



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

KÜÇÜK MOLEKÜLLÜ ORGANİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN REAKTİF EKSTRAKSİYONLA AYRILMASININ İNCELENMESİ

Erdem HASRET

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Hasan USLU

Eylül, 2018

İSTANBUL

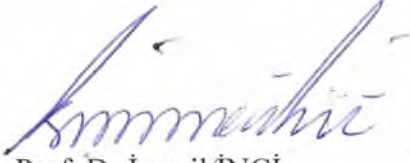
İncelenmiştir.

Bu çalışma,10.09.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



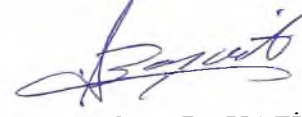
Prof. Dr.İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr.İbrahim DOYMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Doç. Dr.Selin ŞAHİN SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr.Sena BAYAZİT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22274 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışma sürecimde bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve destek olan, her aşamasında ilgi ve yardımlarını eksik etmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR'a, tezimin her evresinde çalışmalarına yön veren ve sorunlarımı aşmama yardımcı olan tezimin ortaya çıkmasında büyük emeği olan ikinci danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan USLU'ya en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez hazırlık dönemim boyunca çalışmalarına destekleriyle iştirak eden başta Sayın Dr. Aslı GÖK ve Sayın Dr. Selim AŞÇI olmak üzere Temel İşlemler ve Termodinamik Ana Bilim Dalı değerli öğretim üyelerine, çalışmamın uygulama aşamasına destekleriyle katkıda bulunan İstanbul Üniversitesi'ne ve deneysel çalışmalarım için laboratuvar imkânlarını açan Bursa Teknik Üniversitesi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER'e teşekkürü ayrıca bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca daima yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen aileme ve bana varlığı ve desteğiyle her zaman ilham veren değerli eşim Merve MERİÇ HASRET'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2018

Erdem HASRET

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. EKSTRAKSİYON	7
2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	7
2.1.1.1. Seçicilik.....	9
2.1.1.2. Geri Kazanılabilirlik.....	9
2.1.1.3. Yoğunluk	10
2.1.1.4. Yüzey Gerilimi	10
2.1.1.5. Kimyasal Kararlılık	10
2.1.1.6. Çözünürlük.....	10
2.1.1.7. Korozyon	10
2.1.1.8. Tutuşabilirlik.....	10
2.1.1.9. Toksikite	11
2.1.2. Reaktif Ekstraksiyon	11
2.1.2.1. Reaktif Ekstraksiyonda Kullanılan Ekstranlar	12
2.1.2.2. Reaktif Ekstraksiyonda Kullanılan Solventler	14
2.1.3. Dağılma Katsayısı	14
2.1.4. Yükleme Faktörü	15
2.1.5. Ekstraksiyon Verimi.....	15
2.1.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar	15
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	22
3.1. KARBOKSİLİK ASİTLER	22
3.1.1. Sitrik Asit.....	22

3.1.2. Maleik Asit	23
3.1.3. Laktik Asit	24
2.1.4. Propiyonik Asit.....	25
2.1.5. Süksinik Asit	26
2.1.6. Okzalik Asit.....	28
3.2. EKSTRAKTANLAR	29
3.2.1. Trioktilfosfin Oksit	29
3.2.2. Dioktilamin.....	30
3.3. SEYRELTİCİ OLARAK KULLANILAN SOLVENTLER	31
3.4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.4.2. Asit Çözeltisi ve Organik Fazın Karıştırılması	32
3.4.3. Analiz	32
4. BULGULAR.....	34
4.1. SİTRİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI	34
4.1.1. Sitrik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	34
4.1.2 Sitrik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.....	37
4.1.3. Sitrik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları	40
4.2. MALEİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI.....	41
4.2.1. Maleik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	41
4.2.2. Maleik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	44
4.2.3. Maleik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları	47
4.3. LAKTİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI	48
4.3.1. Laktik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.	48
4.3.2. Laktik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	51
4.3.3. Laktik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları	54
4.4. PROPİYONİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI.....	55
4.4.1. Propiyonik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	55
4.4.2. Propiyonik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.....	58
4.4.3. Propiyonik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları	61
4.5. OKZALİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI	62
4.5.1. Okzalik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları	62
4.5.2. Okzalik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.....	65
4.5.3. Okzalik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları	68

4.6. SÜKSİNİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI	69
4.6.1. Süksinik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.....	69
4.6.2. Süksinik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.....	72
4.6.3. Süksinik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları.....	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI	77
5.1.1. Sonuçların Dağılma Katsayısı Verileri Kapsamında Değerlendirilmesi.....	77
5.1.2. TOPO ve DOA Konsantrasyonunun Ekstraksiyona Etkisi	84
5.1.3. Asitlerin Ekstrakte Edilebilirliklerinin Kıyaslanması	86
5.1.4. Sonuçların Yükleme Değerleri Kapsamında Değerlendirilmesi	91
5.1.5. Fiziksel Ekstraksiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	92
5.1.6. Asitlerin Geri Kazanılabirlikleri ve Araştırmalar için Yol Gösterme	94
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Ekstraksiyon prosesi prensibi [10].....	8
Şekil 2.2: Reaktif ekstraksiyon prosesinin şematik bir gösterimi [4].	12
Şekil 3.1: Sitrik asidin molekül yapısı [72].....	22
Şekil 3.2: Maleik asidin molekül yapısı [75].	23
Şekil 3.3: Laktik asidin molekül yapısı [78].	24
Şekil 3.4: Propiyonik asidin molekül yapısı [82].....	26
Şekil 3.5: Süksinik asidin molekül yapısı [85].	27
Şekil 3.6: Okzalik asidin molekül yapısı [88].....	28
Şekil 3.7: Trioktilfosfin oksit molekül yapısı [93].....	29
Şekil 3.8: Dioktilaminin molekül yapısı [95].....	30
Şekil 3.9: Deney akış şeması.....	32
Şekil 4.1: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	36
Şekil 4.2: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	36
Şekil 4.3: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	37
Şekil 4.4: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	39
Şekil 4.5: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	39
Şekil 4.6: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	40
Şekil 4.7: Sitrik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.	40
Şekil 4.8: Sitrik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	41
Şekil 4.9: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	43

Şekil 4.10: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	43
Şekil 4.11: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	44
Şekil 4.12: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	46
Şekil 4.13: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	46
Şekil 4.14: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	47
Şekil 4.15: Maleik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.	47
Şekil 4.16: Maleik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	48
Şekil 4.17: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	50
Şekil 4.18: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	50
Şekil 4.19: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	51
Şekil 4.20: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	53
Şekil 4.21: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	53
Şekil 4.22: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	54
Şekil 4.23: Laktik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.	54
Şekil 4.24: Laktik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	55
Şekil 4.25: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin dağılma katsayısındaki değişim.....	57
Şekil 4.26: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	57
Şekil 4.27: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	58
Şekil 4.28: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin dağılma katsayısındaki değişim.....	60
Şekil 4.29: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	60
Şekil 4.30: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	61

Şekil 4.31: Propiyonik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.	61
Şekil 4.32: Propiyonik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	62
Şekil 4.33: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılma katsayısındaki değişim.....	64
Şekil 4.34: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	64
Şekil 4.35: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	65
Şekil 4.36: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılma katsayısındaki değişim.	67
Şekil 4.37: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	67
Şekil 4.38: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	68
Şekil 4.39: Okzalik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.	68
Şekil 4.40: Okzalik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	69
Şekil 4.41: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin dağılma katsayısındaki değişim.....	71
Şekil 4.42: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	71
Şekil 4.43: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	72
Şekil 4.44: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin dağılma katsayısındaki değişim.....	74
Şekil 4.45: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.	74
Şekil 4.46: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.	75
Şekil 4.47: Süksinik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.....	75
Şekil 4.48: Süksinik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.	76
Şekil 5.1: Karboksilik Asit + TOPO + Solvent ekstraksiyon verimi kıyaslanması	89
Şekil 5.2: Karboksilik Asit + DOA + Solvent ekstraksiyon verimi kıyaslanması.....	89

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ayırma prosesleri [7].	5
Tablo 3.1: Kullanılan sitrik aside ilişkin bilgiler [72].	23
Tablo 3.2: Kullanılan maleik aside ilişkin bilgiler [75].	24
Tablo 3.3: Kullanılan laktik aside ilişkin bilgiler [80].	25
Tablo 3.4: Kullanılan propiyonik aside ilişkin bilgiler [82].	26
Tablo 3.5: Kullanılan süksinik aside ilişkin bilgiler [85].	28
Tablo 3.6: Kullanılan okzalik aside ilişkin bilgiler [88].	28
Tablo 3.7: Kullanılan TOPO'ya ilişkin bilgiler [93].	29
Tablo 3.8: Kullanılan DOA ilişkin bilgiler [95].	30
Tablo 3.9: Kullanılan solventlere ilişkin bilgiler.	31
Tablo 4.1: Sitrik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.	34
Tablo 4.2: Sitrik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.	37
Tablo 4.3: Maleik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.	41
Tablo 4.4: Maleik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.	44
Tablo 4.5: Laktik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.	48
Tablo 4.6: Laktik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon bulguları.	51
Tablo 4.7: Propiyonik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	55
Tablo 4.8: Propiyonik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	58
Tablo 4.9: Okzalik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	62
Tablo 4.10: Okzalik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	65
Tablo 4.11: Süksinik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	69
Tablo 4.12: Süksinik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.	72

Tablo 5.1: DOA/Solvent sistemiyle gerçekleştirilen deneylerdeki aglomer oluşumuna dair gözlemler.	95
---	----



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
C_{Ao}	: Başlangıç Asit Konsantrasyonu
$\text{C}_{\text{A,aq}}$	: Su Fazındaki Asit Konsantrasyonu
$\text{C}_{\text{A,org}}$	: Organik Fazdaki Asit Konsantrasyonu
$\text{C}_{\text{B,org}}$	: Organik Fazdaki Ekstraktan Konsantrasyonu
C_{DOA}	: Organik Fazdaki DOA Konsantrasyonu
C_{TOPO}	: Organik Fazdaki TOPO Konsantrasyonu
$-\text{COOH}$	: Karboksil Grubu
E	: Ekstraksiyon Verimi
HA	: Organik Asit
HC_{aq}	: Su Fazındaki Karboksilik Asit
HC_{org}	: Organik Fazdaki Karboksilik Asit
K	: Kelvin
K_D	: Dağılma Katsayısı
N	: Normalite
NaOH	: Sodyum Hidroksit
R_2N	: Sekonder Amin
R_3N	: Tersiyer Amin
S	: Ekstraktan
Z	: Yükleme Faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
GA	: Gallik Asit
DCM	: Dikloro Metan
DES	: Dietil Sabetat
DOA	: Dioktilamin
DIBK	: Diizobütil Keton
İAA	: İzoamil Alkol
LA-2	: Amberlite LA-2

MEK	: Metil Etil Keton
MIBK	: Metil İzobütil Keton
TBP	: Tribütil Fosfat
TDDA	: Tridodesil Amin
TOA	: Trioktil Amin
TOPO	: Trioktilfofin Oksit
TPA	: Tripropil Amin



ÖZET

KÜÇÜK MOLEKÜLLÜ ORGANİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN REAKTİF EKSTRAKSİYONLA AYRILMASININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Erdem HASRET

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. Danışman :Prof. Dr. Hasan USLU

Bu çalışmada gerek hammadde gerekse katkı maddesi olarak yaygın endüstrilerde yoğun bir kullanım alanına sahip olan küçük moleküllü organik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan ve öne çıkan tekniklerden biri olan reaktif ekstraksiyon prosesine çeşitli ekstraktan ve seyreltici kombinasyonlarının etkileri incelenerek optimum organik faz bileşimlerinin saptanabilmesine yönelik çalışmaların yürütülmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada ekonomik öneme sahip organik asitler olan laktik asit, propiyonik asit, süksinik asit, maleik asit, sitrik asit ve okzalik asit inceleme kapsamına alınmıştır. Söz konusu karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraktif olarak ayrılabilmelerinin temin edilmesi amacıyla düşük suda çözünürlük, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek kaynama noktası ve amin yapılı bileşiklere kıyasla daha az toksik yapıda olma özellikleriyle öne çıkan fosfor yapılı trioktilfosfin oksitle ve bu organik asitlerin geri kazanımlarına ilişkin kullanılan diğer amin yapılı bileşiklerin yanında literatürde herhangi bir çalışma bulunmayan dioktilamin ekstraktanları ele alınmıştır. Bu ekstraktanların alkol, keton ve alifatik hidrokarbon kökenli seyrelticilerin varlığında ekstraktif özellikleri ve bu seyrelticilerin ekstraksiyon kapasitesine olan etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Seyreltici olarak

butanol, izoamil alkol, oktanol, dekanol, oktan, dekan, metil izobütil keton, diizobütil keton, metil etil keton ve dietil sabetat kullanılmıştır.

Deneysel aşamada araştırma konusu olan karboksilik asitlerin ağırlıkça yüzde sekizlik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Trioktilfosfin oksit ve dioktilaminin on farklı seyreltici içerisinde farklı oranlarda karışımıyla organik faz bileşimleri hazırlanarak 298,15 K sıcaklıkta ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte saf seyreltici varlığında söz konusu asitlerin ayrılması da araştırılmıştır. Yapılan analiz sonucunda organik faz ve su fazında bulunan asit konsantrasyonları tespit edilerek dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Genel itibariyle sonuçlardan artan ekstraktan konsantrasyonuyla birlikte dağılma katsayısı değerlerin de arttığı, yükleme faktörü değerlerinin azaldığı anlaşılmıştır. Saf seyrelticilerle tatbik edilen ekstraksiyon deneylerine kıyasla organik faza trioktilfosfin oksit yahut dioktilamin katılımının ekstraksiyon verimini oldukça yükselttiği bununla birlikte dioktilaminin söz konusu asitlerin sulu çözeltilerinde ayrılmasında fosfor kökenli ekstraktan olan trioktilfosfin oksite nazaran oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ekstraktan ve seyreltici kombinasyonlarıyla oluşturulan organik faz karışımları göz önüne alındığında ekstraksiyon verimliliği açısından en olumlu sonuçların sitrik asit için Dioktilamin/Metil izobütil keton, okzalik asit için DOA/MIBK, maleik asit için DOA/Diizobütil keton, süksinik asit için DOA/Butanol, laktik asit için DOA/Oktan ve propiyonik asit için DOA/MIBK kompozisyonları kullanıldığında elde edilebildiği tespit edilmiştir.

Eylül 2018, 124 sayfa.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon, Karboksilik Asitler, Trioktilfosfin oksit, Dioktilamin

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE SEPARATION OF SMALL MOLECULAR ORGANIC ACIDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS VIA REACTIVE EXTRACTION

Ph.D. THESIS

Erdem HASRET

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Hasan USLU

The aim of this study is the investigation of the effect of various extractant and solvent combinations to the reactive extraction process, a promising technique used for the separation of small molecular organic acids from their aqueous solutions, to determine the optimum organic phase composition for the separation processes.

Lactic acid, propionic acid, succinic acid, maleic acid, citric acid and oxalic acid are the organic acids that are under examination due to their economic worth. These carboxylic acids are recovered from their aqueous solutions by reactive extraction method using trioctylphosphine oxide which has low water solubility, high chemical stability, high boiling point and it is more environmentally friendly than the amine type extractants also they are recovered by using a secondary amine called dioctylamine and among the other amine extractants used in reactive extraction processes, there is a lack of study about the extraction of these acids with DOA in the literature. The experiments performed to determine the effect of alcohol, ketone and aliphatic hydrocarbon based solvents to the extraction capacity and to the extractive properties of the extractants used. Butanol, isoamyl alcohol, octanol, decanol,

octane, decane, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, methyl ethyl ketone and diethyl sebacate are solvents are consumed as the solvent respectively.

In the experimental step the aqueous solutions of carboxylic acids with the concentration of eight percent by weight were prepared. The extraction experiments were performed at 298,15 K using organic phases prepared by mixing of TOPO and DOA with ten different solvents in different ratios. However, the separation of these acids using only pure solvents is also investigated. As a result of the experimental analysis, the quantity of the acid concentration in both organic and aqueous phase is found to calculate the values of distribution factor, extraction yield and loading ratio.

It can be inferred from the results that an increase in the extractant concentration leads to an increase in the distribution factor values but on contrary it leads to a decrease in the loading ratio values. In comparison with the results attained from the experiments performed using only pure solvents, introducing TOPO or DOA to the organic phase significantly enhanced the extraction yield. Furthermore, the separation of these acids from their aqueous solutions using DOA is given better results compared to the ones achieved using phosphor based extractant TOPO. Considering the organic phase mixture formed by the combinations of extractant and solvent, the most appropriate results with respect to extraction yield can be attained using DOA/MIBK for citric acid, DOA/MIBK for oxalic acid, DOA/DIBK for maleic acid, DOA/Butanol for succinic acid, DOA/Octanol for lactic acid and DOA/MIBK for propionic acid.

September 2018,124pages.

Keywords:Extraction, Carboxylic Acids, Trioctylphosphine oxide, Dioctylamine

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler bir ya da birden fazla fonksiyonel karboksil grubu ihtiva eden küçük moleküllü organik asitlerdir. Fonksiyonel karboksil grubu, karbonil grubuna bağlı hidroksil grubuyla ifade edilmekle birlikte $-\text{COOH}$ biçiminde gösterilebilmekte olup molekül yapısı, karbon zincir uzunluğu ve ilave fonksiyonel grupların varlığı gibi parametreler bu asitlerin özelliklerinde önemli değişimlere sebep olduğu ifade edilmektedir. Söz konusu organik asitler; gıda, ilaç, kimya, vb. geniş yelpazedeki endüstrilerde gerek hammadde gerekse katkı maddesi olarak yoğun bir kullanım alanına sahiptirler. Gıda koruyucusu, biyobozunur polimer hammaddesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılan karboksilik asitler, etkin ayırma süreçleri gerektiren fermentasyon prosesleriyle üretilebilmekle birlikte ekseriyetle petrokimya endüstrisinden temin edildiği ifade edilmektedir. Ancak petrol fiyatlarındaki istikrarsızlıklar, biyoteknoloji alanındaki gelişmeler, çevre dostu ürünlere olan ilginin artması, tüketicilerin gıda içeriklerinde doğal katkıların bulunması yönündeki talepleri gibi nedenlerden dolayı söz konusu kimyasalların üretiminde fermentasyon proseslerinin rolü gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte fermentasyon prosesiyle üretimin verimliliğinin düşük olması ve ilave ayırma ve saflaştırma tekniklerine ihtiyaç duyulması söz konusu metodun problemleri taraflarını oluşturmaktadır. Karboksilik asitlerin fermentasyon ortamından ayrılmasına yönelik metotlar arasında çöktürme, adsorbsiyon, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, elektrodializ, ultrafiltrasyon, vb. birçok ayırma tekniği kullanılabilmekte olup her teknik maliyet, düşük atık üretimi gibi birtakım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Ayırma tekniğinin seçiminde karboksilik asidin türü ve fermentasyon ortamındaki saflık ve konsantrasyonu etkili olmaktadır [1,2].

Reaktif ekstraksiyon; sulu ortamdan küçük moleküllü organik asitlerin geri kazanımında iyi seçiciliğe sahip olması ve yüksek konsantrasyonlarda ürün elde edilebilmesini sağlayabilmesinin yanında ekstraksiyon prosesinin reaktanların termal kararlılığına tesir etmemesi, yan ürün ve atık üretiminin düşük olması, etkin ortam pH kontrolünün sağlanabilmesi, yüksek enerji sarfıyatına ihtiyaç duyulmaması gibi nedenlerden ötürü bu teknikler arasında öne çıkan bir metot olarak görülmektedir [3].

Çok eski zamanlardan beri kullanım alanına sahip olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi temel olarak bir sıvı içinde çözünen maddenin diğer bir sıvı (solvent, organik faz) içine alınması olarak belirtilmektedir. Reaktif ekstraksiyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyon arasındaki temel farkın ekstraktan ve çözünen madde arasında gerçekleşen reaksiyon olduğu ve çeşitli araştırmacılar tarafından alifatik aminlerin ve fosfor kökenli ekstraktanların etkili ekstraktan türü olarak kullanılabildikleri ifade edilmiştir. Ekstraksiyon dengesinde ekstraktanların yanında organik faza katılan seyrelticilerin de ekstraksiyon verimliliğine tesir ettiği bilinmektedir. Seyrelticiler; viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi gibi organik fazın fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilmesine imkân tanımanın yanında oluşan ekstraktan-çözünen madde kompleksinin kararlılığına da etki etmektedir. Reaktif ekstraksiyon sulu fermentasyon ortamından karboksilik asitlerin ayrılmasında kullanılan öne çıkan metotlardan biri olup bu metodun avantajları arasında;

- Asidin iyi biçimde ayrılmasının temin edilmesi ve yüksek ürün saflığı,
- Bioreaktördeki pH kontrolünün uygun biçimde gerçekleştirilebilmesi,
- Asidin geri ekstrakte edilmesi neticesinde solventin tekrar kullanıma uygun hale gelebilmesi,
- Ürünlerin oluşturabileceği istenmeyen reaksiyonlara mahal vermemesi ifade edilmiştir.

Ekstraktan türleri incelendiğinde karbon kaynaklı ve fosfor kaynaklı olarak ifade edilebilen ekstraktanların yapı itibarıyla reaktif olmayıp asidin çözünmesi neticesinde ekstraksiyon faaliyetini gerçekleştirdikleri, bu iki ekstraktan türü arasında oluşan çözünme biçiminin ve bağların kuvveti arasında farklılıkların olduğu belirtilmiştir. Diğer bir ekstraktan türü olan yüksek molekül ağırlığa sahip amin kökenli ekstraktanlarsa karboksilik asit molekülüyle reaksiyona girerek asit-amin kompleksi oluşturabilme özelliğini taşımalarından dolayı karboksilik asidin dağılım katsayısına olumlu yönde tesir ettiği söylenmektedir. Alifatik aminler içerisinde primer aminlerin oda sıcaklığındaki yüksek suda çözünürlükleri, sekonder aminlerin üçüncü faz oluşturabilmeleri sonucu ayırma işlemlerinde karşılaşılan sorunlar sebebiyle tersiyer aminlerin kullanımı daha yaygın hale gelmiştir. Ancak tersiyer aminlerin viskoz yapıları viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerin kontrol edilebilmesine olanak veren çeşitli seyrelticilerin kullanılması gereğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca reaktif ekstraksiyon neticesinde oluşan asit-amin kompleksinin kararlılığı pH değerine

bağımlı olduğundan ötürü çeşitli seyrelticilerin kullanımıyla istenilen değişiklikler gerçekleştirilebilmektedir. Seyrelticilerse aktif ve inaktif olmak üzere başlıca iki kategoride değerlendirilmekte olup aktif olanların yapılarındaki fonksiyonel grup sebebiyle polar yapıda oldukları, aralarında ketonlar, alkoller ve halojenlendirilmiş aromatik solventlerin bulunduğu belirtilmektedir. Yüksek dağılım katsayılarının elde edilebilmesinin amaçlandığı reaktif ekstraksiyon; organik faz ve sulu faz arasındaki ara fazda asit molekülünün difüzyon ve çözünme mekanizmalarıyla yer değiştirdiği asit ve ekstraktan molekülü arasında gerçekleşen reaksiyon olarak gösterilebilmekte olup sulu faz bileşimi, organik faz bileşimi, ekstraktan türü, seyreltici türü, sıcaklık ve pH gibi birçok parametreye bağlı olduğu ifade edilmiştir. Literatürde karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla ayrılmasına yönelik optimum proses koşullarının tespit edilebilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar birçok araştırmacının ilgi alanına girmiştir. Bu çalışmalarda asit ve ekstraktan molekülü arasındaki kimyasal reaksiyonlar, ekstraktan ve seyreltici türlerinin etkileri, sıcaklık ve pH etkileri, sulu faz ve organik faz bileşiminin etkileri, ekstraksiyon kinetiği, vb. konular irdelenmiştir [4].

Endüstriyel olarak uygulanabilmesi amacıyla karboksilik asitlerin herhangi bir zayıyata sebep olmadan ayrılmasının sağlanabilmesine yönelik optimal organik faz bileşiminin ve proses şartlarının saptanması gerekmekte olup çalışma kapsamında ekonomik değere sahip karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanımının temin edilebilmesi amacıyla yenilikçi metotlardan biri olarak öne çıkan ve bilhassa günümüzde söz konusu asitlerin üretiminde fermentasyon prosesi sonucu fermentasyon ortamından alınmasında diğer ayırma metotlarına nazaran önemli avantajları barındıran reaktif ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilecektir. Deneylerde laktik asit, sitrik asit, propiyonik asit, süksinik asit, maleik asit ve okzalik asit gibi çeşitli karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraktif olarak ayrılabilmelerinin temin edilmesi amacıyla düşük suda çözünürlük, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek kaynama noktası ve amin yapılı bileşiklere kıyasla daha az toksik yapıda olma özellikleriyle öne çıkan fosfor yapılı TOPO, bu organik asitlere ilişkin literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmayan amin yapılı ekstras DOA kimyasallarının ekstraksiyon kapasiteleri araştırılarak mukayese edilecek aynı zamanda söz konusu çeşitli alkol, keton ve alifatik hidrokarbon kökenli seyrelticilerin varlığında ekstraktif özellikleri ve bu seyrelticilerin ekstraksiyon kapasitesine olan etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılması hedeflenmiştir. Çalışmada DOA ya da TOPO'yla birlikte organik faza seyreltici olarak butanol, oktanol, dekanol, izoamil alkol, oktan, dekan, metil etil keton, metil izobütil keton,

diizobütil keton ve dietil sabetat katılmıştır. Deneysel aşamalarda elde edilen bulgular analiz edilip literatürdeki diğer araştırmalarda yer alan sonuçlarla karşılaştırılarak kullanılan organik faz bileşimlerinin ve proses koşullarının pratik olarak uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar ortaya konacaktır.

Bu kapsamda çalışmanın ikinci bölümünde ekstraksiyon, reaktif ekstraksiyon ve temel kavramların teorik açıklamalarına ilişkin tanımlamalara ayrıca literatürde çeşitli karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla ayrılması hakkında yapılan birtakım araştırmalara dair özet bilgilere yer verilmiştir. Üçüncü bölümde çalışmada ele alınan karboksilik asitler, ekstraktanlar ve solventlerin özellikleri ve yapıları hakkında açıklamalar yapıldıktan sonra deney aşamasında kullanılan yöntem ve izlenilen prosedür ortaya konmuştur. Bulgular bölümünde gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneyleri neticesinde edinilen sonuçları içerir tablolar sunulmuştur. Son bölümdeyse de elde edilen bulguların analiz ve yorumları ortaya konarak ilgili organik asitler için optimum bileşimlerin tespitine ve pratik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar açıklanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Ayrırma prosesleri; cevherlerden metal, bitkilerden boya, çiçeklerden parfüm ekstrakte edilmesi, tuz üretimi amacıyla deniz suyunun buharlaştırılması, sıvı karışımlarının destile edilmesi gibi eski dönemlerden beri toplumların önemli bir faaliyet alanını oluşturmuştur. Endüstriyel kimyasal ve biyokimyasal üretim süreçleri neticesinde farklı kompozisyonlarda ve yapıda mamul, yarı-mamul, atık su, vb. proses çıktıları meydana gelmektedir [5]. İşte kimya mühendislerinin de ilgi alanına giren en sık problemlerden biri olarak sıvı çözeltiler içerisinde bulunan komponentlerin etkin bir biçimde ayrılması konusu gösterilebilir. İki bileşenli seyreltik bir çözelti göz önüne alındığında bileşenlerin saf bir şekilde geri kazanılabilmesinin temin edilebilmesine yönelik birçok teknik mevcut olmakla birlikte bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, miktarları, vb. kriterlere göre her tekniğin doğasına göre bir takım kısıtlamalar söz konusu olabilmektedir [6]. Ayrırma prosesine tabi tutulacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önünde bulundurularak ayırma süreçlerinin sınıflandırılmasına yönelik bir örneğe Tablo 2.1’de belirtilen şekilde literatürde yer verilmiştir [7].

Tablo 2.1: Bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ayırma prosesleri [7].

Fiziksel/Kimyasal Özellikler	Ayrırma Prosesi
Boyut	Filtrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, diyaliz, jel geçirgenlik kromatografisi
Buhar Basıncı	Destilasyon, membran destilasyonu
Donma Noktası	Kristalizasyon
Afinite	Ekstraksiyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, ters ozmos, afinite kromatografisi
Elektriksel Yük	İyon değişimi, elektrodiyaliz
Yoğunluk	Santrifüjleme
Kimyasal Yapı	Kompleks oluşturma

Her ne kadar herhangi bir kimyasal süreçte ayırma yöntemine karar verilmesinde etkili olabilecek belirgin bir kriter bulunmasa da genel olarak iki hususun tüm proseslerde dikkate alındığı ifade edilebilmektedir. Bunlar:

- Ayırma işleminin teknik olarak uygulanabilir olabilmesi ve
- Ayırma işleminin ekonomik yönden makul olmasıdır.

Tüm ayırma işlemlerinde esaslı unsurların işlemin arzu edilen ayrılmayı sağlayabilecek kapasitede olması ve kaliteli ürün elde edilmesi olduğundan seçilen metodun teknik açıdan bu kriterleri temin edebilme yeterliliğine sahip olmasının gerektiği açıktır. Bazen iki ya da daha fazla metodun bir arada kullanılmasıyla bu hedefler gerçekleştirilebilmektedir. Ekonomik açıdan uygulanabilirlikse genellikle ayrılması istenilen maddenin konsantrasyonu temel alınmakla birlikte doğrudan söz konusu maddenin değeriyle ilintilidir. Maliyetler uygulanan ayırma tekniklerinin modifiye edilmesiyle makul seviyelere getirilebilmektedir. Biyoteknolojik proseslerle imal edilen değerli ürünlerin oldukça seyreltik çözeltilerinden geri kazanılması süreci ele alındığında bu durumun daha da önem arz ettiği ifade edilebilmektedir. Söz konusu biyoürünler oldukça hassas yapıda olup nitelikli ayırma koşullarına tabi tutulmaları gerekebilmektedir. Ayrıca ayrılması istenen biyoürünün bulunduğu ortamda düşük ve yüksek molekül ağırlığına sahip oldukça fazla miktarda ve benzer yapıda bileşikler de mevcuttur. Dolayısıyla ayrılması arzu edilen maddenin özellikleri, yapısı, ekonomik değeri, vb. birçok unsurun değerlendirilmesiyle birçok ayırma prosesi içerisinde etkin ayırmayı temin edebilecek en uygun yöntemin seçilmesi kritik öne sahiptir [7]. Bu bağlamda fermentasyon ortamından yahut endüstriyel atık sulardan karboksilik asitlerin geri kazanımı amacıyla çöktürme, adsorbsiyon, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, elektrodiyaliz, nanofiltrasyon, vb. birçok ayırma tekniği kullanılabilmekte olup her teknik maliyet, düşük atık üretimi gibi birtakım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Reaktif ekstraksiyon; sulu ortamdan küçük moleküllü organik asitlerin geri kazanımında iyi seçiciliğe sahip olması ve yüksek konsantrasyonlarda ürün elde edilebilmesini sağlayabilmesinin yanında ekstraksiyon prosesinin reaktanların termal kararlılığına tesir etmemesi, yan ürün ve atık üretiminin düşük olması, etkin ortam pH kontrolünün sağlanabilmesi, yüksek enerji sarfiyatına ihtiyaç duyulmaması gibi nedenlerden dolayı bu teknikler arasında öne çıkan bir metot olarak görülmektedir [3].

2.1. EKSTRAKSİYON

İki ya da daha çok bileşenli karışımlardan bir maddeyi ya da istenmeyen safsızlıkları çözücü yardımıyla ayırma işlemi ekstraksiyon olarak tanımlanmaktadır. Söz konusu karışım sıvı komponentlerden meydana gelebileceği gibi katı ve sıvı komponentlerden de oluşabilmektedir. Şayet karışım sıvı komponentlerden oluşmuşsa sıvı-sıvı ekstraksiyondan, katı bir maddeden arzu edilen bir maddenin ayrılması sağlanacaksa katı-sıvı ekstraksiyondan söz edilebilmektedir.

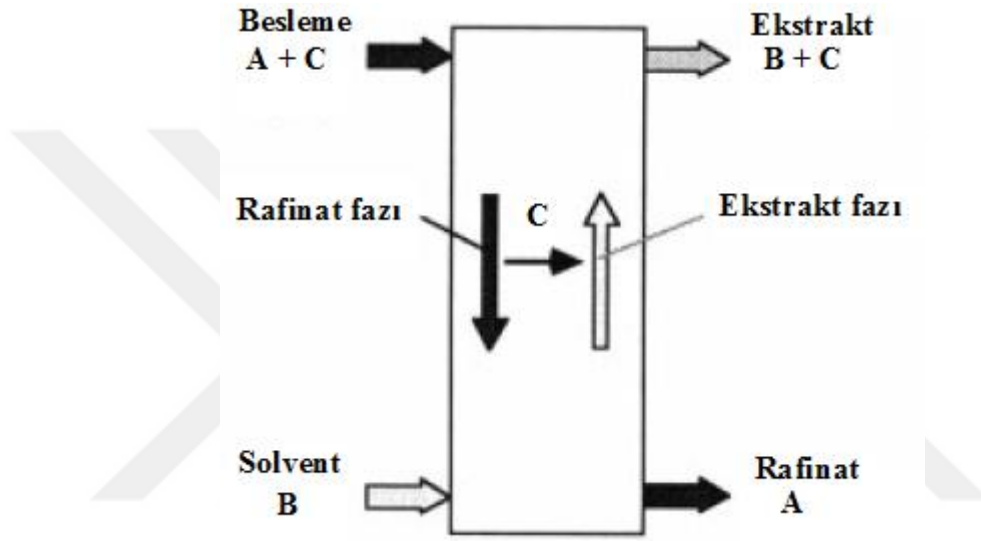
Katı bir materyal içinde yer alan bir yahut daha fazla komponentin çözücü vasıtasıyla ayrılması işlemi katı-sıvı ekstraksiyonu olarak ifade edilmektedir. İşlem başlıca dört basamakta gerçekleşmektedir. Öncelikle çözünmüş olan maddenin faz değişimine uğrayarak solvent fazına geçmesi, ekstrakt fazının ayrılması, çözünmüş olan maddenin ekstrakt fazından ayrılması ve rafine edilen çözücünün prosese geri beslenmesi olarak belirtilmektedir. Bu proses gıda sanayinde çeşitli organik çözücüler vasıtasıyla soya, ayçiçeği, fıstık gibi birtakım bitkilerden yağların ekstrakte edilmesi, kahve ve çaydan kafein eldesi, cevherlerden bakır, nikel, vb. metal tuzlarının eldesi işlemlerinde kullanılabilmektedir [8].

Solvent ekstraksiyonu olarak da ifade edilebilen sıvı-sıvı ekstraksiyonsa iki yahut daha fazla bileşeni taşıyan besleme karışımının solvent olarak tanımlanan ve besleme karışımındaki bileşenlere karışmayan ya da kısmi karışan ikinci bir sıvı fazla temas ettirilmesi söz konusudur. Dolayısıyla solvent besleme akımındaki belirli komponentleri kısmi olarak çözmekle kısmi bir ayırma işleminin gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Bu süreçte kullanılan solvent saf olarak tek başına yahut bir karışım halinde kullanılabilir. Eğer besleme akımı su bazlı bir çözeltiyse organik solvent kullanıldığı, organik bir besleme akımı mevcutsa solvent olarak genellikle su kullanıldığı ifade edilmektedir [9].

2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ya da diğer adıyla solvent ekstraksiyonu iki sıvı faz arasında komponentlerin farklı oranlarda dağılma özelliklerine dayanan bir ayırma prosesidir. Bileşenlerin faz dağılımıyla ayrılmasına dayanan difüzyonel bir süreç olup temel itibariyle karışım ve çözücünün temas ettirilmesi, çözünen maddenin çözücü fazına geçmesi, ekstrakt ve rafinat olarak iki ayrı fazın oluşması, ekstrakt fazın ayrılması, ekstrakt fazından çözünen maddenin ayrılması ve çözücünün geri kazanılması aşamalarından oluşur. Temel olarak söz

konusu prosesin prensibi basit haliyle Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Besleme olarak adlandırılan akım ayrılacak bileşenleri içeren karışım olarak tanımlanmaktadır. Sıvı fazda çözünmüş madde çözünen (C); çözünen maddeye karşı yüksek seçiciliğe sahip madde çözücü (B); besleme karışımının çözücü içinde çözünmeyen kısmı taşıyıcı (A) olarak adlandırılmıştır. Prosese solvent beslemesi yapılarak çözünen maddenin ayrılması sağlanmaktadır. Ekstraksiyon sonucunda besleme sıvısıyla zengin faz rafinat (sulu faz) ve çözücü bakımından zengin faz ekstrakt (organik faz) olmak üzere iki faz meydana gelmektedir [8, 10].



Şekil 2.1: Ekstraksiyon prosesi prensibi [10].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon genel itibariyle kristalizasyon ve destilasyon gibi ayırma yöntemlerinin uygulanmasının maliyetinin yüksek olduğu, ayrılması istenilen komponentlerin sıcaklığa karşı duyarlı olduğu yahut nispeten düşük uçuculuğa sahip olduğu durumlarda kullanılan yöntemlerden biridir. Endüstride söz konusu metodun kullanıldığı faaliyetler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yakın kaynama noktasına sahip bileşenlerden oluşan karışımların ayrılmasında,
- Çok düşük derişimdeki bir bileşenin çözeltiden ayrılması istendiğinde,
- Isıl duyarlılığa sahip komponentlerin ayrılmasında,
- Azeotropların ayrılmasında,
- Düşük tenördeki cevherlerden ve proses atık sularından metal tuzlarının ayrılmasında,
- Polimerik çözeltilerden tuzlarının ayrılmasında kullanıldığı ifade edilmektedir [10].

