İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI-SIVI DENGELERİNİN HESAPLANMASINDA ASOG VE UNIFAC MODEL PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahmud Fatih KANTARCI

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI-SIVI DENGELERİNİN HESAPLANMASINDA ASOG VE UNIFAC MODEL PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mahmud Fatih KANTARCI
506071033

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.12.2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 31.01.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES (İTÜ)
Diğer Juri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (İÜ)
Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI (İTÜ)

OCAK 2011

Bir tanem, eşim Kübra'ya,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, yağ bileşikleri içeren sıvı-sıvı denge sistemlerinin ASOG ve UNIFAC grup katkı yöntemleriyle mevcut grup etkileşim parametreleri kullanılarak yeterli doğrulukta hesaplanamadığı saptanmıştır. Bu eksikliği gidermek üzere, benzer sıvı-sıvı denge sistemleri incelenmiş, uygun optimizasyon yöntemi seçilerek ASOG ve UNIFAC modellerine ait grup etkileşim parametreleri yeniden hesaplamıştır. Elde edilen yeni parametre değerleri ile yapılan hesaplamaların mevcut parametre değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan daha doğru sonuç verdiği görülmüştür.

Çalışmam boyunca bana yol gösteren, vaktini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Ahmet Tunçer ERCİYES'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu süreçte maddi ve manevi olarak bana çalışma ortamı sunan aileme, özellikle de babama ve eşime yüksek sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Aralık 2010

Mahmud Fatih KANTARCI

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. SIVI-SIVI DENGE SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ **3**
2.1 Sıvı Sıvı Denge (LLE) 3
2.2 Sıvı-Sıvı Denge Sistemlerinde Faz Bileşimlerinin Hesaplanması 4
3. ASOG VE UNIFAC MODELLERİ HAKKINDA BİLGİ **7**
3.1 ASOG Yöntemi 7
3.2 UNIFAC Yöntemi 9
4. ÇALIŞMADA KULLANILAN SIVI-SIVI DENGE SİSTEMLERİ **13**
5. PARAMETRE OPTİMİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEM: NELDER-MEAD **17**
5.1 Yansıtma 18
5.2 Genişletme 19
5.3 Daraltma 19
5.3.1 Dışa daraltma 19
5.3.2 İçe daraltma 19
5.4 Çektirme 20
5.5 İşlemin Sonlandırılması 20
6. ASOG VE UNIFAC İÇİN PARAMETRE OPTİMİZASYONU **21**
6.1 Optimizasyon Algoritmasının Belirlenmesi 21
6.2 Gerekli Verilerin Optimizasyonda Kullanılmak Üzere Hazırlanması 25
6.3 Optimizasyon Algoritmasının Çalıştırılması 28
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **31**
KAYNAKLAR **37**
EKLER **41**

KISALTMALAR

ASOG **:** Analytical Solution Of Groups
LLE **:** Sıvı-Sıvı Denge (Liquid-Liquid Equilibrium)
TAG **:** Triaçilgliserol
UNIFAC **:** Universal Functional Activity Coefficient

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Tez çalışmasında yararlanılan deneysel sıvı-sıvı denge sistemleri. 14
Çizelge 4.2: Çalışmada yer alan yağların TAG bileşimleri (% mol). 15
Çizelge 6.1: Yağların grup katkı yöntemlerine göre fonksiyonel grup dağılımları... 26
Çizelge 6.2: Çalışmada kullanılan yağlar hariç bileşiklerin grup katkı yöntemlerine göre içerdikleri grup ve atom sayıları. 27
Çizelge 6.3: Parametre optimizasyonunda kullanılan sıvı-sıvı denge sistemleri. 29
Çizelge 7.1: Parametre optimizasyonu sonucu elde edilen ASOG grup etkileşim parametre değerleri. 31
Çizelge 7.2: Parametre optimizasyonu sonucu elde edilen UNIFAC grup etkileşim parametre değerleri. 31
Çizelge 7.3: Bu tez çalışması ve literatür ASOG parametre değerleriyle hesaplanan LLE sistemlerinin deneysel verilerden sapmaları. 33
Çizelge 7.4: Bu tez çalışması ve literatür UNIFAC parametre değerleriyle hesaplanan LLE sistemlerinin deneysel verilerden sapmaları. 34
Çizelge B.1: İki bileşenli sıvı-sıvı faz dengesi deneysel değerleri (% ağırlık). 45
Çizelge B.2: Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık). 47
Çizelge B.3: Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık). ... 54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sıvı karışımının fazlara ayrılarak denge durumuna gelmesi. 4
Şekil 2.2: LLE hesabı için algoritma. 5
Şekil 4.1: Gliserol ve farklı cins yağ asitlerinden TAG oluşumu. 13
Şekil 6.1 : ASOG ve UNIFAC parametre optimizasyonu için algoritma. 22
Şekil A.1: Minimum noktanın bulunması 43
Şekil C.1: A: Metanol, B: Oleik Asit, C:Mısır Yağı karışımı için 303.15K'de deneysel [30], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 65
Şekil C.2: A: Etanol, B: Oleik Asit, C: Triolein karışımı için 293.15K'de deneysel [17], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 65
Şekil C.3: A: Oleik Asit, B: Etanol, C: Kanola Yağı karışımı için 293.15K'de deneysel [27], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 66
Şekil C.4: A: Metanol, B: Rafine Ay Çiçek Yağı, C: Oleik Asit karışımı için 303.15K'de deneysel [31], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 66
Şekil C.5: A: Dimetil Adipat, B: Su, C: Levlunik Asit karışımı için 298.15K'de deneysel [21], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 67
Şekil C.6: A: Dimetil Glutarat, B: Su, C: Levlunik Asit karışımı için 298.15K'de deneysel [21], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 67
Şekil C.7: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Avakado Çekirdeği Yağı karışımı için 298.2K'de deneysel [25], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 68
Şekil C.8: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Kanola Yağı karışımı için 303.2K'de deneysel [27], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 68
Şekil C.9: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Sarımsak Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [35], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 69
Şekil C.10: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Üzüm Çekirdeği Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel[35], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 69
Şekil C.11: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Macadamia Fıstığı Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [26], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 70
Şekil C.12: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Yer Fıstığı Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [25], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 70

Şekil C.13: A: Etanol+Su, B: Rafine Palm Yağı, C: Oleik Asit karışımı için 318.2K'de deneysel [34] , UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 71
Şekil C.14: A: Etanol+Su, B: Rafine Palm Yağı, C: Palmitik Asit karışımı için 318.2K'de deneysel [34], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 71
Şekil C.15: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Susam Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [35], UNIFAC ile hesaplanan ve ASOG ile hesaplanan faz değerleri 72

SIVI-SIVI DENGELERİNİN HESAPLANMASINDA ASOG VE UNIFAC MODEL PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

İdeal olmayan faz dengesi sistemleri için deneysel veri yokluğunda, çeşitli termodinamik temelli modeller kullanılarak istenilen veriler elde edilebilir. Bu termodinamik modellerden yaygın olarak kullanılan ASOG(Analytical Solution of Groups) ve UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) grup katkı yöntemleri, grup etkileşim parametrelerini kullanarak hesaplama yaparlar. Bu parametreler optimizasyon yöntemleriyle deneysel faz dengesi verileri kullanılarak elde edilir. ASOG ve UNIFAC modellerinin başarısı, grup etkileşim parametrelerinin elde edildiği deneysel verilere bağlıdır. Yeni deneysel faz dengesi verileri elde edildikçe grup etkileşim parametre değerleri güncellenmektedir. Bu tez çalışmasında incelenen bazı sıvı-sıvı denge sistemlerinin mevcut grup etkileşim parametreleri kullanılarak yeterli doğrulukta hesaplanamadığı saptanmıştır. Bu eksikliği gidermek üzere, literatürden benzer 49 adet deneysel sıvı-sıvı denge sistemi toplanıp incelenmiştir. Deneysel sıvı-sıvı denge sistemlerinde yer alan bileşikler incelenerek, ASOG ve UNIFAC modellerine göre fonksiyonel grup içerikleri belirlenmiştir. İncelenen sıvı-sıvı denge sistemlerinde yer alan bileşikleri oluşturan fonksiyonel gruplara ait ASOG ve UNIFAC grup etkileşim parametreleri, literatürden derlenen deneysel veriler kullanılarak Nelder-Mead optimizasyon yöntemi ile yeniden hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen parametre değerleri kullanılarak yapılan sıvı-sıvı dengesi hesaplamaları, literatür parametreleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar vermiştir.

OPTIMIZATION OF ASOG AND UNIFAC MODEL PARAMETERS FOR THE CALCULATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM

SUMMARY

In the absence of experimental non-ideal phase equilibrium data, various thermodynamic based models are proposed to calculate the required data. ASOG (Analytical Solution of Groups) and UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) are the two most commonly used group contribution models which calculate the required data using group interaction parameters. These parameters are evaluated by optimization methods using experimental phase equilibrium data. The success of ASOG and UNIFAC models is related to the experimental data which are used in the optimization of group interaction parameters. These group interaction parameters are renewed as the new experimental data is published. In this thesis work, it is determined that using the current group interaction parameters to estimate phase equilibrium data for some investigated liquid-liquid systems, the obtained results are far from representing the experimental data. To correct this, 49 similar liquid-liquid systems are gathered and then investigated. Functional group contents of components involved in the liquid-liquid systems are determined. The group interaction parameters for ASOG and UNIFAC models are then renewed using the experimental liquid-liquid equilibrium phase data by Nelder-Mead optimization method. Finally, phase equilibrium data for the investigated systems is estimated using parameters from the literature and parameters obtained in this work. It is seen that better results are get when parameters obtained in this work are used.

1 GİRİŞ

Endüstride kimyasal üretimler genel olarak üç aşamadan oluşur. Bunlar, tepkimeye girecek bileşenlerin hazırlanması, tepkimenin gerçekleştirilmesi ve amaç ürünlerin saflaştırılmasıdır. Saflaştırma (ayrıştırma) işlemi karışıma bağlı olup, sıklıkla fazların birbirinden ayrılmasıyla gerçekleştirilir. Termodinamik olarak dengede bulunan iki ya da daha çok sayıda fazın birbirinden ayrıştırılması işlemine faz ayrıştırması denir. Bu işlem, kristalizasyon, distilasyon, ekstraksiyon gibi ayırma proseslerinin temelini oluşturur.

Yukarıda bahsedilen faz ayırımı işlemlerinin tasarlanmasında, işlemin gerçekleşeceği şartlarda bileşenlerin faz bileşimlerinin doğru olarak bilinmesi çok önemlidir. Birbiri ile dengede bulunan fazların bileşimlerinin belirlenmesinde en kesin sonuç, deneysel olarak tayin edilmeleridir. Ancak bu her zaman uygulanabilir değildir. Çok sayıda kimyasal bileşenin bulunması ve bunların oluşturduğu çok sayıdaki sistemlerin farklı deneysel koşullardaki (sıcaklık, basınç, bileşim) denge bileşimlerinin deneysel olarak belirlenmesi imkânsızdır. Bu gerçek göz önüne alınarak termodinamik temelli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerde ölçümü mümkün olmayan değişkenler parametre olarak tanımlanıp, bu parametreler de mevcut sınırlı sayıdaki deneysel veriler kullanılarak belirlenmektedir.

Bu modeller arasında UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) ve ASOG (Analytical Solution Of Groups) grup katkı yöntemleri, ideal davranış göstermeyen sıvı-sıvı faz dengesi sistemlerinde aktivite katsayılarının ve dolayısıyla faz bileşimlerinin hesaplanmasında kullanılan başlıca yöntemlerdir. Çözeltilerin bileşenlerden değil fonksiyonel gruplardan oluştuğu varsayılan bu yöntemlerde temel prensip, bilinen deneysel veriler kullanılarak optimizasyon yöntemleriyle grup etkileşim parametrelerinin belirlenmesidir [1]. Böylece termodinamik modeller kullanılarak her koşulda dengedeki fazların bileşimleri belirlenebilmektedir.

ASOG ve UNIFAC yöntemleri, literatürde ilk yayınlandıkları tarihten itibaren sürekli olarak geliştirilmiştir [2-17]. Modellerin geliştirilmesi model parametreleri üzerinde değişiklikler yapılarak gerçekleştirilebildiği gibi deneysel çalışmalar sonucu

elde edilen yeni faz dengesi verileri kullanılarak model parametre değerlerinin güncellenmesiyle de yapılabilmektedir.

Bütün bu güncelleme çalışmalarına rağmen, literatürde UNIFAC ve ASOG yöntemleri ile elde edilen bazı sıvı-sıvı sistemlerine ait denge değerlerinin, deneysel veriler ile uyuşmadığı açıklanmıştır [18-24].

Bu tez çalışmasında çeşitli kaynaklardan [25-35] toplanan mono-di-tri-gliseritler, yağ asitleri, çözücü, su, karboksilik asitler ve bazı organik bileşiklerin yer aldığı sıvı-sıvı denge sistemleri deneysel faz değerleri, UNIFAC ve ASOG yöntemleri kullanılarak hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır. Sıvı-sıvı dengesi hesaplamaları ASOG ve UNIFAC yöntemleri mevcut parametreleri kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda iyi sonuçlar alınamamıştır. Bunun sonucu olarak açıklanan bileşiklerin oluşturduğu 49 adet sıvı-sıvı sistemin deneysel faz bileşim değerleri kullanılarak hem ASOG hem de UNIFAC modellerinin grup etkileşim parametreleri yeniden hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen parametreler kullanılarak, literatürde mevcut olan parametrelerle yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

2 SIVI-SIVI DENGE SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Bu bölümde sıvı-sıvı denge sistemlerinin aktivite katsayıları kullanılarak hesaplanması hakkında bilgi verilecektir.

2.1 Sıvı Sıvı Denge (LLE)

En az iki sıvı fazın birbirleriyle termodinamik olarak dengede olması durumuna sıvı-sıvı dengesi (LLE) denir. Sıvı-sıvı dengesi için kriterler, sıcaklık (*T*), basınç (*P*) ve her fazdaki bileşenlerin aktiviteleridir. Sabit sıcaklık ve basınçta, *N* sistemdeki bileşen sayısı, *I* ve *II* ayrı fazlar olmak üzere, sıvı-sıvı dengesi (2.1) eşitliği ile ifade edilir [36].

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \qquad (i = 1, 2, ..., N) \tag{2.1}$$

(2.1) eşitliğinde x_i^I ve x_i^{II}, sistemde yer alan bileşenlerin *I* ve *II* fazlarındaki mol fraksiyonları; γ_i^I ve γ_i^{II} ise bu bileşenlerin bulundukları fazlardaki aktivite katsayılarıdır. Sıvı-sıvı denge sistemlerindeki bileşenlerin aktivite katsayıları için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir,

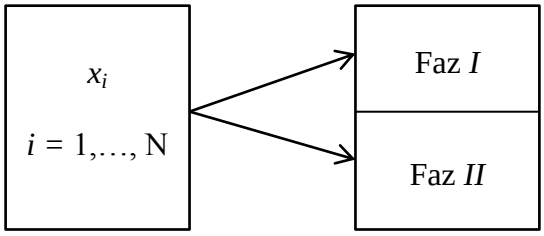
$$\gamma_i^I = \gamma_i\left(x_1^I, x_2^I, ..., x_{N-1}^I, T, P\right) \tag{2.2a}$$

$$\gamma_i^{II} = \gamma_i\left(x_1^{II}, x_2^{II}, ..., x_{N-1}^{II}, T, P\right) \tag{2.2b}$$

Bu bağıntılara göre, aktivite katsayıları fazlardaki bileşimlerin, sıcaklığın (*T*) ve basıncın (*P*) fonksiyonudur. Basınç etkisinin aktivite katsayısı üzerinde etkisinin az olduğu sıvı-sıvı dengesi sistemlerinde, basınç parametresi ihmal edilebilir. Bu çalışmada yer alan tüm sıvı-sıvı dengesi sistemlerinde basınç etkisi ihmal edilmiş olup hesaplamalara katılmamıştır.

2.2 Sıvı-Sıvı Denge Sistemlerinde Faz Bileşimlerinin Hesaplanması

Sıvı-sıvı denge hesaplamalarında genel problem, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi başlangıç fraksiyonları verilen *N* bileşenli bir sıvı karışım fazlara ayrılıp denge durumuna geldiğinde *I* ve *II* numaralı fazların oranlarının ve her bir fazda bulunan bileşenlerin fraksiyonlarının hesaplanmasıdır. Sıvı-sıvı dengesi hesaplamaları, buhar-sıvı flaş hesaplamalarına benzemektedir [37]. Sıvı-sıvı denge hesaplamalarında fazların her ikisi de sıvı olmakla birlikte (2.1) eşitliğinin sağlanması gerekmektedir.

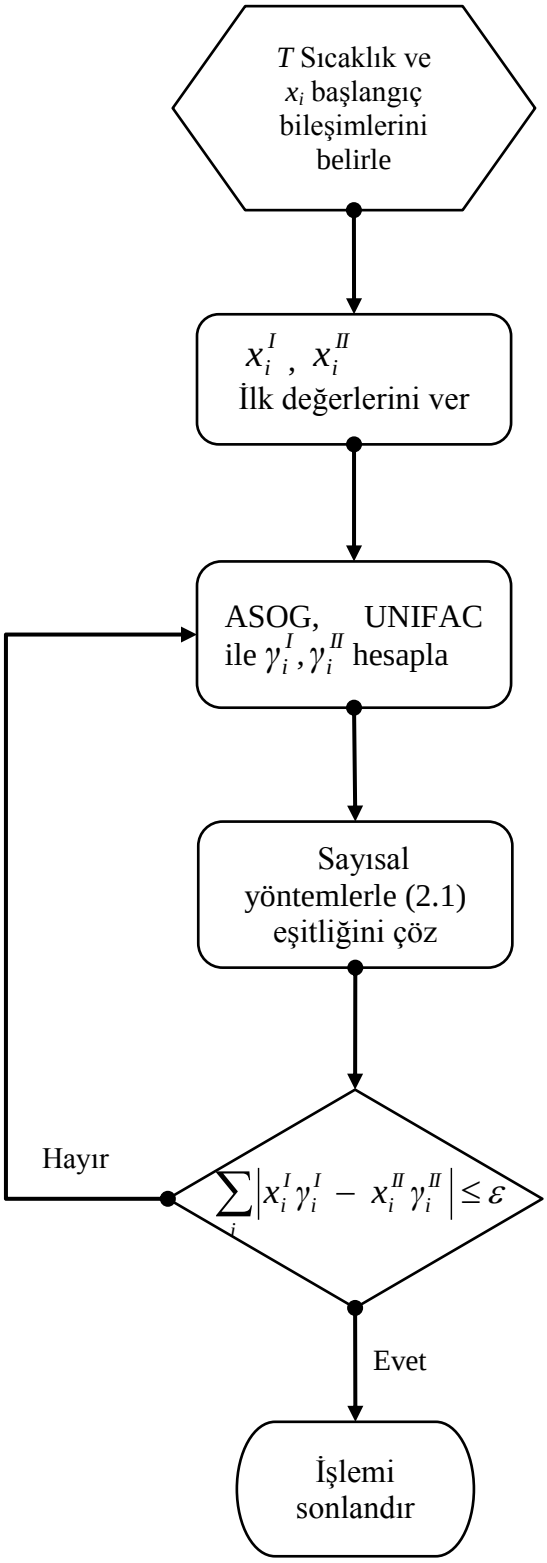


Şekil 2.1: Sıvı karışımının fazlara ayrılarak denge durumuna gelmesi.

(2.1) eşitliği sayısal yöntemlerle çözülerek denge durumundaki sıvı faz bileşimleri bulunabilir. Hesaplamalarda gerekli aktivite katsayıları ASOG ya da UNIFAC yöntemlerinden biriyle elde edilebilir. Sayısal yöntemlerde deneme yanılma işlemlerinin sonlandırılması ise (2.3) şartının sağlanması ile olur.

$$\sum_i \left| x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II} \right| \leq \varepsilon \qquad \textbf{(2.3)}$$

Buna göre ε hata limiti olmak üzere istenilen hassasiyette seçilebilir. Bu yöntemle sıvı-sıvı faz ayırımı hesaplamalarında kullanılabilecek bir algoritma Şekil 2.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi bu tez çalışmasında sıvı-sıvı dengesi hesaplamalarında aktivite katsayıları ASOG ve UNIFAC modelleriyle elde edilmektedir. Bu nedenle ASOG ve UNIFAC modelleri hakkında bilgi verilmesi uygun olacaktır.



Şekil 2.2: LLE hesabı için algoritma.

3 ASOG VE UNIFAC MODELLERİ HAKKINDA BİLGİ

Bu bölümde, tez çalışmasında konu alınan grup katkı yöntemlerinden ASOG ve UNIFAC modelleri özet olarak açıklanacaktır.

