

# PROPIYONİK ASİT-SU-ÇÖZÜCÜ (*n*-AMİL ALKOL VE *n*-AMİL ASETAT) ÜÇLÜ SİSTEMLERİNİN SIVI-SIVI DENGELERİ

**Dilek ÖZMEN**

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320-Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 13.08.2004

## ÖZET

Propiyonik asit-su-*n*-amil alkol ve propiyonik asit-su-*n*-amil asetat üçlü sistemlerine ait sıvı-sıvı dengeleri 25 °C'de izotermal şartlarda incelenmiştir. Elde edilen bağlantı doğrusu verilerinin doğruluğu Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları kullanılarak test edilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır. İncelenen her bir sisteme ait denge verileri, UNIFAC metodu ile de hesaplanmıştır. Deneysel denge verileri ve UNIFAC metodu ile bulunan veriler karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Deneysel veriler değerlendirildiğinde *n*-amil alkol ve *n*-amil asetat'ın propiyonik asitin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla geri kazanımında, çözücü olarak kullanılabilmesi söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler** : Sıvı-sıvı dengesi, *n*-amil alkol, *n*-amil asetat, UNIFAC

## LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF THE TERNARY SYSTEMS PROPIONIC ACID - WATER - SOLVENT (*n*-AMYL ALCOHOL AND *n*-AMYL ACETATE)

## ABSTRACT

The experimental liquid-liquid equilibrium (LLE) data have been obtained at 25 °C for ternary systems propionic acid-water-*n*-amyl alcohol and propionic acid-water-*n*-amyl acetate. The reliability of the experimental tie line data are checked using the methods of Othmer-Tobias and Hand. The distribution coefficients and separation factors were obtained from experimental results and are also reported. The predicted tie line data obtained by UNIFAC method are compared with experimental data. It is concluded that *n*-amyl alcohol and *n*-amyl acetate are suitable separating agents for dilute aqueous propionic acid solutions.

**Key Words** : Liquid-liquid equilibria, *n*-amyl alcohol, *n*-amyl acetate, UNIFAC

## 1. GİRİŞ

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu kimya endüstrisinde kullanılan ayırma proseslerinden biridir. Ekstraksiyon cihazlarının tasarımı ve ayırma işleminin başarısı için ayrılacak karışıma ait güvenilir sıvı-sıvı denge verilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Organik asitlerin başta fermentasyon olmak üzere, üretildikleri proseslerde ele geçen seyreltik

çözeltilerinden geri kazanılması, endüstriyel anlamda çok önemlidir. Bu çalışmada, özellikle gıda sanayiinde önemli bir kullanım alanı olan propiyonik asitin seyreltik sulu çözeltilerinden ekstraksiyon ile geri kazanımı için *n*-amil alkol ve *n*-amil asetat ile verdiği sıvı-sıvı dengeleri incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında, bu konuda çalışılmış çok sayıda makaleye rastlanmıştır (Dramur and Tatlı, 1987; Fahim et al., 1992; Arce et al., 1993-1995; Yoshizawa et al., 1994; Radwan et

al., 1997; Sólmo et al., 1997; Zurita et al., 1998; Colombo et al., 1999; Cehrelı et al., 1999-2002; Ozmen et al., 2004)

Propiyonik asit-su-*n*-amil alkol ve propiyonik asit-su-*n*-amil asetat üçlü sistemlerine ait sıvı-sıvı denge verileri deneysel olarak 25 °C'de belirlenmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri de hesaplanmıştır. Elde edilen bağlantı doğrusu verilerinin güvenilirliği, Othmer-Tobias and Hand korelasyonları ile test edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen ağırlıkça yüzde bileşimler, UNIFAC metodu ile hesaplanan verilerle karşılaştırılmıştır. Bu amaçla MATLAB programından yararlanılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan Kimyasalların Fiziksel Özellikleri

Kimyasallar	Mol tartısı (g/g-mol)	Yoğunluk (kg/l)	Kaynama Noktası (°C)	Kırılma İndisi (20 °C)	
				Literatür	Deneysel
Propiyonik Asit	74.08	0.99	141	1.3860	1.3863
<i>n</i> -Amil Alkol	88.15	0.81	138	1.4053	1.4084
<i>n</i> -Amil Asetat	130.19	0.87	149	1.4031	1.4004