Ekstraksiyonda bir denge hali söz konusu olup seyreltik çözeltilerden gerçekleştirilen ekstraksiyonun esası Nernst Dağılıma Kanunuyla açıklanmaktadır. Yasa birbiriyle karışmayan ya da sınırlı derecede karışabilen iki ayrı sıvıda da çözünebilen bir maddenin dağılımını açıklamakta olup ifadesi “Sabit bir sıcaklıkta eğer bir çözünen birbiriyle karışmayan iki çözücü içerisinde dağılmışsa ve söz konusu çözünen madde her iki çözücü içerisinde de aynı moleküler formdaysa bu çözünen maddenin her iki çözücü içerisindeki konsantrasyonlarının oranı sabit olmaktadır” şeklindedir. Yani birbirine hiç karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilen üçüncü bir madde eklenir iyice çalkalandıktan sonra sistem kendi haline bırakıldığında fazlar birbirinden ayrılır. Sistem dengede iken sistemde çözünen maddenin fazlardaki derişimleri birbirinden farklıdır. Bu yasaya göre sabit bir sıcaklıkta bir çözünen maddenin fazlardaki derişimleri sadece oranları sabit kalacak şekilde değişmektedir [11].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesinde kritik öneme sahip aşamalardan biri de solvent seçimidir. Bu seçimde yol gösterici birtakım prensipler mevcut olmakla birlikte genel olarak tek bir solventin tüm koşulları sağlayabildiği durumun pek olası olmadığı belirtilmektedir. Söz konusu prensiplere kısaca aşağıda değinilmeye çalışılacaktır [6].

2.1.1.1. Seçicilik

Solventin uygulanabilirliğine karar verilmesinde sıklıkla ilk olarak göz önünde bulundurulmaya çalışılan prensip olup solventin çözücü içerisinde yer alan bileşenlerden bir tanesini diğerlerine göre seçici olarak ekstrakte edebilme kapasitesini ifade etmektedir. Dolayısıyla solventin arzu edilen komponenti maksimum miktarda çözmesi beklenirken diğer bileşenleri de minimum seviyede çözmesi istenmektedir.

2.1.1.2. Geri Kazanılabirlik

Tüm sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde ekstraksiyon işleminde kullanılan solventin tekrar ayrılmasının temin edilmesi önem taşımaktadır. Bu adım gerek işlemin maliyetinin düşürmek amacıyla solventin başka işlemlerle tekrar kullanılabilmesine imkân vermesi açısından önem arz ettiği gibi ayrılan komponentin solventle kirlenmesinin önlenerek saf halde elde edilebilmesi açısından dikkat edilmesi gerekmektedir. Pratikte çoğunlukla birçok işlemde ekstraksiyon prosesi akabinde gerçekleştirilen destilasyon işlemi vasıtasıyla solvent geri kazanımı temin edilmektedir. Bu işlemin maliyet açısından avantajlı olabilmesi açısından solventin ve ayrılan bileşenin relatif uçuculuklarının yüksek değerlerde olması gerekmektedir.

2.1.1.3. Yoğunluk

Temas halinde bulunan fazların yoğunluk farkı ne kadar yüksekse fazların birbirinden ayrılması da o derecede kolaylaşmaktadır. Bu durum birbiriyle karışmayan fazların ayrılma hızları yükseldiği gibi sürekli bir proseste uygun bir yoğunluk farkının bulunması ekstraksiyon ekipmanının da kapasitesinin iyileştirilmesini sağlayabilmektedir.

2.1.1.4. Yüzey Gerilimi

Fazların birbirinden ayrılma hızına olumlu olarak etki eden bir diğer parametre de fazlar arası yüzey geriliminin yüksek oluşudur. Bununla birlikte yüzey geriliminin çok yüksek bir değerde olması bir sıvının diğer sıvı içerisinde karışmasına negatif yönde tesir ederek yetersiz dispersiyona sebep olabildiği gibi çok düşük değerlerde olması da kararlı emülsiyonların oluşabilmesi sonucunu ortaya çıkarabilmektedir.

2.1.1.5. Kimyasal Kararlılık

Solvent ve çözelti içerisinde yer alan bileşenler arasında reaksiyon gerçekleşmesi proseste arzu edilmeyen ürünlerin ortaya çıkmasına sebep olabilmekte aynı zamanda çözücünün geri kazanılmasını zorlaştırarak proses maliyetine olumsuz olarak yansımaktadır. Bununla birlikte bazı durumlarda söz konusu reaksiyon ayrılacak komponentin dağılma katsayısına olumlu yönde tesir ederek prosesin etkinliği açısından istenilen bir durum olarak da ortaya çıkabilmektedir.

2.1.1.6. Çözünürlük

Ekstraksiyon işleminde kullanılan solvent ve besleme çözeltisi birbiriyle karışmayan yapıda olması ve solventin besleme çözeltisi içinde çözünmemesi çözücü seçimindeki temel parametrelerden biri olarak gösterilebilmektedir. Bu durumun solvent geri kazanım sürecini de nispeten daha basit vaziyete getirdiği ifade edilmektedir.

2.1.1.7. Koroziflik

Ekipman maliyetinin azaltılmasında gözetilecek önemli bir parametre ekstraksiyon sürecinde seçilen solventin ekstraksiyon ekipmanında korozyon etki göstermemesine dikkat edilmesinin gerekliliğidir.

2.1.1.8. Tutuşabilirlik

Özellikle proses güvenliği göz önüne alındığında seçilen solventin düşük alev alma özelliği temel bir kriter olarak öne çıkmakta olup söz konusu özelliğin belirteci olarak solventlerin parlama özellikleri kapsamında değerlendirmeye tabi tutulma ihtiyacı söz konusudur.

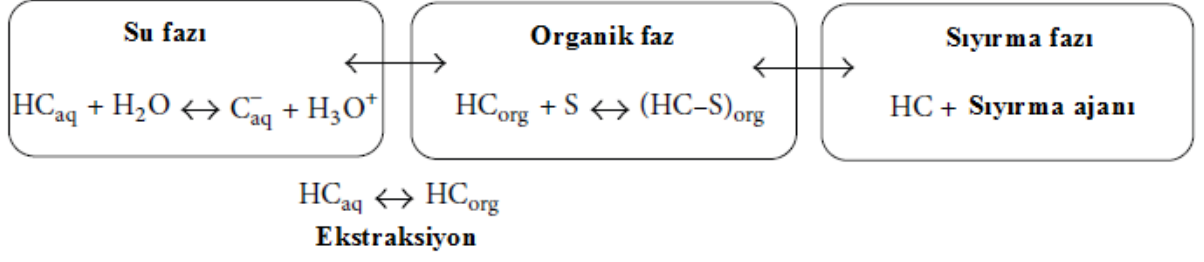
2.1.1.9. Toksisite

Endüstriyel proseslerde tutuşabilirlik özelliğine benzer şekilde solvent toksisitesi de güvenlik gerekçesiyle önem arz etmektedir. Bu noktada gerekli tedbirlerin alınmadan söz konusu maddelerle çalışılması proses güvenliği açısından ciddi bir tehdit olarak ortaya çıkmaktadır [6, 12].

2.1.2. Reaktif Ekstraksiyon

Reaktif ekstraksiyon organik fazı oluşturan ekstraktanlarla çözünen madde arasında bir reaksiyonunun gerçekleştiği bir ayırma prosesidir. Bu proseste organik fazda yer alan ekstraktan su fazında bulunan çözünen maddeyle reaksiyona girerek kompleks oluşumuna yol açmakta ardından da bu oluşan komplekslerin organik faz içerisinde çözünmesi gerçekleşmektedir. Genellikle hidrokarbon, fosfor ve alifatik amin kökenli ekstraktanların karboksilik asitlerin ekstraksiyon süreçlerinde kullanıldığı ifade edilmektedir. Aşağıda belirtilen faktörlerin varlığı alternatif ayırma proseslerine kıyasla reaktif ekstraksiyon prosesinin ayırma işleminde kullanılmasını avantajlı hale getirmektedir.

- Çözünen maddede kompleks oluşumuna imkân verebilecek fonksiyonel grupların varlığı halinde asidik fonksiyonel gruplar seçiciliği arttırarak çözüneni geri kazanım kapasitesini yükseltmektedir.
- Düşük çözünen madde konsantrasyonu ekstraksiyon verimliliğine pozitif yönde tesir eden kompleks oluşumunu sağlayan serbest bölgeler değerlendirildiğinde daha fazla alan bulunması sebebiyle prosesin etkin biçimde ilerlemesini sağlayan itici güç olarak yansımaktadır.
- Çözünen maddenin düşük uçuculuğa sahip olması kompleksleşme prosesinin bilhassa destilasyon işlemine göre uçucu olmayan çözünen maddelerin varlığında çok daha efektif olmasını temin etmektedir.
- Katı sorbentlere nazaran sıvı ekstraktanların daha kolay geri kazanılmasının mümkün olması proses maliyetine olumlu olarak etki etmektedir. Dolayısıyla ürünün geri kazanılması için kompleksin uygun bir biçimde ayrılmasının sağlanması gerekmektedir [13].



Şekil 2.2: Reaktif ekstraksiyon prosesinin şematik bir gösterimi [4].

Temel olarak reaktif ekstraksiyonun şematik olarak bir gösterimine Şekil 2.2’de yer verilmiştir. Reaktif ekstraksiyonda organik faz ve sıvı fazı sınırında çözünen madde ve ekstraktan arasında gerçekleşen bir reaksiyon mevcut olup asit moleküllerinin bu ara sınırdaki çözünme ve difüzyon gibi mekanizmalar vasıtasıyla transferi esasına dayanmaktadır. Söz konusu prosesi etkileyen birçok parametre mevcut olup bunlar arasında su fazı konsantrasyonu, organik faz konsantrasyonu, oluşan kompleksin yapısı, kullanılan solventin ve ekstraktanın özellikleri, sıcaklık ve pH gösterilebilir. Fakat amacın her zaman yüksek bir dağılım katsayısı elde edilmesi ve arzu edilen bileşene dair yüksek seçiciliğin temin edilmesi olduğu söylenebilir. Bu da ancak optimal koşulların varlığında uygun bir organik fazın saptanabilmesiyle sağlanabilmektedir. Ekstraktif ayırma işleminde başlıca iki aşama bulunmaktadır. Birinci aşamada ekstraktan-çözünen komplekslerinin oluşumu neticesinde çözünen maddenin ekstrakte edilmesi ve nispeten çözünen miktarı yönünden seyreltik sulu fazın edinilmesi gerçekleşmektedir. İkinci aşamadaysa çözünen maddenin organik kompleksten ayrışması temin edilerek ayrılan solventin rejenere edilmesi ve tekrar ekstraksiyon ünitesine beslenmesi gerçekleştirilmektedir [4].

2.1.2.1. Reaktif Ekstraksiyonda Kullanılan Ekstranlar

Reaktif ekstraksiyonda kullanılan ekstranların başlıca üç kategoride toplandığı literatürde yer almaktadır. Bunlar temel olarak karbon yapılı, fosfor yapılı ve amin yapılı çözücüler olarak sınıflandırılmaktadır. Çalışmada karboksilik asitlerin geri kazanılmasında fosfor ve amin yapılı ekstranlar kullanıldığından dolayı aşağıda kısaca bu bileşiklerin açıklamalarına yer verilmiştir.

Fosfor kökenli ekstranlar yapılarında bir fosforil grubu ihtiva etmekte olup karbon kökenli ekstranlara göre daha verimli ve daha iyi seviyede suyla karışmama özelliğine sahip ekstraktanlar olarak ifade edilmektedir. Alkalilik seviyesi fosfor kökenli ekstraktanların ekstraksiyon kapasitesine etki eden önemli parametrelerden biridir. Fosforil oksijen grubunun

alkalilik seviyesinin dikkate alınan bileşikler için trialkil fosfat, dialkil fosfonat, alkil dialkil fosfonat ve trialkil fosfin oksit sıralamasıyla yükseldiği ifade edilmektedir. Bununla birlikte söz konusu ekstranların ekstraksiyon kapasitesi alkalilik seviyesi yanı sıra pH, seyreltici türü ve karboksilik asidin türü gibi faktörlerden de etkilenmektedir. Fosfor kökenli ekstranların her ne kadar ekstraksiyon kapasitesi alifatik amin bazlı ekstraktanlara göre daha düşük olsa da nispeten düşük toksik yapıda olması özellikle fermentasyon prosesinde kullanılması açısından bir avantaj olarak öne çıkmaktadır [13].

Amin kökenli ekstraktanların kullanımının bilhassa uzun zincirli alifatik aminlerin yahut tuzlarının su fazıyla karışmayan bir organik solvent içerisinde çözünmesiyle meydana gelen karışımlarının organik ya da inorganik bileşiklerin sulu çözeltilerinden geri kazanılması süreçlerinde öne çıktığı ifade edilmektedir. Tersiyer amin yapısındaki ekstraktanların kullanılmasıyla karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonunda temel olarak aşağıda yer alan reaksiyonların meydana geldiği belirtilmektedir.

Karboksilik asidin disosiasyonu,



Amin bileşiğine proton transferinin gerçekleşmesi,



Asit-amin kompleksinin meydana gelmesidir.



Son olarak toplam reaksiyon 2.4'de belirtildiği şekilde yazılabilmektedir.



Asit ve aminin reaksiyonuyla oluşan kompleksin stokiyometrisinin kullanılan aminin, solventin yahut ekstrakte edilecek asidin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişebildiği söylenebilmektedir. Birtakım çalışmalarda sekonder aminlerle tatbik edilen ayırma işlemlerinde tersiyer aminlere kıyasla daha yüksek ekstraksiyon kapasitesine ulaşılabildiği ifade edilmekle birlikte solventin rejenerasyonu aşamasında ortaya çıkabilen problemler nedeniyle tersiyer aminlerin ekstraksiyon prosesinde nispeten daha yaygın olarak kullanıldığı

belirlemektedir. Ayrıca primer aminlerin de suda karışmama özelliklerinin iyi olmadığından dolayı karboksilik asitlerin ekstraksiyon prosesinde kullanılmasının uygulanabilir olmadığı belirtilmektedir [13].

2.1.2.2. Reaktif Ekstraksiyonda Kullanılan Solventler

Her ne kadar ekstraktanların karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanılması süreçlerinde oldukça verimli sonuçlar verdiği söylenebilirse de yüksek viskoz yapılarından ötürü organik solventler içerisinde ancak çözelti halinde kullanılabilmeleri mümkün olmaktadır. Çalışmalarda bilhassa fonksiyonel grup ihtiva eden solventlerin ekstraktanların ekstraksiyon kapasitesine belirgin bir biçimde etki ettikleri ifade edilmektedir. Proseste kullanılan solventlerin özellikleri oluşan kompleksin stokiometrisi ve ekstraktanın yükleme faktörü üzerinde etkiye sahiptir. Genel olarak solventler aktif ve inaktif solventler olarak sınıflandırılmaktadır.

Aktif solventler reaktif ekstraksiyon neticesinde oluşan asit-amin kompleksinin daha iyi biçimde çözünmesini sağlayan fonksiyonel grupları bünyesinde taşımaktadır. Bu grup içerisinde ketonlar, alkoller ve halojenli aromatik solventler sayılabilir. Polar karakterlerinden dolayı oluşan kompleksin çözünmesi için uygun bir proses ortamı oluşturmaktadırlar.

Benzen ve alkanların da yer aldığı inaktif solventlerle yürütülen ayırma işlemlerinde solventlerin apolar yapılarından dolayı oluşan komplekslerin çözünme seviyesi düşük olup asidin organik fazda oldukça düşük dağılım seviyesinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [13].

2.1.3. Dağılım Katsayısı

Ekstraktanların kapasitelerinin değerlendirilebilmesi, derecelendirilmesi ve kıyaslanması, organik faza eklenen solventlerin ekstraksiyon prosesine etkilerinin araştırılması ve ekstraksiyon etkinliğinin hesaplanabilmesi amacıyla deneylerde elde edilen verilerin analizinde yararlanılan kavramlar kısaca aşağıda şekilde açıklanmaktadır. İlk olarak dağılım katsayısı birbiriyle karışmayan iki faz arasında bir madde dağılıma uğradığında denge halinde söz konusu bileşenin iki fazda yer alan konsantrasyonları oranı dağılım katsayısını ifade etmektedir.

Dağılım katsayısı (K_D) organik fazda yer alan organik asit konsantrasyonunun su fazında bulunan organik asit konsantrasyonuna oranı olarak ifade edilmektedir.

$$K_D = C_{A,org} / C_{A,aq} \quad (2.5)$$

Denklemden $C_{A,org}$ organik fazda bulunan asit konsantrasyonu, $C_{A,aq}$ da su fazında yer alan asit konsantrasyonunu belirtmektedir [14].

2.1.4. Yükleme Faktörü

Ekstraksiyon prosesinde yer alan birim ekstraktanın ekstraksiyon kapasitesinin tespit edilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında denge halinde organik fazda bulunan asit konsantrasyonunun organik fazda bulunan ekstraktan konsantrasyonuna oranıdır.

$$Z = C_{A,org} / C_{B,org} \quad (2.6)$$

Denklemden $C_{B,org}$ organik fazda bulunan ekstraktan konsantrasyonunu belirtmektedir [15].

2.1.5. Ekstraksiyon Verimi

Ekstraksiyon verimiye ekstrakte edilen asidin fraksiyonu olarak ifade edilmekte olup 2.7’de belirtilen denklem vasıtasıyla hesaplanmaktadır [14].

$$E = (1 - (C_{A,aq} / C_{A0})) \times 100 \quad (2.7)$$

$C_{A,aq}$ ekstraksiyon işlemi sonrasında denge halinde su fazında yer alan asit konsantrasyonunu, C_{A0} başlangıçta su fazında bulunan asit konsantrasyonunu ifade etmektedir [14].

2.1.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Literatürde karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla ayrılmasına yönelik optimum proses koşullarının tespit edilebilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar birçok araştırmacının ilgi alanına girmiştir [15-71]. Bu çalışmalarda asit ve ekstraktan molekülü arasındaki kimyasal reaksiyonlar, ekstraktan ve seyreltici türlerinin etkileri, sıcaklık ve pH etkileri, sulu faz ve organik faz bileşiminin etkileri, ekstraksiyon kinetiği, vb. konular irdelenmiştir. Söz konusu çalışmaların bazılarında yer alan araştırma konularına aşağıda kısaca değinilecektir.

Yang ve arkadaşları, reaktif ekstraksiyon çalışmalarında; laktik asit, asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asidin seyreltici olarak kerosen yahut 2-oktanol varlığında kuaterner aminler olan Alamin 336 ve Aliquat 336 kullanılarak ekstraksiyonunu incelemiştir. Alamin

336'nın sadece disosiye olmamış asidi ekstrakte edebildiği, Aliquat 336'nın hem disosiye hem de disosiye olmamış asidi ekstrakte edebilmesinin yanında tüm pH değerleri için Alamin 336'ya kıyasla daha yüksek dağılım katsayısına sahip oldukları ifade edilmiştir. Ayrıca, Alamin 336'nın ekstraksiyon kapasitesine 2-oktanol gibi polar bir seyrelticinin olumlu etki gösterdiği belirtilmiştir [15].

Agnieszka Krzyzaniak ve arkadaşları, üç farklı sıcaklıkta (298 K, 310 K ve 328 K) 1-oktanol katılarak seyreltilen N-N-didodesilpridin-4-amin kullanarak laktik asit ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık artışıyla birlikte asidin disosiasyon sabitinin de arttığı belirtilmiş olup deneysel veriler ekstraksiyon prosesinin disosiye olmamış laktik asidin organik fazda N-N-didodesilpridin-4-amin ekstraktıyla reaksiyonu biçiminde gerçekleştiği ifade edilmiştir [16].

Wasewar ve arkadaşları, laktik asidin metil izobütil keton varlığında Alamin 336 kullanılarak reaktif ekstraksiyonunda denge koşullarını incelemişlerdir. Reaktif ekstraksiyonun stokiometrisine ve denge durumuna ilişkin hesaplamalar, (1:1) stokiometriye sahip reaksiyonun aksine iki farklı yapıda asit-amin (1:1 ve 2:1) türünün oluşması sebebiyle daha fazla laktik asidin organik faza transfer olduğunu ifade etmişlerdir [17].

Keshav ve arkadaşları, propiyonik asidin reaktif ekstraksiyonla sulu çözeltilerinden geri kazanımında seyrelticilerin etkilerinin belirlenmesine yönelik araştırmalarında tri-n-bütilfosfat üzerine n-heptane, eter ve toluen katarak deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sadece seyreltici kullanarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde ekstraksiyon kapasitesinin düşük olduğu, ekstraktan-seyreltici karışımları kullanıldığında ekstraksiyon verimliliğinin kayda değer biçime yükseldiği ifade edilmiş olup en yüksek dağılım katsayısının TBP-toluen sisteminde elde edildiği ancak solventin toksisitesi sebebiyle fermentasyon ortamında TBP-n-heptan sisteminin daha uygun olabileceği ifade edilmiştir [18].

Wang ve arkadaşları, çeşitli seyrelticiler varlığında primer amin olan N1923 kullanarak propiyonik asidin reaktif ekstraksiyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Seyreltici olarak proton transfer özelliğine sahip n-oktanol, polar yapıdaki bütil asetat ve inert yapıdaki hekzan kullanılmıştır. Seyrelticilerin ekstraksiyon verimliliğine tesirinin saptanabilmesi amacıyla yükleme oranları değerlendirilmiştir. Yükleme oranının birden küçük olması halinde ekstraksiyon verimliliğinin n-oktanol>bütil asetat>hekzan şeklinde olduğu, yükleme oranının

birden büyük olması halinde sıralamanın bütül asetat>hekzan>oktanol düzenini aldığı ifade edilmiştir. Ayrıca farklı seyrelticiler içindeki amin konsantrasyonunun ekstraksiyon denge sabiti üzerine olan etkilerini araştırmışlardır [19].

Hong ve arkadaşları, çeşitli seyrelticiler varlığında tripropilamin (TPA) kullanarak süksinik asidin reaktif ekstraksiyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Seyreltici olarak 1-butanol, 1-oktanol ve 1-hekzanol kullanılmıştır. Aynı TPA konstantrasyonunda alkoldeki karbon sayısının azalmasıyla birlikte TPA'nın ekstraksiyon kapasitesinin belirtilmiş olup bunun sebebi olarak alkoldeki artan karbon miktarıyla birlikte azalan polaritenin oluşan asit-amin kompleksinin çözünürlüğünü azaltması gösterilmiştir [20].

Shan ve arkadaşları, monokarboksilik asitlerin sulu çözeltilerindeki ekstraksiyon dengesine ekstraktan türlerinin bazikliğinin etkilerinin belirlenmesine yönelik deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu bağlamda ekstraktan olarak; Trioktilamin (TOA)/1-oktanol, TOA/MIBK, TOA/karbontetraklorür, Trioktilfosfin oksit (TOPO)/1-oktanol, ve TOPO/kerosen karboksilik asit olarak; formik, asetik, propiyonik, bütirik, valerik, kaprik, monokloroasetik, dikloroasetik, trikloroasetik, glikolik, glikolik ve laktik asidi kullanmışlardır [21].

Qin ve arkadaşları, trioktilamin kullanılarak okzalik asidin ekstraksiyon mekanizmasını ve davranışını araştırmışlardır. Bu bağlamda sulu çözelti içindeki okzalik asidin TOA/n-oktanol ve TAO/n-oktanol/kerosen karışımlarını kullanılarak ekstraksiyonu incelenmiştir. TOA konstantrasyonunun artmasıyla birlikte dağılma katsayısının yükseldiği, kullanılan seyrelticilerin ekstraksiyon dengesine olan etkilerinin TOA'nın başlangıç konsantrasyonuyla ilişkili olduğu ifade edilmiştir [22].

İnci ve Uslu, sitrik asidin ekstraksiyonuna yönelik trioktil metil amonyum klorür + siklohekzan, 2,2,4-trimetil pentan, MIBK ve etil asetat karışımlarını kullanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Tüm çalışmalar 298,15 K'de tatbik edilmiş olup deneysel sonuçlar dağılma katsayıları, yükleme oranları ve ekstraksiyon verimliliği dikkate alınarak sunulmuştur. Sitrik aside ilişkin en yüksek ekstraksiyon verimliliğinin 1,74 mol/L trioktilmetilamonyumklorür başlangıç konsantrasyonunda, %57 olarak 2,2,4-trimetil pentan ve MIBK karışımlarında edildiği ifade edilmiştir [23].

Bilgin, Arısoy ve Kırbaşlar, TOPO/Seyreltici sistemi kullanarak bütirik ve propiyonik aside ilişkin ekstraksiyon dengesini incelemişlerdir. Her iki asit türü için de en yüksek dağılma oranının TOPO/metil tersiyer bütiril eter sisteminde elde edildiği, çeşitli seyrelticilerin varlığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde organik ve sulu fazdaki bütirik ve propiyonik asidin dağılma katsayılarının saf solvent kullanımındaki değerlerine kıyasla sırasıyla 12 ve 51,22 kat yükseldiği, ekstraksiyon verimliliğinin seyreltici türü ve konsantrasyon türüne bağlı olarak propiyonik asit için %75,21-94,42; bütirik asit için %90,68-96,22 arasında değiştiği ifade edilmiştir [24].

Datta, Aşçı ve Tuyn fermentasyon ortamından karboksilik asitlerin geri kazanılmasında en etkili amin-seyreltici bileşiminin saptanması amacıyla çeşitli seyrelticiler ve aminlerin kullanımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmada fermentasyon ortamından laktik asit ve sitrik asidin çeşitli seyrelticiler varlığında tersiyer bir amin türü olan tridodesilamin ve sekonder bir amin türü olan Amberlit LA-2 (Sekonder amin karışımı) kullanılarak ekstraksiyon işlemi tatbik edilmiştir. Sonuçlar; dağılım katsayısı, yükleme oranı ve ekstraksiyon verimi verileri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. LA-2 ve TDDA için en etkili seyreltici olarak 1-oktanol belirlenmiştir. En iyi ekstraksiyon veriminin organik faz olarak Amberlit LA-2 + 1-oktanol karışımı kullanıldığında elde edildiği görülmüştür [25].

Bayazıt, Uslu ve İnci sitrik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasının temin edilmesi amacıyla optimum amin/solvent bileşiminin belirlenebilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirmişler, bu kapsamda TDDA ve Amberlit LA-2 (Sekonder amin karışımı) yanında farklı kimyasal yapılarına sahip toluen, 1-oktanol, MIBK, izooktan ve sikloheksan gibi seyrelticiler kullanmışlardır. Tüm deneyler 298,15 K sıcaklıkta yürütülmüştür. Her iki amin türü için seyreltici türüne göre en yüksek dağılım katsayılarının sıralaması 1-oktanol $\geq$ MIBK $\geq$ Toluene $\geq$ İzooktan $\geq$ Sikloheksan şeklinde olduğu, karboksilik asitlerin ekstraksiyonunda amin kullanımının fiziksel ekstraksiyona nazaran reaktif ekstraksiyonun önemli bir tesire sahip olduğundan dolayı önem arz ettiği, Amberlit LA-2'nin TDDA'e kıyasla daha etkili bir ekstraktan olduğu ve Amberlit LA-2 + 1-oktanol karışımının optimum ekstraksiyon ortamını oluşturduğu sonuçlarına varılmıştır [26].

Chemarin ve arkadaşları, 3-hidroksipropiyonik asidin TOA varlığında reaktif ekstraksiyonla geri kazanılması çalışmalarını yürütmüşlerdir. Çeşitli alkan, ester ve alkollerin (Hekzan, dekan, dodekan, butil hekzanoat, etil oktanoat, oleil alkol, dodekanol, dekanol, oktanol,

hekzanol) ekstraksiyon sürecine olan tesirleri incelenmiş olup asit-amin komplekslerinin iyi biçimde çözünmesini sağlayan H bağı bağışlayıcı özellikleri sayesinde en iyi verilerin alkollerde elde edildiği belirtilmiştir. TOA'nın 0,46 mol/L, (%20 v/v) n-dekanol ve oleil alkol seyrelticilerinin varlığında 0,011 mol/L, hidroksipropiyonik asit çözeltisiyle gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında sırasıyla ekstraksiyon verimlerinin %77 ve %51 olarak ortaya çıktığı, düşük konsantrasyonlardaki aside ilişkin verimliliği etkileyen başlıca parametrenin TOA'nın başlangıç konsantrasyonu olduğu ifade edilmiştir [27].

Datta, Martı, Uslu, Kumar 298 K sıcaklıkta levülinik asidin 1-oktanol varlığında tribütil fosfat ve TOA kullanılarak reaktif ekstraksiyonla geri kazanımını incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar dağılım katsayısı, yükleme oranı ve ekstraksiyon verimi verileri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Maksimum dağılım katsayısı 0,689 mol/kg TOA varlığında 9,571 olarak elde edilmiş olup başlangıç levülinik asidin yaklaşık %90,54'lük kısmının ayrılması gerçekleştirilmiştir. Tribütil fosfat (TBP) için yükleme oranlarının 1'den küçük olduğu bununla birlikte TOA'le birlikte 2:1 ve 1:1 komplekslerinin her ikisinin de ortaya çıktığının beklendiği ifade edilmiştir [28].

Rawetkar ve arkadaşları, oktanol ve hekzanol seyrelticileri varlığında TBP, TOA ve Aliquat 336 ekstraktanları kullanılarak gallik asidin reaktif ekstraksiyon sürecine sıcaklık etkisini incelemişlerdir. Değişen sıcaklıklardaki çeşitli asit-ekstraktan-seyreltici kombinasyonları için yükleme oranı, dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi, kompleks denge sabiti, entalpi ve entropi değişimleri incelenmiştir. Oktanol varlığında düşük molalitedeki TOA vasıtasıyla gerçekleştirilen deneylerde gallik asit (GA) ekstraksiyonunun oldukça ekzotermik olduğu ve entalpi değişiminin -28743 J/mol olarak bulunduğu ifade edilmiştir. Prosesin ekzotermik doğası göz önünde bulundurulduğunda gallik asidin ekstraksiyonunun düşük sıcaklıklarda daha makul sonuçlar verdiği, en yüksek ekstraksiyon veriminin düşük sıcaklık düzeyinde hekzanol varlığında yüksek molalitedeki Aliquat 336 kullanılarak %97,3 olarak elde edildiği belirtilmiştir [29].

Uslu, sabit sıcaklıktaki, 298,2 K, pikrik asidin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla ayrılmasını incelemiştir. Çalışmasında sekonder bir amin olan Amberlit LA-2'nin beş farklı seyreltici (İzoamil alkol (İAA), izopropil alkol, hekzanol, heptanol ve dekanol) varlığında pikrik asidin reaktif ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş aynı zamanda saf seyrelticiler vasıtasıyla da fiziksel ekstraksiyon deneyleri tatbik edilmiştir. Deneysel sonuçlar dağılım katsayısı,

yükleme oranı ve ekstraksiyon verimi verileri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Beş farklı alkol içerisinde Amberlit LA-2 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde artan amin miktarıyla ekstraksiyon veriminin arttığı, aynı konsantrasyondaki amin varlığında ekstraksiyon veriminin büyükten küçüğe sıralamasının izopropil alkol, İAA, hekzanol, dekanol, heptanol biçiminde olduğu, en yüksek verimin izopropil alkol+Amberlite LA-2 karışımında %98,36 civarında elde edildiği, aynı şekilde en yüksek dağılım katsayısının (K_D :60) izopropil alkol + Amberlit LA-2 karışımından edinildiği ortaya konmuştur [30].

Datta ve arkadaşları, levulinik asidin sulu çözeltilerinden çeşitli organik seyrelticiler varlığında (Benzen, diklorometan, dodekan, metil izobütil keton, 1-oktanol) Aliquat 336 kullanılarak reaktif ekstraksiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Deneysel sonuçlar dağılım katsayısı, yükleme oranı ve ekstraksiyon verimi, kompleksleşme sabitleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Seyrelticiler arasında en verimli sonuçların diklor metan (DCM) kullanıldığında ortaya çıktığı, 0,5454 mol/kg Aliquat 336+DCM vasıtasıyla 0,2795 mol/kg başlangıç asit çözeltisiyle gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon çalışmalarında K_D :2,082 ve E %:67,55 olarak elde edildiği, organik fazdaki seyrelticinin yapısına ve Aliquat 336 konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme oranlarının 0,033 ve 1,628 arasında değiştiği ifade edilmiştir [31].

Rawetkar ve arkadaşları, gallik asidin hekzanol varlığında TOA kullanarak reaktif ekstraksiyonla geri kazanılması çalışmalarını yürütmüşlerdir. Gallik asidin başlangıç konsantrasyonu ve TOA'nın organik fazdaki başlangıç konsantrasyonunun reaktif ekstraksiyona olan tesiri irdelenmiştir. Gallik asit için optimum ekstraksiyon koşullarının 2,01 g/L asit başlangıç konsantrasyonu ve 6,8 (% v/v) TOA olduğu ve optimal koşullarda gallik asit için deneysel verimin % 91,00 olarak bulduklarını ifade etmişlerdir [32].

Bouwer ve arkadaşları, levulinik asit ve formik asidin sülfürik asit içerir sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla geri kazanımını incelemişlerdir. Deneylerde sulu çözelti olarak iki besleme karışımını kullanmışlardır. Birincisi laktik asit ve sülfürik asit karışımı diğerindeyse ilave olarak formik asit ve furfural bulunmaktadır. Sülfürik asidin ekstrete edilmeden laktik asit ve formik asidin seçici ekstraksiyonunun temin edilmesi amacıyla MIBK varlığında % 30 wt TOPO çözeltisinin en uygun olduğu ve laktik asit için yüksek dağılım katsayısının elde edildiği belirtilmiştir. Seyreltici olarak MIBK yerine 1-oktanol seyreltici olarak kullanıldığında formik asit ekstraksiyonun daha verimli hale geldiği ifade edilmektedir [33].

Mungma ve arkadaşları, laktik asidin trioktilamin/oktanol/n-undekan varlığında reaktif ekstraksiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Karboksilik asitleri ekstrakte etme kapasitesi oldukça iyi olan TOA'nın yanında dağılım katsayısının iyileştirilmesi amacıyla oktanol kullanımının yanında organik fazın fiziksel özelliklerini geliştirerek yüksek asit konsantrasyonlarında üçüncü faz oluşumuna mani olmak amacıyla n-undekan kullanmışlardır. Sonuç olarak çalışmalarında optimal seyreltici konsantrasyonun %40 TOA / %40 Oktanol / %20 Undekan olarak belirlendiği ifade edilmiştir [34].

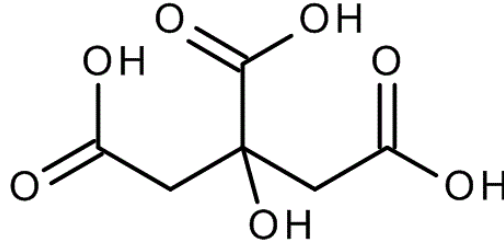
Athankar ve arkadaşları, TBP kullanarak glutarik asidin geri kazanılmasını incelerken prosese seyrelticilerin ve sıcaklık etkisini gözden geçirmişlerdir. Çalışmalarında seyreltici olarak etil asetat ve hekzanol kullanmışlardır. Ekstraksiyon işlemi 308-338 K aralığındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar; dağılım katsayısı, ekstraksiyon derecesi, yükleme oranı ve denge kompleksleşme sabitleri göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Veriler incelendiğinde organik fazda hangi seyreltici kullanılırsa kullanılsın sıcaklık artışıyla hem ekstraksiyon verimi hem de dağılım katsayısı değerlerinin azaldığı ifade edildiği ve reaktif ekstraksiyon prosesinin ekzotermik bir işlem olduğu belirtilmektedir [35].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KARBOKSİLİK ASİTLER

3.1.1. Sitrik Asit

Karboksilik asitlerden zayıf bir organik asit olan sitrik asidin formülü $C_6H_8O_7$ şeklindedir. Yüksek çözünürlük, lezzet ve düşük toksisite gibi özellikleri sebebiyle endüstride yoğun uygulama alanı bulmaktadır. Endüstriyel sarfiyatının neredeyse %70'lik kısmını gıda sanayi, %12'lik ve %18'lik kısımlarını da sırasıyla tıbbi ilaç üretim ve diğer sanayilerinin oluşturduğu belirtilmektedir. Tatlandırıcı ve koruyucu madde olarak yiyecek ve içeceklerde kullanımı söz konusu olup sitrat tuzlarının tamponlayıcı etkisi sayesinde ev temizlik ürünlerine ve ilaçlara katılarak pH'nın kontrol edilebilmesini sağlanmaktadır. Ayrıca biyoteknoloji ve tıbbi ilaç üretim endüstrilerinde yüksek saflık derecesine sahip proses tesisatının pasivize edilebilmesi amacıyla da kullanılmaktadır [26].



Şekil 3.1: Sitrik asidin molekül yapısı [72].

Sitrik asidin hemen hemen tamamı fermentasyon prosesiyle üretilmekte olup özellikle fermentasyon ortamında nişasta yahut sakarozun mikroorganizma olarak “*Aspergillus Niger*” kullanılarak fermentasyonu neticesinde elde edilmektedir. Proses sonucunda fermentasyon ortamında çeşitli mikroorganizmaların, organik asitlerin ve diğer yan ürünlerin bulunması sebebiyle bu ortamdan sitrik asidin maliyet, çevresel etkiler ve verimlilik gibi faktörler de dikkate alındığında uygun metotlar kullanılarak ayrılabilmesi ve saflaştırılması endüstriyel anlamda kritik önem taşımaktadır [26].