3.1 ASOG Yöntemi

ASOG yöntemi, sıvı karışımları sistemde bulunan bileşenlerin içerdikleri fonksiyonel grupların oluşturduğu bir çözelti olarak kabul eder. Sistemde bulunan bileşenlerin aktivite katsayıları grupların etkileşim özelliklerinden yararlanılarak hesaplanır [1]. ASOG modelinde i bileşenine ait aktivite katsayısı γ_i,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{3.1}$$

eşitliği ile verilir. Burada $\ln \gamma_i^C$ moleküllerin şekil ve boyut özelliklerinden yararlanılarak hesaplanan kombinasyonal (combinatorial) terim ve $\ln \gamma_i^R$ gruplar arası etkileşimlerden hesaplanan artık (residual) terimdir.

(3.1) eşitliğindeki kombinasyonal terim $\ln \gamma_i^C$, (3.2) eşitliği ile hesaplanır.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} - \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} + 1 \tag{3.2}$$

Burada v_i^{FH}, i molekülünde bulunan hidrojen hariç toplam atom sayısı; j toplamı çözeltideki tüm bileşenleri kapsamak üzere x_j karışımdaki j bileşenine ait mol fraksiyondur.

(3.1) eşitliğindeki artık terim $\ln \gamma_i^R$ (3.3) eşitliği ile hesaplanır.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{k,i} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \tag{3.3}$$

Bu eşitlikte k, i bileşenindeki tüm grup çeşitlerini kapsamak üzere $v_{k,i}$ hidrojen hariç k grubunda bulunan atom sayısı; $\ln \Gamma_k$, k grubunun çözeltideki aktivite katsayısı;

$\ln \Gamma_k^{(i)}$, k grubunun sadece i bileşeninden oluşan referans çözelti içindeki aktivite katsayısıdır. $\ln \Gamma_k$ parametresi (3.4) eşitliği ile ifade edilir.

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_l X_l a_{k,l} - \sum_l \frac{X_l a_{l,k}}{\sum_m X_m a_{l,m}} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Burada l ve m toplamları çözeltide yer alan tüm grup çeşitlerini kapsamak üzere X_l, l grubunun çözeltideki mol fraksiyonu,

$$X_l = \frac{\sum_i x_i v_{l,i}}{\sum_i \left(x_i \sum_j v_{j,i} \right)} \qquad \textbf{(3.5)}$$

ve $a_{k,l}$, (3.6) eşitliğinde verilen k ile l grup çifti etkileşim parametresidir.

$$\ln a_{k,l} = m_{k,l} + n_{k,l} / T \qquad \textbf{(3.6)}$$

(3.6) eşitliğinde T mutlak sıcaklık olup, $a_{k,l} \neq a_{l,k}$ olmak üzere $m_{k,l}$ ve $n_{k,l}$ deneysel veriler kullanılarak elde edilen sıcaklıktan bağımsız grup etkileşim parametreleridir. ASOG yöntemi için çok sayıda deneysel veri kullanılarak elde edilmiş parametreler literatürde mevcuttur [14].

(3.5) eşitliğinde X_l tek bileşenden oluşan referans çözelti için yazılırsa $\ln \Gamma_k^{(i)}$ parametresi hesaplanabilir. Bu durumda yeni (3.5) eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$X_l = \frac{v_l^{(i)}}{\sum_j v_j^{(i)}} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Burada $v_l^{(i)}$, (i) referans çözeltisini oluşturan bileşiğe ait l grubunun atom sayısıdır.

ASOG yönteminde bileşiklerin içerdikleri fonksiyonel gruplar belirlenirken, birer karbon atomu içeren CH_3, CH_2, CH ve C gruplarının aynı etkileşimi yaptığı kabul edilmektedir. Ancak $v_{k,i}$ parametresi hesaplanırken, CH_3 ve CH_2 için $v_{k,i} = 1$, CH için $v_{k,i} = 0.8$, C için $v_{k,i} = 0.5$ olarak alınır. Diğer bir istisna durumu ise tek oksijen atomu içeren H_2O grubu için $v_{k,i} = 1.6$ 'dır.

3.2 UNIFAC Yöntemi

UNIFAC yöntemi temelde ASOG yöntemi ile aynı prensiplere dayandırılarak geliştirilmiştir. i bileşenine ait aktivite katsayısı γ_i, ASOG yönteminde olduğu gibi (3.1) eşitliği ile verilir [2].

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{3.1}$$

Burada $\ln \gamma_i^C$, UNIFAC kombinasyonal (combinatorial) terimi (3.8) eşitliği ile ifade edilir.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{3.8}$$

Burada,

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{3.9}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{3.10}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{3.11}$$

olarak ifade edilir. Bu eşitliklerde j indisi ile verilen toplamlar sistemdeki tüm bileşikleri kapsamakta olup,

x_i : i bileşeninin karışımdaki mol fraksiyonu,

θ_i : i bileşeninin yerel alan fraksiyonu (local area fraction),

Φ_i : i bileşeninin parça fraksiyonu (segment fraction),

q_i : i molekülü başına düşen yüzey alan oranı (yüzey terimi) [38],

r_i : i molekülü başına düşen parça oranıdır (hacim terimi) [38].

q_i ve r_i değerleri (3.12) ve (3.13) eşitlikleri kullanılarak hesaplanır.

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \qquad \textbf{(3.12)}$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \qquad \textbf{(3.13)}$$

Burada k toplamı bileşikte yer alan tüm fonksiyonel grupları kapsamakta olup,

$v_k^{(i)}$: i bileşeninde bulunan k fonksiyonel grubu sayısı,

Q_k : k fonksiyonel grubu için alan parametresi,

R_k : k fonksiyonel grubu için hacim parametresidir.

(3.1) eşitliğinde $\ln \gamma_i^R$ terimi UNIFAC için (3.14) eşitliği ile verilir.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \qquad \textbf{(3.14)}$$

Burada k toplamı karışımda yer alan tüm grupları kapsamakta olup,

Γ_k : k fonksiyonel grubunun karışım içindeki aktivite katsayısı,

$\Gamma_k^{(i)}$: k fonksiyonel grubunun saf i bileşiği içindeki aktivite katsayısıdır.

Her iki grup aktivite katsayısı da (3.15) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{m,k} \right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m \Psi_{k,m}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{n,m}} \right) \right) \qquad \textbf{(3.15)}$$

(3.15) eşitliğinde m ve n indisleriyle verilen toplamlar karışımda yer alan tüm fonksiyonel grupları kapsamakta olup,

$\Psi_{n,m}$: n ve m grupları arasındaki etkileşim parametresi (3.16) eşitliği ile verilmiştir,

Θ_m: m grubuna ait yüzey fraksiyonu (3.17) eşitliği ile verilmiştir.

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \qquad \textbf{(3.16)}$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{3.17}$$

(3.16) eşitliğinde $a_{mn} \neq a_{nm}$ ve $m = n \Rightarrow a_{mn} = 0$ olup, a_{mn} gruplar arası etkileşim parametresidir. a_{mn} için kapsamlı veri tabloları mevcuttur [1].

(3.17) eşitliğinde X_m, m grubunun karışım içindeki mol fraksiyonu olup,

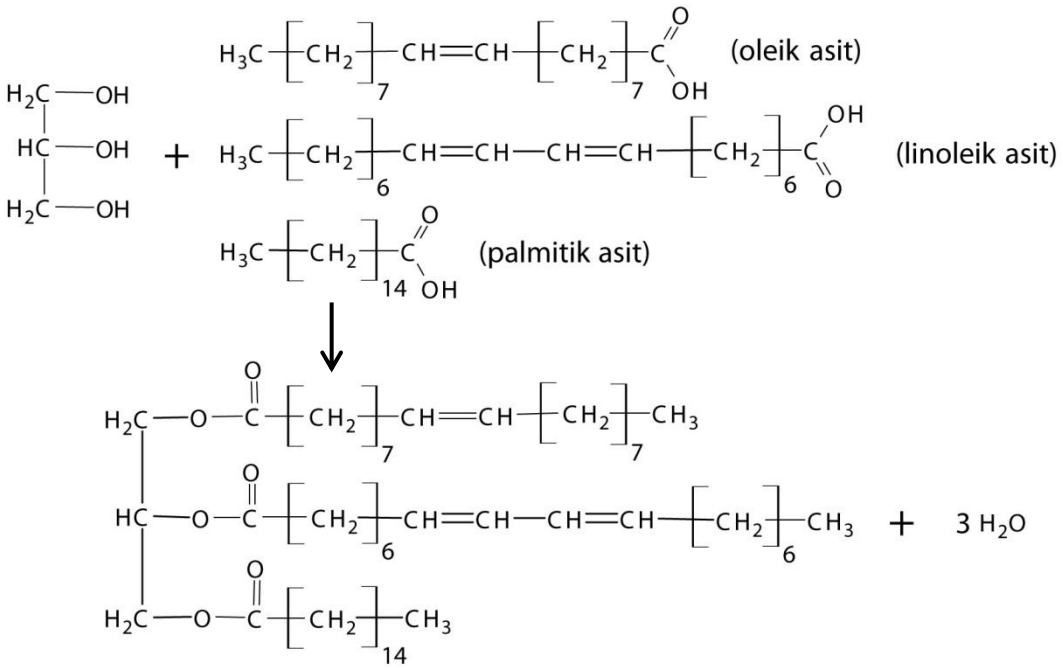
$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \left(v_n^{(j)} x_j \right)} \tag{3.18}$$

ifadesiyle verilir. Burada *j* indisi ile verilen toplam karışımdaki tüm bileşenleri; *n* indisi ile verilen toplam *j* bileşeni içindeki grupları kapsamaktadır.

4 ÇALIŞMADA KULLANILAN SIVI-SIVI DENGE SİSTEMLERİ

Bu çalışmada, Çizelge 4.1'de verilen sıvı-sıvı denge sistemlerine ait deneysel veriler kullanılmıştır. Çizelgeden de görüldüğü gibi incelenen sıvı-sıvı denge sistemleri su, trigliserit, kısmi gliserit, yağ asitleri ve çeşitli organik çözücülerden oluşmaktadır.

Gliseritler, yağ asitlerinin gliserol ile oluşturduğu bileşiklerdir. Bir gliserole üç yağ asidi bağlanmasıyla oluşan gliserit molekülüne trigliserit yada triaçilgliserol (TAG) denir. Şekil 4.1'de temsili olarak görüldüğü gibi gliserole bağlanan bu yağ asitleri birbirlerinden farklı cinslerde olabilmektedir. Bu nedenle yağda bulunan tüm TAG molekülleri birbirinin aynı değildir. Sıvı-sıvı dengesi hesaplamalarında bu durum göz önüne alınması gereken önemli bir noktadır.



Şekil 4.1: Gliserol ve farklı cins yağ asitlerinden TAG oluşumu.

Çalışmada kullanılan yağların TAG bileşimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Tez çalışmasında yararlanılan deneysel sıvı-sıvı denge sistemleri.

Sistem Bileşenleri	Sıcaklık (K)	Kaynak
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol	298.2	[25]
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	298.2	[25]
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol	298.2	[26]
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	298.2	[26]
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	293.15-303.15	[27]
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı-Su	293.15-303.15	[27]
Etanol-Oleik Asit-Mısır Yağı	298.2	[17]
Etanol-Oleik Asit-Triolein	293.15-303.15	[17]
Etanol-Strearik Asit-Triolein	303.15-318.15	[17]
Etanol-Su-Dilaurin-Trilaurin	333.15	[28]
Etanol-Su-Monolaurin-Dilaurin	333.15	[28]
Isopropil Alkol-Oleik Asit-Kanola Yağı	283.15	[27]
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol	288.15-318.15	[29]
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	288.15-318.16	[29]
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	298.2	[26]
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	298.2	[26]
Metanol-Dilaurin-Trilaurin	333.15	[28]
Metanol-Heptan-Metil Asetat	288.15	[18]
Metanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	293.15-303.15	[27]
Metil Oleat-Gliserol-Hekzan-Metanol	293.15	[19]
Mısır Yağı-Oleik Asit-Etanol	303.15-313.16	[30]
Mısır Yağı-Oleik Asit-Metanol	303.15-313.16	[30]
Pamuk Çekirdeği Yağı-Etanol	298.15-333.15	[31]
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol	298.2	[32]
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	298.2	[32]
Rafine Ayçiçeği Yağı-Etanol	298.15-333.15	[31]
Rafine Ayçiçeği Yağı-Oleik Asit-Metanol	303.15-313.15	[33]
Rafine Palm Olein-Etanol	298.15-333.15	[31]
Rafine Palm Yağı-Etanol	298.15-333.15	[31]
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol	318.2	[34]
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	318.2	[34]
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol	318.2	[34]
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol-Su	318.2	[34]
Rafine Pirinç Kabuğu Yağı-Etanol	298.15-333.15	[31]
Rafine Soya Yağı-Etanol	298.15-333.15	[31]
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol	298.2	[35]
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	298.2	[35]
Su-Levulinik Asit-Dimetil Adipat	298.15	[21]
Su-Levulinik Asit-Dimetil Glutarat	298.15	[21]
Su-Levulinik Asit-Dimetil Suksinat	298.15	[21]
Su-Propanoik Asit-Dietil Adipat	298.15	[23]
Su-Propanoik Asit-Dietil Glutarat	298.15	[23]
Su-Propanoik Asit-Dietil Suksinat	298.15	[23]
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol	298.2	[35]
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	298.2	[35]
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol	298.2	[35]
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	298.2	[35]
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	298.2	[25]
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	298.2	[25]

Çizelge 4.2: Çalışmada yer alan yağların TAG bileşimleri (% mol).

TAG		Sarımsak yağı [35]	Üzüm çekirdeği yağı[35]	Susam yağı[35]	Jatropha curcas yağı[29]	Palm yağı [34]	Soya yağı [31]	Ayçiçek yağı [31]	Pirinç kabuğu yağı[32]	Pamuk çekirdeği yağı [36]	Palm olein [31]	Brazilya fıstık yağı[26]	Macadamia fıstığı yağı[26]	Mısır yağı [30]	Avakado çekirdeği yağı [25]
Mol Ağ. g/mol	X[a]:Y[b]														
779.29	46:0														
777.28	46:1					0.85					0.52				0.81
775.26	46:2														0.79
807.32	48:0					5.91					1.96				
805.33	48:1					1.55					1.44		0.81		
803.31	48:2					0.66				0.73	0.59		1.92		1.53
801.3	48:3														2.16
799.28	48:4														1.12
835.37	50:0					1.83					0.64				
833.37	50:1	1.89		1.08	2.46	28.75	1.01	0.5	5.1	2.9	23.45	2.39	1.94	1.73	2.96
831.35	50:2	2.66	1.08	2.27	2.51	7.06	2.08	0.97	4.97	10.44	6.82	3.27	8.85	2.53	3.32
829.35	50:3								0.56	1.42	0.57		6.99		0.92
827.34	50:4									0.92					
861.45	52:1	0.6		0.74	2.21	5.98	0.71		0.79	0.58	5.24	3.41	1.52	0.58	1.09
859.4	52:2	6.24	2.16	4.09	9.39	23.42	3.91	3.27	10.41	3.98	25.82	9.69	14.48	5.46	8.89
857.39	52:3	15.24	7.04	10.84	13.6	9.91	10.3	8.88	18.15	14.39	12.42	13.73	21.77	13.37	15.4
855.37	52:4	10.97	11.41	12.15	6.71	1.12	11.44	8.59	9.36	25.66	1.94	9.43	1.47	9.94	8
853.38	52:5			2.59			2.52		0.85	0.98					
889.46	54:1				0.57	0.82					0.69	1.22	1.12		
887.46	54:2	1.18	0.88	1.33	3.87	2.49	1.31	1.91	1.07	0.53	3.04	5.25	7.06	0.95	2.12
885.43	54:3	6.36	4.4	5.35	13.32	5.7	5.27	7.88	7.09	1.84	8.16	12.44	23.42	6.34	8.48
883.43	54:4	18.05	14.24	13.78	22.34	3.25	13.79	20.65	17.84	6.23	5.28	17.55	2.26	19.41	17.33
881.41	54:5	23.33	27.86	21.72	17.63	0.7	21.86	29.53	16.75	13.47	1.42	14.83		25.94	16.12
879.4	54:6	11.6	30.21	18.03	5.39		18.11	17.82	6.36	15.93		6.79		13.14	6.07
877.38	54:7	0.59		4.89			5.84		0.7					0.62	
875.36	54:8			0.53											
915.53	56:2												3.48		0.58
913.52	56:3	0.65					1.85						2.91		1.25
911.51	56:4	0.64		0.61											1.06
939.55	58:4		0.71												

a: Gliserolden gelenler hariç molekülde yer alan toplam karbon sayısı.

b: Molekülde bulunan toplam çift bağ sayısı.

Gliserol molekülüne tek bir yağ asidi bağlanması durumunda monogliserit, iki yağ asidi bağlanması durumunda ise digliserit oluşur. Bu yapılara kısmi gliseritler denir. Kısmi gliseritlerde boşta kalmış hidroksil grupları, molekülü yüksek derecede polar yapmaktadır. Dolayısıyla kısmi gliseritler yüksek çözücü özelliğe sahiptir. Monolaurin ve dilaurin bileşikleri incelenen sıvı-sıvı sistemlerinde yer alan kısmi gliseritlerdir.

İncelenen yağ sistemlerinde, yağ asitlerinden bir tanesi serbest olarak ortamda bulunmaktadır. Bu yağ asitleri strearik asit, oleik asit, linoleik asit veya palmitik asittir.

İncelenen sıvı-sıvı denge sistemlerinde bulunan çözücüler; su, alkollerden metanol, etanol, isopropanol, polar olmayan çözücülerden hekzan ve heptandır.

Bunlar dışında Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi karboksilik asitler ve bazı ester çeşitleri yararlanılan sıvı-sıvı sistemlerinde yer alan diğer bileşiklerdir.

5 PARAMETRE OPTİMİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEM: NELDER-MEAD

Optimizasyon işlemi türevli ve doğrudan yöntemler olmak üzere iki şekilde yapılabilir [39]. ASOG ve UNIFAC yöntemlerinin türevleri alınamadığı için parametre optimizasyonu ancak doğrudan yöntemler ile yapılabilir. Yenilenecek parametre sayısı birden fazla olduğu için optimizasyon çok boyutlu olarak gerçekleştirilir. Grup etkileşim parametrelerini sınırlayan herhangi bir etken olmadığı için de, optimizasyon kısıtlamasız olarak yapılır. Bu kriterlere uygun, hızlı bir optimizasyon yöntemi, Nelder-Mead doğrudan arama yöntemidir.

Nelder-Mead doğrudan arama yöntemi, türevi alınamayan ve çok değişkenli fonksiyonların kısıtlamasız minimizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir algoritmadır [40].

Nelder-Mead yönteminin kullandığı dört sabit değeri öncelikle belirlenmelidir. Bunlar yansıma (ρ), genişleme (χ), daralma (γ) ve çekme (σ) katsayılarıdır. Bu katsayılar aşağıdaki şartları sağlamalıdır [41].

$$\rho > 0, \quad \chi > 1, \quad \chi > \rho, \quad 0 < \gamma < 1 \quad \text{ve} \quad 0 < \sigma < 1 \tag{5.1}$$

Genel olarak kullanılan Nelder-Mead parametreleri ise şu şekildedir:

$$\rho = 1, \quad \chi = 2, \quad \gamma = 0.5 \quad \text{ve} \quad \sigma = 0.5 \tag{5.2}$$

Nelder-Mead yöntemi *n* adet değişken için her biri *n* boyutlu uzayda tanımlanmış *n+1* adet noktadan (verteks) oluşan bir simpleks ile çalışır. *k* numaralı iterasyonda bu noktalar $x_1^k,...,x_{n+1}^k$ olsun. Bu noktalar ile hesaplanmış hedef fonksiyon değerleri de $f_1^k,...,f_{n+1}^k$ olsun. f değeri minimize edilmek istendiğinden, en küçük f değeri "en iyi" ve en büyük f değeri "en kötü" olarak adlandırılabilir. Bu şekilde f değerleri sıralandığında [42],

$$f_1^k < f_2^k < \ldots < f_n^k < f_{n+1}^k \quad \textbf{(5.3)}$$

elde edilir. Burada,

f_1^k : en iyi noktanın fonksiyon değeri,

f_n^k : en kötüden önceki noktanın fonksiyon değeri,

f_{n+1}^k : en kötü noktanın fonksiyon değeri olarak adlandırılır.

Bu fonksiyon değerlerine karşılık gelen noktalar ise,

x_1^k : en iyi nokta,

x_n^k : en kötüden önceki nokta,

x_{n+1}^k : en kötü noktadır.

Yöntemin işleyişi belirli şartlara göre en kötü noktanın ya da en iyi nokta hariç tüm noktaların yenilenmesinden ve oluşan simpleksin bir sonraki iterasyona iletilmesinden ibarettir.

İterasyonlarda ilk işlem, noktaların ve fonksiyon değerlerinin (5.3) ile verilen şartı sağlayacak şekilde sıralanmasıdır. Sıralanmanın ardından aşağıdaki adımlara geçilir [41].

