,87	37,02	37,11	14,68	85,01	0,31	29,03	10,62	60,35
5	31,09	34,41	34,51	17,50	82,34	0,51	34,83	11,94	53,23
6	37,25	30,99	31,76	24,29	74,81	0,90	39,72	16,50	43,78
7	42,27	28,36	29,37	28,48	69,06	2,46	43,56	21,32	35,12



Şekil III.10. Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi ve Bağlantı Doğruları, 293 K

III.4.3. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Dağılım Katsayısı ve Ayırma Faktörü

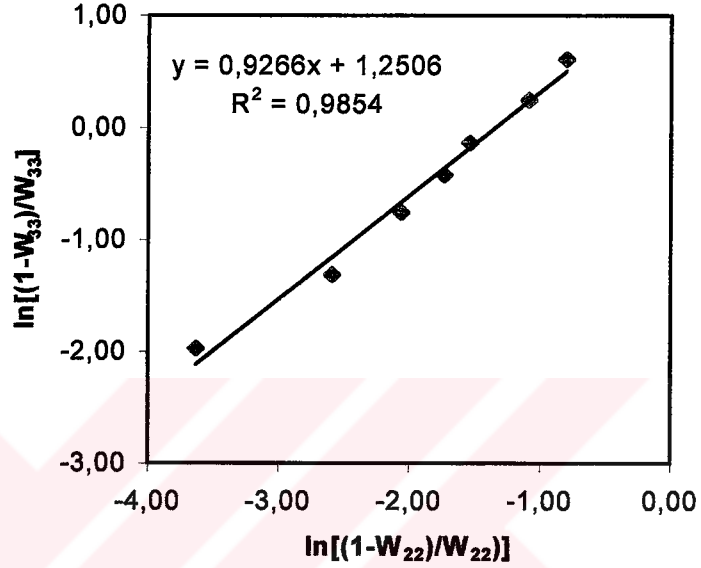
Propionik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine ait dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, deneysel bağlantı doğrusu değerlerinden hesaplanarak Tablo III.12.'de sunulmuştur.

Tablo III.12. Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Sistemine Ait D_1 Dağılım Katsayısı ve S Ayırma Faktörü Değerleri, 293 K

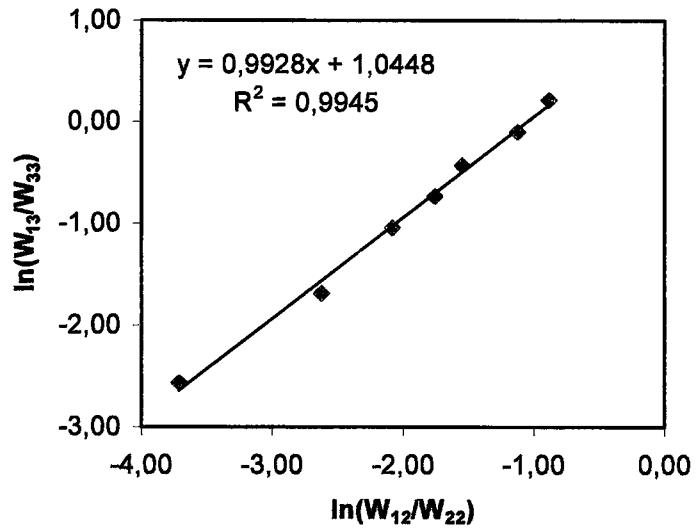
Deney No	D_1	D_2	S
	W_{13}/W_{12}	W_{23}/W_{22}	D_1/D_2
1	2,84	0,0563	50,57
2	2,17	0,0720	30,10
3	2,17	0,0898	24,23
4	1,98	0,1249	15,83
5	1,99	0,1450	13,72
6	1,63	0,2206	7,41
7	1,53	0,3087	4,95

III.4.4. Propionik Asit-Su-1-Octanol Sistemi Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları

Propionik asit (1)-su (2)-1-octanol (3) üçlü sistemine Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmış olup, bu korelasyonlara ait grafikler Şekil III.11. ve Şekil III.12’de sunulmuştur. Korelasyonlara ait katsayılar grafik üzerinde belirtilmiştir.



Şekil III.11. Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Othmer-Tobias Korelasyonu, 293 K



Şekil III.12. Propionik Asit (1)-Su (2)-1-Octanol (3) Üçlü Sistemine Ait Hand Korelasyonu, 293 K

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, bazı monokarboksilik asitlerin (piruvik asit, izovalerik asit, kaproik asit, propionik asit), su-1-octanol heterojen ikili karışımındaki dağılımlarına dayalı, monokarboksilik asit-su-1-octanol üçlü sistemlerine ait çözünürlük dengeleri 293 K'de incelenmiştir.