Sitrik aside ait küresel market değerinin gıda katkı maddelerine olan ihtiyaçtan doğrudan etkilendiği belirtilmektedir. Gelecek yıllarda da tüketicilerin güvenli gıda içeriklerine sahip ürünlerin tüketimine dair ilgilerinin devam edeceği düşünülmektedir. Ayrıca tıbbi ve

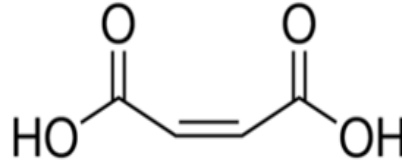
kozmetik endüstrilerinde sitrik asidin kullanımının yaygınlaşması sitrik asit pazarının büyümesine önemli ölçüde tesir etmektedir. Sitrik aside ait küresel market değerinin 2014 yılında 2,6 milyar dolar olduğu 2020 yılındaysa bu değer 3,6 milyar dolara ulaşacağı öngörülmektedir [73].

Tablo 3.1: Kullanılan sitrik aside ilişkin bilgiler [72].

CAS numarası	77-92-9
Tedarikçi	Merck
Saflık derecesi	$\geq 99\%$
Kimyasal formülü	$C_6H_8O_7$
Molekül ağırlığı	192,12 kg/kmol
Yoğunluğu	1665 kg/m ³
Erime noktası	153 °C
Kaynama noktası	200 °C

3.1.2. Maleik Asit

İki karboksil grubuna sahip bir organik asit türü olup birçok uygulama alanına sahiptir. Vinil foksiyonel grubuna sahip diğer moleküllerle maleik anhidridin kopolimerizasyonu neticesinde vinil kopolimerleri elde edilmektedir. Bununla birlikte tarım kimyasallarının üretiminde kullanımı söz konusudur. Ayrıca 1,4-butandiol-g-butyrolakton-tetrahidrofuran ailesine ait ürünlerin sentezinde kullanım miktarı her geçen gün artmaktadır [74].



Şekil 3.2: Maleik asidin molekül yapısı [75].

Maleik asidin ticari olarak üretiminde benzenin hammadde olarak kullanılmasıyla birçok proses geliştirildiği bununla birlikte üretiminde ekonomik açıdan uygun olan bir yöntem 1930'ların başlarında geliştirilmiş olup benzenin buhar fazı oksidasyonunu içerdiği belirtilmiştir. Bununla birlikte ftalik anhidridin üretimi esnasında yan ürün olarak düşük miktarlarda maleik asit ortaya çıkmaktadır. Bu üründen maleik anhidrit yahut fumarik asit sentezlenebildiği belirtilmektedir [74].

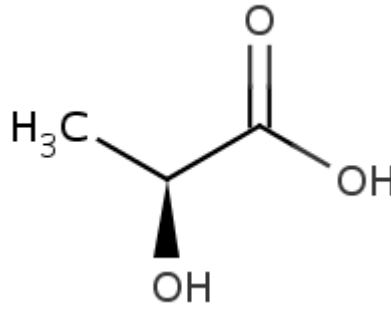
Maleik anhidridin pazar değerine ilişkin hazırlanmış olan bir piyasa araştırma raporunda 2014 yılında maleik anhidrid pazar değerinin 3,42 milyar dolar olduğu ifade edilmekle birlikte 2020 yılında bu değer 5,08 milyar dolara ulaşacağı belirtilmiştir [76].

Tablo 3.2: Kullanılan maleik aside ilişkin bilgiler [75].

CAS numarası	110-16-7
Tedarikçi	Acros Organik
Saflık derecesi	$\geq 99\%$
Kimyasal formülü	$C_4H_4O_4$
Molekül ağırlığı	116,07 kg/kmol
Yoğunluğu	1590 kg/m ³
Erime noktası	134 - 138 °C
Parlama noktası	127 °C

3.1.3. Laktik Asit

1780 yılında C.W. Scheele tarafından keşfedilen doğada yaygın biçimde mevcut olan bir organik asit türüdür. Önemli bir endüstriyel hammadde olması sebebiyle dikkat çekici bir kimyasaldır. Bununla birlikte Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi tarafından zararsız kimyasal olarak belirtilmiş olup genellikle emniyetli kabul edilen gıda katkı maddeleri sınıfındadır. Üretilen laktik asidin yaklaşık %70'i yoğurt ve peynir hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bunun dışında propilen glikol ya da akrilik polimerler gibi çeşitli bileşiklerin üretiminde de tüketilmektedir. Polimerlerinin biyolojik olarak uyumlu ve biyobozunur yapıda olmaları protez, ilaç sanayi gibi kullanım alanlarının yanında paketlenme ve etiketleme malzemesi olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Bunlar arasında yer alan polilaktik asidin tekstil, tıbbi ve ilaç sanayinde yaygın bir kullanım alanı mevcuttur. Kozmetik endüstrisinde nemlendirici, antimikrobiyal, cildi canlandırıcı nitelikleri sebebiyle kullanım alanına sahiptir [77].



Şekil 3.3: Laktik asidin molekül yapısı [78].

Kimyasal sentez ve fermentasyon prosesiyle üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal sentezde, asetaldehitin sıvı fazda yüksek basınç altında bazik ortamda hidrojen siyanürle tepkimesi sonucu laktonitril elde edilmektedir. Çözelti ortamından destilasyonla geri kazanılmasının ve saflaştırılmasının ardından laktonitrilin laktik aside dönüşümünün

sağlanabilmesi amacıyla hidroklorik asit yahut sülfürik asit ve metanolle muamele edilmesi söz konusudur. Elde edilen metil laktat asidik ortamda hidroliz olarak laktik asit ve metanole dönüştürülmektedir. Diğer bir yöntem olan laktik asit fermentasyonu yüksek verimli ve oldukça hızlı bir üretim yöntemidir. Şeker çözeltisinin seçilen mikroorganizmalarla aşılması neticesinde fermentasyon meydana gelmektedir. Elde edilen laktik asit fermentasyon ortamında çeşitli yöntemler vasıtasıyla alınarak saflaştırılmaktadır [77].

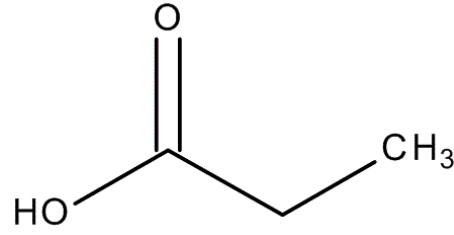
Gıda katkı maddesi olarak sarf edilen ürünün piyasasının 1,38 dolar/kg (%50 saflıkta) ve 1,54 dolar/kg (%88 saflıkta) olduğu ifade edilmiştir. Küresel Endüstri Analiz Şirketinin Ocak 2011 tarihinde açıklamış olduğu tahmininde laktik aside olan küresel talebin yaklaşık 329.000 Ton olacağı belirtilmiştir. Petrokimyasal endüstrilerden temin edilen ürünlerin fiyatlarındaki yükselişler ve çevre dostu ürünlere ilişkin küresel talebin yükselmesi laktik aside olan talebin de artmasına neden olmaktadır. Laktik asit bilhassa çevre regülasyonlarına uyumlu paketlenen ürünlerinin üretiminde kullanılan polilaktik asit kimyasalının elde edilmesinde kullanıldığı belirtilmekle birlikte global laktik asit pazarının 2020 yılında 3,82 milyar dolara ulaşacağı ifade edilmektedir [77, 79].

Tablo 3.3: Kullanılan laktik aside ilişkin bilgiler [80].

CAS numarası	79-33-4
Tedarikçi	Merck
Saflık derecesi	≥ 90 %
Kimyasal formülü	C ₃ H ₆ O ₃
Molekül ağırlığı	90,077 kg/kmol
Yoğunluğu	1210 kg/m ³
Erime noktası	18 °C
Kaynama noktası	122 °C

2.1.4. Propiyonik Asit

Propiyonik asidin gıda endüstrisinde ayrıca herbisit, fungusit, tıbbi ilaç üretimi gibi alanlarda tüketimi söz konusudur. Propiyonik asit tuzlarından başlıca fırın ürünleri ve peynirlerde koruyucu madde olarak faydalanılmaktadır. Bununla birlikte herbisitlerin sentezinde ara madde, selüloz asetat ve çözücüler için alkil propiyanat esterlerinin eldesinde kullanılmaktadır. Küf ve birtakım bakterilerin üremesini engelleyici tesire sahip bu asit hem insan hem de hayvan gıda maddelerinde koruyucu katkı maddesi olarak tüketilmektedir. Yine Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi tarafından zararsız kimyasal olarak belirtilmiş olup genellikle emniyetli kabul edilen gıda katkı maddeleri sınıfındadır [81].



Şekil 3.4: Propiyonik asidin molekül yapısı [82].

Endüstriyel ölçekte etilenin karbon monoksit ve suyla karbonilasyonu, propanolün oksidasyonu ve hidrokarbonların doğrudan oksidasyonunu içeren petrokimyasal metotlarla üretimi gerçekleştirilmektedir. Petrol ürünlerinin maliyetlerindeki artış fermentasyon proseslerine olan ilginin artmasına yol açmıştır. Propionil-coA olarak belirtilen propiyonik asidin koenzim-A-esteri vasıtasıyla tek sayıda karbon atomuna sahip yağ asitlerinin metabolik parçalanmasıyla elde edilebilmesi mümkündür. *Propionibacterium* tarafından anaerobik metabolizması neticesinde propiyonik asit üretimini fermentasyon prosesiyle gerçekleştirilmektedir [81].

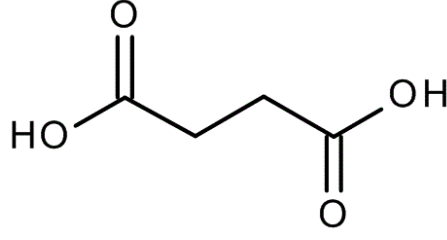
Hayvan yemi ve tahıl ürünlerinin muhafazasında etkili ve güvenli küf ve bakteri inhibitörü olma özelliği sonucunda propiyonik asit ve türevlerinin gıda koruyucu katkı maddesi olarak kullanımına ilişkin ilgi gün geçtikçe artmaktadır. 2012 yılı verilerine göre propiyonik asit ve türevlerine ait pazar değerinin 935,7 milyon dolar olduğu ifade edilmekle birlikte 2018 yılında 1.608,8 milyon dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [83].

Tablo 3.4: Kullanılan propiyonik aside ilişkin bilgiler [82].

CAS numarası	79-09-4
Tedarikçi	Merck
Safılık derecesi	≥ 99 %
Kimyasal formülü	C ₃ H ₆ O ₂
Molekül ağırlığı	74,08 kg/kmol
Yoğunluğu	993 kg/m ³
Erime noktası	-20 °C
Kaynama noktası	140,7 – 141,4 °C

2.1.5. Süksinik Asit

Dört karbon atomuna sahip bir dikarboksilik asit olan süksinik asit biyobozunur polyester reçinelerin, boyarmaddelerin ve tıbbi ilaçların hazırlanmasında hammadde olmasının yanında gıda katkı maddesi olarak tüketilen önemli bir maddedir [84].



Şekil 3.5: Süksinik asidin molekül yapısı [85].

Günümüzde kimyasal yolla bilhassa ham petrolün işlenmesiyle elde edilmekte olup maleik anhidridin katalitik hidrojenasyonu sonucunda süksinik anhidrid sentezi yahut maleik asidin direkt katalitik hidrojenasyonu neticesinde üretimi gerçekleştirilmektedir. Petrokimyasal olarak üretilen süksinik asidin piyasa değeri saflık derecesine göre 5.9-8.8 dolar/kg aralığındadır. Maleik anhidritten çıkılarak sentezlenmesindeki hammadde maliyetininse 1 dolar/kg olduğu ifade edilmektedir. Süksinik asit kullanılarak elde edilen yıllık kimyasal miktarının yaklaşık 16.000 Ton/yıl olduğu belirtilmekle birlikte eğer kullanımdaki maleik anhidridin yerini alması halinde yıllık tüketim potansiyelinin 270.000 Ton/yıl olacağı düşünülmektedir. Bu tahminler ve artan petrol maliyetleri dikkate alındığında süksinik asit temininde fermentasyon proseslerine olan ilginin artmasına sebep olmaktadır [84].

Çeşitli çalışma grupları belirli koşullar altında glikoz ve karbon dioksit varlığında *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens*, recombinant *Escherichiacoli strains* ve *Corynebacterium glutamicum* türlerinin süksinik asit fermentasyonuna yönelik incelemeler gerçekleştirmiştir. Süksinik asidin elde edilmesinde fermentasyon prosesinin petrokimyasal proseslerle rekabet edebilmesinin sağlanabilmesi için üretim maliyetlerinin düşürülmesi zorunlu hale gelmiştir. Fermentasyon prosesleriyle toplam üretim maliyetinin neredeyse yüzde altmışı süksinik asidin fermentasyon ortamından ayrılması ve saflaştırılmasını içeren proseslerine yönelik harcamalardır. Dolayısıyla söz konusu maliyetlerin minimize edilebilmesinin temini için araştırmalar bu prosesler üzerine yoğunlaşmaktadır [84].

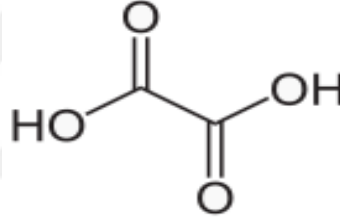
Global süksinik asit pazarının 2021 yılında 701 milyon dolara ulaşacağı belirtilmektedir. Ayrıca artan üretim kapasitesi, plastik endüstrisinde biyoürünlere dair ilginin yükselmesi gibi sebeplerden ötürü 2021 yılında 251.300 Ton üretim miktarına ulaşacağı ifade edilmektedir [86].

Tablo 3.5: Kullanılan süksinik aside ilişkin bilgiler [85].

CAS numarası	110-15-6
Tedarikçi	Merck
Saflık derecesi	$\geq 99 \%$
Kimyasal formülü	$C_4H_6O_4$
Molekül ağırlığı	118,09 kg/kmol
Yoğunluğu	1560 kg/m ³
Erime noktası	185 - 190 °C
Kaynama noktası	235 °C

2.1.6. Okzalik Asit

HOCCOOH kimyasal yapısı göz önüne alındığında en basit dikarboksilik asit türü olan okzalik asit renksiz bir katı maddedir. Tıbbi ilaç üretim sektöründe saflaştırma amacıyla, nadir toprak metallerinin işlenmelerinde çöktürme reaktanı olarak, ağaç ve tekstil sanayinde ağartıcı madde olarak, metal işlemlerinde pas giderici madde olarak, atık su müdahale maddesi olarak kullanım alanlarına sahip olduğu belirtilmektedir [87].



Şekil 3.6: Okzalik asidin molekül yapısı [88].

Okzalik asit başlıca vanadyum pentaoksit varlığında karbonhidratların ya da glikozun nitrik asit yahut havayla birlikte oksidasyonu neticesinde elde edilmektedir. Diğer bir metot okzalik asidin diesterlerinin sentezlenebilmesi için alkollerin karbonilasyon adımını gerektirmektedir. Akabinde bu diesterler hidrolize edilerek okzalik asit temininin mümkün olduğu belirtilmiştir. Okzalik asit pazarının % 8,45 yıllık büyüme hızını devam ettirdiği ve bu surette 2013 yılında 305 milyon dolar küresel pazar hacminin 2016 yılında 389 milyona yükseldiği ifade edilmektedir [89, 90].

Tablo 3.6: Kullanılan okzalik aside ilişkin bilgiler [88].

CAS numarası	144-62-7
Tedarikçi	Acros
Saflık derecesi	$\geq 98 \%$
Kimyasal formülü	$C_2H_2O_4$
Molekül ağırlığı	90,04 kg/kmol
Yoğunluğu	1900 kg/m ³
Erime noktası	189 - 191 °C

3.2. EKSTRAKTANLAR

3.2.1. Trioktilfosfin Oksit

P=O fonksiyonel grubuna haiz fosfor kökenli bileşikler ayırma proseslerinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu bileşikler arasında yer alan trioktilfosfin oksit (TOPO), kayda değer ekstraksiyon kapasitesi sebebiyle en yoğun kullanılan ekstranlardan biri olarak öne çıkmaktadır. TOPO kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar arasında nadir toprak metallerinin ayrılması, geçiş metalleri, inorganik asitler ve karboksilik asitlerin yer aldığı ifade edilmiştir [91, 92].



Şekil 3.7: Trioktilfosfin oksit molekül yapısı [93].

Katı bir kimyasal olması sebebiyle depolama avantajını barındırmakla birlikte fiziksel formu sebebiyle organik seyrelticilerin katılmasıyla oluşturulan çözeltileri kullanılabilir. Karboksilik asitlerin ayrılması amacıyla tatbik edilecek reaktif ekstraksiyon çalışmalarında aminlere nazaran çevreye daha duyarlı özellikteki üç oktil zincirine sahip bir tersiyer alkilfosfin olan TOPO ekstraktanı kullanılacaktır [24].

Sulu fazdan organik faza zayıf organik asitlerin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonu aşağıdaki genel reaksiyonla gösterilebilmektedir [24]:

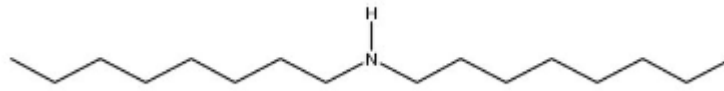


Tablo 3.7: Kullanılan TOPO'ya ilişkin bilgiler [93].

CAS numarası	78-50-2
Tedarikçi	Acros
Saflık derecesi	≥ 99 %
Kimyasal formülü	C ₂₄ H ₅₁ OP
Molekül ağırlığı	386,64 kg/kmol

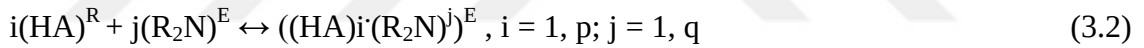
3.2.2. Dioktilamin

Çeşitli karboksilik asitlerin ayrılmasında amin yapılı bileşiklerin oldukça efektif ekstraktanlar olduğu belirtilmekle birlikte birçok araştırmaya da bu bileşiklerin kullanımı konu olmaktadır. Karboksilik asitlerin ayrılmasında yüksek seçicilik ve yüksek verimlilikte ekstraksiyon kapasitesine sahip oldukları ifade edilmektedir. Alifatik sekonder ve tersiyer aminlerin kullanımının bu proseslerde yaygın olduğu ancak asit-amin komplekslerinin çökmesinin engellenmesinin sağlanması, organik fazın viskozitesinin kontrol edilebilmesi gibi sebeplerle organik bir solventle birlikte ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmaları söz konusu olmaktadır [94].



Şekil 3.8: Dioktilaminin molekül yapısı [95].

Sulu fazdan organik faza organik asitlerin sekonder bir amin vasıtasıyla ekstraksiyonu aşağıdaki genel reaksiyonla gösterilebilmektedir [94]:



Monokarboksilik asitlerin aminlerle ekstraksiyonu çözünen madde ve ekstraktanın ara fazdaki etkileşimleri neticesinde gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler disosiyasyon olmamış asit için hidrojen bağları biçiminde olabileceği gibi asidin su fazında çözünmesi halinde iyonik türde de olabilmektedir. Asit ve amin arasındaki kuvvetli etkileşim ve bunun sonucu olarak oluşan kompleks yapı oldukça yüksek dağılma oranlarına yol açar. Buna ek olarak organik bir baz olan aminin aside karşı yüksek ilgisi, bir karışımda bulunan asit için karışımdaki diğer asidik olmayan bileşenlere karşı yüksek bir seçicilik sağlar. Oluşan kompleks organik faza geçmekte akabinde organik asidin sıyırma prosesiyle ayrılması temin edilebilmektedir [94].

Tablo 3.8: Kullanılan DOA ilişkin bilgiler [95].

CAS numarası	1120-48-5
Tedarikçi	Acros
Saflık derecesi	≥ 97 %
Kimyasal formülü	C ₁₆ H ₃₅ N
Molekül ağırlığı	241,46 kg/kmol

3.3. SEYRELTİCİ OLARAK KULLANILAN SOLVENTLER

Ekstraksiyon dengesinde ekstraktanların yanında organik faza katılan seyrelticilerin de ekstraksiyon verimliliğine tesir ettiği bilinmektedir. Seyrelticiler; viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi gibi organik fazın fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilmesine imkân tanımanın yanında oluşan ekstraktan-çözünen madde kompleksinin kararlılığına da etki etmektedir. Her ne kadar ekstraktanların karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanılması süreçlerinde oldukça verimli sonuçlar verdiği söylenebilirse de yüksek viskoz yapılarından ötürü organik solventler içerisinde ancak çözelti halinde kullanılabilmeleri mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada fiziksel ekstraksiyon deneylerinde saf olarak kullanılan ve reaktif ekstraksiyon deneylerinde ekstraktanlarla birlikte organik fazı oluşturan solventler ve bu solventlere dair birtakım özelliklere Tablo 3.9'da yer verilmektedir.

Tablo 3.9: Kullanılan solventlere ilişkin bilgiler.

Solvent	Kimyasal formül	Mol ağırlığı (kg/kmol)	Yoğunluk (kg/m ³)	Safılık	Tedarikçi	CAS Numarası
n-Oktan	C ₈ H ₁₈	114,23	700	≥99	Merck	111-65-9
n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,28	730	≥94	Merck	124-18-5
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	810	≥99,5	Merck	71-36-3
İzoamil alkol	C ₅ H ₁₂ O	88,15	810	≥98	Merck	123-51-3
1-Oktanol	C ₈ H ₁₈ O	130,23	830	≥99	Merck	111-87-5
1-Dekanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	800	≥99	Merck	112-30-1
Metil etil keton	C ₄ H ₈ O	72,11	805	≥99	Merck	78-93-3
Metil izobütil keton	C ₆ H ₁₂ O	100,16	800	≥99	Merck	108-10-1
Diizobütil keton	C ₉ H ₁₈ O	142,24	810	≥96	Merck	108-83-8
Dietil sabetat	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258,35	963	≥98	Aldrich	110-40-7

3.4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

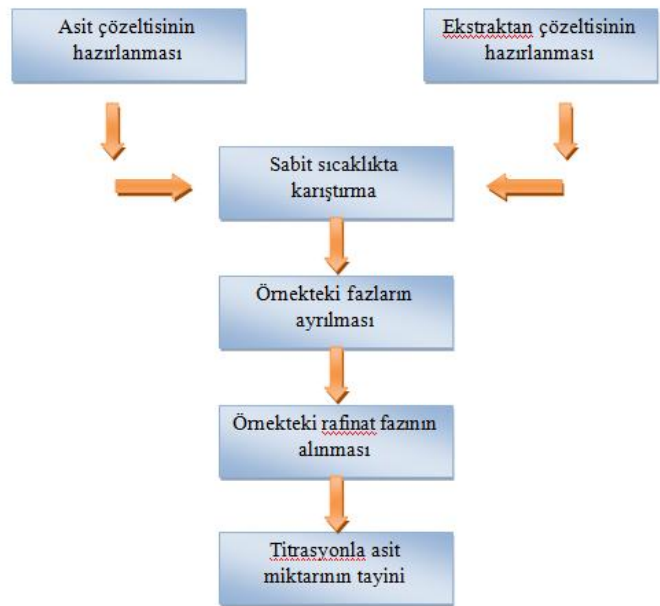
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Reaktif ekstraksiyon deneylerinde tedarik edilen laktik asit, propiyonik asit, sitrik asit, süksinik asit, maleik asit ve okzalik asit kimyasallarının destile su kullanılarak yaklaşık ağırlıkça %8'lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Fermentasyon prosesleri gibi pratik uygulamalarda oldukça seyreltik çözeltilerinden organik asitlerin geri kazanılması çalışmaları söz konusu olduğundan çalışmada ele alınan organik asitlerin düşük konsantrasyonlarda çözeltilerinin hazırlanması tercih edilmiştir. Ekstraktan olarak fosfor yapılı TOPO ve sekonder amin yapılı DOA kullanılmıştır. Söz konusu ekstraktan türleri ayrı ayrı Tablo 3.9'da

özelliklerine yer verilen on farklı solventle farklı oranlarda karıştırılarak beş farklı konsantrasyonda organik faz bileşimi hazırlanmış ve bu karışımlar kullanılarak organik asitlerin ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür. Kimyasalların tamamı ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.4.2. Asit Çözeltisi ve Organik Fazın Karıştırılması

Hazırlanmış olan organik asit çözeltileri 5 farklı erlen içerisinde her birinde 10 mL olacak şekilde alınmıştır. Beş farklı erlen içerisinde 9 mL'den başlayarak her erlen 1 mL azalarak beşinci erlen 5 mL olacak şekilde solventler saf olarak eklenmiştir. Sonrasında bu erlenlere artan oranlarda ekstraktan eklenmiştir. Altıncı erlene fiziksel ekstraksiyon işlemlerinin yürütülmesi amacıyla sadece saf solvent eklenmesi söz konusu olup ayrıca bir ekstraktan ilavesi yapılmamış ancak solventle aynı hacim oranında organik asit çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan ekstraktan karışımları ve %8'lik sulu asit çözeltisi 1:1 hacim oranında 50 mL'lik erlenlere alınmış ve Nüve ST30 markalı termostatlı bir su banyolu bir çalkalayıcı içerisinde 150 rpm'de ve 298,15 K sıcaklıkta iki saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.9: Deney akış şeması

3.4.3. Analiz

Karıştırma işlemini takiben faz ayrımlarının belirgin biçimde gerçekleşebilmesi amacıyla çözeltiler ilave olarak beklemeye bırakılmıştır. Fazların tamamıyla ayrılması sağlandıktan

sonra bir şırınga yardımıyla su fazından numune çözeltisi alınmıştır. Numune çözeltisi kullanılarak su fazındaki asit miktarının tayini amacıyla 1 N NaOH vasıtasıyla fenolftalein indikatörlüğünde çözeltinin rengi pembe oluncaya kadar titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Su fazındaki asit miktarının analiz edilmesi sonrasında kütle denkliği kullanılarak organik fazdaki asit miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar vasıtasıyla da ekstraksiyon işleminin etkinliğinin tespitine dair dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametreleri hesaplanarak sonuçların mukayese edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.



4. BULGULAR

Çalışmada sırasıyla sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit, okzalik asit ve süksinik asidin sulu çözeltilerinden ayrılabilmesinin temin edilebilmesine yönelik ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Trioktilfosfin oksit ve dioktilaminin alkol, keton ve ester kökenli on farklı solventle karışımlarından oluşan ekstraktan karışımları vasıtasıyla söz konusu organik asitlerin sulu çözeltilerinden etkin bir şekilde ayrılabilmesinin izlenilmesine dair çalışmalar yürütülmüştür. Ekstraksiyon prosesinin denge koşullarına ulaşmasından sonra gerçekleştirilen analiz sonucu ekstrakte edilebilen organik asit miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden ekstraksiyon işleminin ve kullanılan karışımının etkinliğinin ölçülebilmesi amacıyla dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü değerleri hesaplanarak ortaya konmuştur.

4.1. SİTRİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda sitrik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.1.1. Sitrik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

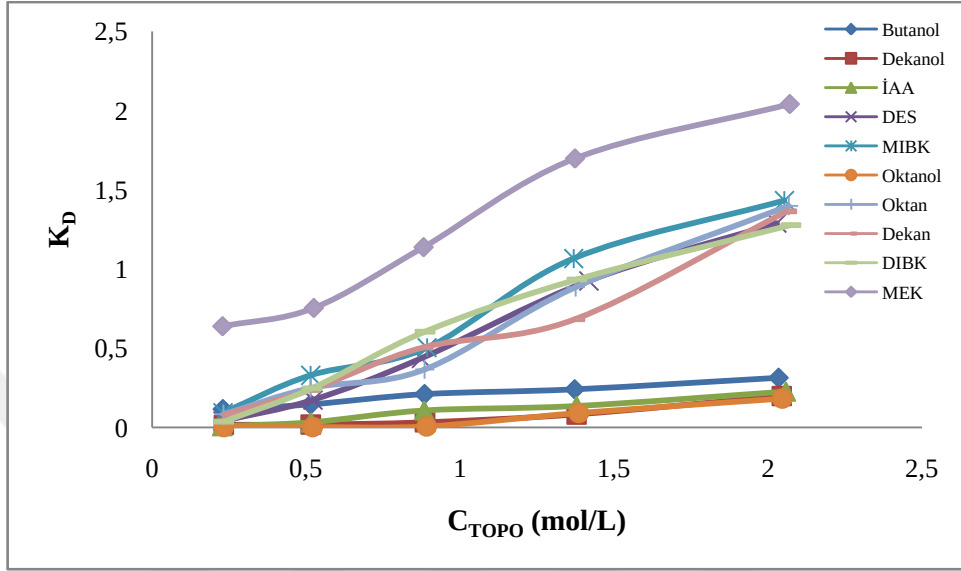
Tablo 4.1: Sitrik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Sitrik Asit	Butanol	0,230	0,406	0,047	0,116	0,205	10,42
		0,515	0,395	0,058	0,145	0,112	12,80
		0,885	0,374	0,079	0,211	0,089	17,41
		1,372	0,365	0,088	0,241	0,064	19,44
		2,034	0,345	0,108	0,314	0,053	23,91
		0	0,368	0,085	0,230		18,72

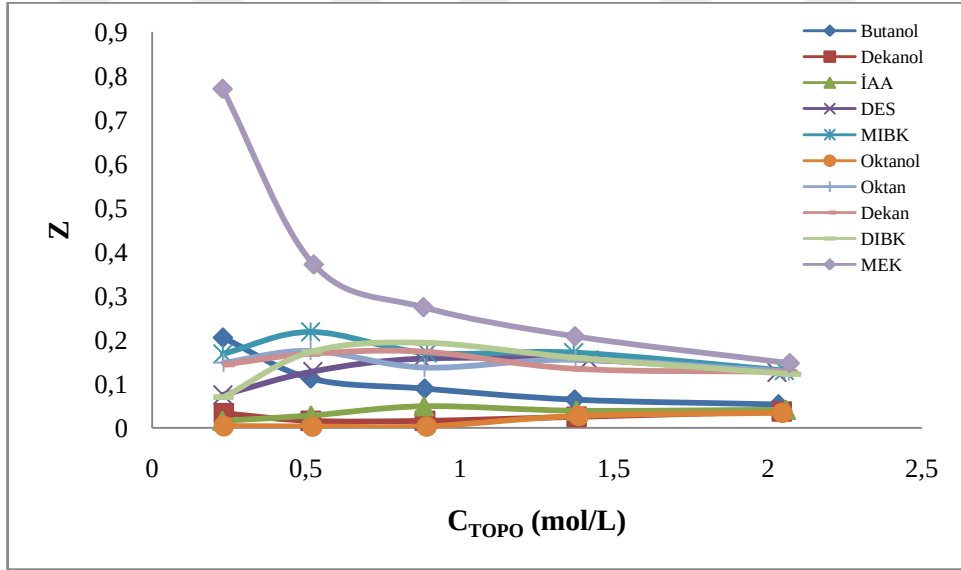
Tablo 4.1 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Sitrik Asit	Dekanol	0,233	0,445	0,008	0,017	0,033	1,69
		0,515	0,445	0,008	0,019	0,016	1,86
		0,886	0,439	0,014	0,033	0,016	3,17
		1,378	0,419	0,034	0,082	0,025	7,55
		2,044	0,378	0,075	0,199	0,037	16,56
		0	0,447	0,005	0,013		1,25
Sitrik Asit	İAA	0,228	0,449	0,006	0,008	0,016	0,81
		0,516	0,439	0,014	0,032	0,028	3,15
		0,883	0,409	0,044	0,107	0,049	9,64
		1,378	0,399	0,054	0,135	0,039	11,88
		2,058	0,369	0,084	0,227	0,041	18,51
		0	0,443	0,009	0,022		2,18
Sitrik Asit	DES	0,230	0,436	0,017	0,040	0,075	3,80
		0,522	0,386	0,067	0,173	0,128	14,76
		0,874	0,315	0,138	0,436	0,157	30,37
		1,418	0,235	0,218	0,925	0,154	48,05
		2,029	0,198	0,255	1,289	0,126	56,30
		0	0,424	0,029	0,068		6,38
Sitrik Asit	MIBK	0,230	0,414	0,039	0,093	0,168	8,55
		0,515	0,341	0,112	0,329	0,218	24,74
		0,893	0,301	0,152	0,503	0,170	33,47
		1,369	0,219	0,234	1,066	0,171	51,59
		2,053	0,186	0,267	1,433	0,130	58,90
		0	0,444	0,009	0,021		2,06
Sitrik Asit	Oktanöl	0,233	0,452	0,001	0,002	0,004	0,23
		0,521	0,451	0,001	0,003	0,003	0,33
		0,891	0,450	0,003	0,007	0,003	0,66
		1,385	0,415	0,038	0,091	0,027	8,35
		2,046	0,383	0,070	0,182	0,034	15,38
		0	0,448	0,005	0,012		1,15
Sitrik Asit	Oktan	0,232	0,419	0,034	0,082	0,148	7,55
		0,515	0,363	0,090	0,249	0,175	19,92
		0,885	0,332	0,121	0,366	0,137	26,81
		1,375	0,240	0,213	0,886	0,155	46,99
		2,067	0,189	0,264	1,399	0,128	58,32
		0	0,45	0,002	0,006		0,61
Sitrik Asit	Dekan	0,236	0,419	0,034	0,081	0,144	7,47
		0,514	0,366	0,087	0,237	0,168	19,13
		0,880	0,301	0,152	0,505	0,173	33,54
		1,373	0,269	0,184	0,683	0,134	40,58
		2,061	0,192	0,261	1,363	0,127	57,69
		0	0,442	0,011	0,024	0	2,35
Sitrik Asit	DIBK	0,232	0,437	0,016	0,037	0,070	3,60
		0,519	0,363	0,090	0,247	0,173	19,82
		0,886	0,282	0,171	0,604	0,193	37,66
		1,379	0,234	0,219	0,933	0,159	48,27
		2,074	0,199	0,254	1,276	0,122	56,05
		0	0,448	0,005	0,012	0	1,16
Sitrik Asit	MEK	0,229	0,276	0,177	0,639	0,770	38,98
		0,525	0,258	0,195	0,754	0,371	42,99
		0,881	0,212	0,241	1,138	0,274	53,23
		1,373	0,168	0,285	1,697	0,208	62,92
		2,07	0,149	0,304	2,041	0,147	67,12
		0	0,292	0,161	0,554	0	35,65

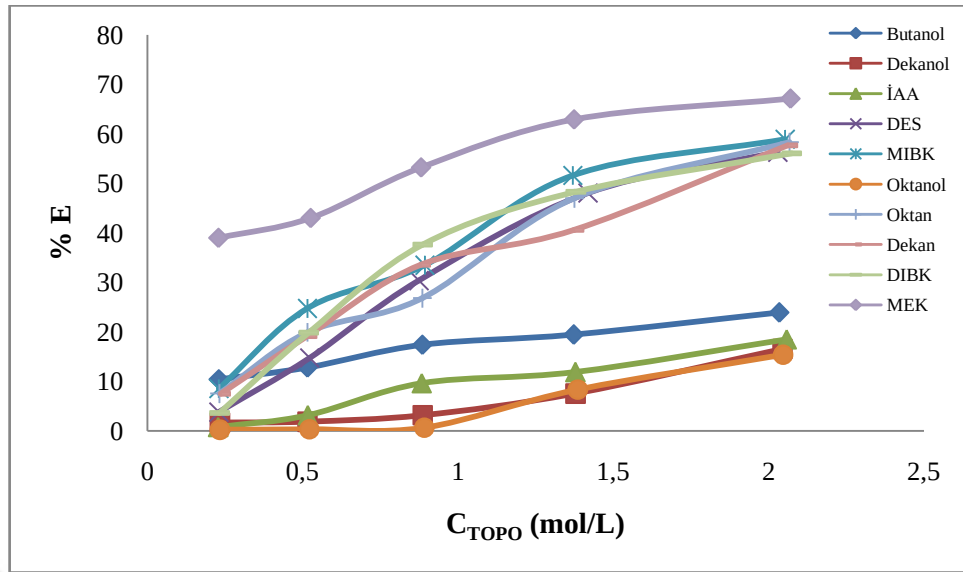
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de sunulmuştur.