5.1 Yansıtma

(5.4) eşitliği ile yansıma noktası x_r belirlenir.

$$x_r = \bar{x} + \rho\left(\bar{x} - x_{n+1}\right) \quad \textbf{(5.4)}$$

Burada $\bar{x}$ (5.5) eşitliği ile verilen en iyi *n* noktalarının ağırlık merkezidir.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i / n \quad \textbf{(5.5)}$$

Hedef fonksiyonun x_r noktasındaki değeri $f_r = f\left(x_r\right)$ hesaplanır. Eğer $f_1 \le f_r < f_n$ ise x_r en kötü nokta olarak alınır ve iterasyon sonlandırılır. Diğer durumlarda 2. adıma geçilir.

5.2 Genişletme

Eğer $f_r < f_1$ ise (5.6) eşitliği ile genişleme noktası x_e ve bu noktadaki hedef fonksiyon değeri $f_e = f(x_e)$ hesaplanır. Diğer durumda 3. adıma geçilir.

$$x_e = \bar{x} + \chi(x_r - \bar{x}) \tag{5.6}$$

Eğer $f_e < f_r$ ise x_e en kötü nokta olarak alınır ve iterasyon sonlandırılır. Diğer durumda x_r en kötü nokta olarak alınır ve iterasyon sonlandırılır.

5.3 Daraltma

Eğer $f_r \geq f_n$ ise $\bar{x}$ ve x_{n+1} ya da x_r noktalarından daha iyi olanı arasında daraltma yapılır.

5.3.1 Dışa daraltma

Eğer $f_n \leq f_r < f_{n+1}$ ise, (5.7) eşitliği ile daralma noktası x_c ve bu noktadaki hedef fonksiyon değeri $f_c = f(x_c)$ hesaplanır. Diğer durumda içe daralma denenir.

$$x_c = \bar{x} + \gamma(x_r - \bar{x}) \tag{5.7}$$

Eğer $f_c \leq f_r$ ise x_c en kötü nokta olarak alınır ve iterasyon sonlandırılır. Diğer durumda 4. adıma geçilir.

5.3.2 İçe daraltma

Eğer $f_{n+1} \leq f_r$ ise, (5.8) eşitliği ile daralma noktası x_{cc} ve bu noktadaki hedef fonksiyon değeri $f_{cc} = f(x_{cc})$ hesaplanır.

$$x_{cc} = \bar{x} - \gamma(\bar{x} - x_{n+1}) \tag{5.8}$$

Eğer $f_{cc} \leq f_{n+1}$ ise x_c en kötü nokta olarak alınır ve iterasyon sonlandırılır. Diğer durumda 4. adıma geçilir.

5.4 Çektirme

En iyi nokta hariç tüm noktalar (5.9) eşitliği ile yenilenir ve bu noktalardaki hedef fonksiyon değerleri hesaplanır. Ardından elde edilen v_i noktaları bir sonraki iterasyona iletilerek iterasyon sonlandırılır.

$$v_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1), \quad i = 2,...,n+1 \tag{5.9}$$

5.5 İşlemin Sonlandırılması

Her bir iterasyon bitiminde elde edilen en iyi noktanın hedef fonksiyon değeri (5.10) ifadesindeki gibi karşılaştırılır. Eğer hedef fonksiyon değeri belirlenen minimumun (ε) altına düşmüşse işlem sonlandırılır. Son durumdaki x_1 noktası, hedef fonksiyonu minimum yapan noktadır.

$$f_1^h < \varepsilon \tag{5.10}$$

6 ASOG VE UNIFAC İÇİN PARAMETRE OPTİMİZASYONU

ASOG ve UNIFAC grup etkileşim parametrelerinin deneysel verilere göre optimizasyonun yapılabilmesi için öncelikle izlenecek algoritma belirlenmelidir.

6.1 Optimizasyon Algoritmasının Belirlenmesi

Optimizasyon işleminde minimumu ya da maksimumu bulunacak fonksiyona *hedef fonksiyon* denir. Bu çalışmada minimumu bulunacak hedef fonksiyon, grup etkileşim parametrelerinin deneysel sıvı-sıvı dengesi verilerinin sağlanmasını temin edecek şekilde (6.1) eşitliğinde görüldüğü gibi oluşturulmuştur.

$$f = \sum_{k}\sum_{l}\sum_{i}\left(\left|x_h^I - x_d^I\right| + \left|x_h^{II} - x_d^{II}\right|\right) \qquad \textbf{(6.1)}$$

Burada,

k: Her bir LLE sistemi,

l: LLE sistemlerinde her bir farklı bileşim yada sıcaklıktaki denge durumu,

i: Her bir denge durumunda bileşen sayısı,

x_h^I : *i* bileşeninin *I* fazındaki hesaplanan kütle fraksiyonu,

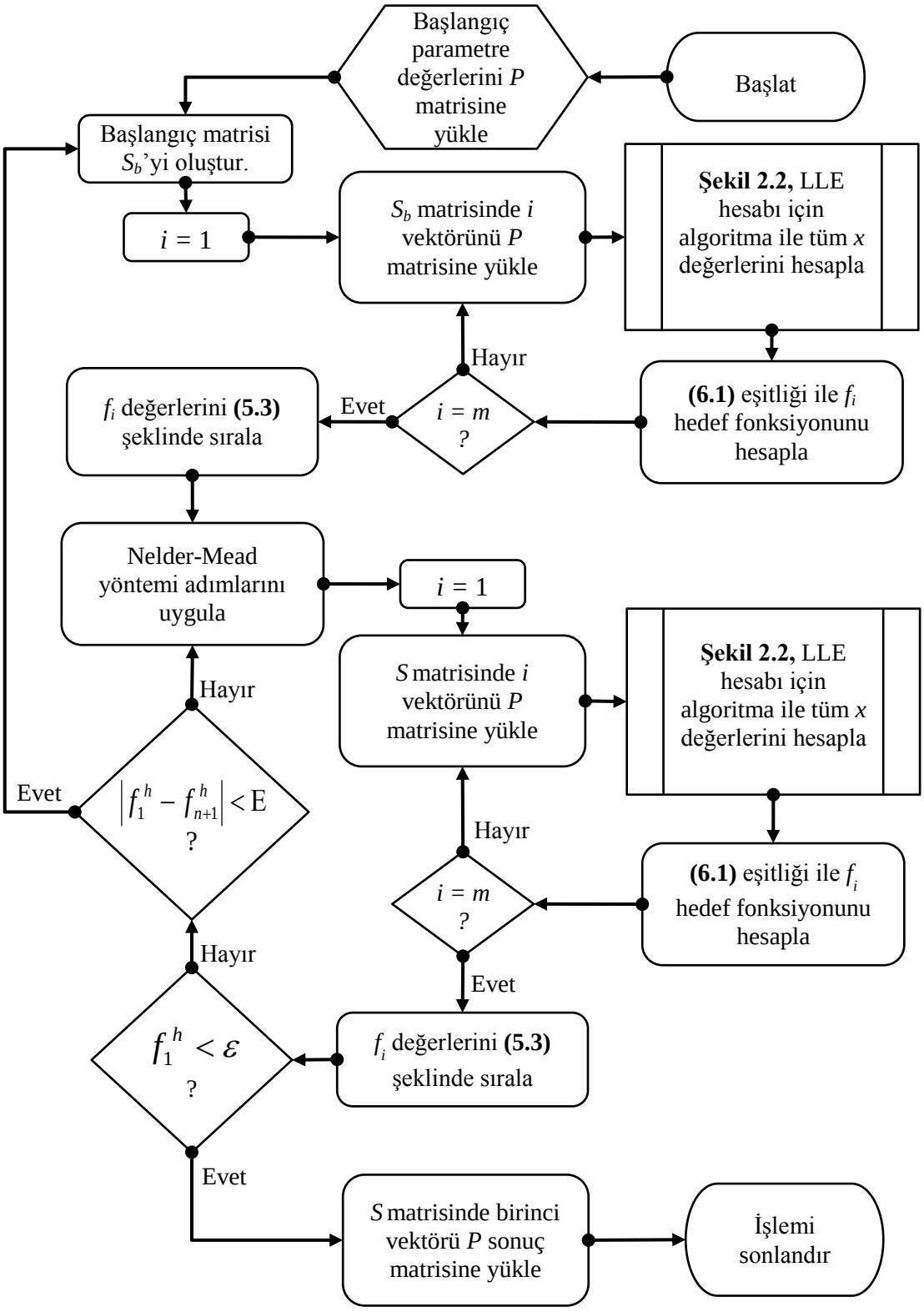
x_d^I : *i* bileşeninin *I* fazındaki deneysel kütle fraksiyonu,

x_h^{II} : *i* bileşeninin *II* fazındaki hesaplanan kütle fraksiyonu,

x_d^{II} : *i* bileşeninin *II* fazındaki deneysel kütle fraksiyonudur.

Deneysel sıvı-sıvı denge değerleri daha önce bahsedildiği üzere literatürden alınmıştır. Hesaplanan değerler ise Şekil 2.2'deki algoritma doğrultusunda ASOG veya UNIFAC yönteminin aktivite katsayılarının hesaplanmasında kullanılmasıyla elde edilmiştir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon işlemleri Şekil 6.1'de verilen algoritma kullanılarak yapılmıştır. Algoritmayı oluşturan aşamalar aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 6.1 : ASOG ve UNIFAC parametre optimizasyonu için algoritma.

ASOG ya da UNIFAC modelleri parametre optimizasyonunda sıvı-sıvı denge sistemini oluşturan fonksiyonel grup çeşidi sayısı n olsun. Her bir grubun diğer gruplarla etkileşiminden $n \times n$ boyutunda bir parametre matrisi yazılır,

$$P = \begin{bmatrix} 0 & a_{1,2} & \ldots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & 0 & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & 0 & a_{n-1,n} \\ a_{n,1} & \ldots & a_{n,n-1} & 0 \end{bmatrix} \quad \textbf{(6.2)}$$

Aynı cins grupların birbirleriyle etkileşimlerinden oluşan parametrelerin değerleri her iki grup katkı yönteminde de 0 olarak kabul edildiğinden, toplamda optimize edilecek $m = n^2 - n$ adet parametre bulunmaktadır. Bu *m* adet parametre aşağıdaki gibi bir vektöre aktarılır.

$$V = \begin{bmatrix} a^1 & \ldots & a^m \end{bmatrix} \quad \textbf{(6.3)}$$

Nelder-Mead yönteminde *m* adet değişken için $(m+1) \times m$ boyutunda bir matris aşağıdaki gibi yazılır,

$$S = \begin{bmatrix} a_{1,1}^1 & a_{1,2}^2 & \ldots & a_{1,m}^m \\ a_{2,1}^1 & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & a_{m-1,m}^m \\ a_{m+1,1}^1 & \ldots & a_{m+1,m-1}^{m-1} & a_{m+1,m}^m \end{bmatrix} \quad \textbf{(6.4)}$$

Optimizasyona başlayabilmek için öncelikle *S* matrisi elemanlarına ilk değerleri verilmelidir. Bu çalışmada ilk değerler, daha önce yayınlanmış parametre değerleri [3, 15] kullanılarak hesaplanmıştır. Nelder-Mead yöntemi ile bir minimuma yakınsandığında, *S* matrisindeki *V* vektörleri de aynı değere yakınsar. Eğer *S* matrisi başlangıç olarak aynı *V* satırlarından oluşturulursa, ilk iterasyonda *f* hedef fonksiyonu değerleri de tek bir değer alır ve bir minimuma yakınsandığı varsayılarak işlem sonlandırılır. Bu sebeple başlangıçta *S* matrisindeki her bir satır farklı olmalıdır.

Bu farklılığı oluşturmak için bir yöntem geliştirilmiştir. *S* matrisinde *V* vektörlerinden oluşan *m+1* adet satır bulunmaktadır. Her bir *V* vektörü, *P* parametreler matrisinin açılmış halidir. *S* matrisinin birinci satırına, literatürde yayınlanmış grup etkileşim parametreleri değerlerinden oluşan bir *V* vektörü yazılsın. İkinci satıra ise, aynı vektörün sadece ilk elemanı bir katsayı ile çarpılarak değiştirilmiş hali yazılsın. Bu şekilde devam edilerek *m+1*'inci satıra, *m.* elemanı bir

katsayı ile çarpılmış V vektörü yazılsın. Böylece başlangıç matrisi S_b aşağıdaki gibi yazılır,

$$S_b = \begin{bmatrix} a_{1,1}^{1} & a_{1,2}^{2} & \dots & a_{1,m}^{m} \\ k_1 \cdot a_{2,1}^{1} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & k_2 \cdot a_{2,2}^{2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_{m-1,m}^{m} \\ a_{m+1,1}^{1} & \dots & a_{m+1,m-1}^{m-1} & k_m \cdot a_{m+1,m}^{m} \end{bmatrix} \quad \textbf{(6.5)}$$

Buradaki k katsayıları 0 ile 2 arasında bir değer olup, her bir V vektörü P matrisine dönüştürüldüğünde minimum bir f hedef fonksiyonu değeri verecek şekilde, tek boyutlu optimizasyon yapılarak hesaplanmıştır. Tek boyutlu optimizasyon yöntemi olarak "Golden Bölme Araması Yöntemi" kullanılmış olup, yöntem Ek A'da özet olarak açıklanmıştır. Böylece başlangıç matrisi S_b, her biri farklı bir minimum üzerinde, farklı V vektörlerinden oluşacak şekilde belirlenmiş olur. Bu aynı zamanda çok boyutlu optimizasyonun iyileştirilmiş noktalardan hızlıca başlamasını sağlar.

S matrisinde bulunan her bir satırdaki değişkenler V vektörü üzerinden P matrisine geri aktarılarak grup etkileşim parametreleri matrisi yeniden oluşturulabilir. Bu parametreler kullanılarak hesaplanmış hedef fonksiyonu değerleri (6.6) eşitliğindeki gibi bir F matrisine yazılır.

$$F = \begin{bmatrix} f_1 \\ \dots \\ f_m \end{bmatrix} \quad \textbf{(6.6)}$$

F matrisinin ilk değerleri, S_b matrisindeki satırlar P matrisine aktarılıp hedef fonksiyonlar hesaplanarak elde edilir. İlk değerler elde edildikten sonra F matrisi elemanları (5.3) ifadesini saylayacak şekilde sıralanır. Daha sonra Nelder-Mead yönteminin adımlarına geçilir.

Her bir adımda elde edilen yeni S matrisi kullanılarak, F matrisi yukarıda açıklandığı şekilde yeniden hesaplanır. F matrisi değerlerinin sıralanmasıyla hedef fonksiyon değeri en küçük olan f_1 değeri ve belirlenen minimum değeri ε (5.10) ifadesi ile karşılaştırılır. Eğer istenilen minimum elde edilmişse işlem sonlandırılır, değilse tekrar Nelder-Mead adımlarına dönülür ve iterasyonlar devam ettirilir.

Nelder-Mead yöntemi ile çoğu zaman hızlı bir şekilde yakınsama sağlanmakla birlikte, yapısı gereği bazen yerel minimumlar bulunabilmektedir. Bu durum yakınsanan minimumun deneysel verilere istenen düzeyde yakın olmamasıyla anlaşılır. Her bir iterasyon bitiminde en iyi ve en kötü noktalara ait hedef fonksiyon değerleri (6.7) ifadesindeki gibi karşılaştırılır. Eğer aralarındaki fark belirlenen yakınsama kriterinden (E) küçükse, bir yakınsamanın olduğu anlaşılır.

$$\left| f_1^h - f_{n+1}^h \right| < \mathrm{E} \qquad \textbf{(6.7)}$$

Yakınsamaya rağmen (5.10) eşitsizliği sağlanamamış ise, bu yerel bir minimumun bulunduğunu gösterir ve elde edilen son parametre matrisi kullanılarak tüm işlemler ilk değerlerin hesaplanmasıyla yeniden başlar. Böylece yerel bir minimumda tıkanmış olan iterasyonlar, farklı minimum noktalarından yeniden başlatılmış olur.

İterasyonlar sonlandırıldığında elde edilen en küçük *f* değerine karşılık gelen *V* vektörü değerleri *P* matrisine yazılır ve sonuç olarak alınır.

Geliştirilen yöntemde grup etkileşim parametreleri birden çok sıvı-sıvı denge sistemi için aynı anda optimize edilmektedir. Sistemler ve içerdikleri gruplar farklı olsalar da, optimize edilen parametre matrisi sistemlerdeki bütün grupları kapsayacak şekilde tektir. Böylelikle yeni parametre değerleri birden çok sıvı-sıvı denge sistemine göre hesaplanmış olur.

6.2 Gerekli Verilerin Optimizasyonda Kullanılmak Üzere Hazırlanması

Grup etkileşim parametrelerinin incelenen sıvı-sıvı sistemlerine göre optimize edilebilmesi için Ek B'de verilen faz dengesi verileri bilgisayar ortamında bir veri tabanına aktarılmıştır. Bu sıvı-sıvı sistemlerinde yer alan bileşikler aşağıda açıklandığı şekilde ASOG ve UNIFAC yöntemlerine göre fonksiyonel gruplara ayrılmıştır.

Yağların grup katkı yöntemlerine göre fonksiyonel gruplara ayrılabilmesi için, yağı oluşturan trigliseritlerin içerdikleri fonksiyonel grupların ortalama sayıları belirlenir. Böylelikle yağlar tek bir trigliserit cinsinden oluşmuş kabul edilir. Böyle bir ortalamanın alınabilmesinin nedeni, grup katkı yöntemlerinde grupların molekül üzerindeki yerlerinin değil sadece varlıklarının anlam taşımasıdır. Yağların ortalama mol ağırlıkları ise (6.8) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\left\langle M_{YAĞ} \right\rangle = \sum_{i}^{n} M_{TAG_i} \times \frac{\%\mathrm{TAG}_i}{100} \qquad \textbf{(6.8)}$$

Tez çalışmasında kullanılan her yağ cinsini oluşturan trigliserit çeşitlerinin içerdikleri fonksiyonel grup sayılarının ortalaması alınarak, yağların ASOG ve UNIFAC yöntemlerine göre içerdikleri fonksiyonel gruplar Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Yağların grup katkı yöntemlerine göre fonksiyonel grup dağılımları.

Yağ Cinsi	UNIFAC Grup Sayıları					ASOG Atom Sayıları			
	$\nu_{k,i}$					$\nu_{k,i}$			ν_i^{FH}
	CH_3	CH_2	CH	CH=CH	CH_2COO	CH_2	C=C	COO	
Avakado Çekirdeği Yağı	3	38.665	1	3.51	3	45.465	7.02	9	61.685
Ayçiçek Yağı	3	37.844	1	4.34	3	44.644	8.68	9	62.524
Brazilya Fıstık Yağı	3	39.153	1	3.448	3	45.953	6.896	9	62.049
Jatropha Curcas Yağı	3	39.078	1	3.542	3	45.878	7.084	9	62.162
Kanola Yağı	3	37.984	1	4.286	3	44.784	8.572	9	62.556
Macadamia Fıstığı Yağı	3	40.325	1	2.572	3	47.125	5.144	9	61.469
Mısır Yağı	3	38.056	1	4.096	3	44.856	8.192	9	62.248
Palm Olein	3	40.509	1	2.017	3	47.309	4.034	9	60.543
Palm Yağı	3	40.552	1	1.758	3	47.352	3.516	9	60.068
Pamuk Çekirdeği Yağı	3	37.715	1	3.849	3	44.515	7.698	9	61.413
Pirinç Kabuğu Yağı	3	38.689	1	3.545	3	45.489	7.09	9	61.779
Sarımsak Yağı	3	38.214	1	3.984	3	45.014	7.968	9	62.182
Soya Yağı	3	37.531	1	4.401	3	44.331	8.802	9	62.333
Susam Yağı	3	37.467	1	4.401	3	44.267	8.802	9	62.269
Üzüm Çekirdeği Yağı	3	37.196	1	4.686	3	43.996	9.372	9	62.568
Yer Fıstığı Yağı	3	37.203	1	3.59	3	44.003	7.18	9	60.383

Çalışmada yer alan diğer bileşiklerin ASOG ve UNIFAC yöntemlerine göre içerdikleri fonksiyonel gruplar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Model parametrelerinin optimizasyonu için belirlenmesi gereken son parametreler, Nelder-Mead yöntemine ait yansıma (ρ), genişleme (χ), daralma (γ) ve çekme (σ) katsayılarıdır. Bu tez çalışmasında yapılan tüm optimizasyon işlemlerinde bu katsayılar (5.2) eşitliklerinde verilen değerler olarak alınmıştır.

Çizelge 6.2: Çalışmada kullanılan yağlar hariç bileşiklerin grup katkı yöntemlerine göre içerdikleri grup ve atom sayıları.