Çalışılan sistemler için çözünürlük eğrileri incelendiğinde, piruvik asit-su-1-octanol ve propionik asit-su-1-octanol üçlü sistemlerinin 1. tip sistemlere; izovalerik asit-su-1-octanol ve kaproik asit-su-1-octanol üçlü sistemlerinin ise 2. tip sistemlere örnek teşkil ettiği görülmüştür.

Her bir sistem için bağlantı doğruları bulunmuş, dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Bağlantı doğrusu verilerinin güvenilirliği, bu verilere Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanarak test edilmiştir. Korelasyonlara ait katsayılar Tablo IV.1.'de sunulmuştur.

Tablo IV.1. Çalışılan Sistemlere Ait Korelasyon Katsayıları

Çalışılan Sistemler	Othmer-Tobias Korelasyonu			Hand Korelasyonu		
	a	b	R ²	a	b	R ²
Piruvik asit-su-1-octanol	0,7762	-0,87	0,9966	0,9394	-1,0706	0,9982
İzovalerik asit-su-1-octanol	1,4382	5,913	0,9616	1,4699	5,9308	0,9672
Kaproik asit-su-1-octanol	3,6986	20,34	0,6296	2,736	15,88	0,9303
Propionik asit-su-1-octanol	0,9266	1,2506	0,9854	0,9928	1,0448	0,9945

Tablo IV.1.'de sunulan Othmer-Tobias ve Hand korelasyon değerleri incelendiğinde, kaproik asit-su-1-octanol sistemi için Othmer-Tobias korelasyon katsayısının düşük olması dışında diğer tüm korelasyonların kabul edilebilir değerler olduğu söylenebilir.

Ayrıca her bir sisteme ait dağılma katsayıları, çözünürlük eğrileri ve ayırma faktörleri incelendiğinde, 1-octanol'ün incelenen monokarboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için çözücü olarak kullanılabilceği ve özellikle kaproik asit-su sistemi için daha uygun sonuçlar verdiği söylenebilir.

V. KAYNAKLAR

1. CONSIDINE, D. M., (1974), Separation Operations, 1015-1025, "Chemical and Process Technology Encyclopedia", ISBN 0-07-012423-X, McGraw-Hill Book Company, New York.
2. ALDERS, L., (1955), 14, "Liquid-Liquid Extraction", Elsevier Pub. Co., Amsterdam.
3. KING, C. J., (1980), "Separation Processes", 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, ISBN 0-07-034612-7, Meksika.
4. HUMPREY, J. L., KELLER, G. E., (1997), "Separation Process Technology", McGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-031173-0, New York.
5. TREYBAL, R. E., (1968), Liquid-Liquid Operations; Liquid Extraction, 407-443, "Mass-Transfer Operations", 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
6. SEADER, J. D., HENLEY, E. J., (1998), Liquid-Liquid Extraction With Ternary Systems, 422-424, "Separation Process Principles", ISBN 0-471-58626-9, John Wiley&Sons, Inc., USA.
7. KIRK, R. E., OTHMER, D. F., (1953), 174, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 10, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
8. KIRK, R. E., OTHMER, D. F., (1951), Extraction (Liquid); Liquid-Liquid Extraction, 122-139, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 6, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
9. BERKEM, A. R., BAYKUT, S., BERKEM, M. L., (1994), Çözümlerin İncelenmesi, 609-611, "Fizikokimya", II. Cilt, ISBN 975-404-204-7, İÜ Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
10. ÇATALTAŞ, İ., (1975), "Kimya Mühendisliğine Giriş", Beka Yayınevi, İstanbul.
11. TATLI, B., (1981), "Su-Asetik Asit-Solvent Üçlü Sistemlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
12. SAYAR, A. A., TATLI, B., DRAMUR, U., (1991), "Liquid-Liquid Equilibria of The Water+Acetic Acid+Cyclohexyl Acetate Ternary", J. Chem. Eng. Data, 36, 378-382.
13. OTERO, J. J., COMESAÑA, J. F., CORREA, J. M., CORREA, A., (2001), "Liquid-Liquid Equilibria of The System Water+ Acetic Acid+2-Hexanone at 25 °C and 35 °C", J. Chem. Eng. Data, 46, 1452-1456.