Şekil 4.1: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



Şekil 4.2: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.3: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.1.2 Sitrik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

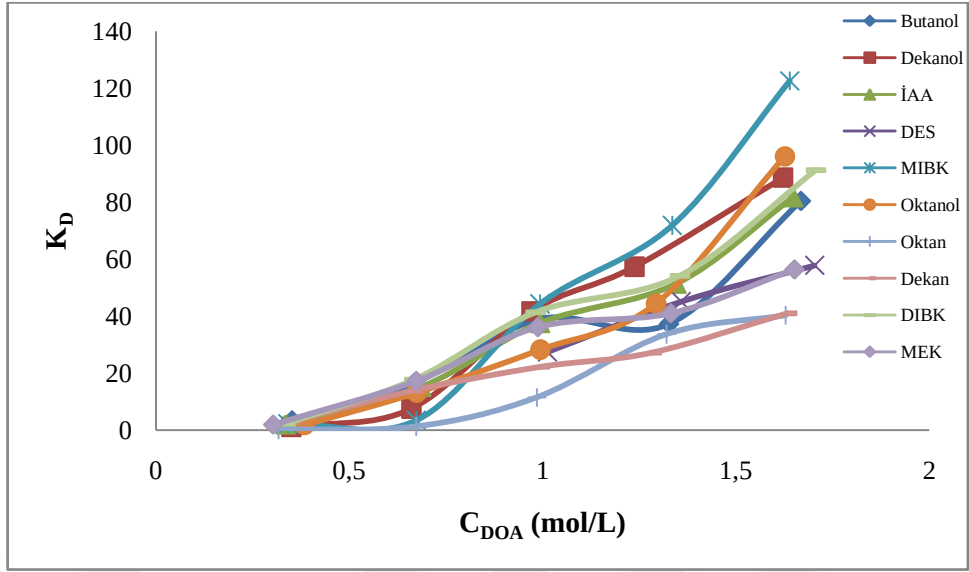
Tablo 4.2: Sitrik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Sitrik Asit	Butanol	0,352	0,104	0,349	3,367	0,991	77,10
		0,668	0,026	0,427	16,580	0,640	94,31
		0,993	0,011	0,442	39,003	0,445	97,50
		1,327	0,012	0,441	37,305	0,332	97,39
		1,668	0,006	0,447	80,453	0,268	98,77
		0	0,368	0,085	0,230	0	18,72
Sitrik Asit	Dekanol	0,350	0,208	0,245	1,178	0,701	54,09
		0,660	0,053	0,400	7,585	0,606	88,35
		0,971	0,011	0,442	41,721	0,456	97,66
		1,237	0,008	0,445	57,350	0,360	98,29
		1,621	0,005	0,448	88,607	0,276	98,88
		0	0,447	0,006	0,013	0	1,25
Sitrik Asit	İAA	0,335	0,149	0,304	2,047	0,909	67,18
		0,686	0,028	0,425	15,221	0,620	93,84
		0,993	0,012	0,441	37,644	0,444	97,41
		1,346	0,009	0,444	51,461	0,330	98,09
		1,648	0,005	0,448	81,812	0,272	98,79
		0	0,443	0,010	0,022	0	2,18
Sitrik Asit	DES	-	-	-	-	-	-
		1,012	0,016	0,437	27,452	0,432	96,49
		1,358	0,010	0,443	45,119	0,326	97,83
		1,703	0,008	0,445	57,803	0,261	98,30
		0	0,424	0,029	0,068	0	6,38
Sitrik Asit	MIBK	0,341	0,141	0,312	2,211	0,915	68,85
		0,673	0,103	0,350	3,415	0,521	77,35
		0,993	0,010	0,443	44,304	0,446	97,79
		1,335	0,006	0,447	71,846	0,335	98,63
		1,639	0,004	0,449	122,582	0,274	99,19
		0	0,444	0,009	0,021	0	2,06

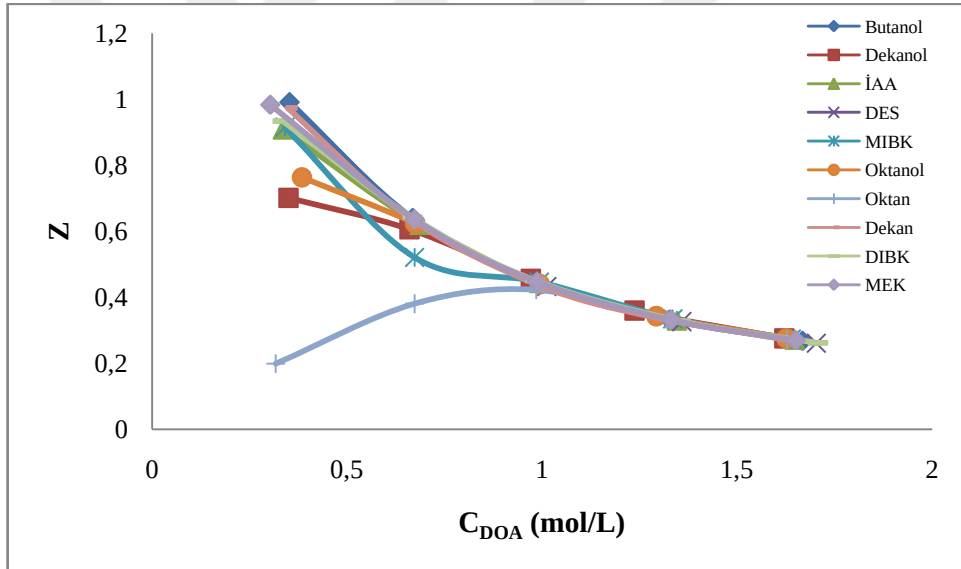
Tablo 4.2 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Sitrik Asit	Oktanöl	0,384	0,160	0,293	1,825	0,763	64,60
		0,674	0,032	0,421	13,130	0,624	92,92
		0,994	0,015	0,438	28,267	0,440	96,58
		1,293	0,010	0,443	44,439	0,343	97,80
		1,626	0,005	0,448	96,081	0,276	98,97
		0	0,448	0,005	0,012	0	1,15
Sitrik Asit	Oktan	0,317	0,390	0,063	0,162	0,199	13,95
		0,673	0,196	0,257	1,306	0,381	56,63
		0,985	0,036	0,417	11,532	0,423	92,02
		1,320	0,013	0,440	33,703	0,333	97,12
		1,628	0,011	0,442	40,362	0,272	97,58
		0	0,450	0,003	0,006	0	0,61
Sitrik Asit	Dekan	0,347	0,115	0,338	2,924	0,974	74,51
		0,663	0,030	0,423	13,862	0,638	93,27
		0,992	0,020	0,433	22,210	0,437	95,69
		1,282	0,016	0,437	27,225	0,341	96,46
		1,632	0,011	0,442	41,042	0,271	97,62
		0	0,442	0,011	0,024	0	2,35
Sitrik Asit	DIBK	0,335	0,140	0,313	2,238	0,934	69,11
		0,668	0,024	0,429	17,788	0,642	94,68
		0,982	0,011	0,442	41,382	0,451	97,64
		1,355	0,008	0,445	54,179	0,328	98,19
		1,707	0,005	0,448	91,325	0,262	98,92
		0	0,448	0,005	0,012	0	1,16
Sitrik Asit	MEK	0,303	0,155	0,298	1,922	0,983	65,78
		0,673	0,025	0,428	17,259	0,636	94,52
		0,987	0,012	0,441	36,150	0,447	97,31
		1,331	0,011	0,442	41,042	0,332	97,62
		1,651	0,008	0,445	56,444	0,270	98,26
		0	0,292	0,161	0,554	0	35,65

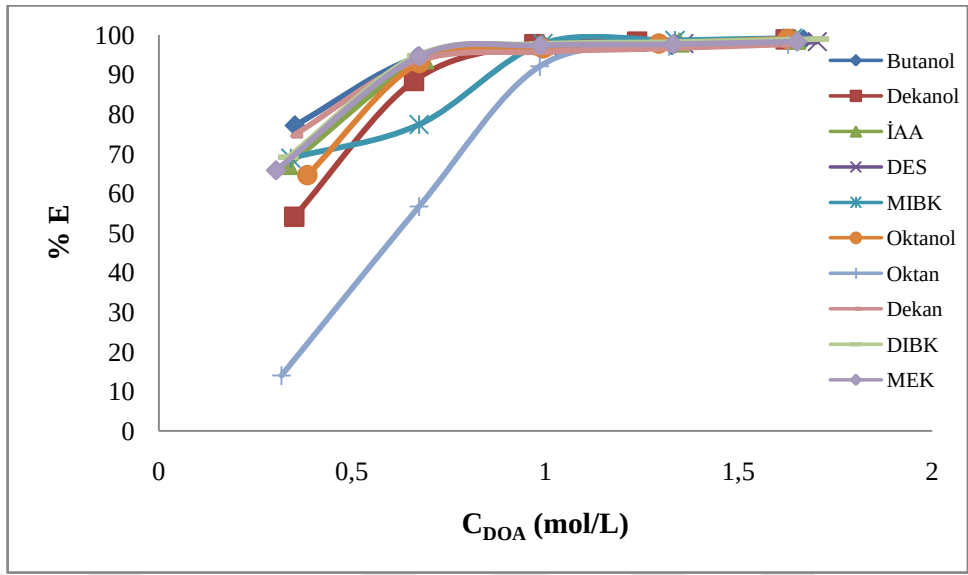
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de sunulmuştur.



Şekil 4.4: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



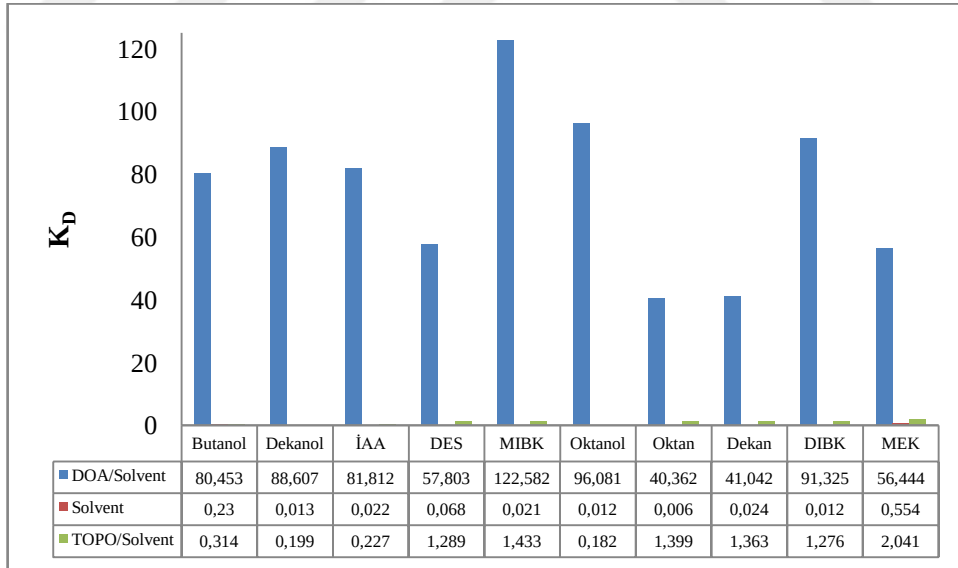
Şekil 4.5: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



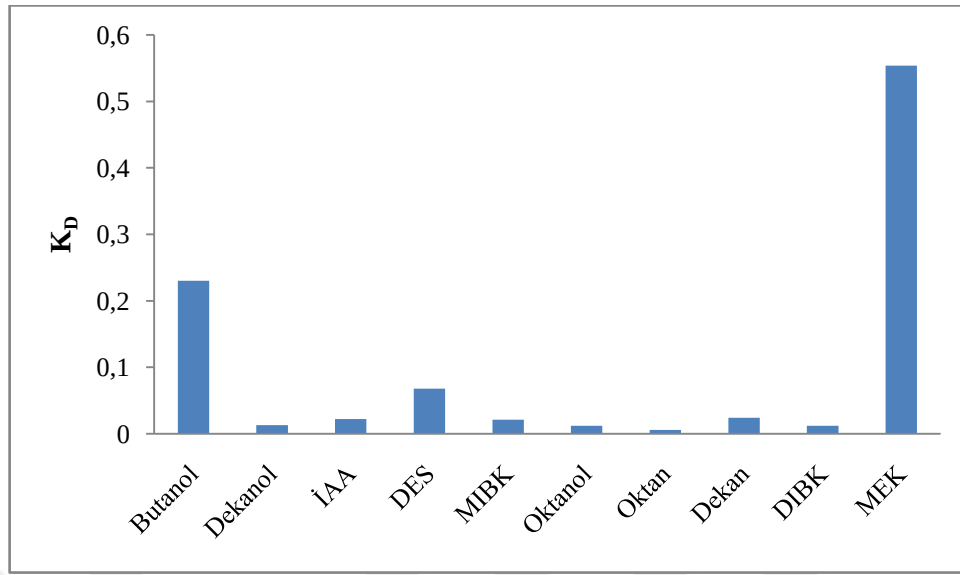
Şekil 4.6: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.1.3. Sitrik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Sitrik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7: Sitrik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.8: Sitrik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

4.2. MALEİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda maleik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.2.1. Maleik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

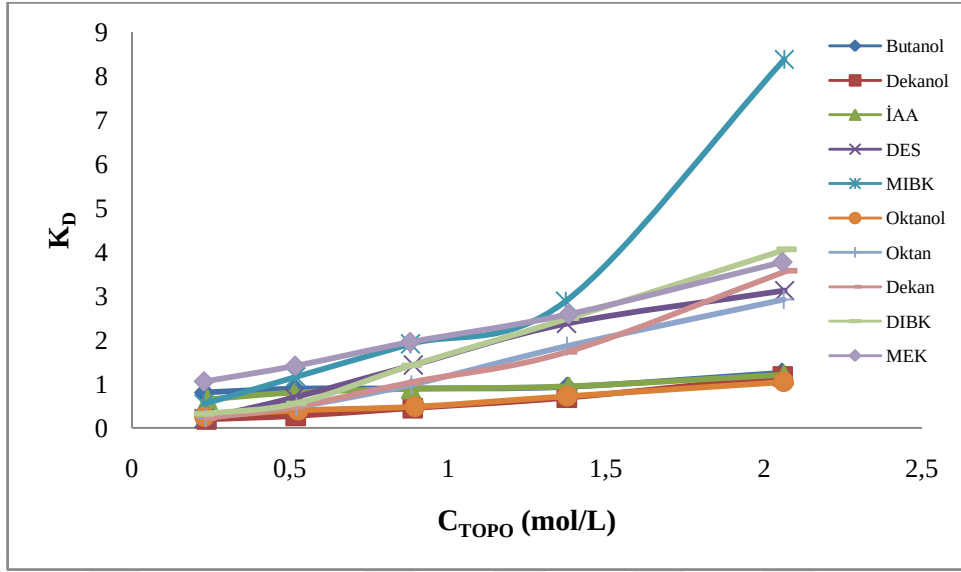
Tablo 4.3: Maleik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Maleik Asit	Butanol	0,229	0,415	0,334	0,804	1,455	44,56
		0,516	0,397	0,352	0,888	0,683	47,05
		0,883	0,395	0,354	0,894	0,257	47,21
		1,377	0,388	0,361	0,931	0,409	48,22
		2,057	0,333	0,416	1,249	0,202	55,53
		0	0,395	0,354	0,898	0	47,31
Maleik Asit	Dekanol	0,236	0,627	0,122	0,194	0,516	16,25
		0,518	0,589	0,160	0,271	0,308	21,30
		0,888	0,516	0,233	0,450	0,262	31,06
		1,376	0,444	0,305	0,686	0,222	40,70
		2,059	0,345	0,404	1,170	0,196	53,91
		0	0,674	0,075	0,111	0	10,03

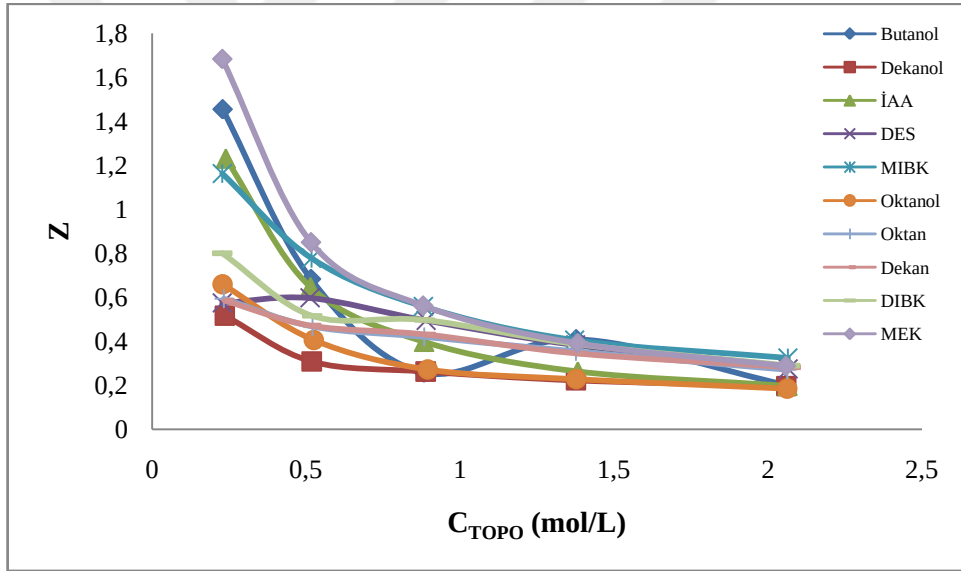
Tablo 4.3 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Maleik Asit	İAA	0,239	0,455	0,294	0,645	1,231	39,20
		0,514	0,416	0,333	0,801	0,647	44,46
		0,883	0,398	0,351	0,884	0,398	46,92
		1,382	0,386	0,363	0,943	0,263	48,52
		2,063	0,340	0,409	1,204	0,198	54,63
		0	0,484	0,265	0,548	0	35,42
Maleik Asit	DES	0,228	0,618	0,131	0,212	0,574	17,52
		0,513	0,443	0,306	0,693	0,597	40,92
		0,890	0,308	0,441	1,429	0,495	58,83
		1,375	0,222	0,527	2,368	0,383	70,31
		2,065	0,182	0,567	3,117	0,275	75,71
		0	0,710	0,039	0,055	0	5,19
Maleik Asit	MIBK	0,228	0,484	0,265	0,547	1,162	35,37
		0,518	0,347	0,402	1,160	0,777	53,71
		0,881	0,257	0,492	1,909	0,558	65,62
		1,372	0,193	0,556	2,880	0,405	74,23
		2,064	0,080	0,669	8,369	0,324	89,33
		0	0,586	0,163	0,277	0	21,71
Maleik Asit	Oktanöl	0,229	0,598	0,151	0,253	0,659	20,17
		0,525	0,536	0,213	0,397	0,406	28,43
		0,895	0,506	0,243	0,481	0,272	32,48
		1,377	0,435	0,314	0,720	0,228	41,86
		2,062	0,367	0,382	1,043	0,185	51,05
		0	0,637	0,112	0,176	0	14,99
Maleik Asit	Oktan	0,233	0,611	0,138	0,227	0,593	18,48
		0,521	0,506	0,243	0,481	0,467	32,48
		0,884	0,378	0,371	0,982	0,420	49,54
		1,376	0,262	0,487	1,861	0,354	65,04
		2,062	0,191	0,558	2,919	0,271	74,49
		0	0,737	0,012	0,016	0	1,61
Maleik Asit	Dekan	0,235	0,611	0,138	0,225	0,585	18,37
		0,516	0,506	0,243	0,480	0,471	32,44
		0,888	0,367	0,382	1,042	0,431	51,02
		1,377	0,275	0,474	1,729	0,345	63,35
		2,073	0,164	0,585	3,574	0,282	78,13
		0	0,700	0,049	0,070	0	6,54
Maleik Asit	DIBK	0,228	0,567	0,182	0,321	0,800	24,32
		0,520	0,481	0,268	0,558	0,516	35,81
		0,885	0,309	0,440	1,424	0,497	58,74
		1,382	0,214	0,535	2,495	0,387	71,39
		2,071	0,148	0,601	4,062	0,290	80,25
		0	0,730	0,019	0,027	0	2,60
Maleik Asit	MEK	0,228	0,364	0,385	1,055	1,683	51,34
		0,516	0,311	0,438	1,410	0,850	58,50
		0,880	0,254	0,495	1,949	0,562	66,09
		1,382	0,209	0,540	2,583	0,391	72,09
		2,058	0,157	0,592	3,765	0,288	79,01
		0	0,403	0,346	0,858	0	46,17

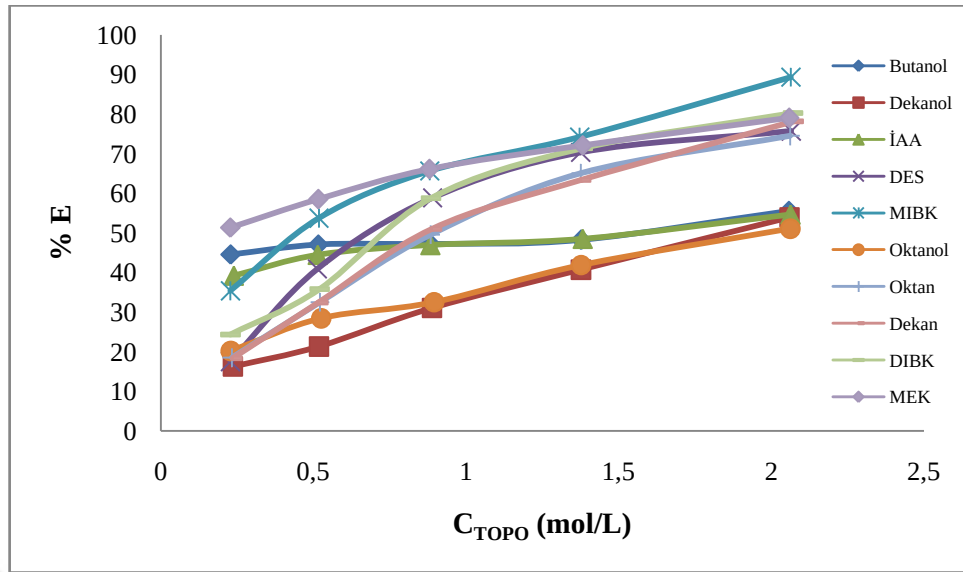
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sunulmuştur.



Şekil 4.9: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



Şekil 4.10: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.11: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.2.2. Maleik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

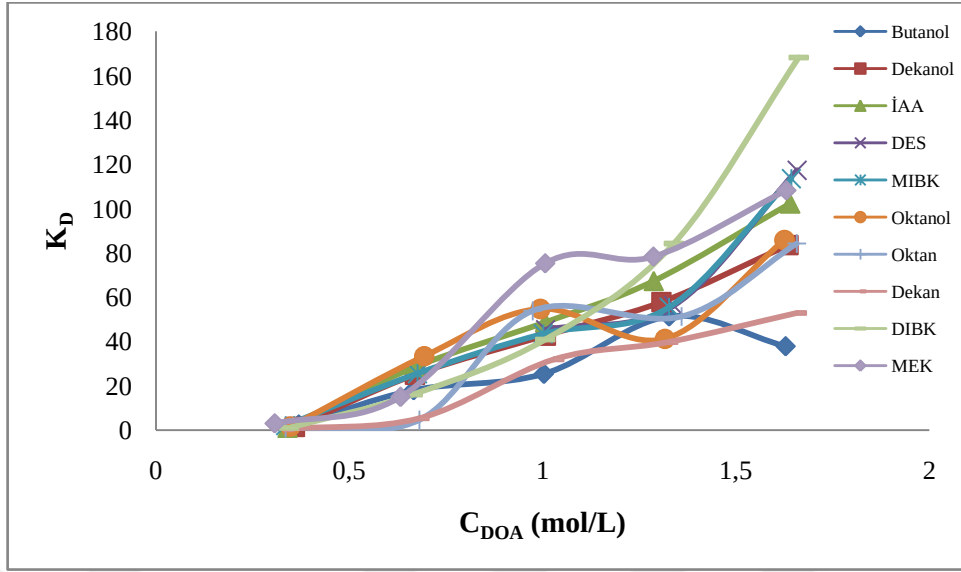
Tablo 4.4: Maleik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Maleik Asit	Butanol	0,369	0,219	0,530	2,420	1,435	70,76
		0,666	0,039	0,710	18,013	1,066	94,74
		1,003	0,028	0,721	25,378	0,719	96,21
		1,327	0,014	0,735	51,343	0,554	98,09
		1,628	0,019	0,730	37,861	0,448	97,43
		0	0,395	0,354	0,898	0	47,31
Maleik Asit	Dekanol	0,359	0,298	0,451	1,513	1,257	60,20
		0,669	0,029	0,720	25,021	1,077	96,16
		1,008	0,017	0,732	42,730	0,726	97,71
		1,307	0,013	0,736	57,834	0,563	98,30
		1,635	0,009	0,740	83,550	0,453	98,82
		0	0,674	0,075	0,111	0	10,03
Maleik Asit	İAA	0,340	0,353	0,396	1,121	1,164	52,84
		0,669	0,025	0,724	28,445	1,081	96,60
		1,006	0,015	0,734	48,722	0,730	97,99
		1,287	0,011	0,738	67,322	0,574	98,54
		1,640	0,007	0,742	102,275	0,452	99,03
		0	0,480	0,269	0,561	0	35,93
Maleik Asit	DES	0,343	0,329	0,420	1,280	1,226	56,14
		0,663	0,111	0,638	5,742	0,961	85,17
		1,007	0,016	0,733	45,351	0,728	97,84
		1,338	0,013	0,736	56,212	0,550	98,25
		1,658	0,006	0,743	117,255	0,448	99,15
		0	0,734	0,015	0,021	0	2,04
Maleik Asit	MIBK	0,335	0,247	0,502	2,036	1,497	67,06
		0,676	0,028	0,721	25,544	1,066	96,23
		1,001	0,017	0,732	43,553	0,731	97,76
		1,327	0,013	0,736	55,463	0,554	98,23
		1,643	0,007	0,742	113,51	0,452	99,13
		0	0,586	0,163	0,277	0	21,71

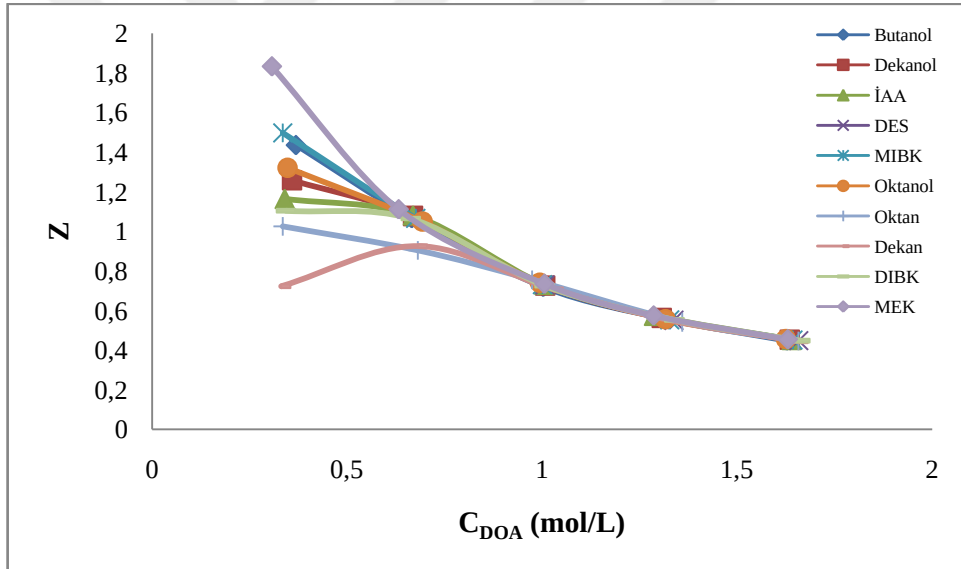
Tablo 4.4 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Maleik Asit	Oktanöl	0,347	0,290	0,459	1,581	1,321	61,26
		0,693	0,022	0,727	33,367	1,049	97,09
		0,994	0,013	0,736	54,714	0,740	98,21
		1,316	0,018	0,731	41,232	0,556	97,63
		1,625	0,009	0,740	85,797	0,456	98,85
		0	0,637	0,112	0,176	0	14,99
Maleik Asit	Oktan	0,335	0,406	0,343	0,847	1,024	45,84
		0,681	0,134	0,615	4,595	0,903	82,13
		0,974	0,014	0,735	53,84	0,755	98,18
		1,359	0,014	0,735	51,343	0,541	98,09
		1,657	0,009	0,740	84,299	0,447	98,83
		0	0,737	0,012	0,016	0	1,61
Maleik Asit	Dekan	0,331	0,510	0,239	0,469	0,722	31,94
		0,681	0,119	0,630	5,308	0,925	84,15
		1,029	0,023	0,726	31,869	0,706	96,96
		1,324	0,018	0,731	39,734	0,552	97,55
		1,657	0,014	0,735	52,841	0,444	98,14
		0	0,700	0,049	0,07	0	6,54
Maleik Asit	DIBK	0,343	0,370	0,379	1,025	1,104	50,61
		0,663	0,044	0,705	15,990	1,064	94,11
		1,006	0,018	0,731	40,857	0,726	97,61
		1,339	0,009	0,740	84,299	0,553	98,83
		1,662	0,004	0,745	168,187	0,448	99,41
		0	0,718	0,031	0,044	0	4,2
Maleik Asit	MEK	0,307	0,186	0,563	3,026	1,832	75,16
		0,632	0,047	0,702	14,963	1,111	93,74
		1,006	0,010	0,739	75,311	0,735	98,69
		1,286	0,009	0,740	78,307	0,575	98,74
		1,630	0,007	0,742	108,267	0,455	99,08
		0	0,403	0,346	0,858	0	46,17

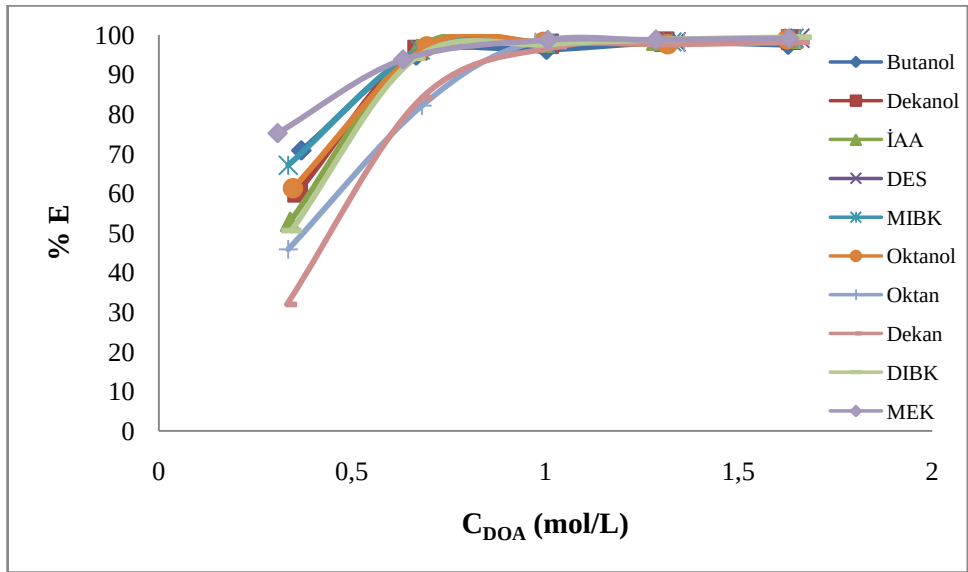
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de sunulmuştur.



Şekil 4.12: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



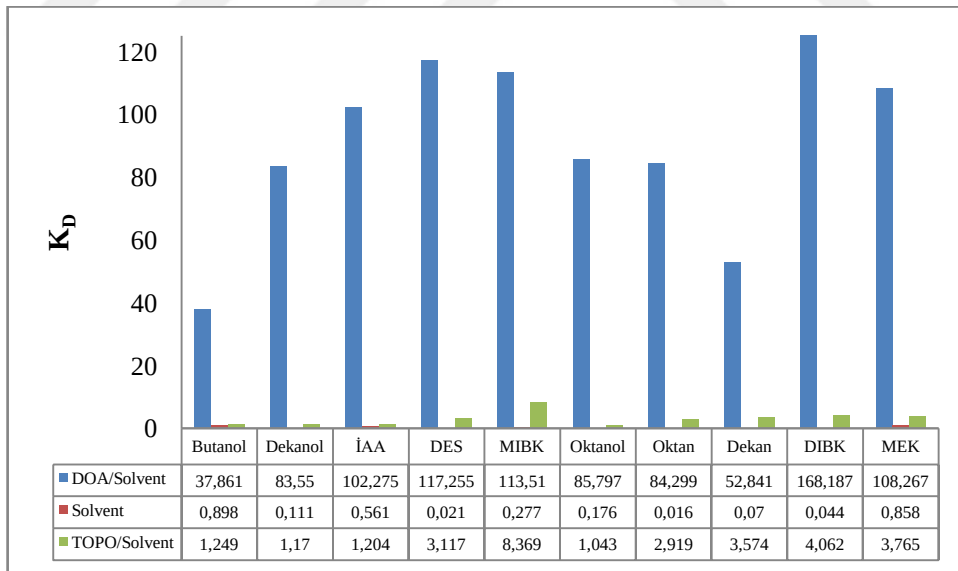
Şekil 4.13: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



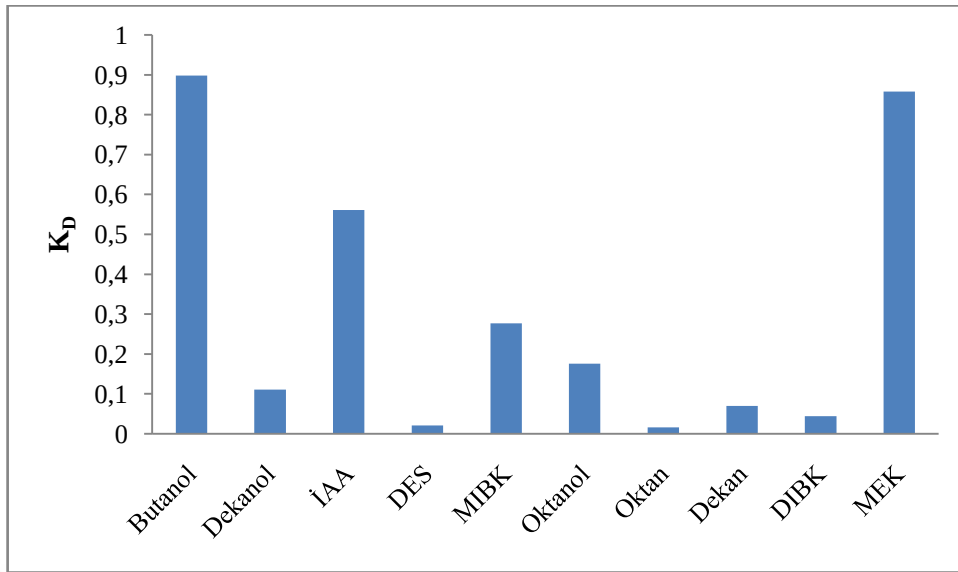
Şekil 4.14: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.2.3. Maleik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Maleik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmektedir.



Şekil 4.15: Maleik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.16: Maleik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

4.3. LAKTİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda laktik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.3.1. Laktik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları.