Madde	Mol Ağ. (gr/mol)	UNIFAC Grup Sayıları $\nu_{k,i}$									ASOG Atom Sayıları $\nu_{k,i}$						ν_i^{FH}
		CH_3	CH_2	CH	CH=CH	OH	CH_3COO	CH_2COO	CH_3CO	COOH	CH_2	C=C	OH	COO	CO	COOH	
Dietil Adipat	202.26	2	4					2			8			6			14
Dietil Glutarat	188.22	2	3					2			7			6			13
Dietil Suksinat	174.02	2	2					2			6			6			12
Dilaurin	456.7	2	20	1		1		2			24.8		1	6			32
Dimetil Adipat	174.2	2	2				2				6			6			12
Dimetil Glutarat	160.17	2	1				2				5			6			11
Dimetil Suksinat	146.14	2					2				4			6			1
Etanol	46.07	1	1			1					2		1				3
Gliserol	92.09		2	1		3					2.8		3				6
Hekzan	86.18	2	4								6						6
Hekzanol	102.17	1	5			1					6		1				7
Heptan	100.21	2	5								7						7
Isobutyl Alkol	74.122	2	1	1		1					3.8		1				5
Isopropil Alkol	60.01	2		1		1					2.8		1				4
Levulinik Asit	116.11		2						1	1	3				2	3	8
Linoleik Asit	280.45	1	12		2					1	13	4				3	2
Metanol	32.04						CH_3OH:1				1		1				2
Metil Asetat	74.08	1					1				2			3			5
Metil Oleat	296.49	1	14		1		1				16	2		3			21
Monolaurin	274.4	1	11	1		2		1			13.8		2	3			19
Oleik Asit	282.46	1	14	1	1					1	15	2				3	2
Palmitik Asit	256.42	1	14							1	15					3	18
Propanoik Asit	74.08	1	1							1	2					3	5
Strearik Asit	284.48	1	16							1	17					3	2
Su	18.01						H_2O:1							H_2O:1.6			1
Trilaurin	639	3	29	1				3			35.8			9			45
Triolein	885.43	3	41	1	3			3			47.8	6		9			63

6.3 Optimizasyon Algoritmasının Çalıştırılması

Gerekli bütün değişken ve parametrelerin belirlenmesiyle Şekil 6.1'deki algoritmaya göre optimizasyon işlemi gerçekleştirilir. Yapılan parametre optimizasyonunda Çizelge 6.3'te verilen ve bu tez çalışmasında parametre değerleri yenilenecek tüm grupları temsil eden 23 adet sıvı-sıvı denge sisteminin deneysel verileri kullanılmıştır. Ancak bu deneysel verilerin tamamı aynı anda kullanılmamıştır. Daha az sayıda fonksiyonel grup içeren sistemlere ait deneysel veriler öncelikli olarak kullanılmıştır. Bu şekilde, kullanılan veri sayısı arttırılarak en sonunda Çizelge 6.3'teki tüm sistemlere ait deneysel veriler optimizasyon işleminde kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında incelenen sıvı-sıvı denge sistemlerini oluşturan bileşikler incelendiğinde, ASOG model parametreleri optimizasyonunda toplam 7 çeşit grup bulunduğu görülür. Böylece ASOG modeli için toplam $2\times\left(7^2-7\right)=82$ grup etkileşim parametresi değişken olarak alınır. Optimizasyonda bu değişkenler için 6806 eleman içeren 83×82 boyutunda bir *S* matris oluşturulur.

Aynı inceleme UNIFAC modeli için yapıldığında 8 çeşit grup etkileşim parametresi değerlerinin optimizasyon işlemine alındığı görülür. Böylelikle UNIFAC model parametreleri optimizasyonunda $8^2-8=56$ gruplar arası etkileşim parametresine karşılık, 3192 eleman içeren 57×56 boyutunda bir *S* matrisi oluşturulur.

Optimizasyon işleminde kullanılan Şekil 6.1'deki algoritma bir çok döngüden oluşmaktadır. Bu döngüler de kendi içlerinde derin alt döngülerden oluşmaktadır. Kullanılan matrislerin de boyutları göz önüne alındığında, optimizasyon işlemlerinin ancak yüksek hızlı bilgisayarlarda gerçekleştirilebileceği görülür. Bu tez çalışmasında optimizasyon işlemleri 2.66 GHz hızında çalışan 4 çekirdekli işlemciye ve yeterli depolama alanına sahip bir bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. Bu bilgisayar kullanılarak Çizelge 6.3'teki tüm sistemler optimizasyona dahil edildiğinde, Şekil 6.1'deki algoritmanın 100 iterasyonunun ne kadar sürede gerçekleştiği ölçülmüştür. Bu işlem aktivite katsayılarının hesaplanmasında ASOG kullanılarak 2 dakika 55 saniye ve UNIFAC kullanılarak 2 dakika 50 saniye sürmüştür.

Çizelge 6.3: Parametre optimizasyonunda kullanılan sıvı-sıvı denge sistemleri.

Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı
Etanol-Oleik Asit-Mısır Yağı
Etanol-Oleik Asit-Triolein
Etanol-Strearik Asit-Triolein
Etanol-Su-Dilaurin-Trilaurin
Etanol-Su-Monolaurin-Dilaurin
Isopropil Alkol-Oleik Asit-Kanola Yağı
Metanol-Dilaurin-Trilaurin
Metanol-Heptan-Metil Asetat
Metanol-Oleik Asit-Kanola Yağı
Mısır Yağı-Oleik Asit-Metanol
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol
Rafine Ayçiçek Yağı-Etanol
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol-Su
Rafine Pirinç Kabuğu Yağı-Etanol
Rafine Soya Yağı-Etanol
Su-Levulinik Asit-Dimetil Glutarat
Su-Propanoik Asit-Dietil Glutarat
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su

7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çizelge 6.3'te isimleri verilen sıvı-sıvı denge sistemlerinin faz bileşimlerine göre ASOG ve UNIFAC modelleri için optimizasyon sonucu elde edilen yeni grup etkileşim parametre değerleri sırasıyla Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Parametre optimizasyonu sonucu elde edilen ASOG grup etkileşim parametre değerleri.

$m_{k,l}$	CH_2	C=C	H_2O	OH	CO	COO	COOH
CH_2	0	1.9755	-0.2287	-41.7138	-13.3487	-17.6832	9.2059
C=C	-1.0891	0	5.2676	-56.3548	0.1444	-2.6317	0.1433
H_2O	0.6485	-25.9159	0	1.4203	0.0173	-2.4152	-0.3535
OH	0.0318	0.6116	-5.9125	0	-0.5972	0.0476	4.6015
CO	-2.0159	-1.6404	0.4482	-0.2054	0	-1.9981	0.21799
COO	-0.4079	-0.2423	-2.6891	-0.0279	-0.2396	0	6.7607
COOH	-11.5407	26.1693	-2.1355	1.6339	-0.9986	-1.9818	0
$n_{k,l}(K)$	CH_2	C=C	H_2O	OH	CO	COO	COOH
CH_2	0	-308.22	-267.49	8028.75	-13.94	355.32	-4074.24
C=C	-0.0135	0	-1655.86	15353.26	40.50	218.78	41.99
H_2O	-1725.70	-480.22	0	-269.93	-752.59	611.71	11.56
OH	-2604.54	-17607.5	1813.01	0	2.05	-531.18	-1424.69
CO	526.56	109.80	-154.61	1.08	0	575.38	-990.65
COO	172.66	380.92	657.72	2.07	-648.71	0	-2220.90
COOH	3970.45	-7281.72	800.14	250.46	-5191.74	224.75	0

Çizelge 7.2: Parametre optimizasyonu sonucu elde edilen UNIFAC grup etkileşim parametre değerleri.

$a_{m,n}$(K)	CH_3	CH=CH	OH	CH_3OH	H_2O	CH_3CO	CH_3COO	COOH
CH_3	0	1468.23	1557.63	651.01	1132.8	-306.30	515.46	1.5523
CH=CH	-208.01	0	177.62	978.04	186.45	182.60	150.98	-18.587
OH	153.49	362.61	0	-6.1425	275.63	-52.889	222.67	18.555
CH_3OH	7.33	439.05	275.59	0	-181.00	23.39	-10.955	69.747
H_2O	-17.662	749.13	-137.87	289.60	0	-619.51	78.088	26.907
CH_3CO	42.514	42.92	-203.23	108.70	-33.599	0	94.326	-828.23
CH_3COO	-170.71	913.59	314.45	704.01	261.5	224.38	0	427.59
COOH	0.3009	761.89	-396.63	-430.20	-221.33	172.94	-356.55	0

Bu çalışmada incelenen sıvı-sıvı denge sistemleri, literatür parametre değerleri ve elde edilen yeni parametre değerleri kullanılarak ASOG ve UNIFAC yöntemleriyle hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmış olup ortalama sapma ve standart sapma değerleri ASOG ve UNIFAC modelleri için sırasıyla Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'te verilmiştir. Her bir faz için toplam mutlak sapma,

$$D_k = \sum_{l}^{b} \sum_{i}^{a} \left| x_i^h - x_i^d \right| \qquad \textbf{(7.1)}$$

ortalama sapma,

$$\overline{D}_k = D_k \,/\left(a \times b\right) \qquad \textbf{(7.2)}$$

standart sapma,

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum_{l}^{b} \sum_{i}^{a} \left(\left| x_i^h - x_i^d \right| - \overline{D}_k \right)^2}{a \times b}} \qquad \textbf{(7.3)}$$

eşitlikleri ile hesaplanır. Bu eşitliklerde,

k: Her bir LLE sistemi fazı,

a: Her bir denge durumundaki toplam bileşen sayısı,

b: LLE sistemlerinde toplam denge durumu sayısı,

l: LLE sistemlerinde her bir farklı bileşim yada sıcaklıktaki denge durumu,

i: Her bir denge durumundaki bileşenler,

x_i^h : *i* bileşeninin bulunduğu fazdaki hesaplanan kütle fraksiyonu,

x_i^d : *i* bileşeninin bulunduğu fazdaki deneysel kütle fraksiyonudur.

Çizelge 7.3: Bu tez çalışması ve literatür ASOG parametre değerleriyle hesaplanan LLE sistemlerinin deneysel verilerden sapmaları.

	Faz I ortalama sapma		Faz II ortalama sapma		Faz I standart sapma		Faz II standart sapma	
Sıvı-sıvı sistemi	He.	Li.	He.	Li.	He.	Li.	He.	Li.
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol	2.04	17.47	1.20	14.30	1.39	13.25	1.65	11.48
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.87	11.41	1.09	5.03	1.83	22.99	1.93	6.48
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol	2.80	16.70	1.58	16.49	2.39	14.34	2.83	13.99
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.30	11.36	1.09	5.20	1.40	23.37	1.86	6.78
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	0.62	7.60	1.61	28.12	1.04	6.01	1.49	27.29
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı-Su	0.90	6.14	0.80	4.66	0.93	6.20	0.90	3.81
Etanol-Oleik Asit-Mısır Yağı	1.17	9.99	2.20	9.92	1.28	6.39	1.98	9.04
Etanol-Oleik Asit-Triolein	1.36	8.21	2.00	10.41	0.72	5.58	1.56	8.24
Etanol-Strearik Asit-Triolein	1.61	10.26	2.22	9.86	1.74	6.71	1.97	8.52
Etanol-Su-Dilaurin-Trilaurin	4.27	13.67	6.79	14.17	3.98	14.02	7.62	23.36
Etanol-Su-Monolaurin-Dilaurin	8.40	15.78	4.31	4.00	6.07	10.94	4.39	2.68
Isopropil Alkol-Oleik Asit-Kanola Yağı	0.95	9.60	1.23	7.69	0.90	9.40	1.31	6.94
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.61	13.25	1.77	30.32	1.50	12.95	1.97	29.70
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	0.59	5.45	1.06	6.48	0.70	7.35	1.12	7.43
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	3.02	17.15	1.36	18.55	2.16	14.71	0.98	15.52
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.81	8.55	1.00	4.40	2.02	16.75	1.29	6.10
Metanol-Dilaurin-Trilaurin	11.08	10.78	6.63	12.37	7.40	7.01	3.08	7.16
Metanol-Heptan-Metil Asetat	3.44	2.33	6.79	5.78	2.77	1.76	5.60	4.89
Metanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	1.56	8.51	1.52	6.27	1.40	7.79	1.62	3.88
Metil Oleat-Gliserol-Hekzan-Metanol	0.91	0.90	1.61	1.56	0.84	0.85	1.52	1.49
Mısır Yağı-Oleik Asit-Etanol	4.57	9.43	5.84	43.62	8.12	5.88	5.14	34.28
Mısır Yağı-Oleik Asit-Metanol	1.90	6.71	0.94	5.18	1.06	4.84	0.64	2.48
Pamuk Çekirdeği Yağı-Etanol	3.07	18.08	3.41	65.48	0.57	6.41	2.78	10.45
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol	3.27	9.33	2.70	9.57	2.77	7.12	2.22	8.08
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.79	5.77	1.29	4.93	2.36	6.48	1.79	4.40
Rafine Ayçiçek Yağı-Etanol	2.19	13.15	1.19	70.72	1.93	6.94	0.80	9.46
Rafine Ayçiçek Yağı-Oleik Asit-Metanol	1.74	6.44	1.86	5.95	0.94	4.84	1.45	3.15
Rafine Palm Olein-Etanol	2.05	20.91	2.79	58.80	1.64	9.76	1.84	14.09
Rafine Palm Yağı-Etanol	2.54	16.72	3.26	70.71	2.06	3.81	2.21	5.73
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol	0.95	14.58	1.21	45.67	0.70	9.10	1.13	30.49
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.02	4.09	1.16	3.86	0.87	3.99	1.28	3.36
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol	0.84	15.00	1.53	45.27	0.86	9.23	1.53	30.33
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol-Su	1.17	4.90	0.81	3.65	1.46	4.65	1.12	3.06
Rafine Pirinç Kabuğu Yağı-Etanol	3.44	17.91	3.19	65.74	1.08	7.50	2.77	11.71
Rafine Soya Yağı-Etanol	2.52	13.91	0.82	70.99	2.37	6.63	0.34	8.92
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol	2.40	15.22	2.28	13.40	2.57	13.11	3.16	10.61
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	1.08	18.57	0.85	6.39	1.51	31.96	1.36	7.76
Su-Levulinik Asit-Dimetil Adipat	1.52	10.86	5.17	10.80	1.40	7.45	3.98	4.75
Su-Levulinik Asit-Dimetil Glutarat	2.34	12.73	4.20	8.06	2.20	8.24	4.02	4.35
Su-Levulinik Asit-Dimetil Suksinat	7.39	7.24	15.10	11.66	5.34	4.67	11.15	6.56
Su-Propanoik Asit-Dietil Adipat	0.64	7.86	1.76	5.39	0.41	5.78	1.56	3.05
Su-Propanoik Asit-Dietil Glutarat	0.39	8.18	2.97	6.00	0.23	6.30	2.11	3.60
Su-Propanoik Asit-Dietil Suksinat	1.26	7.54	4.57	5.22	0.92	5.97	3.12	2.50
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol	2.26	13.92	1.91	11.87	2.49	11.46	3.08	8.54
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	1.40	11.13	0.85	5.14	1.68	22.59	1.33	6.42
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol	2.59	17.33	1.90	11.93	2.57	16.30	2.94	9.05
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	1.44	20.45	0.93	8.57	1.65	33.74	1.33	13.35
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	2.69	15.27	1.65	14.48	1.96	13.05	2.18	11.67
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	1.73	8.62	0.95	4.56	1.83	16.70	1.44	6.16

He.: Bu tez çalışmasında yenilenen grup etkileşim parametreleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu.
Li.: Literatürde mevcut grup etkileşim parametreleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu.

Çizelge 7.4: Bu tez çalışması ve literatür UNIFAC parametre değerleriyle hesaplanan LLE sistemlerinin deneysel verilerden sapmaları.

	Faz I ortalama sapma		Faz II ortalama sapma		Faz I standart sapma		Faz II standart sapma	
Sıvı-sıvı sistemi	He.	Li.	He.	Li.	He.	Li.	He.	Li.
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.14	5.29	1.37	4.78	1.41	3.99	1.04	3.56
Avakado Çekirdeği Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	2.67	1.72	0.65	1.32	2.72	2.79	0.48	2.24
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.66	5.99	1.99	5.78	2.36	6.54	2.76	6.98
Brazilya Fıstık Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	2.11	1.56	0.59	1.24	2.04	2.93	0.49	2.31
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	1.26	7.24	1.75	8.43	1.81	6.20	2.41	6.97
Etanol-Oleik Asit-Kanola Yağı-Su	0.48	1.90	1.55	3.24	0.36	2.11	1.39	3.69
Etanol-Oleik Asit-Mısır Yağı	1.57	7.56	2.06	8.51	1.76	6.61	2.56	7.47
Etanol-Oleik Asit-Triolein	1.28	5.20	0.94	6.90	1.00	4.64	1.13	5.84
Etanol-Strearik Asit-Triolein	1.60	7.26	2.27	8.99	2.35	6.09	2.93	7.60
Etanol-Su-Dilaurin-Trilaurin	3.15	19.05	1.79	15.53	2.85	22.77	1.14	21.84
Etanol-Su-Monolaurin-Dilaurin	4.27	17.24	1.40	7.39	2.66	13.73	1.06	8.52
Isopropil Alkol-Oleik Asit-Kanola Yağı	3.78	5.95	0.73	9.43	2.58	4.43	0.72	6.71
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.57	6.41	2.49	7.58	2.02	6.03	3.14	7.08
Jatropha Curcas Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	0.89	2.40	1.08	3.27	0.86	2.87	1.23	3.93
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	0.66	5.18	1.61	4.63	1.09	5.40	1.14	5.45
Macadamia Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	2.52	1.57	1.05	1.04	2.57	2.44	1.00	1.58
Metanol-Dilaurin-Trilaurin	1.39	28.37	0.69	10.24	1.50	18.80	0.66	7.68
Metanol-Heptan-Metil Asetat	2.26	4.67	2.20	8.46	2.87	4.62	2.76	6.71
Metanol-Oleik Asit-Kanola Yağı	0.63	7.18	0.86	4.15	0.48	3.63	0.74	3.78
Metil Oleat-Gliserol-Hekzan-Metanol	0.93	0.81	1.51	1.69	0.72	0.76	1.37	1.42
Mısır Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.79	4.85	2.47	4.59	1.32	4.21	2.08	3.59
Mısır Yağı-Oleik Asit-Metanol	0.45	6.75	0.72	2.13	0.29	4.01	0.64	1.39
Pamuk Çekirdeği Yağı-Etanol	4.54	12.59	7.52	15.49	4.06	5.60	5.72	7.10
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol	2.50	8.90	3.08	9.44	2.78	6.96	2.98	7.27
Pirinç Kabuğu Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	0.87	2.12	1.70	2.86	1.14	2.77	1.49	3.51
Rafine Ayçiçek Yağı-Etanol	2.30	9.56	4.49	13.01	2.37	3.91	4.05	5.36
Rafine Ayçiçek Yağı-Oleik Asit-Metanol	0.43	6.99	1.70	1.69	0.30	4.26	1.75	1.05
Rafine Palm Olein-Etanol	4.62	9.27	8.55	11.74	3.16	3.79	4.72	5.14
Rafine Palm Yağı-Etanol	8.59	12.48	14.28	16.40	3.30	3.49	5.00	5.10
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol	6.14	9.43	9.97	12.41	4.95	7.33	7.21	9.14
Rafine Palm Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	0.95	1.46	0.59	2.61	0.84	1.18	0.54	2.62
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol	6.81	9.70	9.89	13.15	5.34	7.18	7.28	9.54
Rafine Palm Yağı-Palmitik Asit-Etanol-Su	0.74	1.58	0.51	3.58	0.98	1.77	0.65	3.71
Rafine Pirinç Kabuğu Yağı-Etanol	3.86	11.53	6.49	13.64	3.29	4.83	5.73	6.93
Rafine Soya Yağı-Etanol	3.38	10.71	4.88	13.70	3.29	4.83	4.09	5.47
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol	1.49	6.85	1.69	7.40	2.28	6.57	3.35	7.55
Sarımsak Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	2.35	1.21	0.69	1.40	2.22	2.14	0.73	2.11
Su-Levulinik Asit-Dimetil Adipat	0.90	6.29	2.35	4.47	0.78	3.82	1.53	2.68
Su-Levulinik Asit-Dimetil Glutarat	0.67	10.91	1.89	4.79	0.75	6.13	1.48	3.00
Su-Levulinik Asit-Dimetil Suksinat	2.55	11.20	1.60	3.70	1.85	6.83	1.31	1.88
Su-Propanoik Asit-Dietil Adipat	3.14	1.86	3.53	4.03	3.01	1.05	2.85	2.30
Su-Propanoik Asit-Dietil Glutarat	2.27	1.03	3.07	3.12	2.28	0.49	2.92	2.18
Su-Propanoik Asit-Dietil Suksinat	2.22	1.67	3.03	2.63	2.24	0.97	3.14	2.45
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol	1.49	7.13	1.92	7.42	2.31	6.65	3.68	7.62
Susam Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	2.66	1.44	0.62	1.33	2.54	2.48	0.71	2.37
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol	1.96	6.75	2.29	6.96	2.36	6.69	3.93	7.79
Üzüm Çekirdeği Yağı-Linoleik Asit-Etanol-Su	2.79	1.43	0.86	1.20	2.64	2.21	0.93	2.16
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol	1.47	6.67	1.37	7.15	2.02	6.69	2.47	7.29
Yer Fıstığı Yağı-Oleik Asit-Etanol-Su	2.73	1.56	0.96	1.11	2.71	2.68	0.98	1.74

He.: Bu tez çalışmasında yenilenen grup etkileşim parametreleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu.
Li.: Literatürde mevcut grup etkileşim parametreleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu.

Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'teki sapma değerlerinden görüldüğü üzere, bu çalışmada elde edilen ASOG ve UNIFAC parametre değerleri kullanılarak yapılan sıvı-sıvı denge hesaplamaları, literatür parametre değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Bu çalışmada yeni parametrelerin elde edilmesinde yararlanılan sıvı-sıvı denge sistemleri, elde edilen parametreler kullanılarak yeniden hesaplanmıştır. Ek C'de hesaplama sonuçları, deneysel verilerle birlikte üçlü faz diyagramlarında verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere, elde edilen yeni grup etkileşim parametre değerleri ile yapılan hesaplama sonuçları, deneysel veriler ile örtüşmektedir.

Parametre optimizasyonunda kullanılmayan sıvı-sıvı denge sistemlerinin yeni parametreler kullanılarak doğru şekilde hesaplanabilmesi, benzer sıvı-sıvı denge sistemlerinin de bu parametreler kullanılarak yeterli doğrulukta hesaplanabileceğini gösterir. Bu durum Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'ten görüldüğü gibi, Ek C'de optimizasyonda kullanılmayan sistemler için üçlü faz diyagramları üzerinde gösterilen deneysel veriler ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır.

Daha önce bahsedildiği üzere, bu çalışmada elde edilen grup etkileşim parametrelerinin başarısı, parametre optimizasyonunda kullanılan deneysel verilere bağlıdır. Daha çok sayıda, daha çeşitli bileşiklerden oluşan deneysel sıvı-sıvı sistemlerinin parametre optimizasyonunda kullanılmasıyla bu başarı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., 2004. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Companies, 5th ed., pp. 8.73-8.93.

[2] Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., 1977. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A group contribution method, Elsevier, Amsterdam, 1977, 380

[3] Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1981. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*. 1981, **20,** 331-339.

[4] Gmehling, J., Anderson, T. F., Prausnitz, J. M., 1978. Solid-liquid equilibria using UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 1978, **17**, 269.

[5] Oishi, T., Prausnitz, J. M., 1978. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group Contribution Methodology, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*. 1978, **17**, 333.

[6] Jensen, T., Fredenslund, A., Rasmussen, P., 1981. Pure-component vapor pressures using UNIFAC group contribution, *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 1981, **20**, 239.

[7] Gmehling, J., Fellensiek, J. Z., 1980. Abschaetzung des Loesungsmitteleffektes auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit Hilfe der UNIFAC-Methode, *Phys. Chem. NF*, 1980, **122**, 251.

[8] Lo, H. S., Paulaitis, M. E. 1981. Estimation of solvent effects on chemical reaction rates using UNIFAC group contribution, *AIChE J*. 1981, **27**, 842.

[9] Gmehling, J., Rasmussen, P., 1982. Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC, *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 1982, **21**, 186.

[10] Nocon, G., Weidlich, U., Gmehling, J., Menke, J., Onken, U., 1983. Prediction of Gas Solubilities by a Modified UNIFAC Equation, *Fluid Phase Equilibria*, 1983, **13**, 381.

[11] Weidlicht, U., Gmehling, J., 1987. A Modified UNIFAC Model, *Ind. Eng. Chem. Res*. 1987, **26**, 1372-1381.

[12] Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1987.A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing, Ind. Eng. Chem. Res. 1987, **26**, 2274-2286

[13] Kojima, K., Tochigi, T., 1979. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium by the ASOG Method, *Elsevier*, Amsterdam, 1979.

[14] Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J., Kojima, K., 1990. Determination of New ASOG Parameters, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1990, **23**, 453-463.

[15] Hayashi, H., Tochigi, K., Kojima, K., 1992. Prediction of Excess Enthalpy by Using Thirty-One ASOG Groups, *Ind. Eng. Chem. Res*. 1992, **31**, 2795-2804.

[16] Pereiro, A.B., Rodriguez, A., Canosa, J., Tojo, J., 2005, Vapor–liquid equilibria for systems of diethyl carbonate and ketones and determination of group interaction parameters for the UNIFAC and ASOG methods, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, **235**, 83–91.

[17] Batista, E., Monnerat, S., Stragevitch, L. , Pina, C. G., Gonalves, C. B., Meirelles, A. J. A., 1999. Prediction of Liquid−Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol, J. Chem. Eng. Data, 1999, **44 (6)**, 1365-1369.

[18] Casás, L. M., Orge, B., Ferreira, O., 2008. Liquid–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Methyl Acetate + Methanol + Hexane or Heptane, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 89–93.

[19] Tizvar, R., McLean, D. D., Kates, M., Dube, M. A., 2008. Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane-Methanol System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 443-450.

[20] İnce, E., 2005. Liquid–liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, **238**, 33–38.

[21] Uslu, H., Gök, A., Kırbaşlar, Ş.¸ İ., 2009. Phase equilibria of (water + levulinic acid + dibasic esters) ternary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2009, **282**, 20–24.

[22] Uslu, H., Gök, A., Kırbaşlar, Ş.¸ İ., 2008. Phase equilibria of (water + levulinic acid + alcohol) ternary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 273, 21–26.

[23] Kırbaşlar, Ş.¸ İ., Şahin, S., Bilgin, M., 2007. (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, **39**, 1463–1469.

[24] Negi, D. S., Sobotka, F., Kimmel, T., Wozny, G., Schoma1cker, R., 2006. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 3693-3696.

[25] Rodrigues, C. E. C., Meirelles, A. J. A., 2008. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil, *Chem. Eng. Data*, 2008, **53 (8)**, 1698-1704.

[26] Rodrigues, C. E. C., Silva, F. A., Marsaioli, A., Meirelles, A. J. A., 2005. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction", *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50 (2),** 517-523.

[27] Batista, E., Monnerat, S., Kato K., Stragevitch, L., Meirelles, A. J. A., 1999. Liquid−Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44 (6), 1360-1364.

[28] Monick, J. A., Treybal, R. E., 1956. Separation of monoglycerides, diglycerides, and triglycerides by liquid-liquid extraction, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1956, **33**, 193-197.

[29] Silva, C. A. S., Sanaiotti, G., Lanza, M., Meirelles, A. J. A., Batista, E. A. C., 2010. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Jatropha curcas Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 2416–2423.

[30] Mohsen-Nia, M., Dargahi M., 2007. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol or Ethanol) at (303.15 and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 910-914.

[31] Follegatti-Romero, L. A., Lanza, M., Silva, C. A. S., Batista, E. A. C., Meirelles, A. J. A., 2010. Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from (298.15 to 333.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 2750–2756.

[32] Rodrigues, C. E. C., Antoniassi, R., Meirelles, A. J. A., 2003. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48 (2)**, 367-373.

[33] Mohsen-Nia, M., Khodayari, A.,2008. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid + liquid) equilibrium data at T = (303.15 and 313.15) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 2008, **40**, 1325–1329.

[34] Gonçalves, C. B. , Meirelles, A. J. A., 2004. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, **221**, 139–150.

[35] Rodrigues, C. E. C., Filipini, A., Meirelles, A. J. A., 2006. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K", J. Chem. Eng. Data, 2006, 51 (1), 15-21.

[36] Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw Hill, 2001, 6th ed., pp. 532-569.

[37] Prausnitz, J. M., Anderson, T. F., Grens, E. A., Eckert, C. A., Hsien, R., Oconnell, J. P., *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*, Prentice-Hall: Englewood, 1980.

[38] Henley, J. E., Seader, J.D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp.215-223

[39] Chapra, S. C., Canale, R. P., *Mühendisler İçin Sayısal Yöntemler*, Trans: Heperkan, H., Kesgin, U., Literatür Yayınları, 2003, pp. 376-394

[40] Byatt, D., Coope, I., Price, C., 40 Years of the Nelder-Mead Algorithm, University of Canterbury, New Zealand, 2003

[41] Lagarias, J. C., Reedsz, J. A., Wright, M. H. , Wright, P. E., 1998. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method, *Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1998, **Vol. 9**, No. 1, pp. 112-147

[42] Nelder, J. A., Mead, R.,1965. A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*, **Vol. 7**, No. 4., 1965, pp. 308-313.

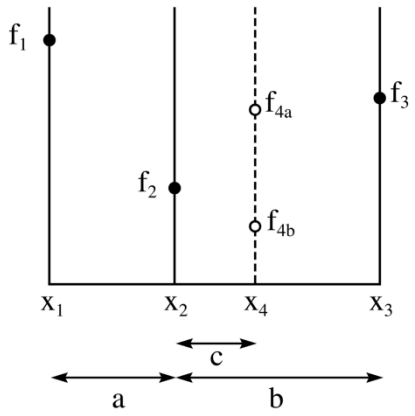
EKLER

EK A: Golden bölme araması yöntemi
EK B: Çalışmada yararlanılan sıvı-sıvı denge sistemlerine ait deneysel faz verileri.
EK C: Sıvı-sıvı denge sistemleri deneysel verileri ile elde edilen yeni parametreler kullanılarak hesaplanan değerlerin üçlü faz diyagramda gösterilmesi.

EK A

Golden bölme araması yöntemi, tek değişkenli bir optimizasyon yöntemidir. Bu çalışmada grup etkileşim parametrelerinin çok boyutlu optimizasyonundan önce başlangıç değerleri Golden Bölme Araması yöntemi ile tek boyutlu olarak optimize edilmiş ve böylelikle çok boyutlu optimizasyonun daha iyi bir yerden başlaması sağlanmıştır.

Şekil A.1'de minimumum bulunması sırasında gerçekleşen tek bir adım görülmektedir. Başlangıç olarak, $f(x)$ fonksiyonunun minimum verdiği bilinen x_1-x_3 aralığının sınır noktalarında ve bu aralığın içinde x_2 noktası olmak üzere üç adet değeri hesaplanır. Böylece, $f_1 = f(x_1)$, $f_2 = f(x_2)$, $f_3 = f(x_3)$ olur. $f_2 < f_1, f_3$ olduğundan, x_2, x_1 ile x_3 noktaları arasında olduğu açıktır.



Şekil A.1: Minimum noktanın bulunması

Minimizasyonda ikinci adım, yeni bir x_4 noktasında $f_{4a} = f(x_4)$ değeri hesaplamaktır. Bu nokta, x_2 noktasının böldüğü aralıkların büyük olanı içinde seçilir. Şekil A.1'de, f_{4a} değeri minimum noktanın x_1-x_4 aralığında olduğunu göstermektedir. Böylelikle yeni noktalar üçlüsü x_1-x_2-x_4 olur ve iterasyona devam edilir.

Eğer Şekil A.1'de görüldüğü gibi x_4 noktasında $f(x_4) = f_{4b}$ olsaydı minimumun x_2-x_3 noktaları arasında olduğu anlaşılırdı ve yeni noktalar üçlüsü x_2-x_4-x_3 olarak alınırdı.

Böylece, her adımda aralık daraltılarak minimum noktaya yaklaşma sağlanır.

Golden bölme araması yönteminde her yeni x_4 değeri için Şekil A.1'de görülen a, b, c aralıklarının

$$\frac{c}{a}=\frac{a}{b} \tag{A.1}$$

$$\frac{c}{b-c}=\frac{a}{b} \tag{A.2}$$

şartlarını sağlaması gerekmektedir. (A.1) ve (A.2) eşitliklerinin ortak çözümünden,

$$\frac{b}{a}=\varphi \tag{A.3}$$

ve Golden oranı olarak bilinen

$$\varphi=\frac{1+\sqrt{5}}{2}=1.61803... \tag{A.4}$$

değeri elde edilir. Minimumu kıskaca alan aralıktaki her bir yeni arama noktası **(A.3)** eşitliğini sağlayacak şekilde $x_4=x_1-x_2+x_3$ olarak alınır.

İterasyonlar (A.5) eşitliği ile tanımlanan hata teriminin belirli bir değerin altına düşmesi ile sonlandırılır [39].

$$\varepsilon=(1-\varphi)\left|\frac{x_1-x_3}{x_4}\right|\cdot 100 \tag{A.5}$$

Burada, x_1 ve x_3 son adımdaki sınır noktaları ve x_4 son hesaplanan yeni arama noktasıdır.

EK B

Çizelge B.1: İki bileşenli sıvı-sıvı faz dengesi deneysel değerleri (% ağırlık).

x1: Rafine soya yağı, x2:Etanol [31]						
Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
49.95	50.05	6.88	93.12	83.7	16.3	298.15
49.95	50.05	7.72	92.28	82.06	17.94	303.15
49.94	50.06	8.79	91.21	80.96	19.04	308.15
50	50	9.97	90.03	78.71	21.29	313.15
49.96	50.04	11.57	88.43	74.9	25.1	318.15
49.95	50.05	14.61	85.39	72.45	27.55	323.15
49.95	50.05	16.99	83.01	68.61	31.39	328.15
49.95	50.05	22.98	77.02	63.81	36.19	333.15

x1: Rafine ayçiçeği yağı, x2:Etanol [31]						
Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
49.92	50.08	6.21	93.79	83.95	16.05	298.15
49.95	50.05	7.47	92.53	82.21	17.79	303.15
49.96	50.04	8.72	91.28	80.94	19.06	308.15
49.95	50.05	9.25	90.75	79.07	20.93	313.15
49.95	50.05	10.95	89.05	77.56	22.44	318.15
49.95	50.05	12.32	87.68	74.25	25.75	323.15
49.95	50.05	15.81	84.19	69.19	30.81	328.15
49.95	50.05	19.6	80.4	64.02	35.98	333.15

x1: Rafine pirinç kabuğu yağı, x2:Etanol [31]						
Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
50	50	7.04	92.96	85.39	14.61	298.15
49.95	50.05	9.01	90.99	83.54	16.46	303.15
49.95	50.05	10.32	89.68	81.49	18.51	308.15
49.95	50.05	12.21	87.79	78.04	21.96	313.15
49.95	50.05	13.42	86.58	75.99	24.01	318.15
49.94	50.06	15.49	84.51	71.81	28.19	323.15
49.95	50.05	18.91	81.09	66.56	33.44	328.15
50.05	49.95	23.99	76.01	60.66	39.34	333.15

Çizelge B.1: (Devam) İki bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Pamuk çekirdeği yağı, x2:Etanol [31]

Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
49.95	50.05	7.93	92.07	84.39	15.61	298.15
49.95	50.05	9.01	90.99	82.22	17.78	303.15
49.95	50.05	10.35	89.65	79.19	20.81	308.15
49.94	50.06	12.55	87.45	75.84	24.16	313.15
49.96	50.04	13.7	86.3	73.21	26.79	318.15
49.95	50.05	17.38	82.62	70.28	29.72	323.15
49.95	50.05	20.52	79.48	64.87	35.13	328.15
49.95	50.05	26.54	73.46	58.57	41.43	333.15

x1: Rafine palm olein, x2:Etanol [31]

Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
49.95	50.05	7.13	92.87	85.5	14.5	298.15
49.95	50.05	8.49	91.51	83.37	16.63	303.15
49.96	50.04	9.63	90.37	81.81	18.19	308.15
49.95	50.05	10.63	89.37	78.31	21.69	313.15
49.97	50.03	12.58	87.42	75.98	24.02	318.15
49.95	50.05	14.85	85.15	73.49	26.51	323.15
49.95	50.05	17.6	82.4	70.5	29.5	328.15
49.95	50.05	20.25	79.75	65.73	34.27	333.15

x1: Rafine palm yağı, x2:Etanol [31]

Toplam Bileşim		Faz I Bileşimi		Faz II Bileşimi		
x1	x2	x1	x2	x1	x2	Sıcaklık (K)
49.99	50.01	12.04	87.96	77.89	22.11	318.15
49.95	50.05	15.65	84.35	73.7	26.3	323.15
49.95	50.05	17.03	82.97	69.41	30.59	328.15
49.95	50.05	22.61	77.39	62.39	37.61	333.15

Çizelge B.2: Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Avakado çekirdeği yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [25]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.83	1.18	49.99	84.02	1.07	14.91	7.07	1.27	91.66	298.2
47.74	2.25	50.01	81.58	1.97	16.45	7.27	2.48	90.25	298.2
46.73	3.28	49.99	79.82	2.86	17.32	8.49	3.68	87.83	298.2
46.50	3.33	50.17	74.42	4.56	21.02	11.75	5.86	82.39	298.2

x1: Brezilya fıstığı yağı, x2: Oleik Asit, x3: Etanol [26]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
49.34	0.67	50.00	85.72	0.57	13.71	5.78	0.73	93.49	298.2
48.70	1.17	50.13	84.80	1.03	14.17	5.68	1.36	92.96	298.2
47.73	2.11	50.16	83.26	1.87	14.87	6.09	2.49	91.42	298.2
46.50	3.33	50.17	79.94	2.85	17.21	8.45	3.95	87.60	298.2
44.88	5.19	49.93	74.42	4.60	20.98	11.75	5.87	82.38	298.2
40.14	10.21	49.65	56.72	9.39	33.89	26.90	10.92	62.18	298.2

x1: Etanol, x2: Oleik asit, x3: Kanola yağı [27]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
53.06	2.90	44.04	90.13	3.37	6.50	15.32	2.34	82.28	293
52.80	5.87	41.33	84.23	6.56	9.21	18.93	4.88	76.19	293
50.84	7.80	41.36	79.43	8.78	11.79	21.98	6.84	71.19	293
50.84	9.61	39.55	74.05	10.55	15.40	25.38	8.47	66.15	293
50.16	11.05	38.78	67.14	11.90	20.96	31.11	10.11	58.78	293
50.08	2.48	47.44	89.13	2.77	8.10	18.30	2.31	79.39	303
50.87	3.30	45.83	87.20	3.70	9.10	19.55	2.92	77.53	303
51.65	4.13	44.22	85.26	4.64	10.10	20.80	3.54	75.66	303
50.74	5.05	44.21	83.05	5.70	11.25	21.89	4.38	73.73	303
49.82	5.97	44.21	80.84	6.76	12.40	22.98	5.21	71.81	303
48.10	7.97	43.93	74.48	8.97	16.55	27.24	7.35	65.41	303
48.98	9.19	41.83	67.55	9.95	22.50	34.34	8.66	57.00	303

x1: Etanol, x2: Oleik asit, x3: Mısır yağı [17]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
51.20	2.40	46.40	89.85	2.62	7.53	16.78	1.88	81.34	298
50.04	4.90	45.06	84.89	5.46	9.65	18.44	4.28	77.28	298
50.31	7.91	41.78	76.27	8.75	14.98	25.56	6.94	67.50	298
49.43	10.03	40.54	67.63	10.82	21.55	32.68	9.19	58.13	298

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Etanol, x2: Oleik asit, x3: Triolein [17]									
Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
54.51	2.80	42.69	91.96	3.15	4.89	13.97	2.15	83.88	293
54.28	5.24	40.48	87.70	5.82	6.48	16.28	4.35	79.37	293
52.03	7.68	40.29	82.86	8.72	8.42	19.24	6.69	74.07	293
49.73	10.13	40.14	76.81	11.03	12.16	23.16	8.64	68.20	293
49.31	12.68	38.01	68.39	13.34	18.27	29.25	11.22	59.53	293
54.98	2.83	42.19	90.40	3.19	6.41	17.10	2.26	80.64	303
53.73	2.83	43.44	90.02	3.30	6.68	16.86	2.37	80.77	303
54.99	5.28	39.73	85.42	5.75	8.83	20.09	4.47	75.44	303
52.88	5.80	41.32	83.76	6.68	9.56	20.53	5.10	74.37	303
52.10	7.67	40.23	79.50	8.46	12.04	24.04	6.81	69.15	303
50.08	8.20	41.72	78.17	9.04	12.79	26.09	7.27	66.64	303
49.80	10.21	39.99	71.52	10.71	17.77	30.27	8.95	60.78	303

x1: Etanol, x2: Stearik asit, x3: Triolein [17]									
Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
54.11	2.48	43.41	90.95	2.40	6.65	16.89	1.99	81.12	303
48.53	6.12	45.35	83.96	6.34	9.69	22.79	5.52	71.69	303
50.44	9.14	40.42	76.88	8.72	14.40	34.40	8.62	56.98	318

x1: Isopropanol, x2: Oleik asit, x3: Kanola yağı [27]									
Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
53.81	1.68	44.51	86.59	1.85	11.56	24.92	1.49	73.59	283
56.22	3.25	40.53	82.35	3.61	14.04	27.90	2.89	69.20	283
58.08	4.95	36.97	76.33	5.37	18.30	32.44	4.63	62.93	283