## 2. 2. Çözünürlük Eğrisi

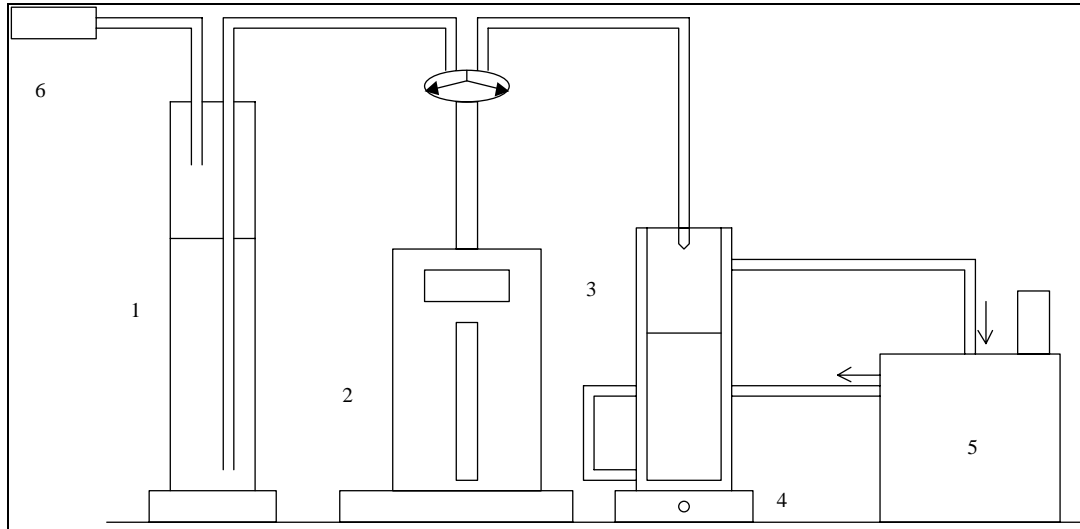
Üçlü Sistemlerin çözünürlük eğrileri “bulanma noktası” yöntemi ile belirlenmiştir (Alders, 1959). Çözünürlük diyagramının birbirinde her oranda çözünen ikili karışımlara karşılık gelen kenarlarında (propiyonik asit-su, propiyonik asit-çözücü ve su-çözücü), bu ikililerin bilinen miktarlardaki karışımları hazırlanmış, 25 °C'de sabit sıcaklığın

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2. 1. Kimyasallar

Denemelerde propiyonik asit (Fluka), *n*-amil alkol (Merck) *n*-amil asetat (Panreac) ve bidestile su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların saflıkları 20 °C'deki kırılma indisleri ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu amaçla Abbé-Hilger refraktometresi kullanılmıştır ( $\pm 0.0001 n_D$ ). Kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri, literatür verileri ile birlikte Tablo 1'de verilmiştir (Weast, 1990).

sağlandığı bir hücreye alınıp üçüncü komponent bir mikrobüret ( $\pm 0.005 \text{ cm}^3$ ) yardımıyla damla damla ilave edilmiştir (Şekil 1). Hazırlanan ikili karışım bulanıksa (örneğin su-çözücü ikilisi) bulanıklık geçene kadar; homojen bir ikili karışım söz konusuysa ortam heterojen (bulanıklık) oluncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4 ve Tablo 5'te verilmiştir.



1. Çözelti Deposu, 2. Mikrobüret, 3. İzotermal hücre, 4. Magnetik Karıştırıcı, 5. Termostat, 6. CaCl<sub>2</sub> tüpü

Şekil 1. Bulanma noktası tayin düzeneği

### 2. 3. Bağlantı Doğruları

Heterojen bölgede olacağı düşünülen üçlü karışımlar, ağırlıkça bileşimleri bilinmek üzere

hazırlanıp, ST402 tipi bir çalkalayıcı su banyosunda, 25 °C sabit sıcaklıkta, 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Fazların ayrılması için sabit sıcaklıktaki banyoda 1 saat bekletilmiştir. Her bir

fazdan belirli bir miktar numune alınıp, fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH ile titrasyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir.