14. LINTOMEN, L., PINTO, R. T. P., BATISTA, E., MEIRRELLES, A. J. A., MACIEL, M. R. W., (2001), "Liquid-Liquid Equilibrium of The Water Citric Acid+ Short Chain Alcohol+Tricaprylin System at 298,15 K", J. Chem. Eng. Data, 46, 546-550.
15. TAGHİKHANİ, V., VAKİLİ-NEZHAAD, G. R., KHOSHKBARCİ, M. K., SHARİATY-NİASSAR, M., (2001), "Liquid-Liquid Equilibria of The Water+Propionic Acid+Methyl Butyl Ketone and Water+Propionic Acid+Methyl Isopropyl Ketone", J. Chem. Eng. Data, 46, 546-550.
16. SÓLİMO, H. N., BONATTİ, C. M., ZURİTA, J. L., DOZ, M. B. G., (1997), "Liquid Equilibria For The System Water+Propionic Acid+1-Butanol at 303,2 K. Effect of Addition of Sodium Chloride", Fluid Phase Equilibria, 137, No:1, 163.
17. ÜSTÜN, D., (2002), "Sulu Çözeltilerinden Propionik Asidin Seçimli Olarak Ekstraksiyonu İçin Uygun Solvent Seçiminde Etkin Parametrelerin İrdelenmesi", Doktora Tezi, İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.
18. LETCHER, T. M., REDHI, G. G., (2002), "Phase Equilibria For Liquid Mixtures of (Butanenitrile+a Carboxylic Acid+Water) at 298,15 K", Fluid Phase Equilibria, 193, 123-133
19. LETCHER, T. M., REDHI, G. G., (2001), "Phase Equilibria For Liquid Mixtures of (Benzonitrile+a Carboxylic Acid+Water) at 298,15 K", J. Chem. Thermodynamics.
20. ŞENOL, A., SAYAR, A. A., (1995), "Liquid-Liquid Equilibria of Some Water+Tetrahydrofurfuryl Alcohol+Solvent Ternaries at 293,2±0,1 K and 101,3±0,8 kPa", Fluid Phase Equilibria, 106, 169-183.
21. ŞENOL, A., ALPTEKİN, G., SAYAR, A. A., (1995), "(Liquid-Liquid) Equilibria of Some (Water+Tetrahydrofuran+Solvent) Ternaries at The Temperature (293,2±0,1)K and Pressure (101,3±0,7) kPa", J. Chem. Thermodynamics, 25, 525-529.
22. ÖZERİŞ, S., (1993), "Temel Organik Kimya", 3. Baskı, İ.Ü İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, ISBN 975-404-341-8, İstanbul.
23. BREUSCH, F. L., ULUSOY, E., (1981), "Genel Organik Kimya", Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
24. BUDAVARI, S., O'NEIL, M. J., SMITH, A., HECKELMAN, P. E., (1989), "The Merc Index", 11th Edition, Merk&Co., Inc., U.S.A.
25. DEAN, J. A., (1985), "Lange's Handbook Of Chemistry", 13th Edition, McGraw-Hill Book Company, ISBN 0-07-016192-5, New York.
26. KESKİN, H., (1981), "Besin Kimyası", Cilt I, 4. Baskı, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

27. MARKLEY, K. S., (1947), Chapter II-Classification and Nomenclature, 18-20, "Fatty Acids", Interscience Publishers, Inc., New York.
28. RIDDIK, J. A., TOOPS, E. E., (1955), "Organic Solvents (Physical Properties and Methods of Purification)", 2nd Edition, Interscience Publishers, Inc., New York.
29. KIRK, R. E., OTHMER, D. F., (1951), Propionic acid, 554-557, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 16, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
30. İNCİ, İ., HASDEMİR, İ. M., BİLGİN, M., AYDIN, A., (1998), "Laktik asidin Yüksek Zincirli Aminlerle Ekstraksiyonunun İncelenmesi", III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum.
31. OTHMER, T. F., TOBIAS, P. E., (1942), "Tie-Line Correlation", Ind. Eng. Chemistry, 34, 690.
32. HAND, D. B., (1930), J. Phys. Chem., 34, 1961.

VI. ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğdum. 1996 yılında Kadıköy Lisesi'ni bitirdim. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2000 yılı Temmuz ayında mezun oldum. 2000-2001 tarihleri arasında bir yabancı dil eğitim merkezinde İngilizce kursuna ve Marmara Üniversitesi'nde açılmış olan bilgisayar programlarını kullanma ile ilgili bir kursa katıldım. 2001 yılının Eylül ayında Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bölümü'nde Yüksek Lisans Programı'na kabul edildim. Şu an yüksek lisans tez çalışmalarımı sürdürmekte ve aynı zamanda özel bir şirketin üretim departmanında çalışmaktayım.

Havva KUK