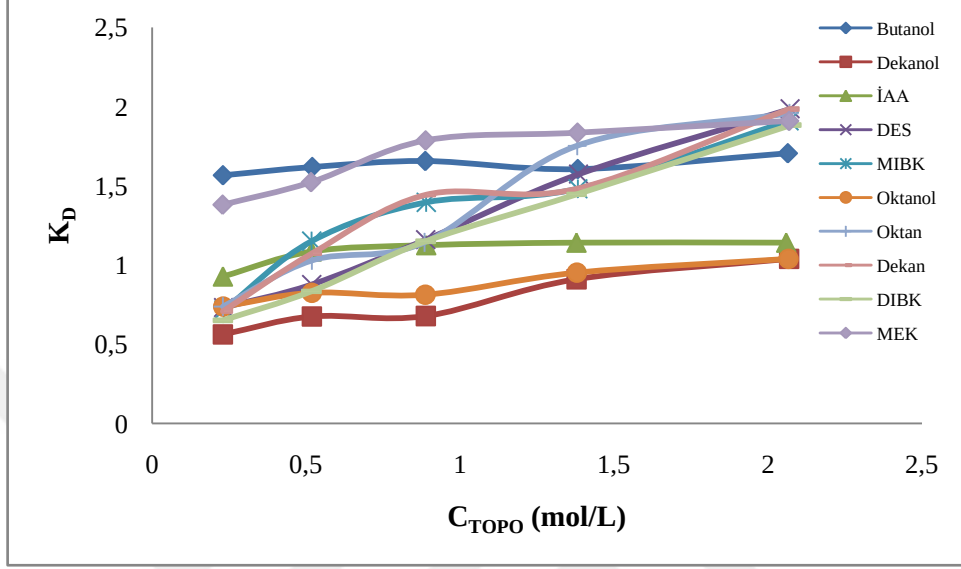
Tablo 4.5: Laktik asidin TOPO/Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Laktik Asit	Butanol	0,230	0,376	0,589	1,566	2,555	61,03
		0,520	0,369	0,596	1,618	1,148	61,80
		0,887	0,363	0,602	1,656	0,678	62,34
		1,382	0,370	0,595	1,605	0,430	61,61
		2,064	0,357	0,608	1,705	0,295	63,02
		0	0,509	0,456	0,898	0	47,30
Laktik Asit	Dekanol	0,230	0,618	0,347	0,562	1,507	35,98
		0,519	0,576	0,389	0,675	0,750	40,31
		0,889	0,575	0,390	0,678	0,439	40,40
		1,378	0,505	0,460	0,910	0,334	47,65
		2,068	0,474	0,491	1,038	0,238	50,93
		0	0,929	0,036	0,039	0	3,74

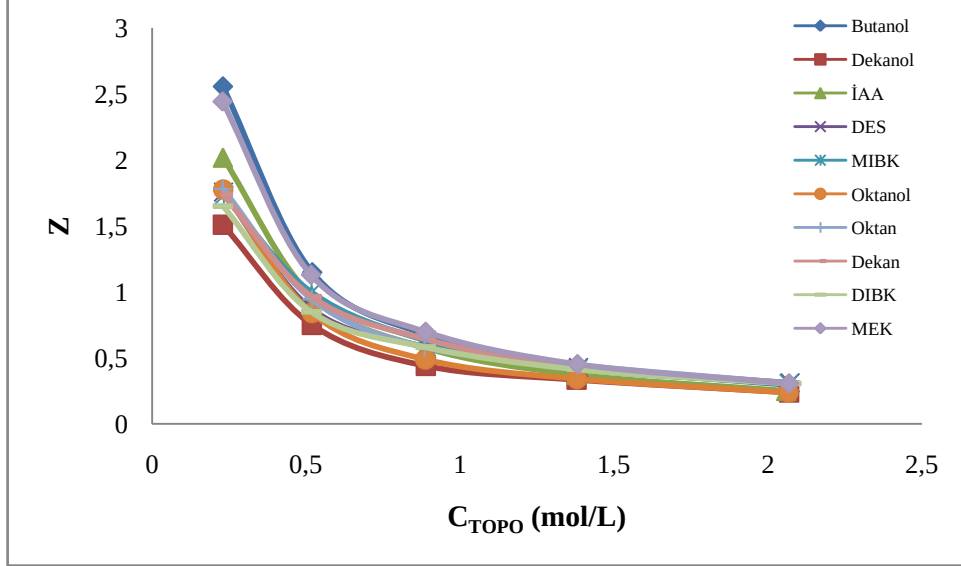
Tablo 4.5 (devam):

Asit	Seyrehtici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Laktik Asit	İAA	0,230	0,501	0,464	0,927	2,017	48,12
		0,518	0,463	0,502	1,085	0,970	52,04
		0,89	0,454	0,511	1,125	0,574	52,94
		1,378	0,451	0,514	1,141	0,373	53,28
		2,059	0,451	0,514	1,141	0,250	53,28
		0	0,623	0,342	0,548	0	35,41
Laktik Asit	DES	0,232	0,557	0,408	0,732	1,756	42,26
		0,518	0,514	0,451	0,877	0,870	46,72
		0,888	0,447	0,518	1,160	0,584	53,70
		1,384	0,375	0,590	1,573	0,426	61,14
		2,071	0,323	0,642	1,985	0,310	66,50
		0	0,915	0,050	0,055	0	5,18
Laktik Asit	MIBK	0,233	0,562	0,403	0,717	1,731	41,75
		0,518	0,449	0,516	1,150	0,996	53,50
		0,890	0,403	0,562	1,395	0,632	58,25
		1,382	0,389	0,576	1,481	0,417	59,69
		2,068	0,332	0,633	1,909	0,306	65,62
		0	0,756	0,209	0,277	0	21,70
Laktik Asit	Oktanöl	0,231	0,555	0,410	0,737	1,775	42,44
		0,519	0,529	0,436	0,824	0,840	45,16
		0,887	0,532	0,433	0,812	0,488	44,82
		1,379	0,495	0,470	0,951	0,341	48,75
		2,066	0,474	0,491	1,038	0,238	50,94
		0	0,82	0,145	0,176	0	14,98
Laktik Asit	Oktan	0,230	0,555	0,410	0,737	1,779	42,44
		0,519	0,476	0,489	1,028	0,943	50,68
		0,885	0,451	0,514	1,142	0,581	53,31
		1,380	0,351	0,614	1,752	0,445	63,67
		2,069	0,326	0,639	1,957	0,309	66,18
		0	0,95	0,015	0,016	0	1,60
Laktik Asit	Dekan	0,230	0,565	0,400	0,708	1,739	41,44
		0,519	0,466	0,499	1,073	0,962	51,75
		0,889	0,395	0,570	1,443	0,641	59,07
		1,378	0,389	0,576	1,481	0,418	59,69
		2,069	0,323	0,642	1,984	0,310	66,48
		0	0,948	0,017	0,018	0	1,81
Laktik Asit	DIBK	0,230	0,585	0,380	0,651	1,650	39,41
		0,517	0,526	0,439	0,834	0,848	45,48
		0,888	0,449	0,516	1,150	0,581	53,49
		1,378	0,394	0,571	1,446	0,414	59,12
		2,075	0,335	0,630	1,884	0,304	65,33
		0	0,940	0,025	0,027	0	2,59
Laktik Asit	MEK	0,229	0,405	0,560	1,381	2,441	58,01
		0,516	0,382	0,583	1,523	1,129	60,36
		0,888	0,346	0,619	1,786	0,697	64,11
		1,381	0,340	0,625	1,835	0,452	64,73
		2,068	0,332	0,633	1,909	0,306	65,61
		0	0,519	0,446	0,858	0	46,17

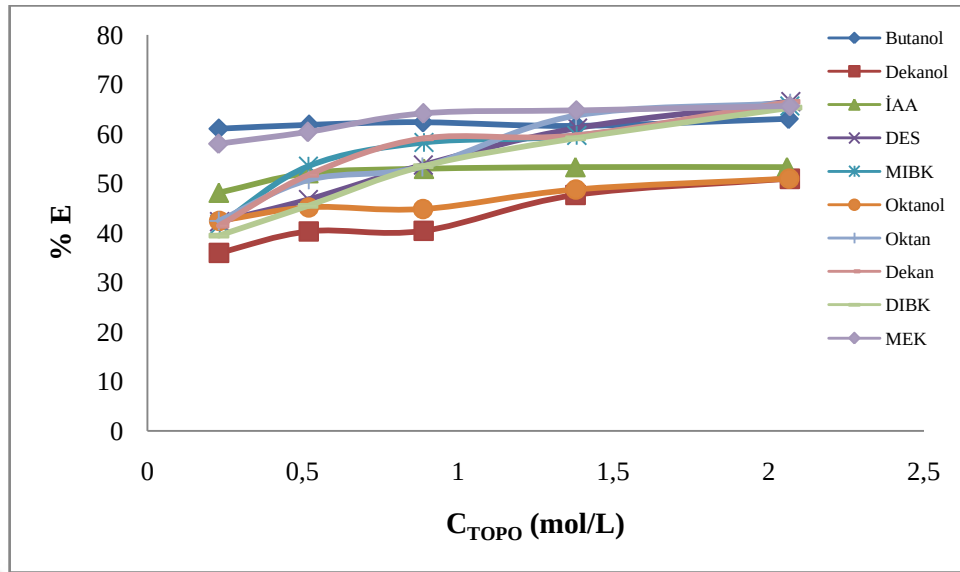
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da sunulmuştur.



Şekil 4.17: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



Şekil 4.18: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.19: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.3.2. Laktik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

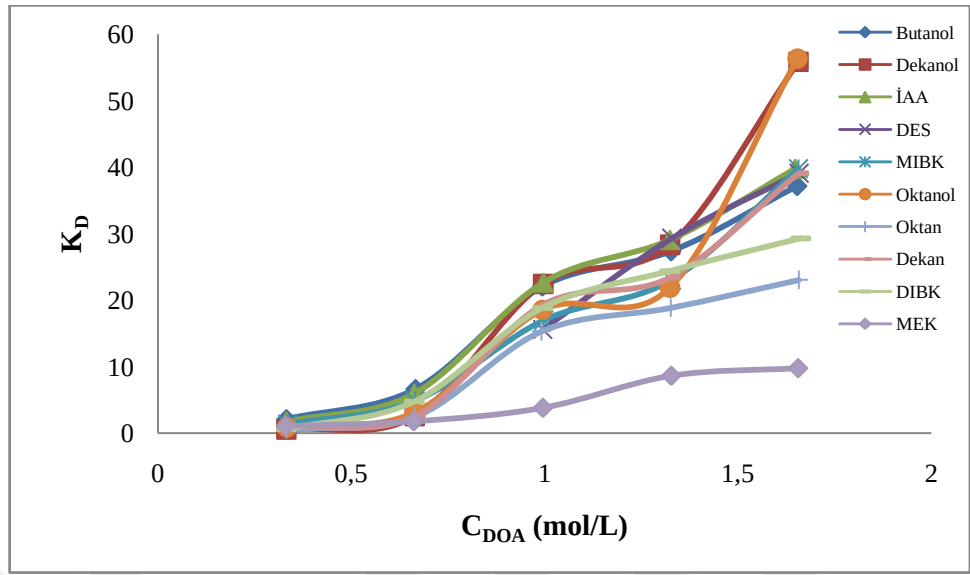
Tablo 4.6: Laktik asidin DOA/Solvent sistemiyle ekstraksiyon bulguları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Laktik Asit	Butanol	0,332	0,311	0,654	2,103	1,969	67,77
		0,666	0,126	0,839	6,633	1,260	86,90
		0,994	0,042	0,923	22,073	0,928	95,67
		1,327	0,034	0,931	27,381	0,701	96,48
		1,653	0,025	0,940	37,191	0,569	97,38
		0	0,497	0,468	0,943	0	48,53
Laktik Asit	Dekanol	0,332	0,620	0,345	0,558	1,040	35,80
		0,664	0,271	0,694	2,562	1,045	71,93
		0,996	0,041	0,924	22,459	0,928	95,74
		1,324	0,033	0,932	28,346	0,704	96,59
		1,656	0,017	0,948	55,848	0,573	98,24
		0	0,929	0,036	0,039	0	3,74
Laktik Asit	İAA	0,332	0,355	0,610	1,718	1,839	63,21
		0,663	0,139	0,826	5,952	1,246	85,62
		0,997	0,041	0,924	22,652	0,927	95,77
		1,324	0,032	0,933	29,069	0,705	96,67
		1,648	0,024	0,941	39,765	0,571	97,55
		0	0,587	0,378	0,644	0	39,19
Laktik Asit	DES	0,335	0,519	0,446	0,858	1,332	46,19
		0,663	0,204	0,761	3,738	1,148	78,89
		0,995	0,058	0,907	15,594	0,912	93,97
		1,329	0,032	0,933	29,311	0,702	96,70
		1,658	0,024	0,941	39,121	0,568	97,51
		0	0,928	0,037	0,04	0	3,88
Laktik Asit	MIBK	0,335	0,411	0,554	1,346	1,650	57,37
		0,664	0,165	0,800	4,848	1,205	82,90
		0,997	0,054	0,911	16,972	0,914	94,44
		1,327	0,040	0,925	23,038	0,697	95,84
		1,656	0,024	0,941	39,765	0,569	97,55
		0	0,770	0,195	0,253	0	20,21

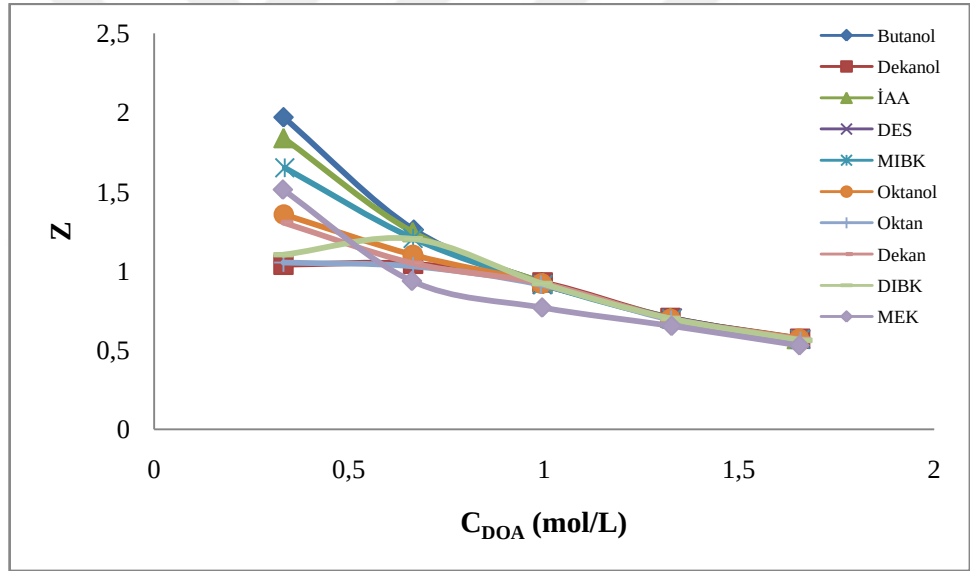
Tablo 4.6 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Laktik Asit	Oktanol	0,333	0,514	0,451	0,876	1,355	46,69
		0,664	0,234	0,731	3,118	1,100	75,71
		0,994	0,049	0,916	18,535	0,921	94,88
		1,324	0,042	0,923	21,88	0,697	95,63
		1,654	0,017	0,948	56,331	0,573	98,26
		0	0,866	0,099	0,114	0	10,27
Laktik Asit	Oktan	0,332	0,616	0,349	0,567	1,053	36,20
		0,664	0,281	0,684	2,432	1,029	70,87
		0,992	0,059	0,906	15,318	0,913	93,87
		1,326	0,049	0,916	18,856	0,691	94,96
		1,657	0,040	0,925	23,038	0,558	95,84
		0	0,945	0,020	0,021	0	2,03
Laktik Asit	Dekan	0,331	0,532	0,433	0,812	1,306	44,83
		0,665	0,268	0,697	2,598	1,048	72,20
		0,996	0,047	0,918	19,339	0,921	95,08
		1,324	0,040	0,925	23,424	0,699	95,91
		1,657	0,024	0,941	39,121	0,568	97,51
		0	0,948	0,017	0,018	0	1,81
Laktik Asit	DIBK	0,332	0,599	0,366	0,612	1,103	37,97
		0,663	0,168	0,797	4,749	1,203	82,61
		0,995	0,049	0,916	18,856	0,921	94,96
		1,324	0,038	0,927	24,389	0,700	96,06
		1,662	0,032	0,933	29,311	0,562	96,70
		0	0,884	0,081	0,091	0	8,38
Laktik Asit	MEK	0,330	0,465	0,500	1,075	1,513	51,82
		0,661	0,347	0,618	1,785	0,936	64,09
		0,995	0,200	0,765	3,815	0,768	79,23
		1,327	0,100	0,865	8,643	0,652	89,63
		1,655	0,089	0,876	9,791	0,529	90,73
		0	0,562	0,403	0,717	0	41,77

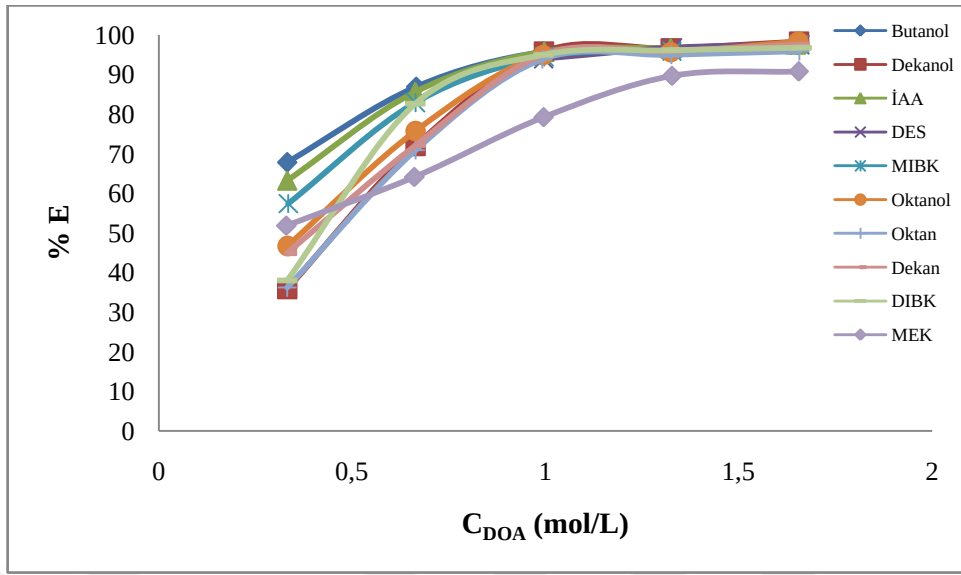
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sunulmuştur.



Şekil 4.20: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



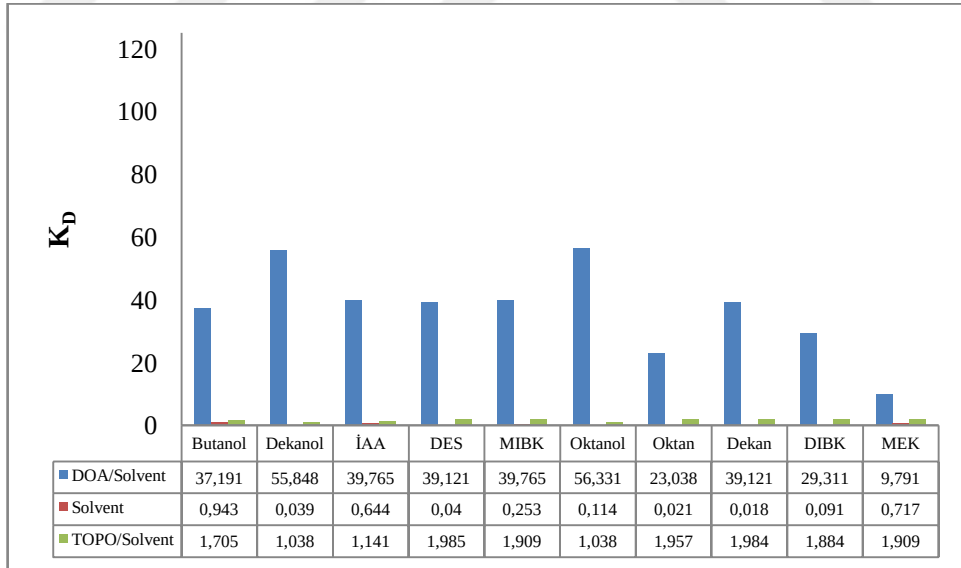
Şekil 4.21: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



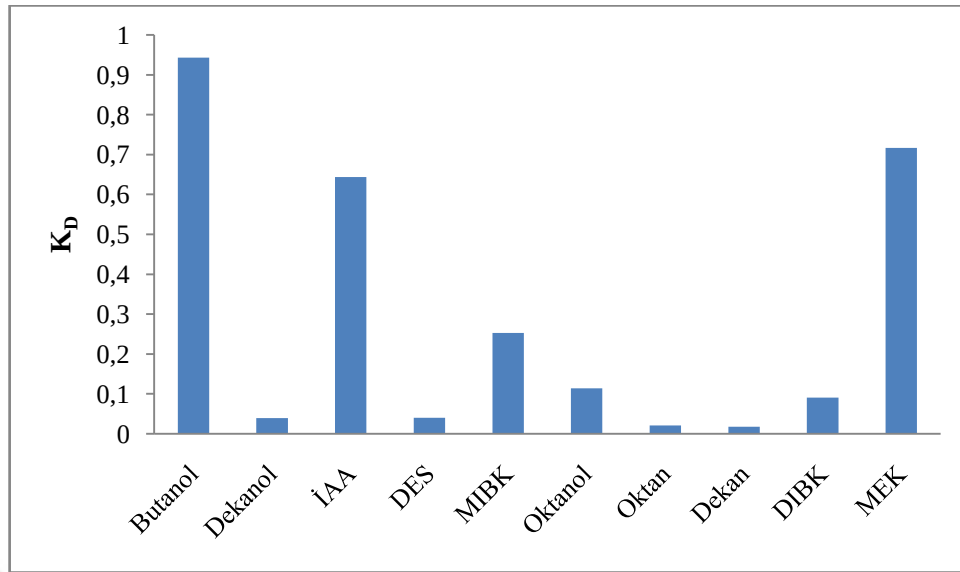
Şekil 4.22: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak laktik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.3.3. Laktik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Laktik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de gösterilmektedir.



Şekil 4.23: Laktik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.24: Laktik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

4.4. PROPİYONİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda propiyonik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.4.1. Propiyonik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

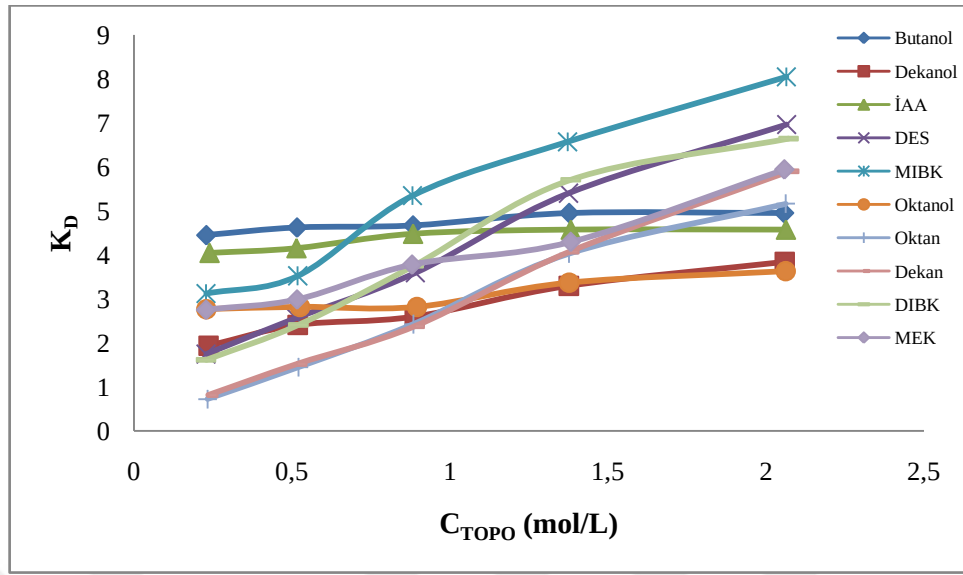
Tablo 4.7: Propiyonik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Propiyonik Asit	Butanol	0,229	0,215	0,958	4,449	4,176	81,65
		0,516	0,209	0,964	4,622	1,870	82,21
		0,883	0,207	0,966	4,668	1,094	82,36
		1,377	0,197	0,976	4,951	0,709	83,19
		2,057	0,197	0,976	4,952	0,474	83,20
		0	0,319	0,854	2,679	0	72,82
Propiyonik Asit	Dekanol	0,236	0,400	0,773	1,934	3,281	65,92
		0,518	0,344	0,829	2,407	1,600	70,65
		0,888	0,326	0,847	2,596	0,953	72,19
		1,376	0,273	0,900	3,295	0,654	76,72
		2,059	0,242	0,931	3,838	0,452	79,33
		0	0,391	0,782	1,999	0	66,65

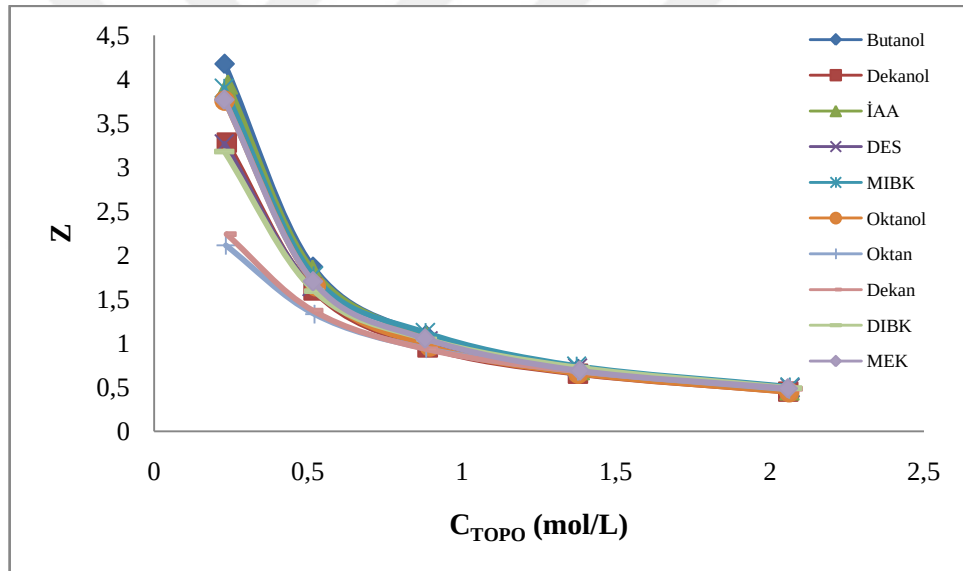
Tablo 4.7 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Propiyonik Asit	İAA	0,239	0,232	0,941	4,047	3,943	80,19
		0,514	0,228	0,945	4,154	1,838	80,60
		0,883	0,214	0,959	4,481	1,086	81,76
		1,382	0,210	0,963	4,575	0,697	82,06
		2,063	0,210	0,963	4,575	0,467	82,06
		0	0,291	0,882	3,033	0	75,20
Propiyonik Asit	DES	0,228	0,427	0,746	1,746	3,265	63,59
		0,513	0,329	0,844	2,567	1,644	71,96
		0,890	0,255	0,918	3,592	1,030	78,22
		1,375	0,183	0,990	5,401	0,720	84,38
		2,065	0,147	1,026	6,961	0,497	87,44
		0	0,579	0,594	1,025	0	50,61
Propiyonik Asit	MIBK	0,228	0,285	0,888	3,120	3,898	75,73
		0,518	0,259	0,914	3,523	1,765	77,89
		0,881	0,185	0,988	5,346	1,122	84,24
		1,372	0,155	1,018	6,572	0,742	86,79
		2,064	0,130	1,043	8,047	0,506	88,95
		0	0,674	0,499	0,741	0	42,56
Propiyonik Asit	Oktanol	0,229	0,311	0,862	2,768	3,757	73,46
		0,525	0,307	0,866	2,819	1,650	73,82
		0,895	0,307	0,866	2,819	0,967	73,82
		1,377	0,268	0,905	3,369	0,657	77,11
		2,062	0,253	0,920	3,630	0,446	78,40
		0	0,373	0,800	2,145	0	68,21
Propiyonik Asit	Oktan	0,233	0,680	0,493	0,725	2,112	42,02
		0,521	0,479	0,694	1,450	1,331	59,19
		0,884	0,342	0,831	2,426	0,939	70,81
		1,376	0,233	0,94	4,029	0,683	80,11
		2,062	0,190	0,983	5,160	0,477	83,77
		0	0,960	0,213	0,222	0	18,18
Propiyonik Asit	Dekan	0,235	0,646	0,527	0,816	2,242	44,93
		0,516	0,465	0,708	1,523	1,372	60,36
		0,888	0,347	0,826	2,379	0,931	70,41
		1,377	0,231	0,942	4,070	0,684	80,28
		2,073	0,170	1,003	5,901	0,484	85,51
		0	1,010	0,163	0,161	0	13,88
Propiyonik Asit	DIBK	0,228	0,449	0,724	1,612	3,181	61,72
		0,520	0,344	0,829	2,407	1,595	70,65
		0,885	0,247	0,926	3,751	1,047	78,95
		1,382	0,175	0,998	5,704	0,722	85,08
		2,071	0,154	1,019	6,639	0,492	86,91
		0	0,426	0,747	1,752	0	63,66
Propiyonik Asit	MEK	0,228	0,312	0,861	2,754	3,767	73,36
		0,516	0,294	0,879	2,987	1,704	74,92
		0,880	0,245	0,928	3,779	1,054	79,08
		1,382	0,222	0,951	4,294	0,689	81,11
		2,058	0,169	1,004	5,939	0,488	85,59
		0	0,421	0,752	1,786	0	64,10

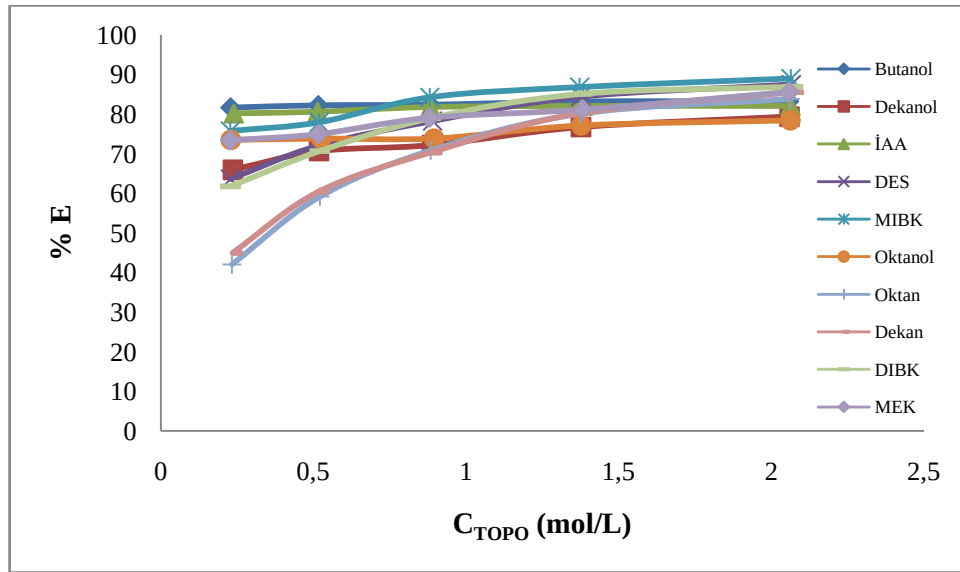
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de sunulmuştur.



Şekil 4.25: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



Şekil 4.26: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.27: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.4.2. Propiyonik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

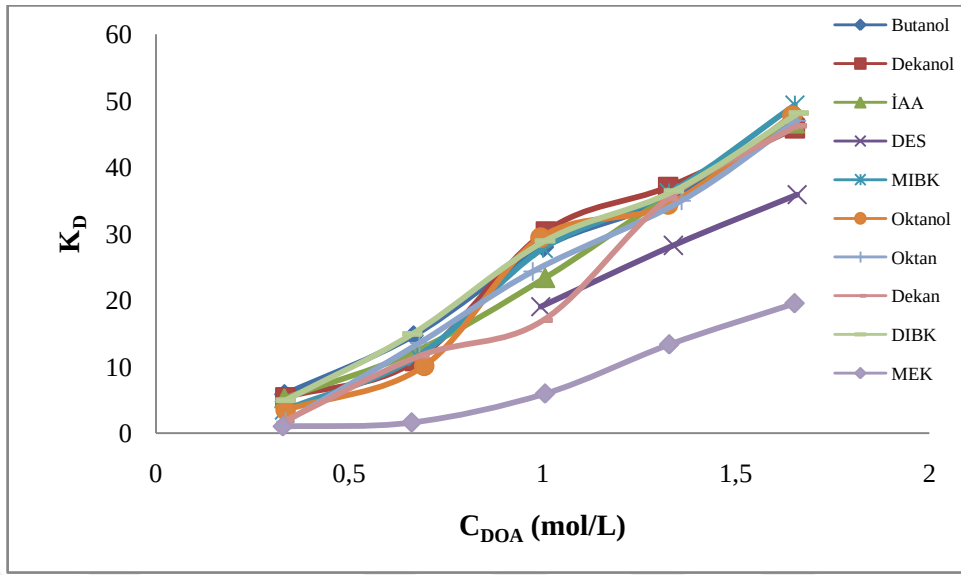
Tablo 4.8: Propiyonik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Propiyonik Asit	Butanol	0,332	0,172	1,001	5,839	3,015	85,38
		0,666	0,075	1,098	14,683	1,650	93,62
		1,003	0,040	1,133	28,004	1,130	96,55
		1,327	0,032	1,141	35,276	0,859	97,24
		1,649	0,024	1,149	47,397	0,697	97,93
		0	0,319	0,854	2,679	0	72,82
Propiyonik Asit	Dekanol	0,334	0,183	0,990	5,418	2,967	84,42
		0,669	0,099	1,074	10,839	1,606	91,55
		1,008	0,037	1,136	30,350	1,126	96,81
		1,324	0,031	1,142	37,036	0,863	97,37
		1,652	0,025	1,148	45,833	0,695	97,86
		0	0,391	0,782	1,999	0	66,65
Propiyonik Asit	İAA	0,332	0,188	0,985	5,237	2,969	83,97
		0,669	0,089	1,084	12,243	1,620	92,45
		1,006	0,048	1,125	23,351	1,119	95,89
		1,324	0,032	1,141	35,569	0,862	97,27
		1,652	0,025	1,148	46,615	0,695	97,90
		0	0,291	0,882	3,033	0	75,20
Propiyonik Asit	DES	0,335	0,268	0,905	3,383	2,706	77,19
		0,663	0,113	1,060	9,386	1,598	90,37
		0,995	0,059	1,114	19,022	1,120	95,01
		1,338	0,040	1,133	28,238	0,847	96,58
		1,658	0,032	1,141	35,863	0,688	97,29
		0	0,579	0,594	1,025	0	50,61
Propiyonik Asit	MIBK	0,332	0,263	0,910	3,458	2,743	77,57
		0,676	0,094	1,079	11,523	1,596	92,01
		1,001	0,041	1,132	27,769	1,131	96,52
		1,327	0,032	1,141	36,156	0,860	97,31
		1,652	0,023	1,150	49,352	0,696	98,01
		0	0,674	0,499	0,741	0	42,56

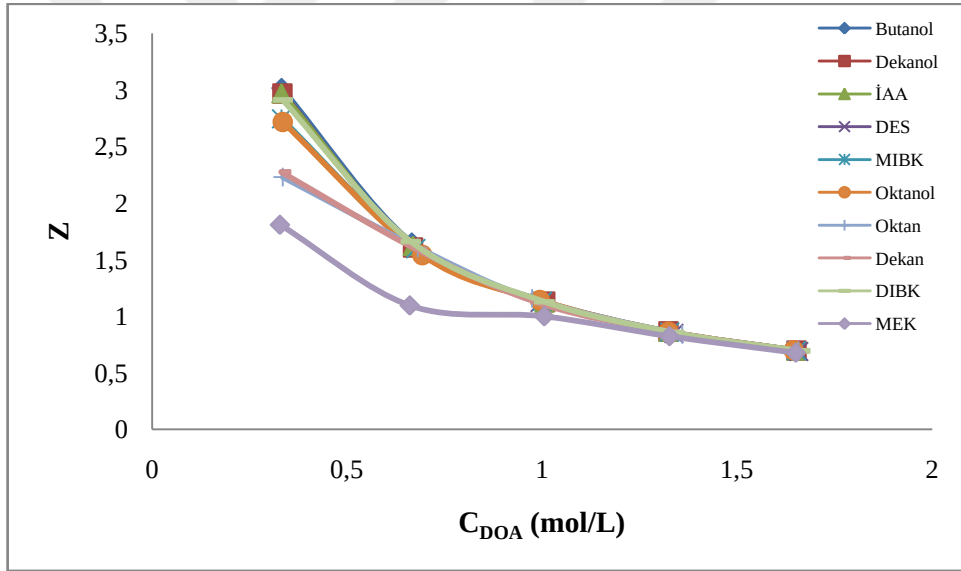
Tablo 4.8 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Propiyonik Asit	Oktanol	0,335	0,263	0,910	3,458	2,716	77,57
		0,693	0,106	1,067	10,102	1,540	90,99
		0,994	0,039	1,134	29,411	1,141	96,71
		1,324	0,033	1,140	34,396	0,861	97,17
		1,645	0,024	1,149	47,788	0,698	97,95
		0	0,373	0,800	2,145	0	68,21
Propiyonik Asit	Oktan	0,335	0,426	0,747	1,755	2,228	63,71
		0,681	0,080	1,093	13,576	1,605	93,14
		0,974	0,046	1,127	24,328	1,156	96,05
		1,359	0,033	1,140	34,983	0,839	97,22
		1,657	0,024	1,149	47,006	0,693	97,92
		0	0,960	0,213	0,222	0	18,18
Propiyonik Asit	Dekan	0,331	0,419	0,754	1,799	2,275	64,27
		0,681	0,093	1,080	11,621	1,585	92,08
		1,000	0,065	1,108	16,948	1,107	94,43
		1,324	0,032	1,141	35,276	0,862	97,24
		1,657	0,025	1,148	46,224	0,693	97,88
		0	1,010	0,163	0,161	0	13,88
Propiyonik Asit	DIBK	0,335	0,196	0,977	4,974	2,911	83,26
		0,663	0,074	1,099	14,944	1,659	93,73
		1,006	0,039	1,134	28,942	1,127	96,66
		1,339	0,031	1,142	36,449	0,853	97,33
		1,662	0,024	1,149	48,179	0,692	97,97
		0	0,426	0,747	1,752	0	63,66
Propiyonik Asit	MEK	0,328	0,580	0,593	1,021	1,807	50,53
		0,661	0,450	0,723	1,607	1,094	61,64
		1,006	0,169	1,004	5,951	0,998	85,61
		1,327	0,082	1,091	13,341	0,822	93,03
		1,651	0,057	1,116	19,524	0,676	95,13
		0	0,421	0,752	1,786	0	64,10

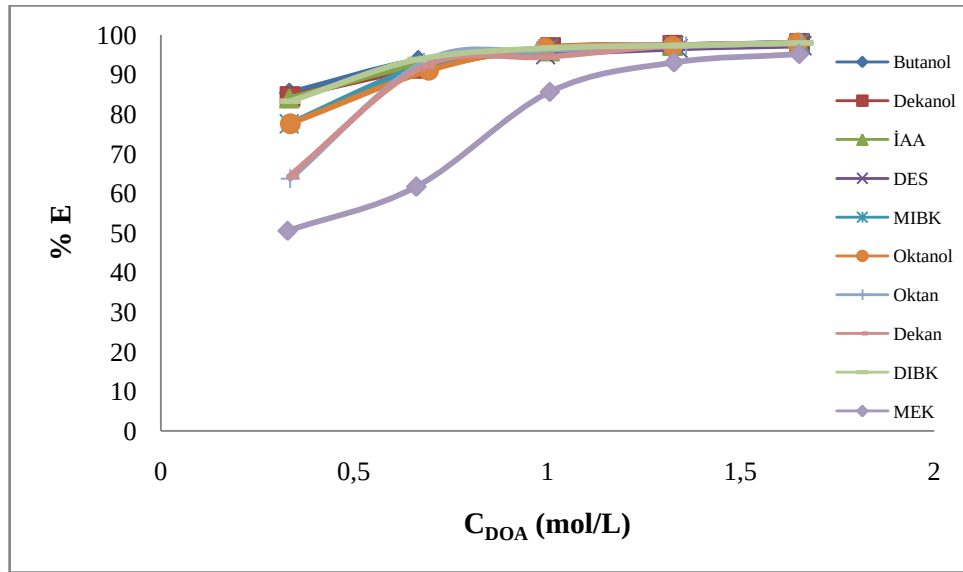
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.28: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



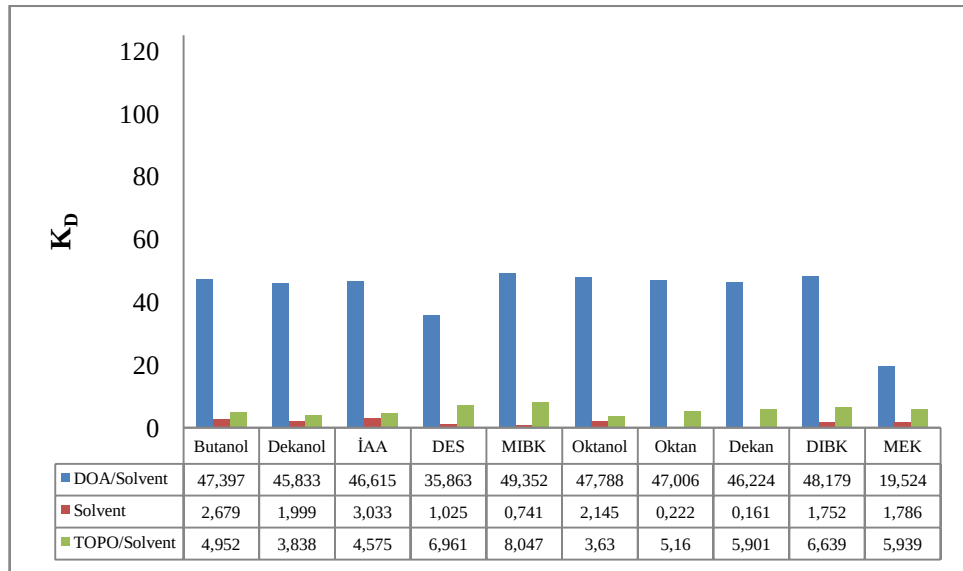
Şekil 4.29: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



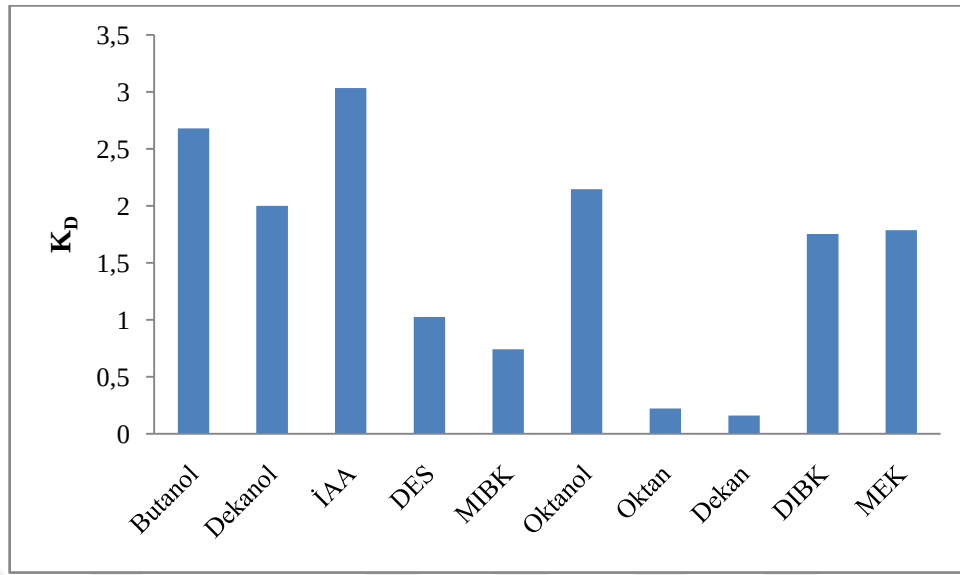
Şekil 4.30: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak propiyonik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.4.3. Propiyonik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Propiyonik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de gösterilmektedir.