## 2. 4. UNIFAC Metodu

Bu metotta aktivite katsayısı combinatorial ve residual olmak üzere 2 farklı terimle birlikte tanımlanmıştır.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

Combinatorial Residual

Denklemin residual kısmı moleküllerin etkileşim enerjilerinden ortaya çıkarken, combinatorial kısmı moleküllerin şekil ve büyüklüğü ile ilgilidir.  $\ln \gamma_i^C$ , (2) no’lu denklemle ifade edilmiştir.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2)$$

Burada,

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (5)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ şeklinde tanımlanmış olup, moleküler}$$

hacim parametresi  $r_i$  ve alan parametresi  $q_i$  grup katılımları ile bulunur:

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (6)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (7)$$

$v_k^i$ , i molekülünde k tipindeki grupların sayısı,  $R_k$  ve  $Q_k$  o grubun hacim ve alan parametreleridir ve atomik ve moleküler yapı verilerinden elde edilirler.

UNIFAC modelinin residual kısmı, sıcaklığa bağımlı bir fonksiyondur:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \tau_k - \ln \tau_k^i) \quad (8)$$

$\ln \tau_k$ , k grubunun karışımdaki aktivite katsayısı,  $\ln \tau_k^i$ , k grubunun i molekülündeki artık aktivite katsayısıdır.

$$\ln \tau_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (9)$$

eşitliği ile bulunur.

Burada,

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (10)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad x_m = \frac{\sum_j v_k^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad x_m = \frac{\sum_j v_k^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad (11)$$

$$\psi_{mn} = \exp -[(u_{mn} - u_{nm})/RT] = \exp -(a_{mn}/T) \quad (12)$$

şeklinde tanımlanır.

$u_{mn}$ , m ve n grupları arasındaki etkileşim enerjisidir.  $a_{mn}$ , iki komponentli karışımlar için deneysel faz dengesi verilerinden elde edilmesi gereken bir parametredir, literatürde tablolar halinde mevcuttur ( $a_{mn} \neq a_{nm}$ ).

$\ln \tau_k^i$ ,  $\ln \tau_k$  ile aynı şekilde hesaplanır (Dinçer, 1984; Daubert, 1987; Reid et al., 1987; Lo et al., 1991; Kyle, 1992).

Denemelerde kullanılan kimyasallara ait UNIFAC Grup Hacim ve Yüzey Alanı Parametreleri ile Grup Etkileşim Parametreleri Tablo 2 ve Tablo 3’te verilmiştir (Reid et al., 1987).

Tablo 2. UNIFAC Grup Hacim ve Yüzey Alanı Parametreleri

Ana Grup	Alt Grup	İsim	$R_k$	$Q_k$
1	1	CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848
1	2	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540
5	15	OH	1.0000	1.200
7	17	H <sub>2</sub> O	0.9200	1.400
11	22	CH <sub>3</sub> COO	1.9031	1.728
20	43	COOH	1.3013	1.224

Tablo 3. UNIFAC Grup Etkileşim Parametreleri,  $a_{mn}$  [K]

Grup	1	5	7	11	20
1 CH <sub>2</sub>	0	986.5	1318	232.1	663.5
5 OH	156.4	0	353.5	101.1	199
7 H <sub>2</sub> O	300	-229.1	0	72.87	-14.09
11 CH <sub>3</sub> COO	114.8	245.4	200.8	0	660.2
20 COOH	315.3	-151	-66.17	-256.3	0

### 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Propiyonik asit-su-*n*-amil alkol ve propiyonik asit-su-*n*-amil asetat üçlü sistemlerinin, 25 °C'deki çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları verileri, Tablo 4-7'de verilmiştir.