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Jatropha curcas yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [29]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
49.98	0.02	50.00	3.88	0.02	96.10	88.90	0.02	11.08	288.15
47.98	2.02	50.00	5.20	2.39	92.41	85.24	1.72	13.04	288.15
45.94	4.01	50.05	6.15	4.54	89.31	81.93	3.33	14.74	288.15
43.97	6.01	50.02	8.26	6.73	85.01	78.27	5.05	16.68	288.15
41.99	8.00	50.01	10.35	8.81	80.84	73.82	6.75	19.43	288.15
49.98	0.02	50.00	6.86	0.02	93.12	84.90	0.02	15.08	298.15
47.99	2.01	50.00	7.64	2.30	90.06	81.90	1.69	16.41	298.15
46.00	4.00	50.00	9.14	4.55	86.31	77.68	3.39	18.93	298.15
44.00	6.00	50.00	12.09	6.68	81.23	72.36	5.18	22.46	298.15
42.00	8.00	50.00	16.12	8.64	75.24	66.40	6.97	26.63	298.15
49.98	0.02	50.00	8.47	0.02	91.51	81.57	0.02	18.41	308.15
48.00	2.00	50.00	10.22	2.35	87.43	77.14	1.78	21.08	308.15
46.00	4.00	50.00	13.25	4.47	82.28	71.95	3.50	24.55	308.15
44.00	6.00	50.00	17.72	6.48	75.80	65.68	5.33	28.99	308.15
42.00	8.00	50.00	23.63	8.51	67.86	57.23	7.41	35.36	308.15
49.98	0.02	50.00	11.96	0.02	88.02	77.38	0.02	22.60	318.15
48.47	1.52	50.01	13.64	1.85	84.51	72.68	1.41	25.91	318.15
46.98	3.02	50.00	16.75	3.57	79.68	68.17	2.85	28.98	318.15
45.46	4.56	49.98	22.60	5.15	72.25	60.32	4.37	35.31	318.15

x1: Macadamia fıstığı yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [26]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.90	0.70	50.40	85.64	0.63	13.73	5.19	0.76	94.05	298.2
48.62	1.18	50.20	84.95	1.02	14.03	5.27	1.37	93.36	298.2
47.93	2.11	49.96	83.23	1.80	14.97	5.78	2.45	91.77	298.2
46.46	3.22	50.32	80.70	2.92	16.38	6.90	3.55	89.55	298.2
44.77	5.16	50.07	76.06	4.67	19.27	11.61	5.65	82.74	298.2
39.63	10.25	39.63	58.32	9.80	31.88	23.44	10.70	65.86	298.2

x1: Metanol, x2: Dilaurin, x3: Trilaurin [28]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
42.17	16.82	41.01	54.70	18.21	27.09	21.92	14.64	63.44	333
42.28	13.08	44.63	63.98	14.83	21.19	18.46	11.24	70.30	333
44.97	11.35	43.68	68.46	12.98	18.57	17.23	9.53	73.24	333
49.78	9.43	40.79	73.49	10.75	15.76	15.66	7.70	76.64	333
45.19	8.05	46.76	76.40	9.39	14.21	14.88	6.73	78.39	333
47.20	6.84	45.95	79.53	8.02	12.45	14.32	5.75	79.93	333
57.16	4.87	37.97	84.68	5.64	9.68	12.98	3.81	83.22	333

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Metanol, x2: Heptan, x3: Metil asetat [18]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
25.60	60.10	14.29	17.76	69.60	12.64	37.04	45.33	17.63	288.15
35.69	51.09	13.22	10.69	81.45	7.86	48.79	35.18	16.04	288.15
35.35	55.21	9.44	8.09	86.64	5.28	57.09	30.47	12.44	288.15
34.72	57.33	7.95	7.31	88.22	4.47	60.48	28.69	10.83	288.15
27.20	66.95	5.85	6.80	89.57	3.63	63.48	27.31	9.20	288.15
26.49	70.31	3.20	5.72	92.26	2.02	70.33	24.37	5.31	288.15

x1: Metanol, x2:Oleik asit, x3: Kanola yağı [27]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
51.20	4.84	43.96	94.55	4.57	0.88	7.24	5.08	87.68	293
51.03	9.42	39.55	90.08	8.64	1.28	9.34	10.39	80.27	293
47.65	19.14	33.21	76.44	18.82	4.74	16.58	19.60	63.82	293
48.28	23.57	28.15	70.83	23.00	6.17	19.91	24.84	55.24	293
52.72	3.16	44.12	96.56	2.78	0.66	6.70	3.51	89.80	303
51.97	5.88	42.15	93.63	5.33	1.04	8.31	6.35	85.34	303
47.95	9.28	42.77	89.31	8.82	1.87	10.85	9.56	79.59	303
47.30	13.03	39.67	85.33	12.26	2.41	13.10	13.74	73.16	303

x1: Mısır yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [30]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
46.63	1.28	52.17	6.69	1.94	91.37	81.82	1.82	16.37	303.15
47.44	2.48	50.19	5.90	3.29	90.82	80.71	2.68	16.61	303.15
45.83	3.30	50.87	7.41	4.16	88.44	79.82	3.22	16.96	303.15
41.83	9.32	49.00	12.95	10.54	76.52	71.39	8.22	20.39	303.15
46.62	1.26	52.17	6.85	1.54	92.06	83.59	1.42	14.99	313.15
47.45	2.49	50.09	7.95	2.93	89.91	82.41	2.30	15.29	313.15
45.85	3.30	50.87	8.23	3.95	87.82	81.42	3.10	15.48	313.15
41.84	9.21	49.00	17.52	10.18	72.30	66.31	9.03	24.67	313.15

x1: Mısır yağı, x2: Oleik asit, x3: Metanol [30]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
44.12	3.17	52.72	0.83	3.49	95.68	89.30	3.59	7.12	303.15
42.17	5.89	51.98	1.21	6.20	92.59	85.51	6.60	8.19	303.15
42.75	9.28	47.96	2.04	9.62	88.34	79.20	9.78	10.62	303.15
39.66	13.03	47.29	2.58	13.16	83.82	73.19	12.85	12.90	303.15
44.14	3.18	52.72	1.67	3.46	95.51	88.72	3.60	7.68	313.15
42.15	5.88	51.96	2.35	6.30	91.25	85.30	6.28	8.42	313.15
42.77	9.33	47.98	2.80	9.22	87.90	79.38	9.04	11.58	313.15
39.66	13.03	47.29	3.04	13.80	83.16	73.51	12.11	14.39	313.15

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Pirinç kabuğu yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [32]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
47.45	2.50	50.06	9.14	2.99	87.87	80.12	2.26	17.62	298.2
44.75	5.02	50.23	11.75	5.86	82.38	74.42	4.56	21.01	298.2
45.41	4.49	50.10	15.48	8.43	76.09	68.33	6.87	24.80	298.2
40.00	10.01	49.99	22.85	10.97	66.18	58.14	9.51	32.34	298.2

x1: Rafine Ayçiçeği yağı, x2: Oleik asit, x3: Metanol [33]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
44.12	3.17	52.72	0.92	3.23	95.86	90.23	3.79	5.99	303.15
42.15	5.88	51.97	1.18	6.65	92.17	87.22	6.55	6.23	303.15
42.38	9.28	47.95	1.39	10.02	88.59	83.22	9.87	6.91	303.15
39.67	13.04	47.30	2.01	12.74	85.25	80.89	12.06	7.05	303.15
44.12	3.17	52.72	1.20	3.38	95.42	88.22	3.05	8.72	313.15
42.15	5.90	51.98	1.50	6.73	91.77	84.06	6.09	9.85	313.15
42.77	9.31	47.99	1.70	10.22	88.08	81.75	9.56	8.69	313.15
39.67	13.04	47.31	2.12	13.54	84.35	76.46	12.99	10.55	313.15

x1: Rafine paml yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [34]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.63	1.50	49.87	14.04	1.58	84.39	71.70	1.48	26.82	318.2
46.92	3.01	50.06	17.86	3.20	78.63	66.28	2.94	30.78	318.2
45.51	4.54	49.95	24.17	4.85	70.98	58.89	4.40	36.71	318.2

x1: Rafine paml yağı, x2: Palmitik asit, x3: Etanol [34]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.40	1.50	50.10	14.81	1.62	83.57	71.53	1.42	27.05	318.2
46.94	3.00	50.07	18.42	3.39	78.18	65.72	2.72	31.56	318.2
45.41	4.49	50.10	24.37	5.02	70.61	58.20	4.23	37.58	318.2

x1: Sarımsak yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol [35]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
49.00	1.00	50.00	83.60	0.90	15.50	7.20	1.30	91.50	298.2
47.80	2.10	50.20	82.20	1.90	15.90	7.90	2.60	89.40	298.2
46.90	3.10	50.00	79.90	2.80	17.30	8.50	3.90	87.60	298.2
44.90	5.10	50.00	74.40	4.60	21.00	11.80	5.90	82.40	298.2
40.90	10.20	48.90	56.70	9.40	33.90	26.90	10.90	62.20	298.2

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Su, x2: Levulinik asit, x3: Dimetil adipat [21]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
52.15	5.20	42.65	90.50	5.90	3.60	2.40	4.10	93.50	298.15
45.38	8.51	46.11	86.00	10.20	3.80	2.50	6.50	91.00	298.15
51.03	12.77	36.20	80.90	14.20	4.90	4.40	10.70	84.90	298.15
49.28	17.49	33.22	73.00	19.00	8.00	7.90	15.10	77.00	298.15
41.31	20.33	38.36	70.00	22.40	7.60	9.40	18.60	72.00	298.15

x1: Su, x2: Levulinik asit, x3: Dimetil glutarat [21]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
49.41	6.70	43.89	85.30	7.50	7.20	6.40	5.30	88.30	298.15
49.50	13.16	37.34	76.50	14.20	9.30	12.60	9.30	78.10	298.15
37.26	16.51	46.24	70.90	17.80	11.30	16.30	12.30	71.40	298.15
37.14	21.29	41.56	60.40	22.40	17.20	21.00	18.30	60.70	298.15

x1: Su, x2: Levulinik asit, x3: Dimetil suksinat [21]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
47.25	5.62	47.13	85.90	5.90	8.20	5.40	5.20	89.40	298.15
41.92	8.42	49.66	77.50	9.00	13.50	7.30	7.80	84.90	298.15
48.05	11.88	40.07	71.00	12.70	16.30	11.30	11.40	77.30	298.15
39.39	16.85	43.76	61.60	16.90	21.50	20.30	16.70	63.00	298.15

x1: Su, x2: Propanoik asit, x3: Dietil adipat [23]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
40.68	8.61	50.71	92.25	6.84	0.91	3.59	9.84	86.57	298.15
55.21	12.91	31.88	89.25	9.76	0.99	6.59	17.65	75.76	298.15
49.51	18.65	31.85	85.08	13.69	1.23	8.71	24.58	66.71	298.15
44.10	25.21	30.70	80.83	17.65	1.52	11.99	31.58	56.43	298.15

x1: Su, x2: Propanoik asit, x3: Dietil glutarat [23]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
41.21	7.02	51.77	93.11	5.27	1.62	3.24	9.32	87.44	298.15
61.41	10.85	27.74	89.11	9.20	1.69	5.78	15.18	79.04	298.15
48.18	18.51	33.31	83.12	14.93	1.95	8.79	23.04	68.17	298.15
46.94	24.68	28.38	78.63	18.97	2.40	14.05	31.38	54.57	298.15

Çizelge B.2: (Devam) Üç bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Su, x2: Propanoik asit, x3: Dietil suksinat [23]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
50.60	6.44	42.96	92.29	5.20	2.51	3.79	8.56	87.65	298.15
42.52	10.06	47.42	90.03	7.28	2.69	5.51	12.49	82.00	298.15
48.01	16.50	35.49	84.23	12.53	3.24	10.01	21.11	68.88	298.15
47.20	24.75	28.05	76.94	18.51	4.55	16.19	31.60	52.21	298.15

x1: Susam yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol [35]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.50	1.50	50.00	82.70	1.50	15.80	7.00	1.90	91.10	298.2
47.50	2.40	50.10	81.00	2.30	16.70	7.50	3.10	89.40	298.2
46.80	3.30	50.00	79.00	3.10	18.00	8.20	4.10	87.70	298.2
44.70	5.10	50.20	74.40	4.60	21.00	11.80	5.90	82.40	298.2
40.60	10.20	49.20	56.70	9.40	33.90	26.90	10.90	62.20	298.2

x1: Üzüm çekirdeği yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol [35]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.90	1.10	50.00	84.70	1.00	14.40	6.40	1.30	92.30	298.2
47.80	2.20	50.00	82.70	1.90	15.50	7.10	2.60	90.30	298.2
46.80	3.20	50.00	80.10	2.80	17.10	6.10	3.70	90.10	298.2
45.00	5.10	49.90	74.40	4.60	21.00	11.80	5.70	82.40	298.2
39.80	10.30	49.90	56.70	9.40	33.90	26.90	10.90	62.20	298.2

x1: Yer fıstığı yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol [25]

Toplam Bileşim			Faz I Bileşimi			Faz II Bileşimi			
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Sıcaklık (K)
48.96	1.05	49.99	84.25	0.92	14.83	7.99	1.23	90.78	298.2
47.67	2.35	49.98	81.23	2.04	16.73	9.20	2.71	88.09	298.2
46.57	3.35	50.08	79.79	2.96	17.25	9.64	3.89	86.47	298.2
45.02	5.16	49.82	74.49	4.58	20.93	11.75	5.87	82.38	298.2
39.62	10.25	50.13	56.89	9.45	33.66	26.99	10.95	62.06	298.2

Çizelge B.3: Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Avakado çekirdeği yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [25]												
Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.14	0.86	46.89	3.11	93.74	0.82	5.02	0.42	1.71	0.88	91.02	6.39	298.2
48.45	1.55	46.89	3.11	91.53	1.49	6.52	0.46	1.84	1.55	90.04	6.57	298.2
47.62	2.31	46.96	3.11	90.89	2.29	6.48	0.34	1.79	2.34	89.38	6.49	298.2
46.67	3.29	46.93	3.11	88.94	3.2	7.57	0.29	1.99	3.39	87.95	6.67	298.2
44.69	5.3	46.9	3.11	85.83	5.3	8.23	0.64	2.8	5.4	85.43	6.37	298.2
37.9	10.09	46.99	3.15	75.34	9.9	13.87	0.89	4.25	10.16	80.01	5.58	298.2
37.9	15.23	43.75	3.12	65.58	14.85	18.66	0.91	7.03	15.49	72.23	5.25	298.2
32.91	20.16	43.87	3.06	53.61	19.65	25.54	1.2	12.89	20.57	61.53	5.01	298.2
49.16	0.84	43.86	6.14	95.46	0.96	3.1	0.48	0.53	0.69	87.17	11.61	298.2
48.79	1.2	43.87	6.14	94.05	1.45	4.09	0.41	0.32	1.11	86.11	12.46	298.2
47.6	2.36	43.9	6.14	92.26	2.74	4.73	0.27	0.4	1.96	85.01	12.63	298.2
46.61	3.4	43.86	6.13	90.05	3.95	5.54	0.46	0.35	2.86	84.2	12.59	298.2
44.79	5.2	43.87	6.14	87.94	6.01	5.11	0.94	0.67	4.36	83.12	11.85	298.2
39.66	10.28	43.98	6.08	76.87	12.01	9.92	1.2	2.98	8.46	76.55	12.01	298.2
29.71	20.29	43.93	6.07	58.61	22.31	17.28	1.8	3.8	18.35	66.76	11.09	298.2

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Brezilya fıstığı yağı, x2: Oleik Asit, x3: Etanol, x4: Su [26]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.29	0.71	46.89	3.11	91.23	0.72	7.47	0.58	1.42	0.7	91.85	6.03	298.2
48.84	1.15	46.9	3.11	90.98	1.13	7.35	0.54	1.53	1.17	90.72	6.58	298.2
47.62	2.34	46.92	3.11	88.65	2.3	8.5	0.55	1.69	2.37	89.8	6.14	298.2
46.96	3.05	46.89	3.11	87.92	2.9	8.63	0.55	1.56	3.25	88.61	6.58	298.2
39.79	10.01	47.12	3.08	75.38	9.86	13.99	0.77	4.23	10.18	78.99	6.6	298.2
34.78	15.23	46.87	3.12	65.6	14.87	18.68	0.89	7.07	15.53	71.9	5.58	298.2
29.85	20.16	46.93	3.06	53.63	19.63	25.54	1.2	12.88	20.58	61.53	5.01	298.2
49.41	0.59	43.86	6.13	93.77	0.74	5.05	0.44	0.35	0.57	86.26	12.82	298.2
48.87	1.13	43.87	6.14	92.89	1.39	5.29	0.43	0.39	1.04	85.63	12.94	298.2
47.34	2.09	44.36	6.2	91.05	2.53	5.9	0.52	0.02	1.85	85.55	12.58	298.2
46.9	3.12	43.85	6.13	89.25	3.81	6.48	0.46	0.04	2.79	84.36	12.81	298.2
44.39	5.19	44.31	6.11	88.32	5.56	5.42	0.7	0.35	4.86	82.31	12.5	298.2
39.58	10.28	44.06	6.08	76.84	12.03	9.92	1.2	1.12	8.47	78.84	12.01	298.2
30.18	20.29	43.46	6.07	58.63	22.29	17.28	1.8	3.85	18.3	67.88	11.09	298.2

x1: Etanol, x2: Oleik asit, x3: Kanola yağı, x4: Su [27]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
48.17	2.25	46.34	3.24	89.43	2.23	1.85	6.49	9.47	2.16	88	0.37	303
47.63	6.08	43.08	3.21	84.81	6.37	2.65	6.17	12.2	6.13	81.14	0.53	303
47.63	9.83	39.33	3.21	79.65	10.52	4.01	5.82	15.44	10.03	73.85	0.68	303
47.36	12.19	37.26	3.19	76.02	13.42	5.07	5.49	17.82	12.45	68.88	0.85	303
46.56	15.2	35.1	3.14	70.59	16.7	7.52	5.19	21.28	15.82	61.8	1.1	303

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Etanol, x2: Su, x3: Dilaurin, x4: Trilaurin [28]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
11.96	11.96	7.78	68.31	49.69	49.69	0.33	0.29	2.51	2.51	9.58	85.40	333
9.00	9.00	16.45	65.56	49.64	49.64	0.43	0.29	3.46	3.46	18.64	74.43	333
11.20	11.20	23.34	54.26	49.39	49.39	0.83	0.40	4.30	4.30	27.43	63.96	333
10.20	10.20	31.84	47.77	49.44	49.44	0.77	0.34	5.14	5.14	35.88	53.84	333
10.36	10.36	39.66	39.62	49.27	49.27	1.23	0.22	6.01	6.01	43.97	44.02	333
11.40	11.40	46.32	30.89	48.94	48.94	1.76	0.36	6.84	6.84	51.79	34.52	333
12.57	12.57	52.40	22.46	48.30	48.30	2.98	0.42	7.68	7.68	59.23	25.41	333
12.38	12.38	60.19	15.06	47.49	47.49	4.57	0.46	8.58	8.58	66.27	16.58	333
12.99	12.99	66.59	7.43	46.59	46.59	6.58	0.24	9.58	9.58	72.76	8.08	333

x1: Etanol, x2: Su, x3: Monolaurin, x4: Dilaurin [28]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
15.06	15.06	3.28	66.61	47.71	47.71	2.42	2.15	10.89	10.89	3.48	74.75	333
14.70	14.70	6.45	64.15	45.88	45.88	4.61	3.63	10.89	10.89	6.65	71.58	333
15.77	15.77	10.05	58.41	43.90	43.90	6.94	5.26	11.04	11.04	10.47	67.46	333
15.72	15.72	13.72	54.85	41.35	41.35	9.93	7.37	11.29	11.29	14.35	63.07	333
16.63	16.63	16.15	50.59	39.06	39.06	12.48	9.39	11.60	11.60	16.95	59.85	333
17.50	17.50	18.54	46.46	36.47	36.47	15.16	11.90	12.11	12.11	19.71	56.08	333
17.50	17.50	21.71	43.29	33.47	33.47	18.25	14.81	13.02	13.02	22.84	51.12	333
18.67	18.67	24.95	37.72	28.84	28.84	22.53	19.79	14.70	14.70	25.83	44.77	333