Şekil 4.31: Propiyonik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.32: Propiyonik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

4.5. OKZALİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda okzalik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.5.1. Okzalik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

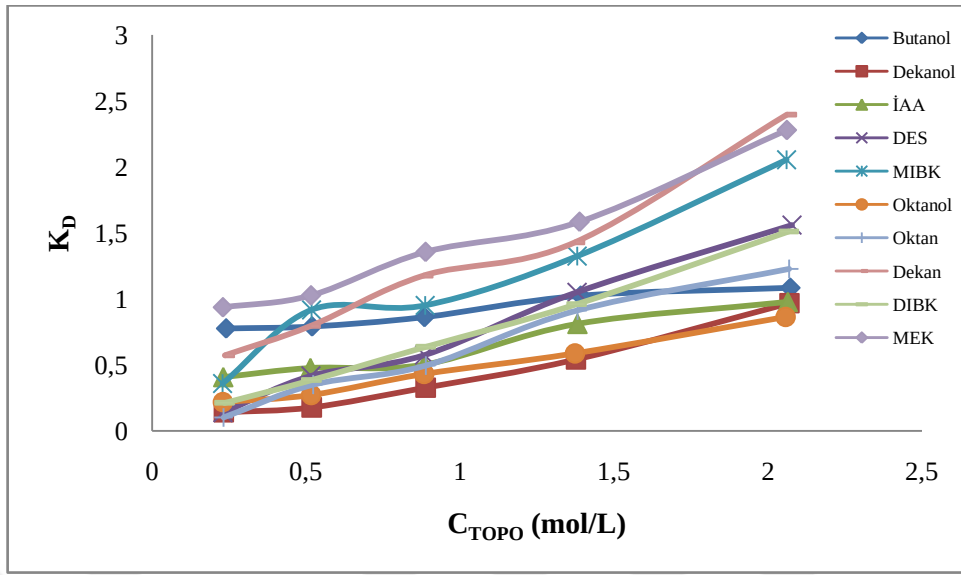
Tablo 4.9: Okzalik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Okzalik Asit	Butanol	0,240	0,544	0,422	0,776	1,761	43,69
		0,519	0,539	0,427	0,791	0,822	44,15
		0,884	0,519	0,447	0,862	0,506	46,31
		1,391	0,477	0,489	1,024	0,351	50,59
		2,072	0,464	0,502	1,084	0,242	52,02
		0	0,538	0,428	0,797	0	44,34
Okzalik Asit	Dekanol	0,233	0,846	0,120	0,141	0,514	12,39
		0,518	0,820	0,146	0,178	0,282	15,11
		0,888	0,727	0,239	0,328	0,269	24,71
		1,376	0,627	0,339	0,541	0,246	35,10
		2,069	0,491	0,475	0,967	0,229	49,16
		0	0,883	0,083	0,094	0	8,61

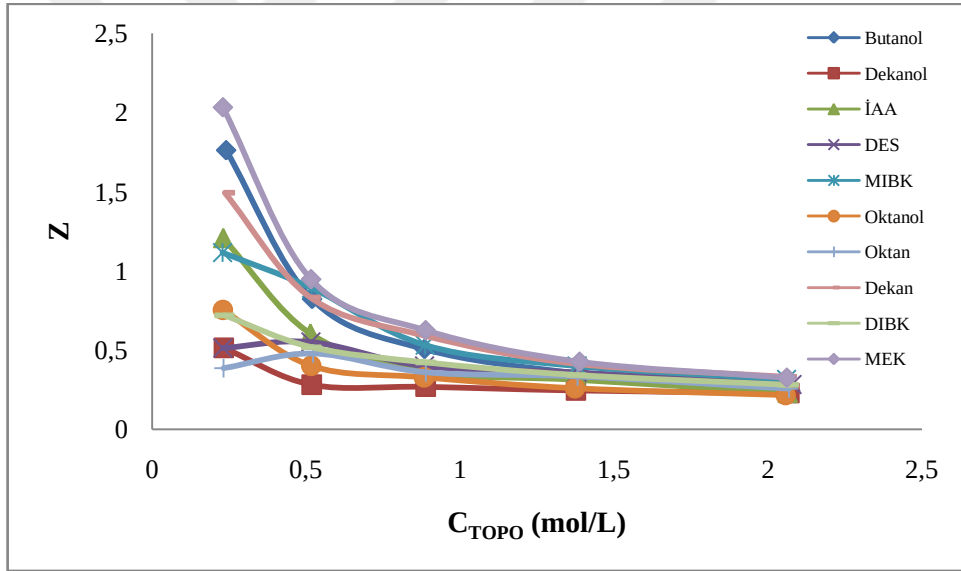
Tablo 4.9 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,org}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Okzalik Asit	İAA	0,231	0,687	0,279	0,407	1,207	28,90
		0,514	0,655	0,311	0,476	0,605	32,23
		0,884	0,643	0,323	0,502	0,365	33,44
		1,381	0,534	0,432	0,810	0,313	44,76
		2,064	0,489	0,477	0,976	0,231	49,40
		0	0,740	0,226	0,306	0	23,44
Okzalik Asit	DES	0,230	0,848	0,118	0,139	0,513	12,23
		0,516	0,682	0,284	0,417	0,551	29,44
		0,885	0,613	0,353	0,575	0,399	36,53
		1,380	0,471	0,495	1,051	0,359	51,23
		2,078	0,377	0,589	1,559	0,283	60,92
		0	0,941	0,025	0,026	0	2,56
Okzalik Asit	MIBK	0,229	0,711	0,255	0,359	1,115	26,41
		0,518	0,504	0,462	0,917	0,892	47,84
		0,887	0,495	0,471	0,951	0,531	48,75
		1,380	0,416	0,550	1,323	0,399	56,95
		2,060	0,316	0,650	2,053	0,315	67,24
		0	0,878	0,088	0,1	0	9,12
Okzalik Asit	Oktanöl	0,230	0,793	0,173	0,219	0,753	17,96
		0,517	0,759	0,207	0,273	0,401	21,42
		0,883	0,675	0,291	0,431	0,329	30,12
		1,373	0,609	0,357	0,587	0,260	36,97
		2,057	0,519	0,447	0,862	0,217	46,30
		0	0,839	0,127	0,152	0	13,18
Okzalik Asit	Oktan	0,232	0,877	0,089	0,102	0,386	9,25
		0,523	0,716	0,250	0,350	0,478	25,91
		0,889	0,646	0,320	0,495	0,360	33,11
		1,381	0,505	0,461	0,913	0,334	47,72
		2,068	0,434	0,532	1,227	0,257	55,10
		0	0,943	0,023	0,025	0	2,42
Okzalik Asit	Dekan	0,236	0,614	0,352	0,573	1,493	36,43
		0,514	0,538	0,428	0,795	0,832	44,28
		0,880	0,444	0,522	1,176	0,593	54,04
		1,373	0,398	0,568	1,429	0,414	58,83
		2,061	0,284	0,682	2,396	0,331	70,56
		0	0,690	0,276	0,399	0	28,53
Okzalik Asit	DIBK	0,235	0,797	0,169	0,212	0,72	17,51
		0,517	0,697	0,269	0,385	0,519	27,80
		0,888	0,590	0,376	0,637	0,423	38,93
		1,378	0,493	0,473	0,960	0,343	48,97
		2,067	0,385	0,581	1,511	0,281	60,18
		0	0,952	0,014	0,014	0	1,42
Okzalik Asit	MEK	0,230	0,499	0,467	0,937	2,033	48,37
		0,516	0,477	0,489	1,027	0,948	50,66
		0,888	0,410	0,556	1,356	0,626	57,55
		1,388	0,374	0,592	1,584	0,427	61,31
		2,061	0,295	0,671	2,278	0,326	69,50
		0	0,524	0,442	0,845	0	45,80

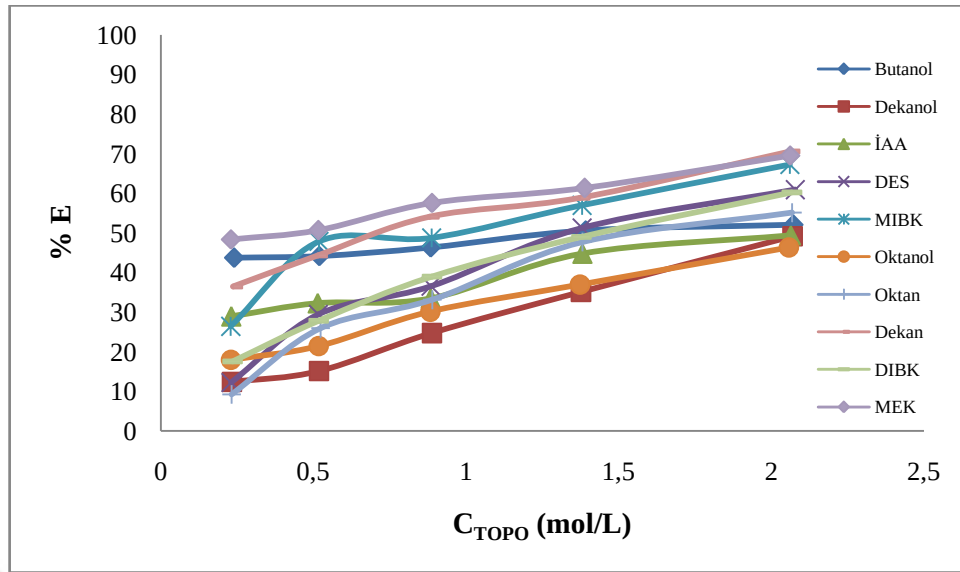
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de sunulmuştur.



Şekil 4.33: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



Şekil 4.34: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.35: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.5.2. Okzalik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

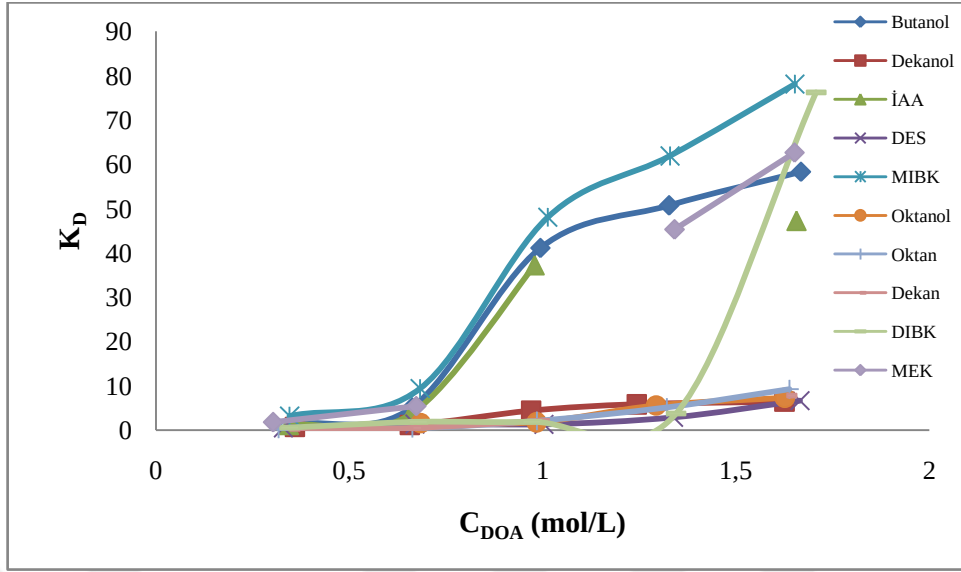
Tablo 4.10: Okzalik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Okzalik Asit	Butanol	0,362	0,418	0,548	1,312	1,555	56,75
		0,662	0,157	0,809	5,164	1,212	83,78
		0,994	0,023	0,943	41,095	0,950	97,62
		1,327	0,019	0,947	50,691	0,714	98,07
		1,668	0,016	0,950	58,322	0,569	98,31
		0	0,538	0,428	0,797	0	44,34
Okzalik Asit	Dekanol	0,359	0,555	0,411	0,740	1,178	42,52
		0,656	0,446	0,520	1,164	0,792	53,80
		0,970	0,179	0,787	4,400	0,812	81,48
		1,243	0,141	0,825	5,832	0,669	85,36
		1,625	0,130	0,836	6,448	0,515	86,57
		0	0,883	0,083	0,094	0	8,61
Okzalik Asit	İAA	0,343	0,444	0,522	1,177	1,523	54,06
		0,659	0,210	0,756	3,599	1,130	78,26
		0,979	0,025	0,941	37,231	0,951	97,38
		1,326	-	-	-	-	-
		1,656	0,020	0,946	47,213	0,571	97,93
		0	0,740	0,226	0,306	0	23,44
Okzalik Asit	DES	0,329	0,619	0,347	0,562	1,026	35,97
		0,669	0,405	0,561	1,383	0,838	58,04
		1,003	0,415	0,551	1,328	0,549	57,05
		1,338	0,249	0,717	2,884	0,537	74,26
		1,665	0,126	0,840	6,641	0,504	86,91
		0	0,941	0,025	0,026	0	2,56
Okzalik Asit	MIBK	0,345	0,231	0,735	3,174	2,142	76,04
		0,683	0,093	0,873	9,418	1,260	90,40
		1,013	0,020	0,946	48,041	0,943	97,96
		1,329	0,015	0,951	61,896	0,716	98,41
		1,652	0,012	0,954	78,125	0,577	98,74
		0	0,878	0,088	0,100	0	9,12

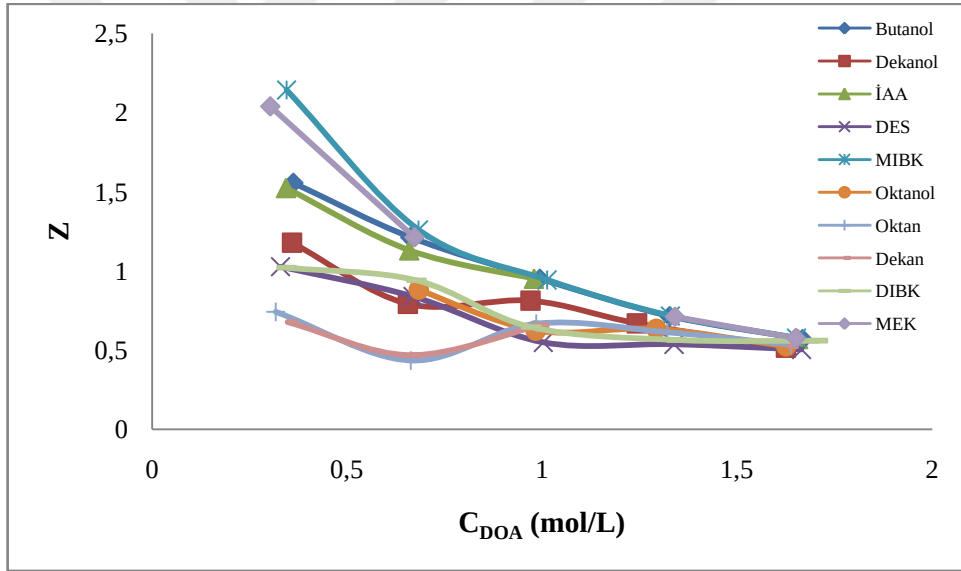
Tablo 4.10 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Okzalik Asit	Oktanöl	0,342	-	-	-	-	-
		0,684	0,372	0,594	1,597	0,881	61,50
		0,984	0,347	0,619	1,782	0,623	64,06
		1,293	0,147	0,819	5,591	0,634	84,83
		1,626	0,116	0,850	7,320	0,523	87,98
		0	0,839	0,127	0,152	0	13,18
Okzalik Asit	Oktan	0,317	0,731	0,235	0,322	0,742	24,33
		0,663	0,673	0,293	0,435	0,435	30,31
		0,985	0,309	0,657	2,127	0,667	68,03
		1,321	0,157	0,809	5,147	0,613	83,73
		1,638	0,095	0,871	9,217	0,535	90,21
		0	0,943	0,023	0,025	0	2,42
Okzalik Asit	Dekan	0,347	0,731	0,235	0,321	0,677	24,31
		0,663	0,656	0,310	0,473	0,468	32,13
		0,992	0,314	0,652	2,079	0,657	67,53
		1,282	-	-	-	-	-
		1,632	0,110	0,856	7,814	0,525	88,65
		0	0,690	0,276	0,399	0	28,53
Okzalik Asit	DIBK	0,345	0,624	0,342	0,547	1,020	35,36
		0,678	0,338	0,628	1,855	0,940	64,97
		0,972	0,333	0,633	1,899	0,645	65,50
		1,345	0,202	0,764	3,786	0,564	79,11
		1,707	0,013	0,953	76,193	0,559	98,70
		0	0,952	0,014	0,014	0	1,42
Okzalik Asit	MEK	0,303	0,348	0,618	1,777	2,039	63,98
		0,673	0,150	0,816	5,434	1,212	84,46
		0,987	-	-	-	-	-
		1,341	0,021	0,945	45,281	0,710	97,84
		1,651	0,015	0,951	62,669	0,576	98,43
		0	0,524	0,442	0,845	0	45,80

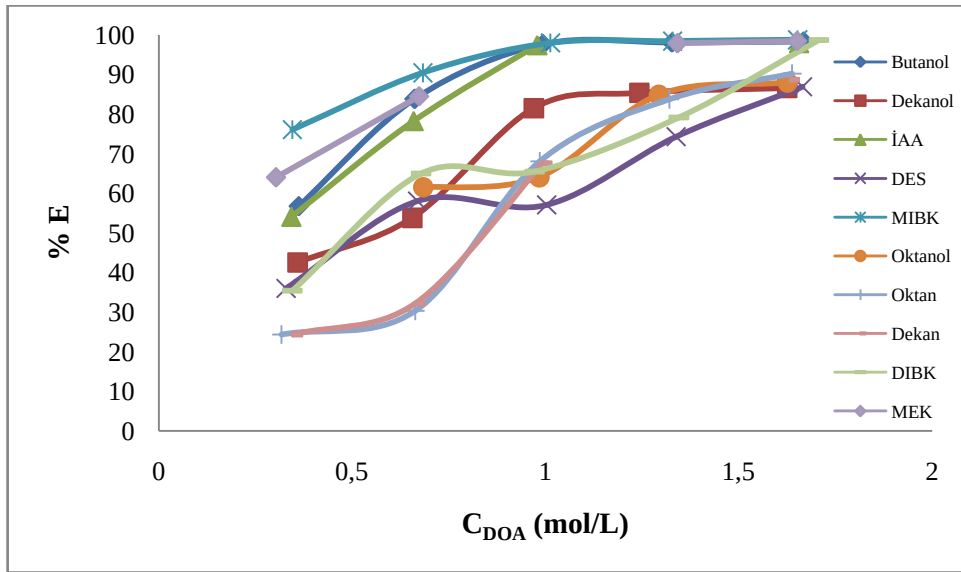
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de sunulmuştur.



Şekil 4.36: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



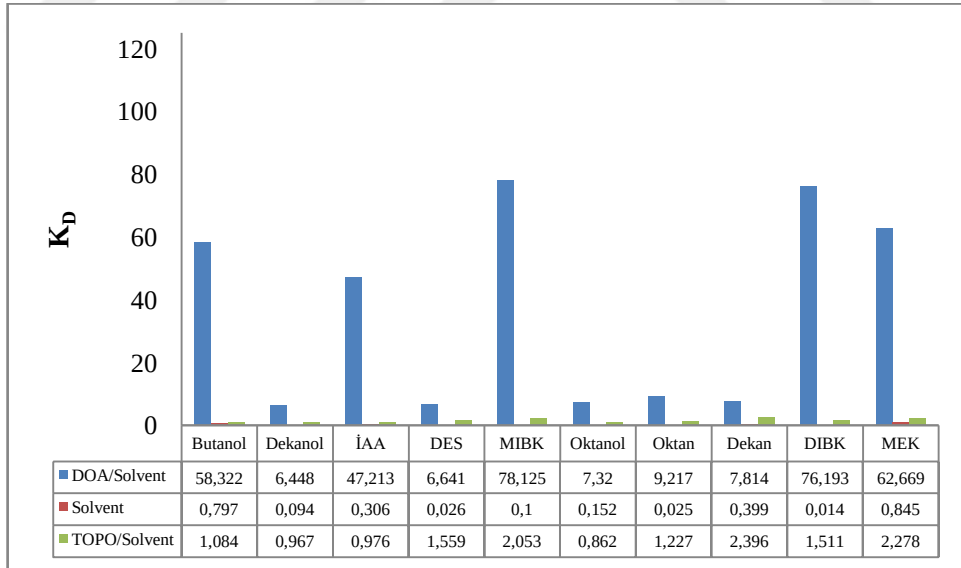
Şekil 4.37: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



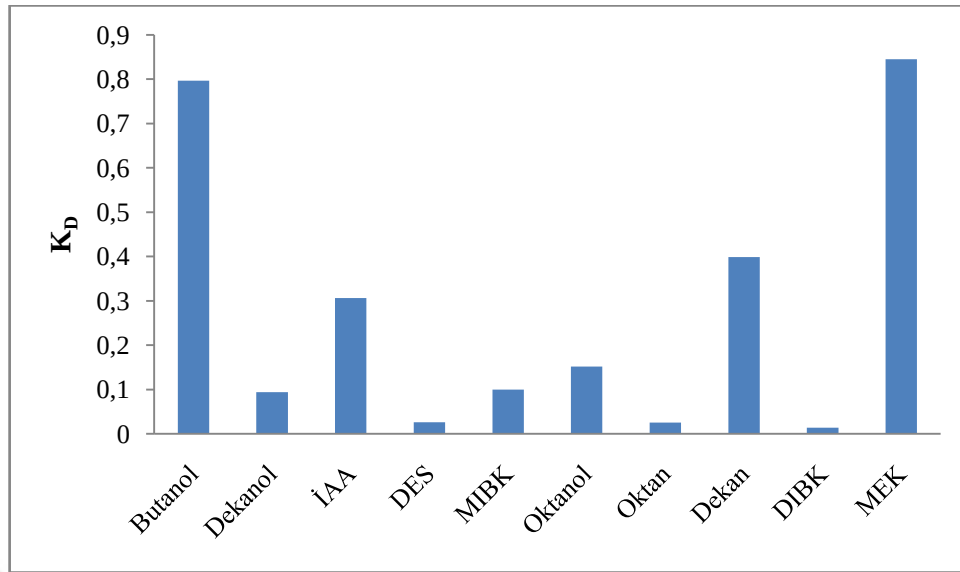
Şekil 4.38: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.5.3. Okzalik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Okzalik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’da gösterilmektedir.



Şekil 4.39: Okzalik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.40: Okzalik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

4.6. SÜKSİNİK ASİT EKSTRAKSİYON BULGULARI

Bu kısımda süksinik asidin gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında gerçekleştirilen analiz ve hesaplamalar neticesinde elde edilen organik ve su fazlarındaki konsantrasyonu ayrıca prosesin etkinliğinin belirlenebilmesine yönelik dağılım katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametrelerinin değerleri tablo halinde sunulmaktadır. İlaveten kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi amacıyla grafikler sunulmuştur.

4.6.1. Süksinik Asidin TOPO/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

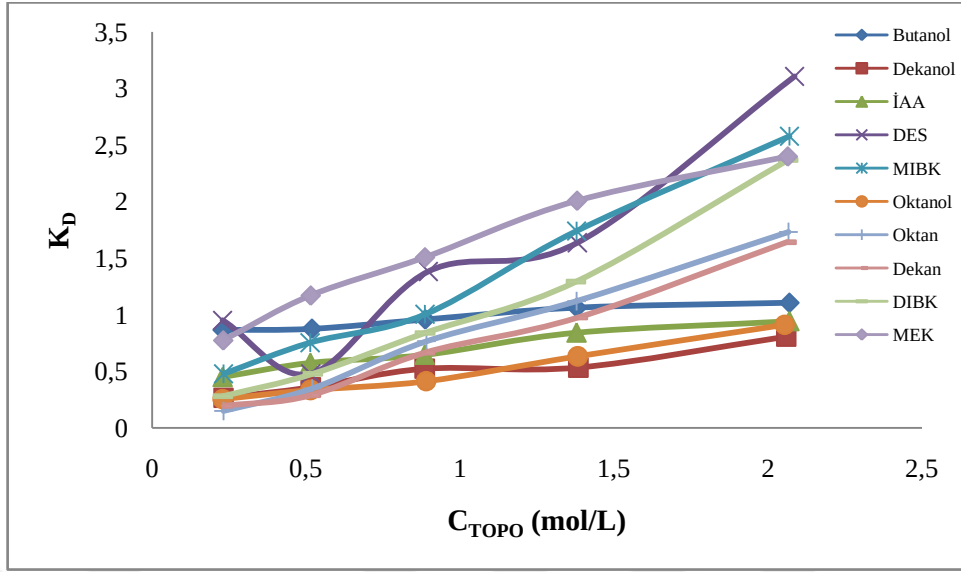
Tablo 4.11: Süksinik asidin TOPO/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Süksinik Asit	Butanol	0,229	0,394	0,342	0,866	1,491	46,41
		0,519	0,392	0,344	0,876	0,663	46,69
		0,887	0,376	0,360	0,958	0,406	48,94
		1,379	0,357	0,379	1,062	0,275	51,51
		2,069	0,350	0,386	1,105	0,187	52,49
		0	0,403	0,333	0,827	0	45,26
Süksinik Asit	Dekanol	0,232	0,581	0,155	0,267	0,670	21,09
		0,515	0,542	0,194	0,359	0,377	26,41
		0,885	0,483	0,253	0,523	0,285	34,33
		1,384	0,480	0,256	0,534	0,185	34,80
		2,059	0,408	0,328	0,806	0,160	44,62
		0	0,594	0,142	0,239	0	19,30

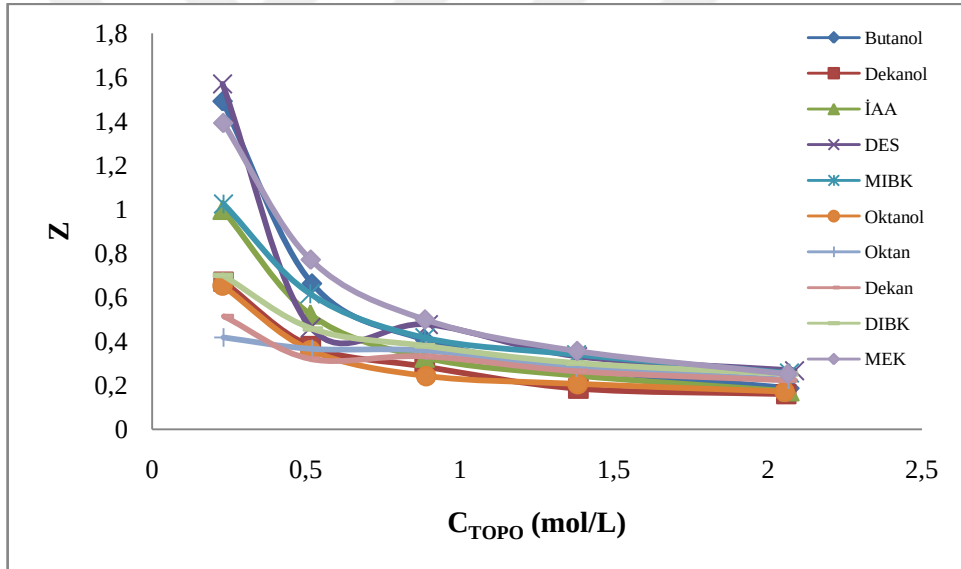
Tablo 4.11 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Süksinik Asit	İAA	0,229	0,508	0,228	0,450	0,998	31,04
		0,514	0,467	0,269	0,575	0,522	36,49
		0,885	0,447	0,289	0,646	0,326	39,24
		1,378	0,400	0,336	0,842	0,244	45,71
		2,069	0,379	0,357	0,943	0,173	48,53
		0	0,468	0,268	0,572	0	36,40
Süksinik Asit	DES	0,229	0,377	0,359	0,951	1,569	48,75
		0,515	0,498	0,238	0,479	0,463	32,38
		0,897	0,309	0,427	1,382	0,476	58,01
		1,381	0,279	0,457	1,636	0,331	62,07
		2,086	0,179	0,557	3,105	0,267	75,64
		0	0,303	0,433	1,430	0	58,85
Süksinik Asit	MIBK	0,232	0,498	0,238	0,478	1,024	32,34
		0,513	0,420	0,316	0,753	0,616	42,96
		0,886	0,367	0,369	1,003	0,416	50,07
		1,378	0,269	0,467	1,740	0,339	63,51
		2,069	0,206	0,530	2,577	0,256	72,05
		0	0,663	0,073	0,11	0	9,94
Süksinik Asit	Oktanöl	0,229	0,586	0,150	0,256	0,653	20,35
		0,514	0,551	0,185	0,336	0,360	25,15
		0,890	0,521	0,215	0,413	0,242	29,22
		1,382	0,451	0,285	0,633	0,206	38,75
		2,054	0,385	0,351	0,911	0,171	47,67
		0	0,578	0,158	0,274	0	21,49
Süksinik Asit	Oktan	0,232	0,639	0,097	0,151	0,418	13,14
		0,520	0,546	0,190	0,349	0,366	25,84
		0,891	0,417	0,319	0,766	0,358	43,37
		1,378	0,347	0,389	1,121	0,282	52,85
		2,066	0,269	0,467	1,731	0,226	63,39
		0	0,647	0,089	0,137	0	12,06
Süksinik Asit	Dekan	0,233	0,616	0,120	0,194	0,513	16,25
		0,515	0,572	0,164	0,287	0,319	22,30
		0,886	0,442	0,294	0,664	0,331	39,90
		1,382	0,373	0,363	0,974	0,263	49,34
		2,060	0,279	0,457	1,640	0,222	62,12
		0	0,658	0,078	0,119	0	10,66
Süksinik Asit	DIBK	0,230	0,575	0,161	0,280	0,7	21,87
		0,522	0,498	0,238	0,478	0,456	32,34
		0,886	0,400	0,336	0,839	0,379	45,63
		1,376	0,321	0,415	1,292	0,301	56,38
		2,065	0,219	0,517	2,368	0,251	70,31
		0	0,603	0,133	0,220	0	18,05
Süksinik Asit	MEK	0,231	0,415	0,321	0,774	1,392	43,64
		0,515	0,339	0,397	1,170	0,771	53,92
		0,886	0,294	0,442	1,507	0,499	60,11
		1,380	0,245	0,491	2,007	0,356	66,74
		2,064	0,217	0,519	2,398	0,252	70,57
		0	0,413	0,323	0,783	0	43,93

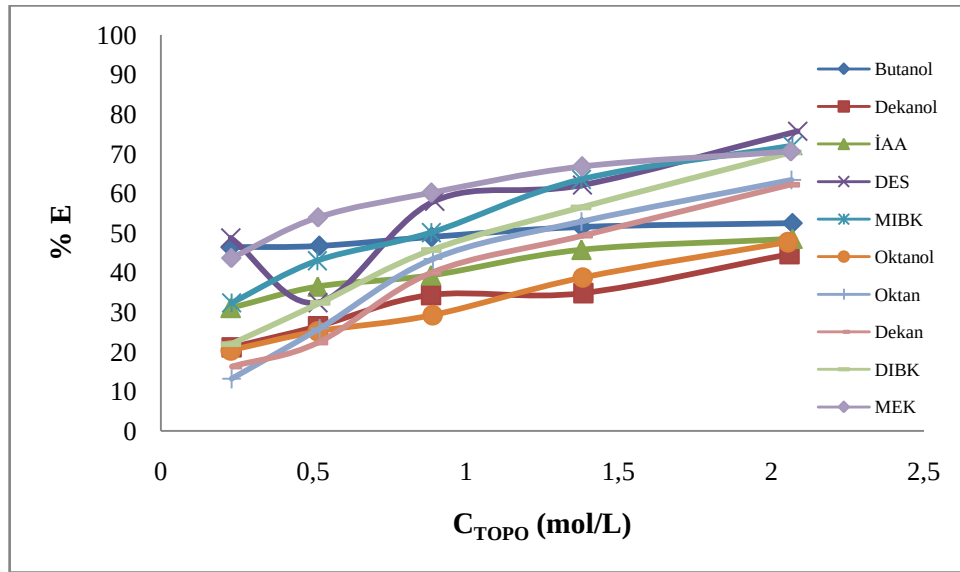
Elde edilen bulgular kapsamında TOPO konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de sunulmuştur.



Şekil 4.41: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin dağılım katsayısındaki değişim.



Şekil 4.42: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.43: TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.6.2. Süksinik Asidin DOA/Solvent Sistemindeki Ekstraksiyon Bulguları

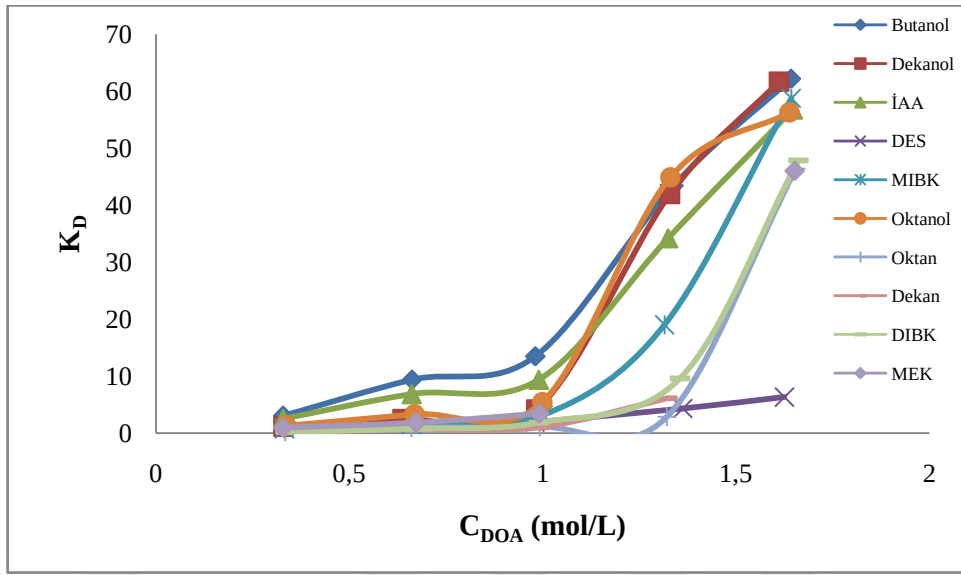
Tablo 4.12: Süksinik asidin DOA/Solvent sistemindeki ekstraksiyon sonuçları.