Tablo 4. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-*n*-Amil Alkol (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri

Deney No.	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
1	0.00	98.66	1.34
2	10.00	87.87	2.13
3	20.91	73.82	5.28
4	23.68	69.19	7.13
5	24.69	67.94	7.38
6	26.80	63.56	9.64
7	28.61	59.29	12.10
8	29.01	57.88	13.11
9	34.20	45.88	19.92
10	37.95	36.02	26.03
11	41.05	18.61	40.34
12	40.98	9.22	49.80
13	39.49	4.25	56.26
14	30.22	0.21	69.57
15	20.43	0.40	79.17
16	4.69	1.57	93.74
17	0.00	1.19	98.81

Tablo 5. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-*n*-Amil Asetat (3) Üçlü Sistemine Ait Çözünürlük Eğrisi Değerleri

Deney No.	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
1	0.00	99.61	0.39
2	10.27	89.54	0.19
3	15.11	84.53	0.36
4	20.07	79.52	0.41
5	24.81	74.55	0.64
6	29.23	69.40	1.37
7	33.64	62.74	3.62
8	36.49	57.60	5.91
9	40.30	50.18	9.52
10	44.08	39.48	16.44
11	46.88	24.46	28.66
12	45.03	15.85	39.12
13	41.70	12.19	46.11
14	36.48	7.81	55.71
15	29.57	5.38	65.05
16	24.08	4.09	71.83
17	24.17	3.72	72.11
18	16.69	0.88	82.44
19	20.12	0.80	79.08
20	10.71	0.40	88.89
21	0.00	0.36	99.64

Tablo 6. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-*n*-Amil Alkol (3) Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri

Deney No.	Karışım			Rafinat Fazı			Çözücü Fazı		
	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>12</sub>	W <sub>22</sub>	W <sub>32</sub>	W <sub>13</sub>	W <sub>23</sub>	W <sub>33</sub>
1	2.33	58.65	39.02	1.22	97.44	1.34	2.52	1.28	96.20
2	4.99	55.94	39.07	2.57	96.00	1.43	9.08	0.67	90.25
3	10.98	50.36	38.66	5.88	92.39	1.73	18.39	0.18	81.43
4	15.90	45.19	38.91	8.37	89.60	2.03	24.31	0.26	75.43
5	20.31	40.49	39.20	10.50	87.15	2.35	28.48	0.65	70.87
6	26.37	35.08	38.55	13.94	83.01	3.05	34.36	2.03	63.61
7	30.09	30.82	39.09	15.04	81.63	3.33	36.82	3.17	60.01
8	35.05	25.24	39.71	18.37	78.13	3.50	40.50	6.22	53.28

Tablo 7. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-n-Amil Asetat (3) Üçlü Sistemine Ait Bağlantı Doğrusu Değerleri

Deney No.	Karışım			Rafinat Fazı			Çözücü Fazı		
	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>12</sub>	W <sub>22</sub>	W <sub>32</sub>	W <sub>13</sub>	W <sub>23</sub>	W <sub>33</sub>
1	5.18	55.22	39.60	4.19	95.65	0.16	6.55	0.31	93.14
2	10.71	49.98	39.31	8.01	91.88	0.11	13.69	0.89	85.42
3	16.18	44.86	38.96	11.33	88.50	0.17	20.78	2.04	77.18
4	19.94	40.14	39.92	13.23	86.52	0.25	24.97	3.09	71.94
5	25.11	35.19	39.70	14.87	84.78	0.35	30.19	4.92	64.89
6	29.75	30.48	39.77	18.21	81.15	0.64	34.67	7.15	58.18
7	34.56	25.60	39.84	21.88	76.98	1.14	37.55	9.07	53.38
8	39.57	30.57	29.86	26.95	70.87	2.18	43.36	15.28	41.36

### 3. 1. Dağılma Katsayısı ve Ayırma Faktörünün Hesaplanması

Propiyonik asit (1)-su (2)-çözücü (3) sistemlerinde propiyonik asit ve su 'ya ait dağılma katsayıları bunların çözücü ve rafinat fazlardaki % miktarlarının oranıdır.

$$D_1 = W_{13}/W_{12} \quad (13)$$

Bu sistemlere ait ayırma faktörleri ise propiyonik asitin dağılma katsayısının suyunkine oranı olarak verilir.