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Jatropha curcas yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [29]												
Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
48.74	0.02	50.19	1.05	3.1	0.02	94.7	2.18	90.2	0.02	9.67	0.11	288.15
47.54	2.48	48.96	1.02	4	2.73	91.17	2.1	86.3	2.06	11.5	0.14	288.15
44.89	4.99	49.1	1.02	4.87	5.5	87.55	2.08	82.42	4.21	13.2	0.17	288.15
42.06	7.41	49.5	1.03	6.29	8.09	83.72	1.9	78.22	6.34	15.23	0.21	288.15
39.96	10	49.02	1.02	7.57	11.18	79.42	1.83	72.79	9.19	17.75	0.27	288.15
49.86	0.02	48.11	2.01	2.05	0.02	93.67	4.26	91.81	0.02	8	0.17	288.15
47.01	2.98	48.01	2	2.56	3.18	90.19	4.07	87.26	2.73	9.77	0.24	288.15
43.9	5.96	48.13	2.01	3.35	6.22	86.53	3.9	83.01	5.35	11.34	0.3	288.15
44.19	4.9	49.87	1.04	6	5.59	86.42	1.99	79.81	4.3	15.67	0.22	298.15
42.5	7.48	48.99	1.02	7.94	8.4	81.72	1.94	74.71	6.67	18.34	0.28	298.15
39.94	10.03	49.01	1.02	10.16	11.38	76.7	1.76	68.69	9.34	21.61	0.36	298.15
49.98	0.02	48	2	2.55	0.02	93.22	4.21	89.96	0.02	9.83	0.19	298.15
47.02	3.03	47.95	2	3.2	3.4	89.27	4.13	85.07	2.86	11.78	0.29	298.15
43.9	5.96	48.13	2.01	4.35	6.45	85.33	3.87	80.26	5.35	14.01	0.38	298.15
41.06	8.74	48.19	2.01	6.36	9.22	80.82	3.6	75.3	7.79	16.44	0.47	298.15
38.16	11.7	48.13	2.01	8.55	12.53	75.47	3.45	69.43	10.47	19.5	0.6	298.15
49.79	0.02	49.16	1.03	5.02	0.02	92.86	2.1	85.58	0.02	14.21	0.19	308.15
47.5	2.49	48.99	1.02	6.01	2.91	89.04	2.04	80.93	2.2	16.63	0.24	308.15
45	4.98	49	1.02	8.24	5.79	84.07	1.9	75.81	4.53	19.36	0.3	308.15
42.34	7.45	49.19	1.02	10.88	8.44	78.88	1.8	69.99	6.82	22.82	0.37	308.15
39.95	10.02	49.01	1.02	14.31	11.38	72.68	1.63	63.29	9.23	27	0.48	308.15
49.93	0.02	48.05	2	3.23	0.02	92.65	4.1	88.08	0.02	11.64	0.26	308.15
46.95	2.98	48.07	2	4.26	3.21	88.59	3.94	83.01	2.63	13.99	0.37	308.15
43.96	5.98	48.06	2	5.37	6.37	84.52	3.74	77.61	5.31	16.61	0.47	308.15
45.92	4.1	48.96	1.02	9.85	4.78	83.42	1.95	74.63	3.8	21.2	0.37	318.15
43.89	6.01	49.08	1.02	11.46	6.82	79.83	1.89	69.7	5.63	24.23	0.44	318.15
49.94	0.02	48.01	2.03	4.26	0.02	91.45	4.27	86.12	0.02	13.49	0.37	318.15
47.45	2.55	47.98	2.02	5.03	2.91	88.13	3.93	81.75	2.42	15.39	0.44	318.15
44.92	5.07	47.99	2.02	6.48	5.82	83.91	3.79	76.86	4.74	17.85	0.55	318.15
42.89	7.56	47.55	2	8.83	8.42	79.15	3.6	71.55	6.92	20.86	0.67	318.15

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Macadamia fıstığı yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [26]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.33	0.69	46.88	3.11	93.78	0.65	5.09	0.48	0.39	0.75	92.01	6.85	298.2
48.85	1.13	46.9	3.11	93.97	1.09	4.54	0.4	0.62	1.28	91.17	6.93	298.2
47.86	2.14	46.88	3.11	92.12	2.1	5.25	0.53	0.96	2.28	89.91	6.85	298.2
46.9	3.11	46.89	3.11	90.66	3.09	5.66	0.59	1.08	3.31	89.69	5.92	298.2
44.48	5.27	47.16	3.09	87.08	4.82	7.59	0.51	1.2	5.84	86.63	6.33	298.2
39.79	10.01	47.08	3.12	78.15	9.54	11.59	0.72	3.36	10.57	79.36	6.71	298.2
34.87	15.16	46.9	3.07	66.41	14.95	17.77	0.87	5.23	15.37	74.28	5.12	298.2
29.94	20.03	46.88	3.15	54.77	19.69	24.14	1.4	9.47	20.44	65.56	4.53	298.2
48.74	1.26	43.87	6.14	93.06	1.6	4.69	0.65	0.06	1.24	85.22	13.48	298.2
47.78	2.25	43.84	6.13	91.89	2.63	4.97	0.51	0.5	2.13	84.17	13.2	298.2
46.93	3.07	43.87	6.14	89.87	3.62	5.99	0.52	0.27	2.74	83.74	13.25	298.2
45.51	5.15	43.21	6.13	86.95	5.82	6.35	0.88	0.05	4.66	81.99	13.3	298.2
39.7	10.21	44	6.09	76.89	11.99	9.82	1.3	1.1	8.49	78.4	12.01	298.2
29.31	20.22	44.39	6.08	58.52	22.4	17.33	1.75	3.86	18.29	66.32	11.53	298.2

x1: Metil oleat, x2: Gliserin, x3: Hekzan, x4: Metanol [19]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
11.3	43.9	38.5	6.3	22.3	1.1	75.8	0.8	2.6	88.2	0.9	8.4	293
13.4	45.2	38.5	2.9	26.1	0.5	73.4	0	1.1	93.6	0.2	5.1	293
21.8	39.8	31.1	7.4	42.2	0	57.5	0.3	2.4	82.7	1.2	13.7	293
25.4	39.5	29.4	5.6	47.7	0.9	51.2	0.3	0.8	89.1	0.2	9.9	293
27.9	35.9	25.9	10.3	54.2	0.5	44	1.4	1.3	82.4	0	16.3	293
25.6	41	30.8	2.6	46.9	0	53.1	0	0.7	93.8	0.2	5.3	293
30.9	36.1	24.7	8.3	57.3	0	42	0.6	2.1	81.6	0.5	15.8	293
32.4	37.6	24.9	5.1	59	0	40.5	0.5	0.8	88.8	0.2	10.2	293
36.6	34.1	21.3	7.9	65	1.1	33.1	0.8	0.9	80.9	0.1	18.1	293
35.5	37.6	24.6	2.4	60.7	0	39.1	0.2	2.8	91.9	0	5.1	293
39.2	34.6	21.4	4.8	66.7	0	32.9	0.4	1.9	87.6	0.2	10.2	293
44.2	34.2	19.4	2.2	70.1	0.8	27.7	1.4	7.3	87.8	0.5	4.4	293

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Pirinç kabuğu yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [32]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
47.97	2.01	48.82	1.2	4.92	2.42	90.35	2.31	84.93	2.07	12.7	0.3	298.2
45.7	3.97	49.12	1.21	5.7	4.44	87.46	2.41	82.06	3.72	13.85	0.36	298.2
43.77	6	49.02	1.21	6.97	6.82	83.91	2.3	77.91	5.54	16.2	0.36	298.2
41.77	7.98	49.03	1.21	8.48	8.84	80.48	2.2	73.96	7.46	18.18	0.4	298.2
49.99	2.51	46.82	3.19	2.15	2.61	88.67	6.56	88.36	2.27	9.16	0.21	298.2
49.96	5	46.85	3.19	2.88	5.01	86.24	5.88	83.86	5.05	10.45	0.64	298.2
49.8	9.98	47	3.2	4.25	10.16	79.88	5.71	75.34	9.9	14.04	0.72	298.2
49.77	19.9	47.03	3.2	12.89	20.57	62.01	4.53	53.61	19.65	25.25	1.49	298.2
44.95	5.04	44.71	5.3	1.09	4.53	83.75	10.63	84.7	5.78	8.75	0.78	298.2
39.98	10.01	44.72	5.3	1.94	9.16	79.05	9.85	76.41	11.06	11.6	0.94	298.2
34.92	14.95	44.82	5.31	3.61	14.1	73.36	8.94	67.51	15.89	14.98	1.62	298.2
29.76	20.01	44.73	5.3	6.67	19.42	65.95	7.97	57.39	21.03	19.51	2.07	298.2
47.31	2.57	43.9	6.22	0.37	2.14	85.49	12	89.71	3.24	5.77	1.28	298.2
45	5.01	43.79	6.2	0.31	4.06	83.13	12.5	85.68	6.13	6.95	1.23	298.2
39.94	10.04	43.82	6.21	1.13	8.46	78.62	11.78	76.87	12.01	9.74	1.38	298.2
29.95	20	43.84	6.21	3.8	18.35	67.32	10.53	58.61	22.31	16.86	2.22	298.2

x1: Rafine paml yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [34]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
48.97	1.07	46.91	3.04	2.67	1.06	90.28	5.99	86.84	1.11	11.66	0.39	318.2
45.96	3.99	47	3.05	3.97	4.24	86.16	5.63	80.71	3.64	15.01	0.63	318.2
44.26	4.93	47.72	3.09	4.34	5.07	85.05	5.54	79.83	4.85	14.63	0.71	318.2
42.21	8.02	46.46	3.31	6.33	8.21	80.19	5.27	73.22	7.71	18.26	0.81	318.2
47.9	2	43.88	6.22	0.69	1.76	86.51	11.04	88.15	2.36	8.5	0.99	318.2
45.95	4	43.84	6.21	0.86	3.49	84.74	10.92	84.78	4.72	9.28	1.23	318.2
43.98	6.01	43.8	6.21	0.76	5.33	83.06	10.85	80.68	6.95	10.99	1.38	318.2
40.03	10.01	43.76	6.2	0.58	9.03	80.56	9.83	73.91	11.33	13.22	1.53	318.2
35.94	13.97	43.87	6.22	2.41	12.81	75.35	9.43	64.63	15.55	17.74	2.08	318.2
32.49	17.51	43.8	6.21	3.85	16.43	71.44	8.28	58.88	19.07	20.79	2.26	318.2

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Rafine paml yağı, x2: Palmitik asit, x3: Etanol, x4: Su [34]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
47.94	2	47.01	3.06	3.19	2.23	88.32	6.25	84.93	1.75	12.68	0.64	318.2
45.91	3.99	47.03	3.07	3.97	4.24	85.73	6.06	80.71	3.64	14.87	0.77	318.2
43.9	6	47.05	3.05	5.08	6.18	83.1	5.64	77.12	5.78	16.28	0.83	318.2
41.88	8.02	47.05	3.05	6.33	8.21	80.02	5.44	73.22	7.71	18	1.07	318.2
39.97	9.93	47.03	3.07	8.03	10.04	76.6	5.33	67.8	9.58	21.43	1.19	318.2
48.01	2	43.79	6.2	0.9	1.76	85.31	12.03	87.7	2.55	8.91	0.84	318.2
46.15	4.02	43.65	6.18	1.42	3.27	83.55	11.75	84.3	4.63	10.11	0.96	318.2
43.56	5.94	44.23	6.26	1.4	5.4	81.8	11.4	80.86	6.78	11.25	1.11	318.2
39.67	9.92	44.16	6.25	2.19	9.31	77.55	10.94	73.19	11.03	14.2	1.59	318.2
35.85	13.94	43.98	6.23	4.14	13	72.17	10.69	65.55	15.03	17.32	2.1	318.2
31.96	17.97	43.85	6.21	7.75	16.92	65.07	10.27	55.85	19.13	22.29	2.73	318.2

x1: Sarımsak yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol, x4: Su [35]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.3	0.7	46.9	3.1	91.3	0.7	7.4	0.6	1.5	0.8	91.1	6.7	298.2
47.8	2.2	47	3.1	88.8	2.1	8.3	0.8	1.6	2.4	89.3	6.7	298.2
46.9	3.1	46.9	3.1	87.1	3	9.1	0.8	1.7	3.4	88.1	6.8	298.2
34.7	15.2	47	3.1	65.6	14.9	18.7	0.9	7	15.5	72.4	5.1	298.2
29.9	20.3	46.8	3.1	53.6	19.7	25.3	1.5	12.9	20.6	62	4.5	298.2
49.3	0.7	43.9	6.1	93.1	0.9	5.4	0.7	0.4	0.7	85.3	13.6	298.2
48.9	1.1	43.9	6.1	92.7	1.2	5.5	0.6	0.3	1.1	85.4	13.2	298.2
44.9	5.1	43.9	6.1	88.3	5.6	5.9	0.9	0.3	4.9	81.3	13.5	298.2
39.7	10.2	44	6.1	76.9	12	9.7	1.4	1.1	8.5	78.6	11.8	298.2
31	20.4	42.5	6.1	58.6	22.3	16.9	2.2	3.8	18.4	67.3	10.5	298.2
49.4	0.6	40.6	9.4	94.2	0.8	4.5	0.5	0.1	0.5	80.6	18.8	298.2
48.9	1.1	40.6	9.4	93.2	1.5	4.8	0.6	0.1	0.9	80.4	18.6	298.2
48	2.1	40.6	9.4	91.5	2.8	5.2	0.5	0.2	1.6	79.5	18.8	298.2
46.9	3.1	40.6	9.4	89.8	4.1	5.7	0.4	0.1	2.4	78.6	18.9	298.2
29.5	20.5	40.5	9.4	57.4	25.8	14.9	1.9	0.6	14.9	65.6	18.9	298.2

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Susam yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol, x4: Su [35]												
Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.1	0.9	46.9	3.1	91.2	0.9	7.4	0.5	1.2	1	91.2	6.5	298.2
48.8	1.2	46.9	3.1	91.5	1.1	6.7	0.7	1.3	1.2	90.6	6.9	298.2
47.7	2.3	46.9	3.1	89.3	2.1	8	0.5	1	2.3	90.1	6.6	298.2
46.7	3.3	46.9	3.1	87.2	3.1	9	0.6	0.3	3.5	89.4	6.8	298.2
44.7	5.3	46.9	3.1	84.6	4.9	9.9	0.7	2	5.5	86.3	6.2	298.2
40.4	10	46.6	3.1	75.3	9.9	14	0.7	4.3	10.2	79.9	5.7	298.2
34.7	15.2	47	3.1	65.6	14.9	18.7	0.9	7	15.5	72.4	5.1	298.2
29.9	20.2	46.9	3.1	53.6	19.7	25.3	1.5	12.9	20.6	62	4.5	298.2
49.2	0.8	43.9	6.1	94.5	0.9	4.2	0.5	0	0.7	86.4	12.9	298.2
48.6	1.4	43.9	6.1	92.2	1.6	5.7	0.5	0.4	1.5	85.5	12.7	298.2
47.5	2.5	43.9	6.1	90.9	2.7	5.9	0.5	0.3	2.2	84.9	12.5	298.2
46.7	3.3	43.9	6.1	89.6	3.5	6.3	0.6	0.3	2.8	85.4	11.6	298.2
44.7	5.3	43.9	6.1	86.3	5.6	7.5	0.6	0.3	4.5	82.9	12.3	298.2
40	10.1	43.9	6.1	76.9	12	9.7	1.4	1.1	8.5	78.6	11.8	298.2
29.9	20.3	43.8	6	58.6	22.3	16.9	2.2	3.8	18.4	67.3	10.5	298.2

Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

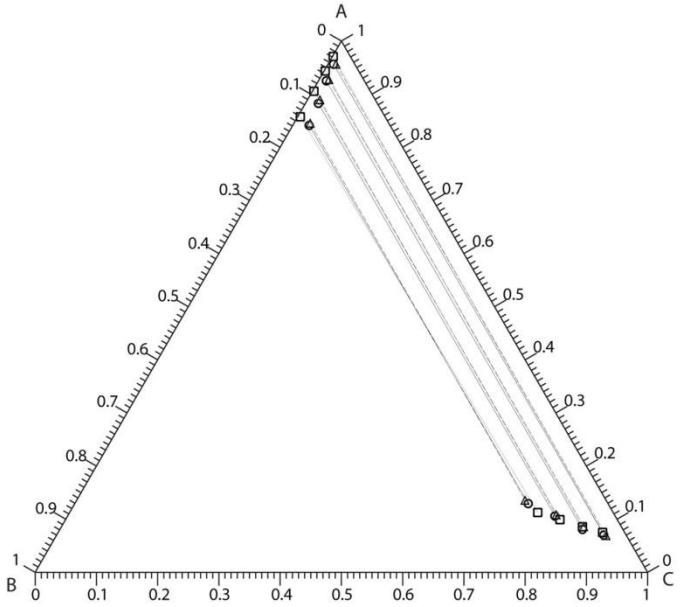
x1: Üzüm çekirdeği yağı, x2: Linoleik asit, x3: Etanol, x4: Su [35]

Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.2	0.8	46.9	3.1	91.9	0.8	6.9	0.5	0.8	0.8	92.1	6.2	298.2
48.8	1.2	46.9	3.1	92.4	1.2	5.8	0.6	0.7	1.4	91	6.7	298.2
47.7	2.2	47	3.1	90.9	2.1	6.4	0.6	1.3	2.4	90.1	6.3	298.2
46.8	3.2	46.9	3.1	87.9	3.2	8.3	0.6	0.1	3.5	90.3	6.1	298.2
44.7	5.3	46.9	3.1	85	5.1	9.5	0.5	1.2	5.6	87.9	5.3	298.2
40.1	10	46.8	3.1	75.3	9.9	14	0.7	4.3	10.2	79.9	5.7	298.2
34.8	15.3	46.8	3.1	65.6	14.9	18.7	0.9	7	15.5	72.4	5.1	298.2
30.8	20.1	45.9	3.1	53.6	19.7	25.3	1.5	12.9	20.6	62	4.5	298.2
49.2	0.8	43.9	6.1	94	1	4.7	0.4	0.1	0.8	87.1	12	298.2
48.8	1.2	43.9	6.1	93.4	1.3	4.9	0.5	0.2	1	86.7	12.1	298.2
47.8	2.2	43.8	6.1	91.9	2.4	5.1	0.5	0.6	2	85.5	11.9	298.2
46.8	3.2	43.9	6.1	90.2	3.6	5.9	0.3	0.5	2.9	84.6	12.1	298.2
44.8	5.2	43.9	6.1	87	5.8	6.6	0.6	0.1	4.7	83.7	11.6	298.2
39.6	10.3	44.1	6.1	76.9	12	9.7	1.4	1.1	8.5	78.6	11.8	298.2
30	20.3	43.6	6.1	58.6	22.3	16.9	2.2	3.8	18.4	67.3	10.5	298.2
49	0.8	40.8	9.4	94.9	0.9	3.9	0.3	0.5	0.5	80.1	18.9	298.2
48.7	1.3	40.6	9.4	95	1.6	3	0.4	0.4	1	80.6	18.1	298.2
47.9	2.1	40.6	9.4	94.4	2.8	2.5	0.3	0.4	1.6	80	18	298.2
46.8	3.1	40.7	9.4	90.8	4.1	4.8	0.4	0.3	2.3	79.7	17.8	298.2
44.7	5.3	40.6	9.4	86.8	6.8	6.1	0.4	0.3	3.8	77.5	18.5	298.2
40.2	9.9	40.8	9.1	77.1	13.3	8.7	0.9	0.1	6.1	73.6	20.2	298.2
29.2	20.6	40.6	9.6	57.4	25.8	14.9	1.9	0.6	14.9	65.6	18.9	298.2

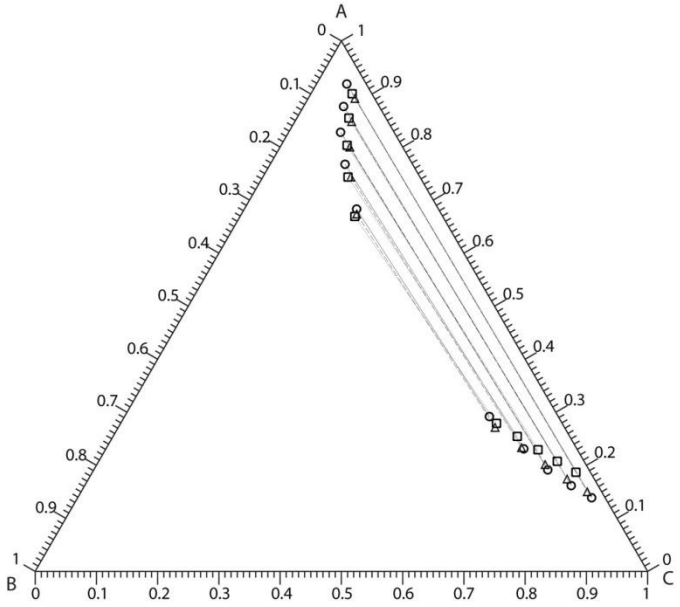
Çizelge B.3: (Devam) Dört bileşenli deneysel sıvı-sıvı dengesi faz bileşimleri (% ağırlık).

x1: Yer fıstığı yağı, x2: Oleik asit, x3: Etanol, x4: Su [25]												
Toplam Bileşim				Faz I Bileşimi				Faz II Bileşimi				
x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4	Sıcaklık (K)
49.35	0.65	46.89	3.11	93.67	0.73	5.14	0.46	0.53	0.65	91.21	6.57	298.2
48.8	1.22	46.87	3.11	92.78	1.22	5.66	0.34	1.83	1.23	91.76	6.49	298.2
47.76	2.26	46.87	3.11	91.57	2.23	5.91	0.29	1.95	2.3	89.2	6.67	298.2
46.66	3.35	46.88	3.11	88.76	3.38	7.35	0.51	2.8	3.43	88.84	5.78	298.2
44.64	5.36	46.91	3.09	85.83	5.3	8.36	0.51	1.2	5.4	85.47	6.33	298.2
40.2	10	46.68	3.12	75.34	9.9	14.04	0.72	3.36	10.16	78.88	6.71	298.2
34.83	15.1	47	3.07	65.58	14.85	18.7	0.87	5.23	15.49	72.36	5.12	298.2
29.77	20.12	46.96	3.15	53.61	19.65	25.34	1.4	9.47	20.57	62.01	4.53	298.2
49.21	0.81	43.67	6.31	93.38	1.02	5.23	0.37	0.43	0.71	86.84	12.02	298.2
48.91	1.14	43.82	6.13	92.75	1.45	5.39	0.41	0.32	1.11	86.11	12.46	298.2
47.75	2.21	43.9	6.14	91.36	2.74	5.63	0.27	0.4	1.96	85.01	12.63	298.2
46.54	3.46	43.87	6.13	89.27	3.95	6.32	0.46	0.35	2.86	84.2	12.59	298.2
44.81	5.15	43.72	6.32	87	6	6.41	0.59	0.6	4.33	82.56	12.51	298.2
39.7	10.19	44.02	6.09	76.87	12.01	9.82	1.3	2.57	8.46	76.96	12.01	298.2
29.72	20.21	43.99	6.08	58.61	22.31	17.33	1.75	3.8	18.35	66.32	11.53	298.2