$$S = D_1/D_2 \quad (14)$$

Dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-Çözücü (3) Üçlü Sistemine Ait D<sub>i</sub> Dağılma Katsayısı, S Ayırma Faktörü Verileri

Sistem Deney No.	Propiyonik Asit-Su-n-Amil Alkol			Propiyonik Asit-Su-n-Amil Asetat		
	D <sub>1</sub> W <sub>13</sub> /W <sub>12</sub>	D <sub>2</sub> W <sub>23</sub> /W <sub>22</sub>	S D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub> W <sub>13</sub> /W <sub>12</sub>	D <sub>2</sub> W <sub>23</sub> /W <sub>22</sub>	S D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>
1	2.07	0.010	207.00	1.56	0.003	520.00
2	3.53	0.010	353.00	1.71	0.010	171.00
3	3.13	0.002	1565.00	1.83	0.023	79.56
4	2.90	0.003	966.67	1.89	0.036	52.50
5	2.71	0.007	387.14	2.03	0.058	35.00
6	2.46	0.020	123.00	1.90	0.088	21.59
7	2.45	0.038	64.47	1.72	0.118	14.58
8	2.18	0.080	27.25	1.61	0.216	7.46

### 3. 2. Sonuçların Değerlendirilmesi

#### 3. 2. 1. Othmer-Tobias ve Hand Korelasyonları

Propiyonik Asit-Su-Çözücü üçlü sistemlerine ait deneysel verilerin güvenilirliğini test etmek için Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları uygulanmıştır (Othmer and Tobias, 1942; Brandani et al., 1985)

$$\ln \left[ \frac{(1-W_{33})}{W_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[ \frac{(1-W_{22})}{W_{22}} \right] \quad (15)$$

$$\ln \left( \frac{W_{13}}{W_{33}} \right) = a_2 + b_2 \ln \left( \frac{W_{12}}{W_{22}} \right) \quad (16)$$

W<sub>33</sub> : Çözücü fazındaki solventin (yüzde bileşim olarak) miktarı

W<sub>22</sub> : Su fazındaki suyun (yüzde bileşim olarak) miktarı

a<sub>1</sub> ve b<sub>1</sub> : Othmer-Tobias korelasyon katsayıları

W<sub>13</sub> : Çözücü fazındaki propiyonik asitin (yüzde bileşim olarak) miktarı

W<sub>12</sub> : Su fazındaki propiyonik asitin (yüzde bileşim olarak) miktarı

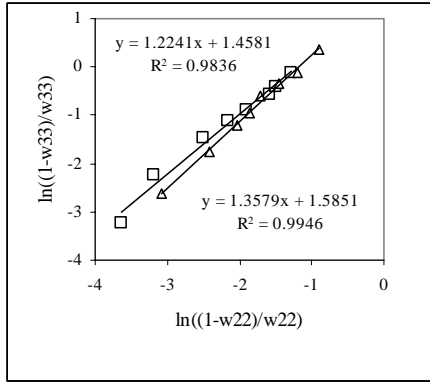
a<sub>2</sub> ve b<sub>2</sub> : Hand korelasyon katsayıları

Elde edilen sonuçlar Şekil 2 ve Şekil 3'te, korelasyon katsayıları ve korelasyon faktörleri

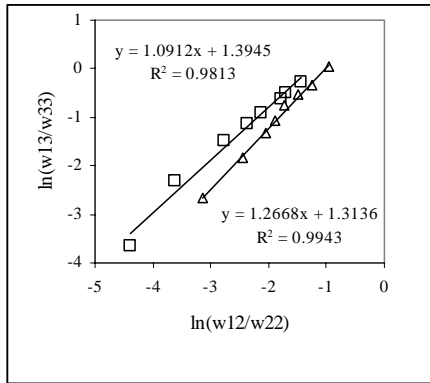
Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Çalışılan Sistemler İçin Bulunan Korelasyon Katsayıları

	Sistem	Othmer-Tobias Korelasyonu			Hand Korelasyonu		
		$a_1$	$b_1$	$r^2$	$a_2$	$b_2$	$r^2$
1	Propiyonik Asit-Su- <i>n</i> -Amil Alkol	1.4581	1.2241	0.9836	1.3945	1.0912	0.9813
2	Propiyonik Asit-Su- <i>n</i> -Amil Asetat	1.5851	1.3579	0.9946	1.3136	1.2668	0.9943

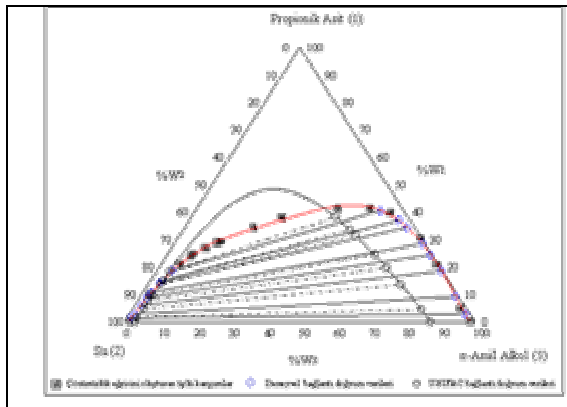


(a)



(b)

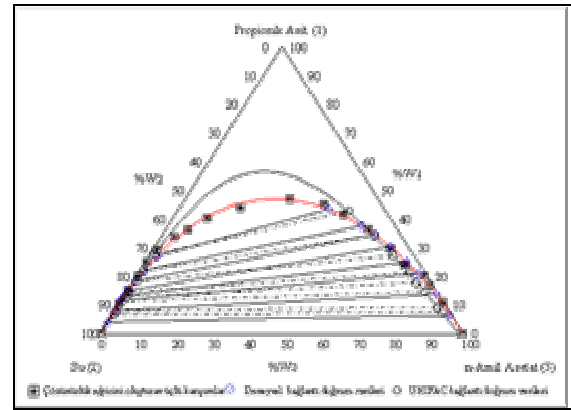
Şekil 2. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-Çözücü (3) Sistemi için (a) Othmer-Tobias (b) Hand Korelasyonu (□ *n*-Amil alkol Δ *n*-Amil asetat)



Şekil 3. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-*n*-Amil Alkol (3) Sistemi Sıvı-Sıvı Dengesi

### 3. 2. 2. Hata Hesabı-RMSD

Deneysel olarak belirlenen propiyonik asit-su-*n*-amil alkol ve propiyonik asit-su-*n*-amil asetat üçlü sistemlerine ait denge verileri, UNIFAC metodu ile bulunan verilerle karşılaştırmalı olarak Şekil 3 ve Şekil 4 'te gösterilmiştir. UNIFAC metodu ile hesaplanan ağırlıkça bileşimler için hata hesabı (Sapmaların karekök ortalaması- Root Mean Square Deviation, RMSD) 17 no. lu denklem ile hesaplanmıştır (Fandary, 1999).



Şekil 4. Propiyonik Asit (1)-Su (2)-*n*-Amil Asetat (3) Sistemi Sıvı-Sıvı Dengesi

$$RMSD = \left\{ \sum_k \left[ \sum_j \left( \sum_i (W_{i,deney} - W_{i,hesap})^2 \right) \right] / 6n \right\}^{1/2} \quad (17)$$

Denklemden  $W_{i,deney}$ , bağlantı doğrularının deneysel olarak bulunmuş ağırlıkça bileşimlerini  $W_{i,hesap}$  ise bağlantı doğrularının UNIFAC yöntemiyle hesaplanan ağırlıkça bileşimlerini göstermektedir.  $k$ , bağlantı doğrusu sayısını (1, 2, 3,...,n);  $j$ , faz sayısını (1, 2);  $i$ , komponent sayısını (1, 2, 3) ifade etmektedir. RMSD değerleri *n*-Amil Alkol için 7.51; *n*-Amil Asetat için ise 3.57 bulunmuştur.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Propiyonik asit-Su-*n*-Amil alkol ve Propiyonik Asit-Su-*n*-Amil asetat üçlü sistemlerine