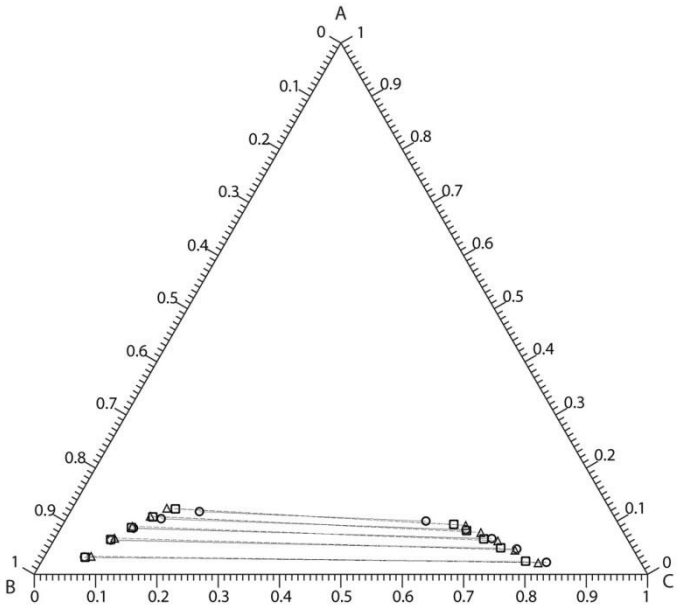
EK C



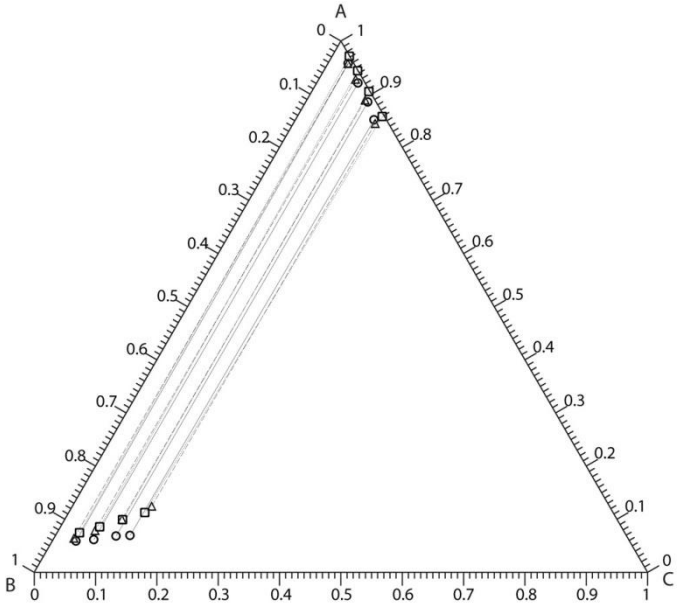
Şekil C.1: A: Metanol, B: Oleik Asit, C:Mısır Yağı karışımı için 303.15K'de deneysel [30] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



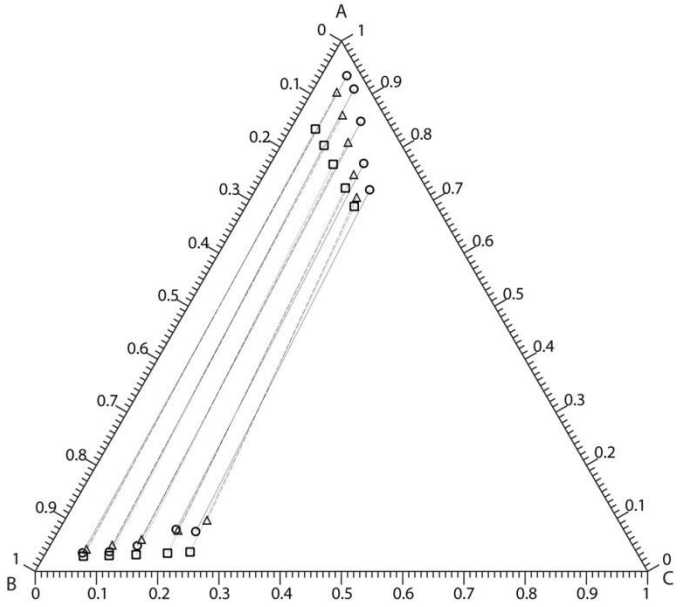
Şekil C.2: A: Etanol, B: Oleik Asit, C: Triolein karışımı için 293.15K'de deneysel [17] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



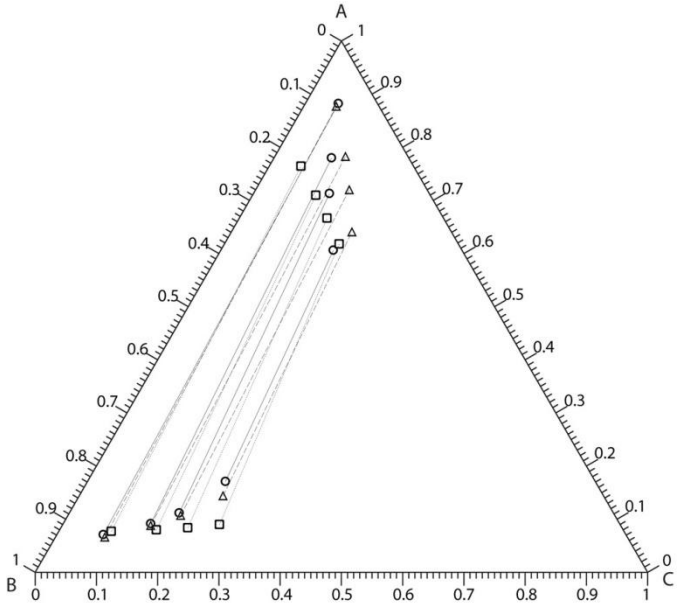
Şekil C.3: A: Oleik Asit, B: Etanol, C: Kanola Yağı karışımı için 293.15K'de deneysel [27] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



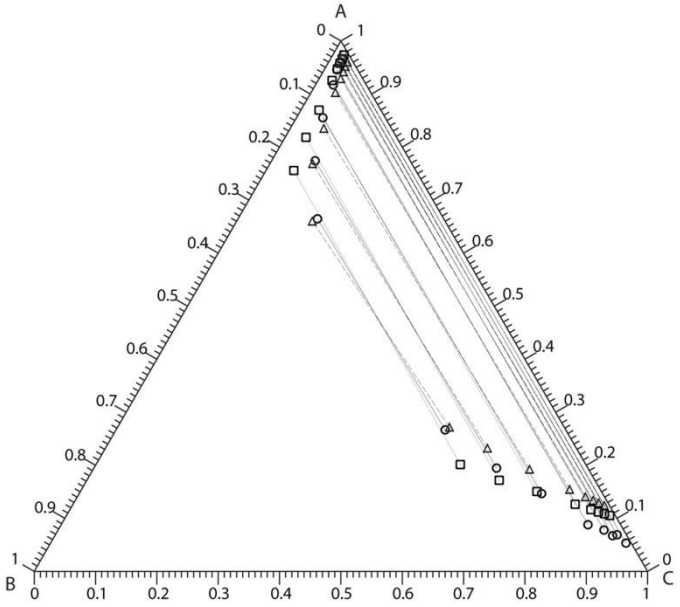
Şekil C.4: A: Metanol, B: Rafine Ay Çiçek Yağı, C: Oleik Asit karışımı için 303.15K'de deneysel[31] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



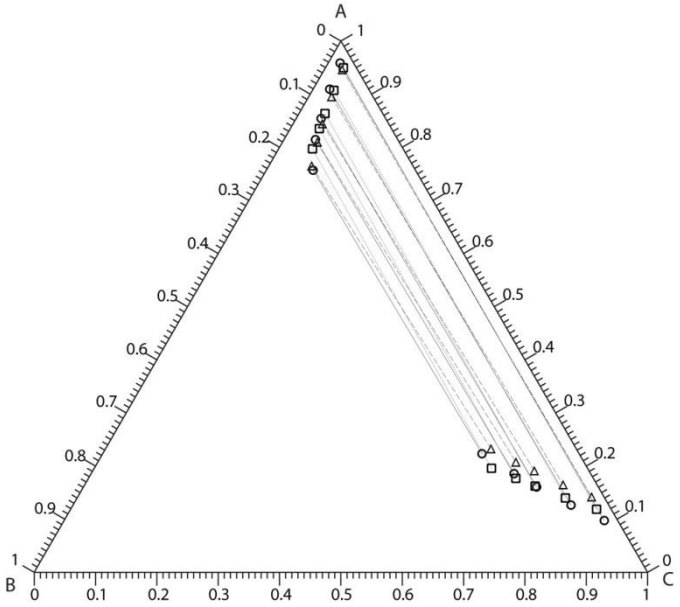
Şekil C.5: A: Dimetil Adipat, B: Su, C: Levlunik Asit karışımı için 298.15K'de deneysel [21] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



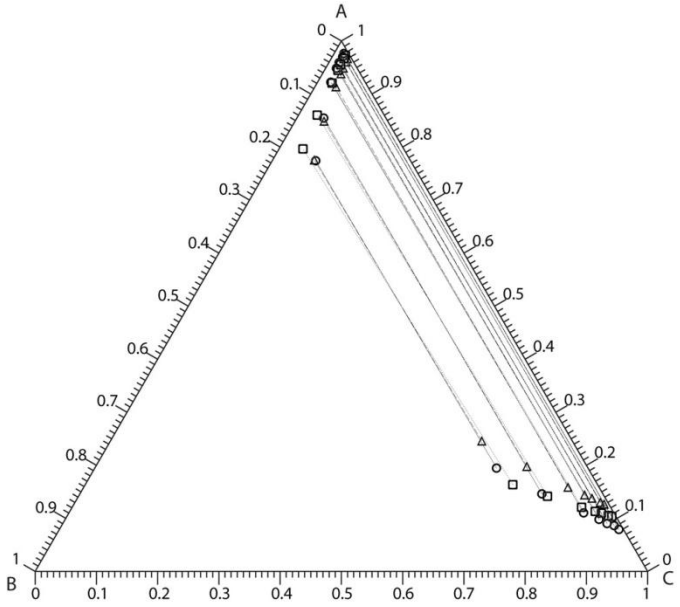
Şekil C.6: A: Dimetil Glutarat, B: Su, C: Levlunik Asit karışımı için 298.15K'de deneysel [21] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



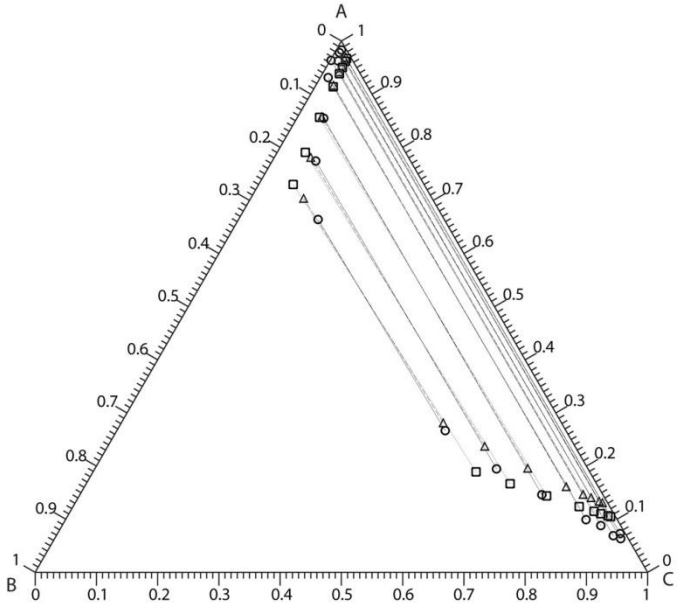
Şekil C.7: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Avakado Çekirdeği Yağı karışımı için 298.2K'de deneysel [25] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



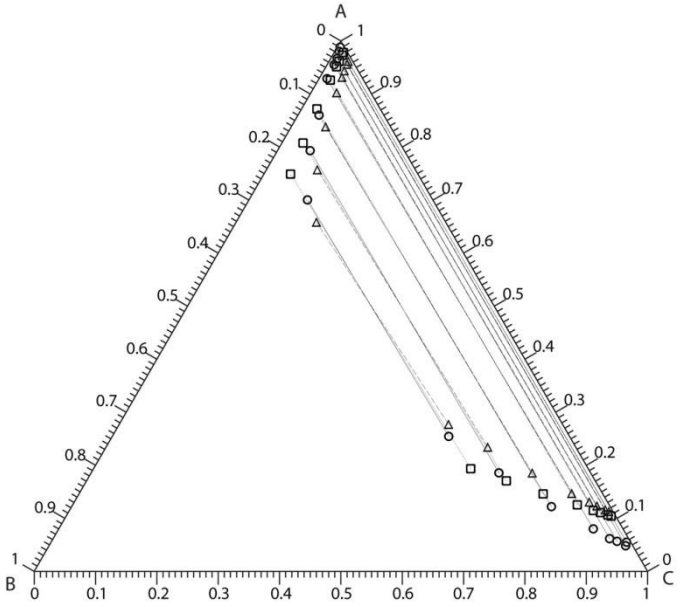
Şekil C.8: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Kanola Yağı karışımı için 303.2K'de deneysel [27] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



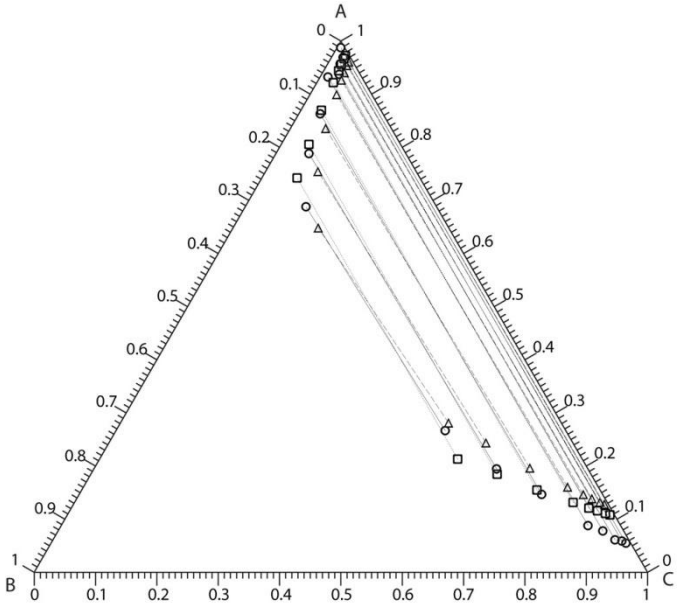
Şekil C.9: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Sarımsak Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [35] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



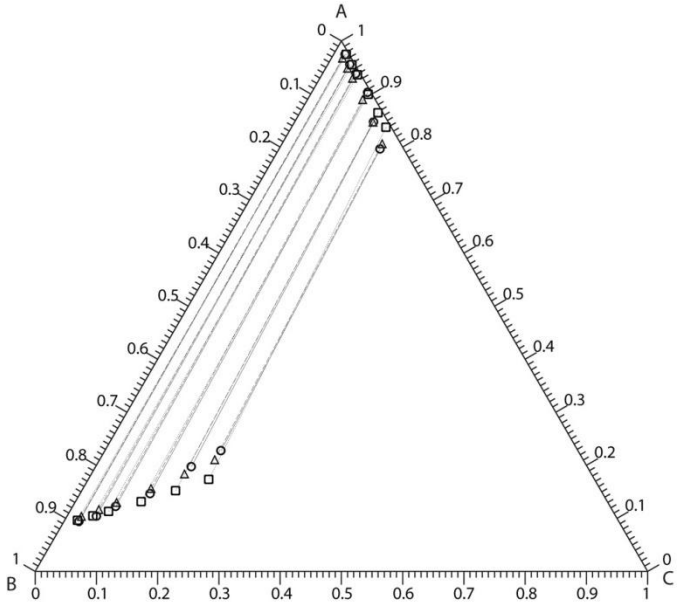
Şekil C.10: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Üzüm Çekirdeği Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel[35] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



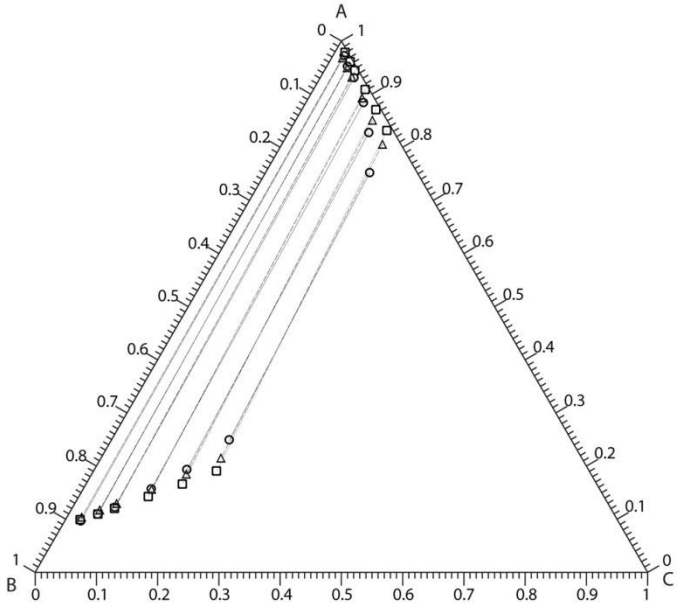
Şekil C.11: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Macadamia Fıstığı Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [26] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



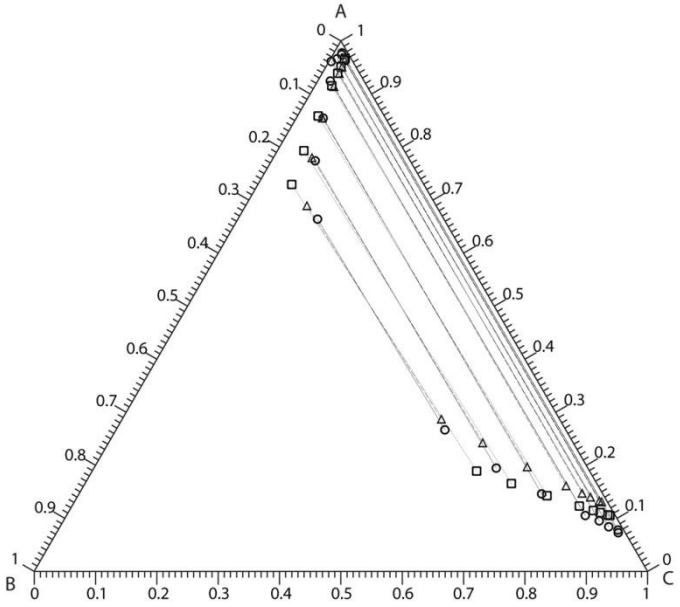
Şekil C.12: A: Etanol+Su, B: Oleik Asit, C: Yer Fıstığı Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [25] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



Şekil C.13: A: Etanol+Su, B: Rafine Palm Yağı, C: Oleik Asit karışımı için 318.2K'de deneysel [34] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



Şekil C.14: A: Etanol+Su, B: Rafine Palm Yağı, C: Palmitik Asit karışımı için 318.2K'de deneysel [34] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri



Şekil C.15: A: Etanol+Su, B: Linoleik Asit, C: Susam Yağı karışımı için 298.15K'de deneysel [35] (○), UNIFAC ile hesaplanan (△) ve ASOG ile hesaplanan (□) faz değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mahmud Fatih KANTARCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri / 1984

Adres: Bahçelievler Mah. Güzelşehir Sitesi Sancak Sok. No:415
Kumburgaz / İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi

İlköğretimini Kayseri'de tamamladıktan sonra ailesi ile birlikte İstanbul'a yerleşti. Burada 2002 yılında İhlas Koleji'nden birincilikle mezun oldu. Ardından İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazanarak üniversite eğitimine başladı. 2006 yılında mezun olduktan sonra vatani görevini kısa dönem er olarak Bitlis'te yerine getirdi. Askerliğini tamamladıktan sonra 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'ne yüksek lisans için başvurdu. Yüksek lisans eğitimi sırasında evlendi. Yazılım ve elektronik konularında kendini geliştirmiş olup, şu an aile şirketi CFK Kimya'da kimya mühendisi olarak görev yapmaktadır.