ait sıvı-sıvı denge verileri, 25 °C'de izotermal şartlarda incelenmiştir. Çalışılan bu sistemler için çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları bulunmuş, dağılma katsayıları ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Çözünmezlik alanı bakımından her iki çözücü de birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Deneysel veriler heriki çözücü için de iki önemli olumlu veri sunmaktadır. Çözücülerin su ile olan karşılıklı çözünürlüklerinin çok düşük olması çözücü kaybı veya çözücünün su ile safsızlaşmasını azaltan önemli bir parametredir. Diğer önemli bir veri de; dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri incelendiğinde; heriki çözücü için de bu değerlerin iyi bir çözücünden beklendiği gibi (>1) olduğu görülmüştür. Elde edilen sayısal sonuçlardan *n*-amil alkoliün, *n*-amil asetata göre daha avantajlı olduğunu söylebiliriz. Korelasyon katsayılarına bakıldığında, her iki sistem için de güvenilir sonuçlar alındığı görülmüştür. UNIFAC metodu ile bulunan sıvı-sıvı dengeleri incelendiğinde, deneysel verilere en yakın sonucun *n*-amil asetat için elde edildiği görülür. Yüzde hata oranı *n*-amil alkol için 7.51 iken ; *n*-amil asetat için 3.57'dir. Sonuç olarak, her iki çözücünün de, propiyonik asitin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla geri kazanımında, çözücü olarak kullanılabileceği söylenebilir.

## 5. SEMBOLLER

$a_1, b_1$	: Othmer-Tobias Korelasyon katsayıları
$a_2, b_2$	: Hand Korelasyon katsayıları
$a_{mn}$	: UNIFAC metodunda grup etkileşim parametresi
$D_i$	: <i>i</i> komponentinin dağılma katsayısı
$l$	: UNIFAC denkleminde sabit
$q$	: UNIFAC denkleminde molekülün relatif yüzey alanı
$Q_k$	: UNIFAC metodunda <i>k</i> fonksiyonel grubunun alan parametresi
$r$	: UNIFAC denkleminde molekül başına segment (parça dilim)
$r^2$	: Othmer-Tobias ve Hand korelasyonları için korelasyon faktörü
$R_k$	: UNIFAC metodunda <i>k</i> fonksiyonel grubunun hacim parametresi
$S$	: Ayırma faktörü
UNIFAC	: Uniquac Functional-Group Activity Coefficients
$v_k^{(i)}$	: UNIFAC metodunda <i>i</i> molekülündeki <i>k</i> cinsi fonksiyonel grupların sayısı
$W_i$	: <i>i</i> komponentinin ağırlıkça yüzde bileşimi
$W_{i2}$	: Su fazındaki <i>i</i> komponentinin ağırlıkça yüzde bileşimi
$W_{i3}$	: Çözücü fazındaki <i>i</i> komponentinin ağırlıkça yüzde bileşimi
$W_{ij}$	: <i>i</i> komponentinin <i>j</i> fazındaki ağırlıkça yüzde bileşimi
$X$	: UNIFAC metodunda fonksiyonel grubun mol fraksiyonu
$z$	: UNIFAC denkleminde koordinasyon sayısı
$\gamma$	: Aktivite katsayısı
$\phi$	: Fugasite katsayısı
$\gamma_i^C$	: UNIFAC metodunda <i>i</i> komponentinin aktivite

$\gamma_i^R$  : katsayısının combinatorial kısmı  
UNIFAC metodunda *i* komponentinin aktivite katsayısının residual kısmı

## 6. TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenen projenin bir kısmıdır. Proje No: T-912/06112000.

## 7. KAYNAKLAR

- Alders, L. 1959. Liquid-liquid Extraction, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam.
- Arce, A., Blanco, A., Sauza, P. and Vidal, I. 1995. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Mixtures Water + Propanoic Acid + Methyl Ethyl Ketone and Water + Propanoic Acid + Methyl Propyl Ketone, J. Chem. Eng. Data, 40, 225-229.
- Arce, A., Blanco, A., Sauza, P. and Vidal, I. 1993. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Propanoic Acid + Methyl Isobutyl Ketone at Various Temperatures, J. Chem. Eng. Data, 38, 201-203.
- Brandani, V., Chianese, A. and Rossi, M. 1985. Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Water-Ethanol-Benzene System, J. Chem. Eng. Data, 30, 27.
- Cehreli, S. 2002. Liquid-Liquid Equilibria of the Acetic Acid-Water-Mixed Solvent (Cyclohexyl Acetate-Cyclohexanol) System, Braz. J. Chem. Eng., 19 (01), 45-53.
- Cehreli, S., Tatlı, B. and Dramur, U. 1999. Liquid-Liquid Equilibria of Water-Propionic Acid-Solvent (*n*-Butyl Acetate, Propyl Acetate and Isopropyl Acetate) Ternaries, Chimica Acta Turcica, 27 (2), 53-61.
- Colombo, A., Battilana, P., Ragaini, V., Bianchi, C. L. 1999. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Systems Water+Acetic Acid+Ethyl Acetate and Water+Acetic Acid+Isophorone (3, 5, 5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one), J. Chem. Eng. Data. 44, 35-39.
- Daubert, T. E. 1987. Chemical Engineering Thermodynamics, Second ed., McGraw-Hill International Editions, ISBN 0-07-015413-9, Singapur.

Dinçer, S. 1984. Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği, B.Ü. Yayınları, No: 319, İstanbul.

Dramur, U. and Tatlı, B. 1993. Liquid-Liquid Equilibria of Water+Acetic Acid+Phthalic Esters (Dimethyl Phthalate and Diethyl Phthalate) Ternaries. J. Chem. Eng. Data. 38, 23-25.

Fandary, M.S.H., Aljimiz, A.S. and Al-Kandary, J.A. 1999. Liquid-Liquid Equilibria for the System Water+Ethanol+Ethyl *tert*-Butyl Ether, J. Chem. Eng. Data, 44, 1129-1131.

Fahim, M. A. Qader, A. and Hughes M. A. 1992. Extraction Equilibria of Acetic Acid and Propionic Acids from Dilute Aqueous Solution by Several Solvents, Sep. Sci. Technol., 27 (13) 1809-1821.

Kyle, B.G. 1992. Chemical and Process Thermodynamics, Second ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, ISBN 0-13-130030-X, New Jersey.

Lo, T.C., Baird, M.H.I., Hanson, C. 1991. Handbook of Solvent Extraction, Second Ed., Krieger Publishing Co., Florida, ISBN 0-89464-546-3

Othmer, T. F. and Tobias, P.E., 1942. Tie Line Correlation, Ind. Eng. Chemistry, 34 (6), 693-696.

Ozmen, D., Dramur, U., and Tatlı, B. 2004. Liquid-Liquid Equilibria of Propionic Acid- Water-Solvent

(*n*-Hexane, Cyclohexane, Cyclohexanol and Cyclohexyl Acetate), Braz J Chem Eng 21 (4): 647-657 OCT-DEC 2004.

Radwan, G.M., Al Muhtaseb, S.A. 1997. Phase Equilibria of The Ternary System Water + Propionic Acid +2-Butanol, Separation Science and Technology, 32 (8), 1463-1476.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. 1987. The Properties of Gases and Liquids, Fourth Ed., McGraw-Hill Inc., ISBN 0-07-051799-1, Mexico.

Sólamo, H.N., Bonatti, C.M., Zurita, J.L. and Gramajo de Doz, M.B. 1997. Liquid-Liquid Equilibria for the System Water + Propionic Acid + 1-Butanol at 303.2 K. Effect of Addition of Sodium Chloride, Fluid Phase Equilibria, 137, 163-172.

Weast, R.C. (Editor), 1989-1990. Handbook of Chemistry and Physics, 70<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.

Yoshizawa, H., Uemura, Y., Kawano, Y. and Hatate, Y. 1994. Equilibrium of Aqueous Propionic Acid with Trioctylamine in Dodecane, J. Chem. Eng. Data, 39, 777-780.

Zurita, J.L., Gramajo de Doz, M.B., Bonatti, C.M. and Sólamo, H.N. 1998. Effect of Addition of Calcium Chloride on the Liquid-Liquid Equilibria of the Water + Propionic Acid + 1-Butanol System at 303.15 K., J. Chem. Eng. Data, 43, 1039-1042.