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Süksinik Asit	Butanol	0,328	0,183	0,553	3,014	1,687	75,09
		0,662	0,071	0,665	9,390	1,004	90,38
		0,981	0,051	0,685	13,510	0,699	93,11
		1,338	0,017	0,719	43,441	0,538	97,75
		1,642	0,012	0,724	62,209	0,441	98,42
		0	0,403	0,333	0,827	0	45,26
Süksinik Asit	Dekanol	0,329	0,341	0,395	1,160	1,203	53,70
		0,637	0,213	0,523	2,457	0,822	71,07
		0,983	0,142	0,594	4,177	0,604	80,68
		1,329	0,017	0,719	41,969	0,541	97,67
		1,611	0,012	0,724	61,718	0,450	98,41
		0	0,594	0,142	0,239	0	19,30
Süksinik Asit	İAA	0,328	0,208	0,528	2,532	1,609	71,69
		0,661	0,093	0,643	6,875	0,972	87,30
		0,990	0,071	0,665	9,390	0,672	90,38
		1,324	0,021	0,715	34,241	0,540	97,16
		1,647	0,013	0,723	56,812	0,439	98,27
		0	0,468	0,268	0,572	0	36,40
Süksinik Asit	DES	0,332	-	-	-	-	-
		0,669	0,374	0,362	0,967	0,541	49,16
		0,980	0,251	0,485	1,933	0,495	65,91
		1,362	0,138	0,598	4,341	0,439	81,28
		1,625	0,100	0,636	6,334	0,391	86,37
		0	0,303	0,433	1,430	0	58,85
Süksinik Asit	MIBK	0,332	0,415	0,321	0,772	0,966	43,56
		0,660	0,291	0,445	1,532	0,675	60,51
		1,001	0,174	0,562	3,221	0,561	76,31
		1,315	0,037	0,699	19,030	0,532	95,01
		1,643	0,012	0,724	58,774	0,440	98,33
		0	0,663	0,073	0,110	0	9,94

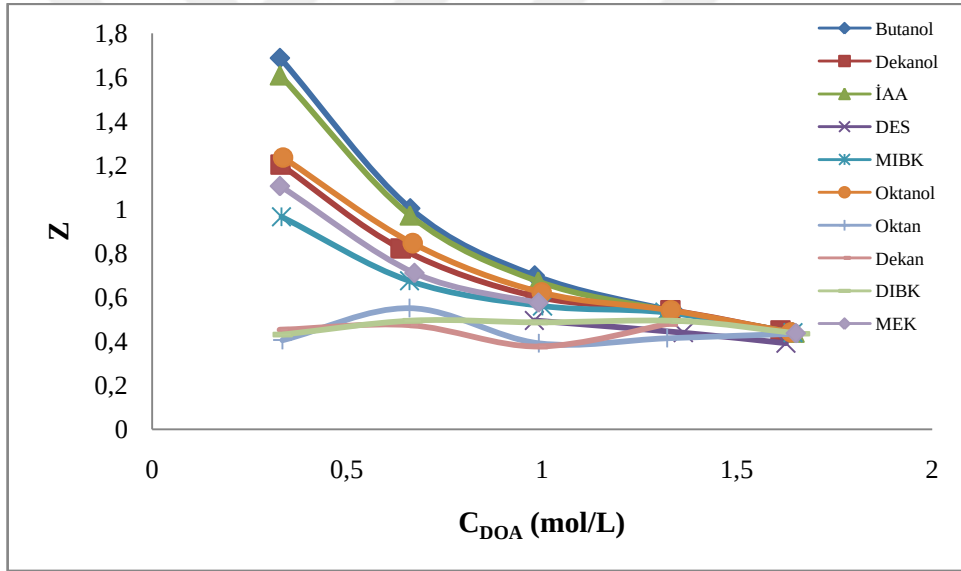
Tablo 4.12 (devam):

Asit	Seyreltici	$C_{B,(org)}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
Süksinik Asit	Oktanöl	0,336	0,321	0,415	1,292	1,235	56,38
		0,668	0,171	0,565	3,292	0,846	76,70
		0,999	0,114	0,622	5,432	0,622	84,45
		1,330	0,016	0,720	44,913	0,541	97,82
		1,638	0,013	0,723	56,321	0,441	98,26
		0	0,578	0,158	0,274	0	21,49
Süksinik Asit	Oktan	0,334	0,601	0,135	0,225	0,405	18,37
		0,660	0,372	0,364	0,977	0,551	49,43
		0,992	0,348	0,388	1,112	0,391	52,66
		1,321	0,189	0,547	2,891	0,414	74,30
		1,655	0,016	0,720	46,385	0,435	97,89
		0	0,647	0,089	0,137	0	12,06
Süksinik Asit	Dekan	0,327	0,588	0,148	0,251	0,452	20,08
		0,661	0,424	0,312	0,738	0,473	42,45
		0,990	0,363	0,373	1,025	0,376	50,62
		1,322	0,103	0,633	6,116	0,479	85,95
		1,655	-	-	-	-	-
		0	0,658	0,078	0,119	0	10,66
Süksinik Asit	DIBK	0,335	0,592	0,144	0,243	0,430	19,57
		0,668	0,406	0,330	0,812	0,494	44,83
		0,990	0,255	0,481	1,882	0,486	65,30
		1,355	0,070	0,666	9,585	0,492	90,55
		1,661	0,015	0,721	47,857	0,434	97,95
		0	0,603	0,133	0,22	0	18,05
Süksinik Asit	MEK	0,328	0,374	0,362	0,971	1,105	49,25
		0,673	0,258	0,478	1,857	0,710	65,00
		0,991	0,166	0,570	3,437	0,575	77,46
		1,331	-	-	-	-	-
		1,651	0,016	0,720	46,017	0,436	97,87
		0	0,413	0,323	0,783	0	43,93

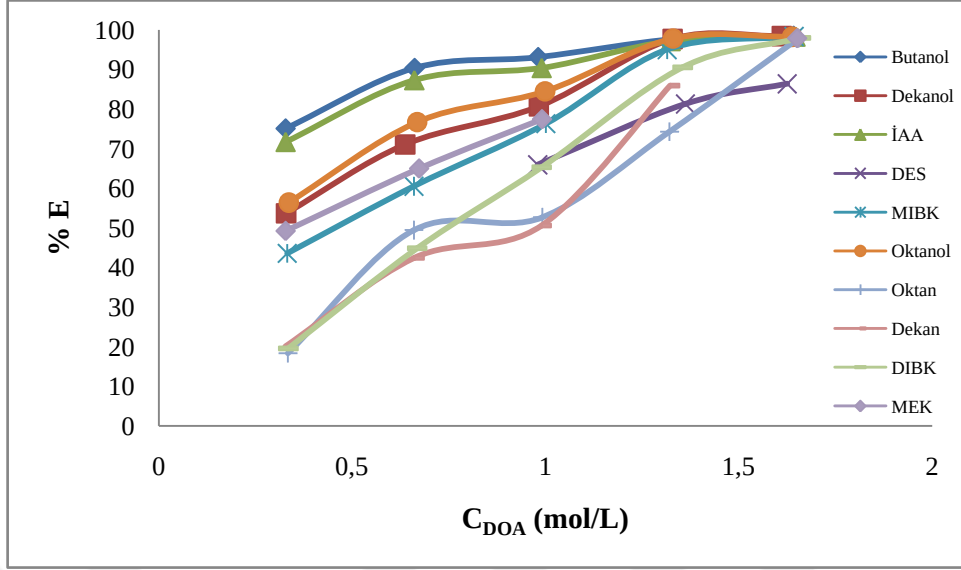
Elde edilen bulgular kapsamında DOA konsantrasyonundaki değişime göre dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi varyasyonunu gösterir grafikler sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da sunulmuştur.



Şekil 4.44: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



Şekil 4.45: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktöründeki değişim.



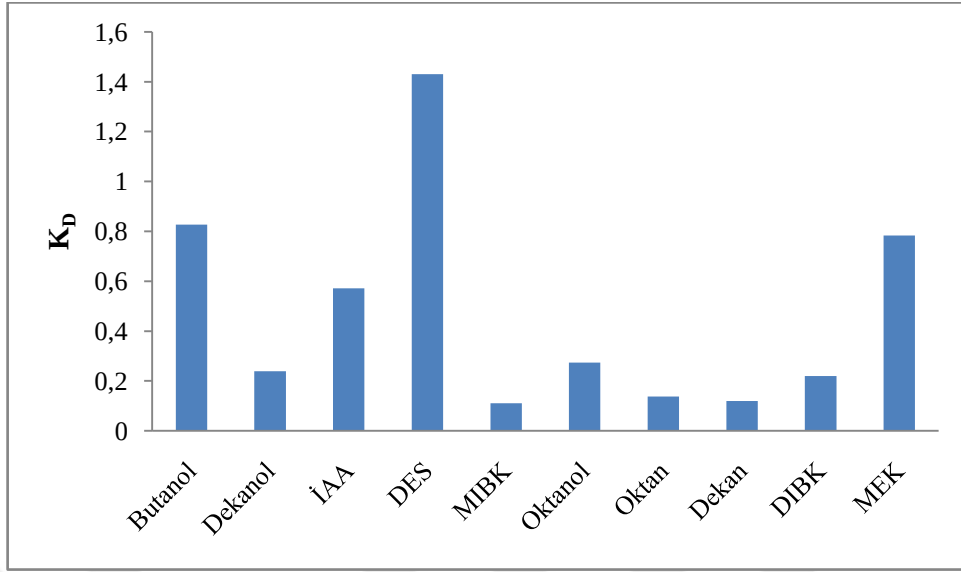
Şekil 4.46: DOA konsantrasyonuna bağlı olarak süksinik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.6.3. Süksinik Asidin Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Süksinik asidin saf solvent kullanımı ve sırasıyla TOPO Solvent ve DOA/Solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısına ilişkin sonuçlar Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de gösterilmektedir.



Şekil 4.47: Süksinik asidin fiziksel ekstraksiyonuna ilişkin bulgular.



Şekil 4.48: Süksinik asidin saf solventlerle ekstraksiyon bulguları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada küçük moleküllü organik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan ve öne çıkan tekniklerden biri olan reaktif ekstraksiyon prosesine çeşitli ekstraktan ve seyreltici kombinasyonlarının etkileri incelenerek optimum organik faz bileşimlerinin saptanabilmesine yönelik çalışmaların yürütülmesi amaçlanmıştır. Çalışmada sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit, okzalik asit ve süksinik asidin sulu çözeltilerinden ayrılabilmesinin temin edilebilmesine yönelik reaktif ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Trioktilfosfin oksit ve dioktilaminin alkol, keton ve ester kökenli on farklı solventle karışımlarından oluşan ekstraktan bileşimleri vasıtasıyla söz konusu organik asitlerin sulu çözeltilerinden etkin bir şekilde ayrılabilmesinin izlenilmesine dair çalışmalar yürütülmüştür. Bu bağlamda her organik asit/ekstraktan 10 deney grubu olmak üzere altı farklı organik asit ve iki ekstraktan türü için toplam 120 deney grubu oluşturulmuştur. Bununla birlikte her deney grubunun da farklı konsantrasyonlardaki beş ekstraktan numunesi ihtiva etmesi sebebiyle toplam 600 adet reaktif ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktif ekstraksiyon işleminin etkinliğinin kıyaslanabilmesi amacıyla her bir asit için saf solventler kullanılarak toplam 60 adet ekstraksiyon deneyi yapılmıştır. Ekstraksiyon prosesinin denge koşullarına ulaşmasından sonra gerçekleştirilen analiz sonucu ekstrakte edilebilen organik asit miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden ekstraksiyon işleminin ve kullanılan karışımının etkinliğinin ölçülebilmesi amacıyla dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri hesaplanmıştır.

5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI

5.1.1. Sonuçların Dağılma Katsayısı Verileri Kapsamında Değerlendirilmesi

Butanol, izoamil alkol, oktanol, dekanol, oktan, dekan, dietil sabetat, metil etil keton, metil izobütil keton, diizobütil keton solventleri varlığında TOPO yahut DOA kullanılarak sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit, okzalik asit ve süksinik asidin reaktif ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Organik fazda bulunan TOPO konsantrasyonu her deney grubunda ortalama 0,228 mol/L ve 2,086 mol/L aralığında değişmektedir. Aynı şekilde DOA da ortalama 0,303 mol/L ve 1,707 mol/L konsantrasyon aralığında hazırlanmıştır. Organik

asitlerin su fazı ve ekstraktan/solvent sistemindeki dağılma oranlarına ilişkin değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.12 aralığındaki tablolarda ayrı ayrı sunulmuştur. Ayrıca söz konusu verilere dair grafikler organik asit türüne göre sırasıyla bulgular bölümünde yer alan grafiklerde gösterilmiştir. Farklı tipte solventlerle gerçekleştirilen deneylerde ekstraktanları seyreltme amacıyla kullanılan solventlerin söz konusu asitlerin dağılma katsayılarına ciddi bir biçimde tesir ettiği anlaşılabilmektedir.

Sitrik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Sitrik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil etil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Sitrik asit için en yüksek K_D değeri metil etil keton varlığında TOPO (2,07 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 2,041 olduğu görülmektedir. Bunun dışında sitrik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil etil keton > Metil izobütil keton > Oktan > Dekan > Dietil sabetat > Diizobütil keton > Butanol > İzooamil alkol > Dekanol > Oktanol.

Sitrik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Sitrik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil izobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Sitrik asit için en yüksek K_D değeri metil izobütil keton varlığında DOA (1,639 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 122,582 olduğu görülmektedir. Bunun dışında sitrik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil izobütil keton > Diizobütil keton > Oktanol > Dekanol > İzooamil alkol > Butanol > Dietil sabetat > Metil etil keton > Dekan > Oktan.

Maleik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Maleik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil izobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Maleik asit için en yüksek K_D değeri metil izobütil keton varlığında TOPO (2,064 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 8,369

olduğu görülmektedir. Bunun dışında maleik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil izobütil keton > Diizobütil keton > Metil etil keton > Dekan > Dietil sabetat > Oktan > Butanol > İzooamil alkol > Dekanol > Oktanol.

Maleik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Maleik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç diizobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Maleik asit için en yüksek K_D değeri diizobütil keton varlığında DOA (1,662 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 168,187 olduğu görülmektedir. Bunun dışında maleik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Diizobütil keton > Dietil sabetat > Metil izobütil keton > Metil etil keton > İzooamil alkol > Oktanol > Oktan > Dekanol > Dekan > Butanol.

Laktik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Laktik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç dietil sabetatın solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Laktik asit için en yüksek K_D değeri dietil sabetat varlığında TOPO (2,071 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 1,985 olduğu görülmektedir. Bunun dışında laktik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Dietil sabetat > Dekan > Oktan > Metil izobütil keton > Metil etil keton > Diizobütil keton > Butanol > İzooamil alkol > Oktanol > Dekanol.

Laktik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.20'de gösterilmektedir. Laktik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç oktanolün solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Laktik asit için en yüksek K_D değeri oktanol varlığında DOA (1,654 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 56,331 olduğu

görülmektedir. Bunun dışında laktik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Oktanöl > Dekanol > Metil izobütil keton > İzöamil alkol > Dietil sabetat > Dekan > Butanol > Diizobütil keton > Oktan > Metil etil keton.

Propiyonik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.25'de gösterilmektedir. Propiyonik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil izobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Propiyonik asit için en yüksek K_D değeri metil izobütil keton varlığında TOPO (2,064 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 8,047 olduğu görülmektedir. Bunun dışında propiyonik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil izobütil keton > Dietil sabetat > Diizobütil keton > Metil etil keton > Dekan > Oktan > Butanol > İzöamil alkol > Dekanol > Oktanöl.

Propiyonik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Propiyonik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil izobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Propiyonik asit için en yüksek K_D değeri metil izobütil keton varlığında DOA (1,652 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 49,352 olduğu görülmektedir. Bunun dışında propiyonik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil izobütil keton > Diizobütil keton > Oktanöl > Butanol > Oktan > İzöamil alkol > Dekan > Dekanol > Dietil sabetat > Metil etil keton.

Okzalik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.33'de gösterilmektedir. Okzalik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç dekanın solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Okzalik asit için en yüksek K_D değeri dekan varlığında TOPO (2,061 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 2,396 olduğu

görülmektedir. Bunun dışında okzalik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Dekan > Metil etil keton > Metil izobütil keton > Dietil sabetat > Diizobütil keton > Oktan > Butanol > İzooamil alkol > Dekanol > Oktanol.

Okzalik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Okzalik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç metil izobütil ketonun solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Okzalik asit için en yüksek K_D değeri metil izobütil keton varlığında DOA (1,652 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 78,125 olduğu görülmektedir. Bunun dışında okzalik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Metil izobütil keton > Diizobütil keton > Metil etil keton > Butanol > İzooamil alkol > Oktan > Dekan > Oktanol > Dekanol > Dietil sabetat.

Süksinik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.41'de gösterilmektedir. Süksinik asidin TOPO vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç dietil sabetatın solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Süksinik asit için en yüksek K_D değeri dietil sabetat varlığında TOPO (2,086 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 3,105 olduğu görülmektedir. Bunun dışında süksinik asit için TOPO varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Dietil sabetat > Metil izobütil keton > Metil etil keton > Diizobütil keton > Oktan > Dekan > Butanol > İzooamil alkol > Oktanol > Dekanol.

Süksinik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon sürecinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.44'de gösterilmektedir. Süksinik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda en iyi sonuç butanolün solvent olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Süksinik asit için en yüksek K_D değeri butanol varlığında DOA (1,642 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla 62,209 olduğu

görülmektedir. Bunun dışında süksinik asit için DOA varlığında kullanılan diğer solventlerle ortaya çıkan dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır:

Butanol > Dekanol > Metil izobütil keton > İzooamil alkol > Oktanol > Diizobütil keton > Oktan > Metil etil keton > Dietil sabetat.

TOPO, TBP gibi organik fosfor kökenli bileşiklerle, Amberlit LA-2, Aliquat 336, TOA, Alamine 336 gibi uzun zincirli alifatik aminlerin karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında etkili oldukları ifade edilmektedir [1]. Genellikle söz konusu ekstraktanlar bir organik solvent içerisinde çözünmüş halde kullanılmaktadırlar. Bu şekilde organik fazın yoğunluk ve viskozitesi kontrol altına alınabilmektedir. Bununla birlikte solventin kimyasal yapısı reaktif ekstraksiyon işlemi neticesinde organik fazda kompleks oluşumuna doğrudan tesir edebilmektedir.

Aşçı ve İnci propiyonik asidin çeşitli seyrelticilerin varlığında sekonder bir amin olan Amberlit LA-2 kullanılarak sulu çözeltilerinde geri kazanılmasına yönelik çalışmalarında [94], aynı konsantrasyonda Amberlit LA-2 için farklı seyrelticilerle dağılma katsayılarının sıralamasına bakıldığında MIBK > Oktanol > Hekzan biçiminde bir sıralama elde etmişler olup en iyi dağılma katsayısının MIBK kullanıldığında ortaya çıktığı ifade edilmiştir. Bu çalışmada da sekonder bir amin olan DOA kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde MIBK > Oktanol > Oktan > Dekan biçiminde bir sıralamanın söz konusu olduğu görülmekte olup aynı şekilde propiyonik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasına ilişkin en optimum ekstraktan karışımının DOA/MIBK olduğu ortaya konmaktadır. Bu durum çalışmada kullanılan solventlerden farklı şekilde etkilenen asit-amin komplekslerinin varlığıyla açıklanmaktadır. Aminlerle gerçekleştirilen ekstraksiyon prosesinde oluşan kompleksin solvent tarafından çözünerek organik faza alınması organik asidin ekstraksiyonunun verimliliği açısından oldukça önem arz etmektedir. Polar yapıda olmayan inert solventler oluşan polar kompleksleri oldukça düşük oranda çözebilmektedirler [46,48]. Dolayısıyla asidin organik faza alınmasında önemli bir katkıları olmayıp düşük dağılma katsayılarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Literatürde [49], asit-kompleksinin kuvvetli olmasının ekstraksiyon prosesinin verimliliğini iyileştirdiği ifade edilmektedir. MIBK ve 1-oktanol gibi aktif solventlerin oluşan kompleksle önemli etkileşime girmesini temin eden fonksiyonel gruplara sahip olduğu ancak inert solventlerin kompleksle herhangi bir etkileşim oluşturmadığı belirtilmektedir. MIBK polar bir solvent olup ekstraksiyon

işleminde iyon değişimi açısından uygun bir ortam oluşturmaktadır. Ayrıca hidrojen bağları yapabilme kapasitesi sayesinde alkollerin de nispeten yüksek ekstraksiyon verimlerinin ortaya çıkabilmesini sağlayabildiği ifade edilmektedir. Çalışmamızda alkollerin varlığında gerçekleştirilen deneylerde alkanlara nazaran daha olumlu sonuçlar ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde literatür verilerinde de alkollerin alkanlara göre daha yüksek dağılma katsayılarının temin edilebildiği ve faz ayrımlarında yaşanabilecek problemlerin asgariye indirilebildiği ifade edilmektedir [18,52].

Bu sonuçlara bakıldığında bizim çalışmamızda da DOA kullanılarak yürütülen reaktif ekstraksiyon deneylerinde benzer verilerin ortaya çıktığı gözlemlenmektedir. Dolayısıyla çalışmada dioktilaminle gerçekleşen ekstraksiyon deneylerinde yüksek dağılma katsayılarının kompleks oluşumu sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Aktif solventler oluşan kompleksle etkileşim içerisine girmektedirler. Bu durum literatürde genel çözünme ve spesifik etkileşim olarak nitelendirilmektedir. Bununla birlikte inert solventlerde böyle bir etkileşim söz konusu olmadığından düşük dağılım katsayıları elde edilmektedir. MIBK yüksek dielektrik sabitine sahip olup reaktif bir fonksiyonel grubu da ihtiva etmektedir. Bu durum oluşan kompleks ve solvent arasında kaydadeğer etkileşimlerin oluşmasına sebep olduğu ifade edilmektedir. Ancak, polaritenin tek başına yüksek dağılma katsayılarının elde edilmesinde tek etken olmadığı belirtilmektedir [49,50,70]. Çalışmamızda da laktik asidin ve süksinik asidin DOA vasıtasıyla ekstraksiyonunda alkollerin varlığında daha yüksek dağılma katsayılarının elde edilebildiği görülmektedir. Bu durum alkollerin de hidrojen bağı yapabilme özellikleri sebebiyle kompleksi daha iyi çözerek alma kapasiteleri söz konusu olabildiği biçiminde açıklanabilmektedir [26]. Bu çalışmada da genel itibarıyla DOA yürütülen deneylerde ketonlarla birlikte alkollerin organik fazda kullanıldığı deneylerde oldukça yüksek dağılım katsayılarının ortaya çıktığı görülebilmektedir. Benzer şekilde organik fazda solvent olarak MIBK kullanıldığında karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon prosesinde yüksek dağılma katsayılarının elde edildiğine dair sonuçları içerir literatürde birtakım çalışmalar mevcut olup MIBK'nun yüksek polaritesi sebebiyle oluşan kompleksi iyi çözme özelliği daha yüksek ekstraksiyon kapasitelerine ulaşabilmesini sağlamaktadır. Bu durum literatür verileriyle de uyumlu olduğu görülmektedir [24, 70].

5.1.2. TOPO ve DOA Konsantrasyonunun Ekstraksiyona Etkisi

Çalışmada ele alınan tüm karboksilik asitlerin ekstraksiyon sonuçlarından anlaşılabileceği üzere gerek TOPO gerekse DOA'nın organik fazdaki hacimce oranının artırılmasının reaktif ekstraksiyon prosesine oldukça olumlu biçimde yansıdığı Tablo 4.1'den 4.12'de yer alan verilerden açıkça görülebilmektedir. En yüksek ekstraksiyon kapasitelerinin tüm solventler için en yüksek TOPO ve DOA konsantrasyonları kullanıldığında elde edilebildiği görülmekle birlikte bilhassa DOA kullanıldığında % 90 mertebelerine ulaşan ekstraksiyon veriminin sekonder bir amin olan DOA'nın söz konusu asitlerin ekstraksiyon prosesinde oldukça iyi bir ekstraktan türü olabileceğini göstermektedir. Bu durum literatürde asit ve amin arasında gerçekleşen reaksiyon neticesinde oluşan asit-amin komplekslerinin karboksilik asitlerin dağılma katsayılarına ciddi bir biçimde tesir ettiği biçiminde açıklanmaktadır. Ancak söz konusu kompleksin yapısı bilhassa ilgili karboksilik asidin geri kazanılması adımını içeren sıyırma prosesi düşünüldüğünde ileriki adımlar için işlemin bütünüyle verimliliği göz önüne alındığında oldukça önem arz eden bir parametre olduğu görülebilmektedir. Özellikle yaklaşık 1,654 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanıldığında ekstraksiyon veriminin $\geq$ % 95 değerlerine ulaşması bu durumunun bir kanıtı olarak gösterilebilmektedir. Bununla birlikte DOA'le gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerine kıyasla TOPO'yla gerçekleştirilen deneylerde nispeten daha düşük ekstraksiyon kapasitelerine ulaşılması fosfor kökenli ekstraktanın yapı itibarıyla reaktif olmamaları ve söz konusu karboksilik asitlerin çözünme mekanizması yoluyla ekstrakte edilmesinden kaynaklandığı şekliyle literatürde açıklama getirilmektedir. Söz konusu durum çalışmada yer alan tüm karboksilik asitler için TOPO'yla gerçekleştirilen deneylerde de benzer sonuçlar ortaya çıktığı görülmektedir.

Çalışmamızda farklı solventler varlığında sekonder bir amin olan DOA ve fosfor kökenli ekstraktan TOPO kullanılarak organik asitlerin ekstraksiyon işlemi yürütülmektedir. Söz konusu süreçte ortaya çıkabilecek adımların literatür verileriyle de kıyaslandığında aşağıdaki hususların meydana gelebileceği düşünülmektedir.

Literatürde [58], öncelikle reaktif ekstraksiyon mekanizmasının açıklanmasında başlıca dört varsayımın mevcut olduğu ve bunların ekstraktana kıyasla solvent tarafından gerçekleştirilen fiziksel ekstraksiyon miktarının ihmali, ekstraktan ve solventlerin su fazı içerisinde düşük çözünürlüğü, fazların denge halinde hacim değişikliklerinin ihmal edilmesi, çözünen asidin organik faza düşük miktarda su taşınması olarak ifade edilmektedir. Ayrıca karboksilik

asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyon işleminin denge karakteristiklerini asidin yapısı, asit ve ekstraktan konsantrasyonu ve solventin türü etkilediği ifade edilmektedir. TOPO'yla gerçekleştirilen ekstraksiyonun yüksek K_D değerlerinden dolayı fiziksel ekstraksiyona nazaran çok daha iyi olduğu belirtilmektedir [92]. Mevcut çalışmamızda da TOPO'yla gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde saf solventlere nazaran çok daha yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edilebildiği gözlenmektedir. Fosfor kökenli ekstraktanların iyi kimyasal kararlılığa sahip olması ekstraksiyon işlemlerinde kullanılabilirlikleri açısından ciddi bir avantaj sağlamaktadır. TOPO'yla gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde oluşan mekanizma asit molekülleriyle TOPO arasındaki TOPO'nun yüksek çözme özelliğinden kaynaklanan kuvvetli etkileşim sebebiyle asidin fiziksel ekstraksiyonu, dimerizasyonu ve su tarafından ekstrakte edilen miktar göz ardı edildiğinde aşağıdaki biçimde olduğu literatürde ifade edilmektedir [24,91]:



Karboksilik asitlerin aminlerle gerçekleştirilen ekstraksiyon prosesinde ara yüzeyde asit ve ekstraktan arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıktığı ve bu etkileşimin disosiye olmamış asit için hidrojen bağı biçiminde olabileceği gibi su fazında disosiye olmuş asit için iyon çifti oluşumu mekanizmasıyla gerçekleşebildiği belirtilmekle birlikte [39], uzun zincirli aminler vasıtasıyla organik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu, disosiye olmamış organik asidin su fazından organik faza transferi ve organik fazda çözünmüş halde bulunan amin kökenli ekstraktanla kompleks oluşturma biçiminde olduğu ifade edilmektedir [38]. Genel itibariyle çalışmalar asitlerin pK_a 'nin altında yürütülmesinden ötürü asidin disosiasyonu göz önüne alınmamaktadır. Dolayısıyla organik ve su fazında sadece disosiye olmamış asit ve asit-amin kompleksinin bulunduğu varsayılmaktadır [18,38].



Görüldüğü üzere aminlerle yürütülen deneylerde kompleks oluşumu sebebiyle fiziksel ekstraksiyona nazaran organik faza asit transferinin daha fazla olması daha yüksek ekstraksiyon verimini ortaya çıkarmaktadır. Aminlerle gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde yüksek verim uzun zincirli aminlerin su fazında hem disosiye hem de disosiye olmamış asitlerin ayrılabilmesini temin edebilmeleri sebebiyle daha yüksek dağılma

katsayılarının elde edilebildiği şeklinde açıklanabilmektedir. Reaksiyon aminin su fazındaki düşük çözünürlüğü sebebiyle organik fazda gerçekleştiği düşünülmektedir.

5.1.3. Asitlerin Ekstrakte Edilebilirliklerinin Kıyaslanması

Sitrik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Sitrik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil etil keton varlığında TOPO (2,07 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 67,12 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,029 mol/L – 2,074 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen sitrik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 15,38 – 67,12 aralığında değiştiği görülmektedir. Sitrik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Sitrik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil izobütil keton varlığında DOA (1,639 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 99,19 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,621 mol/L – 1,707 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen sitrik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 97,58 – 99,19 aralığında değiştiği görülmektedir.

Maleik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Maleik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil izobütil keton varlığında TOPO (2,064 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 89,33 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,057 mol/L – 2,073 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen maleik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 51,05 – 89,33 aralığında değiştiği görülmektedir. Maleik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Maleik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin diizobütil keton varlığında DOA (1,662 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 99,41 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,625 mol/L – 1,662 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen sitrik asidin ekstraksiyon

deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 97,43 – 99,41 aralığında değiştiği görülmektedir.

Laktik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Laktik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin dietil sabetat varlığında TOPO (2,071 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 66,5 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,059 mol/L – 2,075 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen laktik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 50,93 – 66,5 aralığında değiştiği görülmektedir. Laktik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Laktik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin oktanol varlığında DOA (1,654 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 98,26 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,648 mol/L – 1,658 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen laktik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 90,73 – 98,26 aralığında değiştiği görülmektedir.

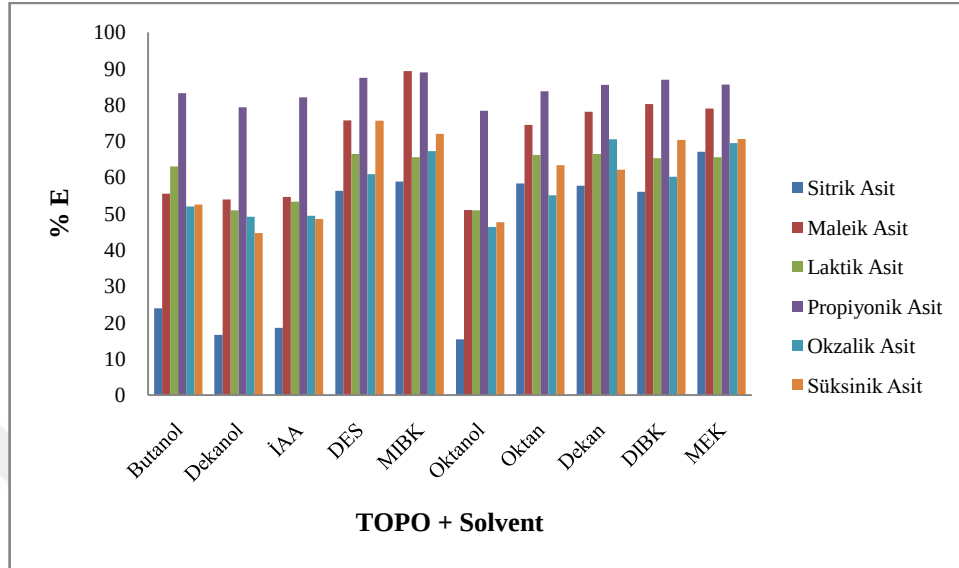
Propiyonik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.27'de gösterilmektedir. Propiyonik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil izobütil keton varlığında TOPO (2,064 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 88,95 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,057 mol/L – 2,073 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen propiyonik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 78,4 – 88,95 aralığında değiştiği görülmektedir. Propiyonik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Propiyonik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil izobütil keton varlığında DOA (1,652 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 98,01 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,645 mol/L – 1,662 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen propiyonik asidin ekstraksiyon

deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 95,13 – 98,01 aralığında değiştiği görülmektedir.

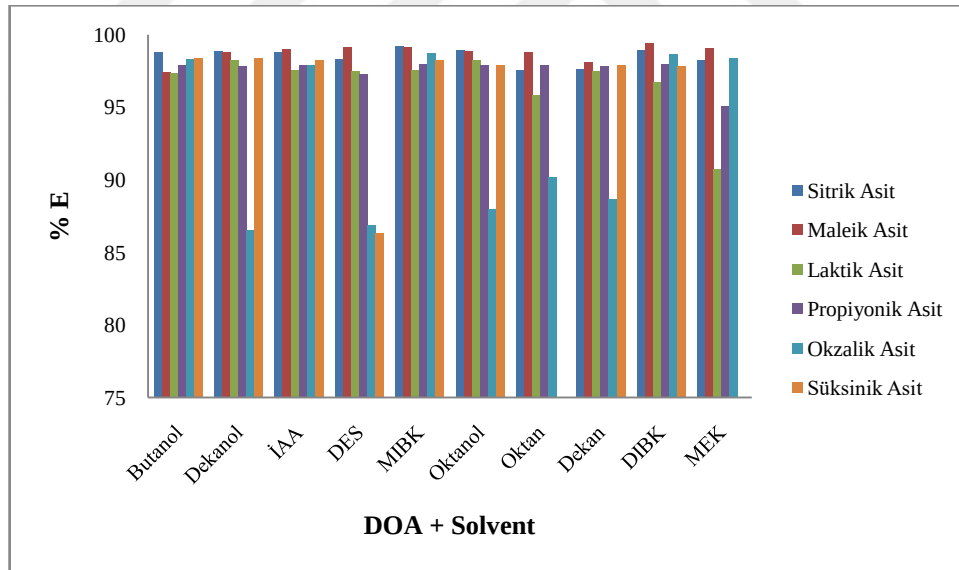
Okzalik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.35'de gösterilmektedir. Okzalik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin dekan varlığında TOPO (2,061 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 70,56 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,057 mol/L – 2,078 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen okzalik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 46,3 – 70,56 aralığında değiştiği görülmektedir. Okzalik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.38'de gösterilmektedir. Okzalik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin metil izobütil keton varlığında DOA (1,652 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 98,74 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,625 mol/L – 1,707 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen okzalik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 86,57 – 98,74 aralığında değiştiği görülmektedir.

Süksinik asidin 10 farklı solvent varlığında TOPO'yla ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.43'de gösterilmektedir. Süksinik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin dietil sabetat varlığında TOPO (2,086 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 75,64 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 2,054 mol/L – 2,086 mol/L konsantrasyon aralığında TOPO kullanılarak gerçekleştirilen süksinik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 47,67 – 75,64 aralığında değiştiği görülmektedir. Süksinik asidin 10 farklı solvent varlığında DOA'le ekstraksiyon prosesinde ekstraktan konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimleri Şekil 4.46'da gösterilmektedir. Süksinik asit için en yüksek ekstraksiyon veriminin butanol varlığında DOA (1,642 mol/L) karışımının organik faz olarak kullanılmasıyla % 98,42 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeşitli solventler varlığında 1,611 mol/L – 1,661 mol/L konsantrasyon aralığında DOA kullanılarak gerçekleştirilen süksinik asidin ekstraksiyon deneylerinde tüm

solventler dikkate alındığında ekstraksiyon veriminin % 86,37 – 98,42 aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 5.1: Karboksilik Asit + TOPO + Solvent ekstraksiyon verimi kıyaslanması.



Şekil 5.2: Karboksilik Asit + DOA + Solvent ekstraksiyon verimi kıyaslanması.

Gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde asit-amin kompleks oluşum mekanizmasıyla ekstraksiyon sürecine tesir eden amin bazlı ekstraktan dioktilaminin çalışmada ele alınan monokarboksilik, dikarboksilik ve trikarboksilik asit türlerinin ekstraksiyonunda fosfor kökenli ekstraktan türü olan trioktilfosfin oksite kıyasla oldukça etkili bir ekstraktan türü olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılabilmektedir. Söz konusu asitlerin çeşitli seyrelticiler varlığında dioktilamin vasıtasıyla reaktif ekstraksiyonu neticesinde ortaya çıkan ekstraksiyon

verim sonuçları dikkate alındığında sitrik asit, propiyonik asit ve okzalik asit için en verimli sonuçların metil izobütil keton solventi varlığında elde edilebildiği, maleik asit, laktik asit ve süksinik asit için de sırasıyla diizobütil keton, oktanol ve butanolün solvent olarak kullanıldığı deneylerde ortaya çıktığı görülebilmektedir. Bununla birlikte maleik asit, laktik asit ve süksinik asit ekstraksiyonunun her üçünde de metil izobütil keton varlığında elde edilen verimin diğer solvent türlerine nazaran yüksek olduğu ve en iyi sonucu veren solvent türü değerlerine oldukça yaklaşık neticeler ortaya koyduğu sonuçlardan çıkarılabilmektedir. Bu surette çalışmada ele alınan trikarboksilik asit olan sitrik asidin, dikarboksilik türleri olan maleik asit, okzalik asit ve süksinik asidin ayrıca monokarboksilik türleri olan laktik asit ve propiyonik asidin reaktif ekstraksiyon etkinliğinin mukayese edilebilmesi amacıyla metil izobütil keton varlığında DOA kullanılarak ekstraksiyon verim değerleri göz önünde bulundurulduğunda en yüksek ekstraksiyon veriminin % 99,19 olarak bir trikarboksilik asit olan sitrik asidin ekstraksiyonunda, en düşük verimin de % 97,55 olarak laktik asidin ekstraksiyonunda elde edildiği görülebilmektedir. İlaveten DOA kullanılarak yürütülen çalışmalarda dikarboksilik yapıda olan maleik, okzalik ve süksinik asidin ekstrakte edilebilirliklerinin monokarboksilik asit olan laktik asit ve propiyonik aside nazaran daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun daha uzun zincirli olan karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstrakte edilebilirliklerinin daha yüksek olduğunun ifade edildiği literatür sonuçlarıyla da uyumlu olduğu görülebilmektedir. Konuya ilişkin Qin, W. ve arkadaşları [46] yürütmüş oldukları çalışmalarında ekstraksiyona etki eden aside ilişkin özelliklerin asidin kuvvetliliği ve hidrofobluğu olduğu, ekstraksiyon veriminin asidin hidrofobluğu ve kuvvetliliği yükseldikçe arttığı, uzun zincirli asitler daha hidrofob olmalarından dolayı daha fazla ekstrakte edilebildikleri ifade edilmektedir.

Literatürde ekstraksiyonun derecesine etki eden iki kritik faktörün bulunduğu ifade edilmektedir. Biri asidin kuvvetinin göstergesi olan pKa olup kuvvetli asitlerin TOPO'yla daha kuvvetli etkileşim halinde olduğu belirtilmektedir. Diğerinin de asit moleküllerinin hidrofobluğu olarak gösterilmektedir. Söz konusu çalışmada [36], TOPO/hekzan karışımı kullanılarak sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit ve süksinik asidin ekstraksiyon deneyleri yürütülmüş olup ekstraksiyon derecesinin asit kuvvetliliğinde ziyade asit molekülünün hidrofobluğuyla bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda TOPO/Oktan ve TOPO/Dekan vasıtasıyla sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit ve süksinik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu çalışmalarında ele alınan asitlerin

ekstraksiyon derecelerinin sıralamasında laktik asit dışında diğer organik asitler için sıralamanın benzer olduğu görülmüştür. Bu duruma ilişkin her ne kadar laktik asit süksinik aside nazaran daha kuvvetli olsa da hidrofobluğunun düşük olması organik faza transferinde yaşanan problemler sebebiyle daha düşük düzeyde ayrılmasının gerçekleşmesi ve düşük ekstraksiyon verimlerine sebep olduğu düşünülmektedir.

5.1.4. Sonuçların Yükleme Değerleri Kapsamında Değerlendirilmesi

Çalışmada incelemeye alınan her bir asit türü için çeşitli seyrelticilerin varlığında TOPO yahut DOA katılarak oluşturulan ekstraktan karışımı ve yükleme faktörü arasındaki değişimi gösterir grafikler ve ilgili veriler sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.5, Şekil 4.10, Şekil 4.13, Şekil 4.18, Şekil 4.21, Şekil 4.24, Şekil 4.27, Şekil 4.32, Şekil 4.35, Şekil 4.38, Şekil 4.41 ve Şekil 4.44 ayrıca Tablo 4.1, Tablo 4.12 aralığındaki tablolarda ayrı ayrı sunulmuştur. Genel olarak sonuçlardan görüleceği üzere kullanılan solvent türünden bağımsız olarak organik fazda yer alan TOPO yahut DOA konsantrasyonundaki yükselişe kıyasla yükleme faktörü değerlerinin düşme trendini izlediği anlaşılmaktadır. Bu durum TOPO yahut DOA konsantrasyonundaki artışla ekstrakte edilebilen asit miktarının arttığını ifade etmekle birlikte birim ekstraktan tarafından ekstrakte edilebilen asit miktarının azalma eğiliminde olduğunu belirtmektedir. Nitekim ekstraksiyon prosesinin etkinliği sorgulandığında birim ekstraktan tarafından ekstrakte edilebilen karboksilik asit miktarı göz önüne alınması gerekli kritik parametreler arasında gösterilebilmektedir. Yükleme faktörü değerinin birden büyük olduğu ($Z > 1$) durumda aşırı yükleme ortaya çıkmaktadır. Tablolarda yer alan yükleme faktörü değerleri incelendiğinde bilhassa organik fazda yer alan düşük TOPO yahut DOA miktarlarında aşırı yükleme sonucuyla karşılaşıldığı çıkarılabilmektedir. Yükleme faktörü değerleri aynı zamanda asit-amin kompleks yapılarına ilişkin bilgiler de taşımaktadır. Çeşitli solventler varlığında DOA katılarak oluşturulan organik faz kullanılarak gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneylerinde sitrik asit için tüm deneylerdeki yükleme faktörü değerlerinin 1'den küçük olduğu, maleik asit için 0,335 – 0,693 mol/L konsantrasyon aralığında DOA varlığında yükleme faktörü değerlerinin 1 değerini aşabildiği, laktik asit için 0,33 – 0,665 mol/L konsantrasyon aralığında DOA varlığında yükleme faktörü değerlerinin 1 değerini aşabildiği, propiyonik asit için 0,331 – 0,974 mol/L konsantrasyon aralığında DOA varlığında yükleme faktörü değerlerinin 1 değerini aşabildiği, okzalik asit için 0,303 – 0,659 mol/L konsantrasyon aralığında DOA varlığında yükleme faktörü değerlerinin 1 değerini aşabildiği, süksinik asit için 0,328 – 0,662 mol/L konsantrasyon aralığında DOA varlığında yükleme

faktörü değerlerinin 1 değerini aşabildiği görülmektedir. Bu durum, amin molekülüne bağlı asit molekülünün artmasıyla farklı stokiometrilere asit-amin komplekslerinin oluştuğunun göstergesi olduğu şeklinde literatürde ifade edilmektedir. Genel olarak mevcut çalışmada tüm solventler için organik fazdaki artan TOPO yahut DOA konsantrasyonuna bağlı olarak yükleme faktörü değerlerinde düşüş olduğu görülmekle birlikte yüksek ekstraktan konsantrasyonlarında aşırı yükleme gözlenmemiştir. Ancak düşük konsantrasyonlarda gözlemlenen aşırı yükleme sonucu ($Z > 1$) literatürde yer alan bulgularla da uyumludur [37, 38, 60, 94].

Konuya ilişkin olarak literatürde [38], bu husus hakkında ekstraksiyon işlemi neticesinde asit-amin komplekslerinin oluştuğu, farklı stokiometrik oranlarda kompleks oluşumunun söz konusu olabileceği ve reaksiyonun tersinir olduğu belirtilmektedir. Asidin organik faza alınmasındaki net mekanizma belli olmamakla birlikte aşağıdaki reaksiyonların söz konusu olduğu ifade edilmektedir:



5.1.5. Fiziksel Ekstraksiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada incelemeye alınan her bir asit türü için saf solventler kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerine ilişkin bulgular ve grafikler sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.12 aralığındaki tablolarda ve Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.47, Şekil 4.48 ayrı ayrı sunulmuştur. Söz konusu solventler arasında sitrik asit için en yüksek dağılım katsayısının $K_D:0,554$ olarak metil etil ketonun ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı, maleik asit için en yüksek dağılım katsayısının $K_D:0,898$ olarak 1-butanolün ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı, laktik asit için en yüksek dağılım katsayısının $K_D:0,943$ olarak 1-butanolün ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı, propiyonik asit için en yüksek dağılım katsayısının $K_D:3,033$ olarak izoamil alkolün ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı, okzalik asit için en yüksek dağılım katsayısının $K_D:0,845$ olarak metil etil ketonun ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı, süksinik asit için

en yüksek dağılım katsayısının $K_D:0,827$ olarak 1-butanolün ekstraktan fazında kullanıldığı durumlarda ortaya çıktığı görülmektedir. Organik faza TOPO yahut DOA katılımıyla gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneyleriyle mukayese edildiğinde TOPO ya da DOA katılımının söz konusu asitlerin sulu çözeltilerinde geri kazanılmasını kaydadeğer biçimde olumlu yönde etkilediğini ve fiziksel ekstraksiyon sonuçlarına göre çok daha iyi seviyede ekstraksiyon verimlerinin elde edilebildiği anlaşılabilmektedir. Ancak daha yüksek verimlerin temin edilebilmesi amacıyla organik fazda artan ekstraktan bilhassa amin konsantrasyonunun ekstraktif fermentasyon prosesleri göz önüne alındığında fermentasyon ortamında toksik etki oluşturabileceği ifade edilmekte olup optimal proses koşullarının sağlanabilmesi amacıyla yükleme faktörünün optimal olarak belirlenmesinin gerekliliği de ortaya çıkmaktadır.

Kumar ve Babu çeşitli karboksilik asitlerin fermentasyon ortamında reaktif ekstraksiyonla ayrılmasına ilişkin yürütmüş oldukları çalışmada [1], propiyonik asit, laktik asit, süksinik asit, maleik asit ve sitrik asidin aralarında MIBK, butanol, oktanolün de bulunduğu saf solventlerle ayrılmasına yönelik deneyler gerçekleştirmiş olup söz konusu asitlere ilişkin verilerin elde edilen fiziksel ekstraksiyona ilişkin bulgularla uyumlu olduğu görülmüştür.

Aşçı ve İnci propiyonik asidin çeşitli seyrelticilerin varlığında Amberlit LA-2 kullanılarak sulu çözeltilerinde geri kazanılmasına yönelik çalışmalarında [94] öncelikle saf solventlerle propiyonik asidin fiziksel ekstraksiyonunu incelemişler ve solventlerin etkinliğine yönelik Alkol > Keton > Alkan biçiminde bir sıralama elde etmişler olup benzer sonuçlar propiyonik aside ilişkin bizim çalışmamızda da bulunmuştur. Bu hususta propiyonik asidin suya affinitesinin yüksek olması ve düşük relatif uçuculuğa sahip olmasının etken olduğu asidin ilgili ekstraktanlardan ziyade suya affinitesinin daha fazla olmasının düşük dağılım katsayılarına sebep olduğu ifade edilmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır [57, 81]. Dolayısıyla çalışmada ele alınan karboksilik asitlerin suya affinitelerinin yüksek olması saf solventlerle ekstraksiyon prosesinin etkin bir biçimde gerçekleşmemesi sonucunu ortaya koymakla birlikte çeşitli ekstraktanlar kullanılarak prosesin geliştirilmesi gerekliliğini de göstermektedir.

5.1.6. Asitlerin Geri Kazanılabilirlikleri ve Araştırmalar için Yol Gösterme

Bu çalışmada sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit, okzalik asit ve süksinik asidin çeşitli solventler ve ekstraktanlar varlığında fiziksel ve reaktif ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanılmasına yönelik su fazındaki asidin ekstrakte edilmesi ve ekstrakte edilen asidin geri kazanılması adımlarını içerir ekstraksiyon prosesinin tamamı dikkate alındığında çalışmada birinci adımın verimliliği ve optimal koşullarının belirlenmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bununla birlikte ekstraksiyon prosesinin etkinliği ancak organik faza ekstrakte edilen asidin geri kazanılma aşamasının da etkin bir biçimde gerçekleştirilmesiyle sağlanabilmektedir.

Bu doğrultuda çalışmada birtakım asitlerin geri kazanılmasında ortaya çıkan sonuçlara Tablo 5.1’de yer verilmektedir. Tablodan görüleceği üzere DOA’nin organik fazda kullanılması her ne kadar ekstraksiyon verimini ciddi bir biçimde etkilese de reaktif ekstraksiyon işlemi neticesinde çeşitli solventlerin varlığında birtakım aglomerleşmelerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Organik faza çeşitli seyrelticilerin varlığında TOPO katılımıyla gerçekleştirilen deneylerde böyle bir duruma rastlanılmamıştır ancak DOA’le yürütülen deneylere kıyasla ekstraksiyon verimlerinin çok daha düşük olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum literatürde reaktif ekstraksiyon proseslerinde kullanılan aminin yapısı ve seçilen solvent türü ekstraksiyon verimini önemli ölçüde etkileyebildiği gibi oluşan asit amin kompleksinin stokiometrisi ve kararlılığına doğrudan tesir ettiği şeklinde ifade edilmektedir. Bu bağlamda karboksilik asitlerin birtakım primer, sekonder ve tersiyer aminler vasıtasıyla gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon işlemleri esnasında çözünme özelliği bulunmayan ayrıca oluşan kompleksten geri ekstrakte edilebilme imkanı da olmayan aglomerlerin oluşabildiği belirtilmektedir. Dolayısıyla söz konusu aglomerleşmenin meydana gelmesi halinde geri ekstraksiyon işleminin de uygun bir biçimde yürütülemeyeceğinden dolayı reaktif ekstraksiyon prosesinin etkin olarak gerçekleşmediği ifade edilmektedir [96]. Söz konusu durumun sergilendiği çalışmalarda santrifüjleme vasıtasıyla dahi net faz ayrımlarının ortaya çıkmadığı gözlenmiştir. Benzer şekilde literatürde, propiyonik asidin amin vasıtasıyla ekstraksiyonu çalışmasında [18], faz ayırımı ve yoğun üçüncü faz oluşumunun gözlemlenmediği ifade edilmektedir. Ayrıca Hong, Y.K. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [52], tersiyer amin ve süksinik asit arasında oluşan aglomerleşmenin oluşan kompleksi organik faza alınmasını zorlaştırdığı ancak kompleksi çözerek alma kapasiteleri ve polaritesi yüksek olan 1-oktanol gibi aktif bir solvent kullanıldığında aglomer oluşumunun

gözlemlenmediği belirtilmektedir. Bu çalışmada sitrik asit, maleik asit, laktik asit, propiyonik asit, okzalik asit ve süksinik asidin sulu çözeltilerinden ayrılabilmesi amacıyla dioktilamin/solvent sistemiyle gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneylerinde aglomerleşmenin meydana geldiği çalışmalar aşağıda Tablo 5.1’de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: DOA/Solvent sistemiyle gerçekleştirilen deneylerdeki aglomer oluşumuna dair gözlemler.

	Butanol	Dekanol	İAA	DES	MIBK	Oktanol	Oktan	Dekan	DIBK	MEK
Sitrik Asit				X			X	X	X	
Maleik Asit				X			X	X	X	
Laktik Asit										
Propiyonik Asit										
Okzalik Asit	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Süksinik Asit		X	X	X	X	X	X	X	X	X

Dolayısıyla DOA’le gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneylerinde her ne kadar dağılma katsayısı ve ekstraksiyon verimliliği açısından TOPO’le gerçekleştirilen deneylere kıyasla olumlu neticeler ortaya çıktığı görülse de ekstraksiyon sürecinin etkin bir biçimde yürütülmesinde ekstrakte edilen asidin organik fazdan geri kazanılması adımı göz önünde bulundurulduğunda okzalik asit ve süksinik asit açısından dioktilaminin etkili bir ekstraktan olamadığı, sitrik asit ve maleik asit açısından organik fazda DOA’le birlikte dietil sabetat, diizobütil keton, oktan ve dekan solventleri kullanıldığında verimli sonuçlar alınamayacağı, ancak laktik asit ve propiyonik asidin ekstraksiyonu açısından oldukça verimli bir amin türü olduğu belirlenmiştir.

Genel olarak ekstraksiyon proseslerine yönelik yapılabilecek araştırmalar için yol gösterme bağlamında çalışmada elde edilen sonuçlar dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimliliği ve yükleme faktörleri verileri dikkate alınarak derlendiğinde aşağıdaki hususlara ulaşılabilmektedir:

Fiziksel ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon bulguları dikkate alındığında söz konusu asitlerin sulu çözeltilerinde geri kazanılmasında organik faza TOPO yahut DOA katılımının ekstraksiyon prosesi etkinliğini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Amin bazlı bir ekstraktan olan DOA’nin fosfor kökenli ekstraktan TOPO’ya kıyasla çalışmada ele alınan tüm organik asitler için çok daha iyi sonuçlar verdiği ancak yukarıda da bahsedildiği üzere

bilhassa ekstrakte edilen asidin ekstraktan ayrılması aşamasında problemleri durumların ortaya çıkabildiği anlaşılmıştır.

Maksimum sitrik asit ekstraksiyonun (K_D :122,582) metil izobütil keton varlığında 1,639 mol/L DOA kullanılarak % 99,19 olarak elde edildiği, maksimum maleik asit ekstraksiyonun (K_D :168,187) diizobütil keton varlığında 1,662 mol/L DOA kullanılarak % 99,41 olarak elde edildiği, maksimum laktik asit ekstraksiyonun (K_D :56,331) oktanol varlığında 1,654 mol/L DOA kullanılarak % 98,26 olarak elde edildiği, maksimum propiyonik asit ekstraksiyonun (K_D :49,352) metil izobütil keton varlığında 1,652 mol/L DOA kullanılarak % 98,01 olarak elde edildiği, maksimum okzalik asit ekstraksiyonun (K_D :78,125) metil izobütil keton varlığında 1,652 mol/L DOA kullanılarak % 98,74 olarak elde edildiği, maksimum süksinik asit ekstraksiyonun (K_D :62,209) butanol varlığında 1,642 mol/L DOA kullanılarak % 98,42 olarak elde edildiği bulunmuştur.

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere organik fazdaki başlangıç TOPO yahut DOA konsantrasyonunun artmasıyla dağılma katsayısı ve ekstraksiyon verimi de yükselmiştir. Özellikle ekstraktan olarak DOA/Solvent karışımı kullanıldığı durumlarda yüksek oranlarda ekstraksiyon veriminin ortaya çıkmasının çözünme ve ekstrakte etme mekanizmasının yanında kompleks oluşumu mekanizmasının da ekstraksiyon işlemine tesir ettiği düşünülmektedir. Bununla birlikte artan TOPO yahut DOA başlangıç konsantrasyonuyla yükleme faktörü değerlerinin genel itibariyle düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Yükleme faktörü birim ekstraktan tarafından ekstrakte edilebilen asit miktarının göstermekle birlikte söz konusu değer kullanılan ekstraktanların toksik özellikleri ve asitlerin geri kazanılabilirlikleri de dikkate alındığında kullanılacak prosesin türü ve amacı açısından prosese özel optimal olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Ekstraktan ve seyreltici kombinasyonlarıyla oluşturulan organik faz karışımları göz önüne alındığında söz konusu organik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasına yönelik ekstraksiyon işlemi açısından sırasıyla sitrik asit için DOA/MIBK, maleik asit için DOA/DIBK, laktik asit için DOA/Oktanol, propiyonik asit için DOA/MIBK, okzalik asit için DOA/MIBK ve süksinik asit için DOA/Butanol kompozisyonlarının organik fazda kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Temel itibariyle saf solventlerin küçük moleküllü organik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstrakte edilmesi süreçlerinde efektif bir ekstraktan türü olmadıkları bilinmekle birlikte özellikle ayırma süreçlerinde yaşanabilecek problemlerin aşılması halinde

yüksek ekstraksiyon kapasitesi, düşük enerji tüketimi ve düşük reaktan konsantrasyonu gibi avantajları sayesinde ekstraksiyon prosesinin performansının organik faz içerisinde fosfor kökenli ekstraktan olan TOPO ve bilhassa amin kökenli bir ekstraktan türü olan DOA kullanılarak önemli ölçüde iyileştirilebildiği görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1]. Kumar, S., Babu, B.V., 2008, Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction, *Journal on future engineering&technology*, 3 (3), 19 – 26.
- [2]. Yang, S.T., Huang, H., Tay, A., Quin, W., Guzman, L.D., Nicolas, E.C.S., 2007, *Extractive fermentation for the production of carboxylic acids*, Bioprocessing for value-added products from renewable resources, In: Yang, S.T. (ed.), Chapter 16, Elsevier Science, USA, 421 – 446.
- [3]. Szternel, D., Magdalena, R.R., Wisniewski, M., 2013, Removal of molecular organic acids from aqueous solutions with reactive extraction, *Polish journal of chemical technology*, 15 (4), 5 – 9.
- [4]. Datta, D., Kumar S., Uslu, H., 2014, Status of the reactive extraction as a method of separation, *Journal of chemistry*, 2015, 16.
- [5]. Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K., 2009, *Separation Process Principles: Chemical and biochemical operations*, 3rd ed., John Wiley&Sons, USA, ISBN: 9780470481837.
- [6]. Treybal, R.E., 1951, *Liquid Extraction*, 1st ed., McGraw Hill-Book Company, New York, ISBN: 9781406731262.
- [7]. Mulder, M., 1996, *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed., Kluwer academic publishers, Dordrecht, ISBN: 9789400917668.
- [8]. Gültekin S., 2013, *Kimya mühendisliğine giriş*, Papatya yayıncılık eğitim, İstanbul, ISBN: 9786054220755.
- [9]. Seader, J.D., Henley, E.J., 1998, *Separation process principles*, John Wiley&Sons, New York, ISBN: 0471586269.
- [10]. Müller, E., Berger, R., Brass, E., Sluyts, D., 2000, *Liquid-Liquid extraction*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.b03_06.
- [11]. <https://chemistrynotes.wordpress.com/2009/06/19/nernst-distribution-law/>, [Ziyaret tarihi: 20 Haziran 2018].
- [12]. Bart, H.J., 2001, *Reactive extraction*, 1st ed., Springer, New York, ISBN: 9783662044032.
- [13]. Hong, Y.K., Hong, W.I., Han, D.H., 2001, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6, 386 – 394.

- [14]. Şahin, S., Bayazit, Ş.S., Bilgin, M., İnci, İ., 2010, Investigation of formic acid separation from aqueous solution by reactive extraction: effects of extractant and diluent, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1519 – 1522.
- [15]. Yang, S.T., White, S.A., Hsu, S.T., 1991, Extraction of carboxylic acids with tertiary amines: effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Research.*, 30 (6), 1335 – 1342.
- [16]. Krzyzaniak A., Schuur B., Haan A.B.D., 2014, Equilibrium studies on lactic acid extraction with N,N-didodecylpyridin-4-amine (DDAP) extractant, *Chemical engineering science*, 109, 236 – 243.
- [17]. Wasewar, K.L., Heesink, A.B.M., Versteeg, G.F., Pangarkar, V.G., 2002, Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics, *Journal of biotechnology*, 97, 59 – 68.
- [18]. Keshav A., Wasewar, K.L., Chand, S., 2009, Recovery of propionic acid from an aqueous stream by reactive extraction: effect of diluents, *Desalination*, 244, 12 – 23.
- [19]. Wang, K., Chang, Z., Ma, Y., Lei, C., Jin, S., Wu, Y., Mahmood, I., Hua, C., Liu, H., 2009, Equilibrium study on reactive extraction of propionic acid with N1923 in different diluents, *Fluid phase equilibria*, 278, 103 – 108.
- [20]. Y. K. Hong, W. H. Hong, 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, *Bioprocess engineering*, 22, 281 – 284.
- [21]. Shan, X., Qin, W., Dai, Y., 2006, Dependence of extraction equilibrium of monocarboxylic acid from aqueous solutions on the relative basicity of extractant, *Chemical engineering science*, 61, 2574 – 2581.
- [22]. Qin, W., Cao, Y., Luo, X., Liu, G., Dai, Y., 2001, Extraction mechanism and behavior of oxalic acid by Trioctylamine, *Separation and purification technology*, 24, 419–426.
- [23]. İnci, İ., Uslu H., 2005, “Investigation of diluent effect on extraction of citric acid by trioctyl methyl ammonium chloride + organic solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1103 – 1107.
- [24]. Bilgin, M., Arısoy, Ç., Kırbaşlar, Ş.İ., 2009, Extraction equilibria of propionic and butyric acids with tri-n-octylphosphine oxide/diluent systems, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 3008 – 3013.
- [25]. Datta, D., Aşçı, Y.S., Tuyun, A.F., 2015, Intensification of citric acid extraction by a mixture of trioctylamine and tridodecylamine in different diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 60, 960 – 965.
- [26]. Bayazit, Ş.S., Uslu, H., İnci, İ., 2009, Comparative equilibrium studies of citric acid by amberlite la-2 or tridodecylamine, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1991 – 1996.
- [27]. Chemarin F., Moussa, M., Chadni, M., Pollet, B., Lieben, P., Allais, F., Trelea, I.C., Athes, V., 2017, New insights in reactive extraction mechanisms of organic acids: an

experimental approach for 3-hydroxypropionic acid extraction with tri-n-octyl amine, *Separation and purification technology*, 179, 523 – 532.

- [28]. Datta, D., Marti, M.S., Uslu, H., Kumar, S., 2016, Extraction of levulinic acid using tri-n-butyl phosphate and tri-n-octylamine in 1-octanol: column design, *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 66, 407 – 413.
- [29]. Rawetkar, K., Shende, D.Z., Wasewar, K.L., 2016, Effect of temperature on reactive extraction of gallic acid using tri-n-butyl phosphate, tri-n-octylamine and aliquat 336, *J. Chem. Eng. Data*, 61, 3217 – 3224.
- [30]. Uslu H., 2017, Evaluation of extractability of 2,4,6-trinitrophenol by secondary amine extractant in alcohols: equilibrium and molecular dynamic study, *Separation and purification technology*, 173, 151 – 155.
- [31]. Datta D., Marti, E.S., Pal, D., Kumar, S., 2017, Equilibrium study on the extraction of levulinic acid from aqueous solution with aliquat 336 dissolved in different diluents: solvent's polarity effect and column design, *J. Chem. Eng. Data*, 62, 3 – 10.
- [32]. Rawetkar, K., Shende, D.Z., Wasewar, K.L., 2017, Modeling and optimization of reactive extraction of gallic acid using rsm, *Chemical engineering communications*, 204 (4), 522 – 528.
- [33]. Brouwer, T., Blahusiak M., Babic, K., Schuur, B., 2017, Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid, *Separation and purification technology*, 185, 186 – 195.
- [34]. Mungma, N., Kienberger, M., Siebenhofer, M., 2017, Reactive extraction of lactic acid with trioctylamine/octanol/n-undecane, *2017 AIChE annual meeting*, Minneapolis, United States.
- [35]. Athankar, K.K., Wasewar, K.L., Varma, M.N., Shende, D.Z., 2017, Recovery of glutaric acid using tri-n-butyl phosphate: effect of diluents and temperature, *Journal of chemical Engineering&process technology*, 8 (2), 326.
- [36]. Hano, T. Matsumoto, M., Ohtake, T., Sasaki, K., Hori F., Kawano, Y., 1990, Extraction equilibria of organic acids with tri-n-octylphosphineoxide, *Journal of chemical engineering of Japan*, 23 (6), 734 – 738.
- [37]. Tuyun, A.F., Uslu, H., 2012, Reactive extraction of cyclic polyhydroxy carboxylic acid using trioctylamine (toa) in different diluents., *J. Chem. Eng. Data.*, 57, 2143 – 2146.
- [38]. Uslu, H., Kırbaşlar, Ş.İ., 2010, Solvent effects on the extraction of malic acid from aqueous solution by secondary amine extractant, *Separation and purification technology*, 71, 22 – 29.
- [39]. Cascaval D., Kloetzer, L., Galaction, A.I., 2011, Influence of organic phase polarity on interfacial mechanism and efficiency of reactive extraction of acetic acid with tri-n-octylamine, ., *J. Chem. Eng. Data.*, 56, 2521 – 2526.

- [40]. Agrawal, A., Sahu, K.K., 2009, An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of hazardous materials*, 171, 61 – 75.
- [41]. Uslu, H., Kırbaşlar, Ş.İ., 2013, Effect of temperature and initial acid concentration on the reactive extraction of carboxylic acids, *J. Chem. Eng. Data*, 58, 1822 – 1826.
- [42]. Datta, D., Kumar S., Wasewar, K.L., 2011, Reactive extraction of benzoic acid and pyridine-3-carboxylic acid using organophosphoric and aminic extractant dissolved in binary diluent mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 3367 – 3375.
- [43]. Juang, R.S., Huang, R.H., 1997, Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant, *The chemical engineering journal*, 65, 47 – 53.
- [44]. Hong, Y.K., Hong, W.İ., 1999, Reactive extraction of lactic acid with mixed tertiary amine extractants, *Biotechnology techniques*, 13, 915 – 918.
- [45]. Kyuchoukov, G., Marinova, M., Molinier, J., Albet, J., Malmay, G., 2001, Extraction of lactic acid by means of a mixed extractant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5635 – 5639.
- [46]. Qin, W., Li, Z., Dai, Y., 2003, Extraction of monocarboxylic acids with trioctylamine: equilibria and correlation of apparent reactive equilibrium constant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6196 – 6204.
- [47]. Kyuchoukov, G., Marinova, M., Albet, J., Molinier J., 2004, New method for the extraction of lactic acid by means of a modified extractant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1179 – 1184.
- [48]. Maisura, J.L., Hossain, M., 2007, Equilibrium studies of the extraction and re-extraction of lactic acid., *J. Chem. Eng. Data*, 52, 665 – 670.
- [49]. Bayazıt, Ş.S., Uslu, H., İnci, İ., 2011, Comparison of the efficiencies of amine extractants on lactic acid with different organic solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 750 – 756.
- [50]. Keshav A., Wasewar, K.L., Chand, S., Uslu, H., 2009, Effect of binary extractants and modifier-diluent systems on equilibria of propionic acid extraction, *Fluid phase equilibria*, 275, 21 – 26.
- [51]. Keshav A., Wasewar, K.L., Chand, S., 2009, Extraction of propionic acid with tri-n-octylamine in different diluents, *Separation and purification technology*, 63, 179 – 183.
- [52]. Hong, Y.K., Hong, W.İ., 2004, Influence of chain length of tertiary amines on extractability and chemical interactions in reactive extraction of succinic acid, *Korean J. Chem. Eng.*, 21 (2), 488 – 493.
- [53]. Keshav A., Wasewar, K.L., Chand, S., 2008, Extraction of propionic acid using different extractants (Tri-n-butylphosphate, tri-n-octylamine, aliquat 336), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6192 – 6196.

- [54]. Kirsch T., Maurer, G., 1996, Distribution of oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1722 – 1735.
- [55]. Keshav A., Norge, P., Wasewar, K.L., 2012, Reactive extraction of citric acid using tri-n-octylamine in nontoxic natural diluents: Part 1 equilibrium studies from aqueous solutions, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 167, 197 – 213.
- [56]. Szternel, D., Rosocka, M.R., Wasniewski, M., 2013, Removal of low molecular organic acids from aqueous solutions with reactive extraction, *Polish journal of chemical technology*, 15 (4), 5 – 9.
- [57]. Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., 2009, Reactive extraction of formic acid by amberlite la-2 extractant, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 48 – 53.
- [58]. Uslu, H., Datta, D., Kumar S., 2014, Reactive extraction of oxoethanoic acid (glyoxylic acid) using amberlite la-2 in different diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 59, 2623 – 2629.
- [59]. Uslu, H., Kırbaşlar, Ş.İ., 2009, Purification of l-malic acid from aqueous solution by a method of reactive extraction, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2819 – 2826.
- [60]. Uslu, H., Datta, D., 2015, Experimental and theoretical investigations on the reactive extraction of itaconic acid using trioctylamine, *J. Chem. Eng. Data*, 60, 1426 – 1433.
- [61]. Pal, D., Tripathi, A., Shukla, A., Gupta, K.R., Keshav, A., 2015, Reactive extraction of pyruvic acid using tri-n-octylamine diluted in decanol/kerosene: equilibrium and effect of temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 60, 860 – 869.
- [62]. Pal, D., Keshav, A., 2014, Extraction equilibria of pyruvic acid using tri-n-butylphosphate: influence of diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 59, 2709 – 2716.
- [63]. Datta, D., Kumar S., 2014, Extraction of pyridine-2-carboxylic acid (picolinic acid) using nontoxic extractant and diluent systems, *J. Chem. Eng. Data*, 59, 1540 – 1548.
- [64]. Frieling, P.V., Schügerl, K., 1999, Recovery of lactic acid from aqueous model solutions and fermentation broths, *Process biochemistry*, 34, 685 – 696.
- [65]. Deliang, L., Fei, Y., Zhixian, C., 2012, Reactive extraction of nicotinic acid with trialkylamine in n-octanol, *Chinese journal of chemical engineering*, 20 (5), 843 – 848.
- [66]. Demesa, A.G., Laari, A., Tirronen, E., Turunen, I., 2015, Comparison of solvents for the recovery of low-molecular carboxylic acids and furfural from aqueous solutions, *Chemical engineering research and design*, 93, 531 – 540.
- [67]. Datta, D., Uslu, H., Kumar S., 2015, Intensification of picolinic acid extraction with tri-n-butylphosphate and tri-n-octylamine in three different diluents, *Chemical engineering research and design*, 95, 105 – 112.
- [68]. Blahusiak, M., Schlosser, S., Martak, J., 2013, Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid, *Separation and purification technology*, 119, 102 – 111.

- [69]. Martı, M.E., Gurkan, T., 2015, Selective recovery of pyruvic acid from two and three acid aqueous solutions by reactive extraction, *Separation and purification technology*, 156, 148 – 157.
- [70]. Aşçı, Y.S., İnci, İ., 2009, Extraction of glycolic acid from aqueous solutions by amberlite la-2 in different diluent solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2791 – 2794.
- [71]. Zhou, Z., Li, Z., Qin, W., 2013, Reactive extraction of saturated aliphatic dicarboxylic acids with trioctylamine in 1-octanol: equilibria, model and, correlation of apparent reactive equilibrium constants, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 10795 – 10801.
- [72]. http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Citric-acid,MDA_CHEM-100241, [Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2018].
- [73]. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/citric-acid-market-85568353.html>, [Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2018].
- [74]. Gopal, R., Keshav, A., Seema, 2011, Equilibrium extraction studies of dicarboxylic acids using aliquat 336 in ethylene chloride, *2011 Nirma university international conference on engineering*, 8-10 December 2011, Ahmedabad.
- [75]. <https://www.fishersci.com/shop/products/maleic-acid-99-acros-organics-5/p-3734387>, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [76]. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/maleic-anhydride-market-31705758.html>, [Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2018].
- [77]. Martinez, F.A.C., Balciunas, E.M., Salgado, J.M., Gonzalez, J.M.D., Converti, A., Oliveira, R.P.S., 2013, Lactic acid properties, applications and production: a review, *Trends in food science&technology*, 30, 70 – 83.
- [78]. <http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:422>, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [79]. <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/polylacticacid.asp>, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [80]. http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-TR-Site/tr_TR/-/USD/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-100366&Origin=PDP, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [81]. Keshav A., Chand, S., Wasewar, K.L., 2008, Equilibrium studies for extraction of propionic acid using tri-n-butyl phosphate in different solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1424–1430
- [82]. http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Propionic-acid,MDA_CHEM-800605, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [83]. <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/propionic-acid-derivatives.asp>, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].

- [84]. Kurzrock, T., Weuster-Botz, D., 2010, Recovery of succinic acid from fermentation broth, *Biotechnol Lett.*, 32, 331 – 339.
- [85]. http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Succinic-acid,MDA_CHEM-100681, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [86]. <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/succinic-acid.asp>, [Ziyaret tarihi: 19 Nisan 2018]
- [87]. Manzak, A., Inal, M., 2014, Investigation of the oxalic acid extraction with different extractant in the emulsion type liquid membrane, *The 2014 world congress on advances in civil, enviromental, and materials research (ACEM14)*, 24-28 August 2014, Busan.
- [88]. <https://www.fishersci.com/shop/products/oxalic-acid-98-anhydrous-acros-organics-3/p-3598437>, [Ziyaret tarihi: 21 Haziran 2018].
- [89]. https://www.marketinsightsreports.com/reports/09072421/global-oxalic-acid-market-outlook-2017-2022#utm_source=whatech&utm_content=whatech.com/403688 [Ziyaret tarihi: 19 Nisan 2018]
- [90]. <http://www.wnky.com/story/37107446/oxalic-acid-market-report-comprising-of-key-players-growth-factors-latest-trends-and-revenue-forecast-2021> [Ziyaret tarihi: 19 Nisan 2018]
- [91]. Wang, H., Qin, W., Li, Y.G., Fei, W., 2014, Distributions of hydrochloric acid between water and organic solutions of tri-n-octylphosphine oxide: thermodynamic modeling, *Industrial engineering&chemical research*, 53, 12111 – 12121.
- [92]. Kumar, S., Babu, B.V., 2009, Extraction of pyridine-3-carboxylic acid using 1-dioctylphosphoryloctane (Topo) with different diluents: equilibrium studies, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2669 – 2677.
- [93]. <https://www.fishersci.com/shop/products/tri-n-octylphosphine-oxide-99-acros-organics-3/p-3737674> [Ziyaret tarihi: 21 Nisan 2018].
- [94]. Aşçı, S., İnci, İ., 2009, Extraction equilibria of propionic acid from aqueous solutions by Amberlite LA-2 in diluent solvents, *Chemical engineering journal*, 155, 784 – 788.
- [95]. <https://www.fishersci.com/shop/products/di-n-octylamine-97-acros-organics-3/p-3736358> [Ziyaret tarihi: 21 Nisan 2018].
- [96]. Kurzrock, T., Weuster-Botz, D., 2011, New reactive extraction systems for separation of bio-succinic acid, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 34, 779 – 787.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Erdem Hasret
Doğum Yeri	Bursa
Doğum Tarihi	16.10.1986
Uyruğu	■T.C.□ Diğer:
Telefon	(535) 681 76 70
E-Posta Adresi	erdemhasret@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	30.06.2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Teknik Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı
Mezuniyet Tarihi	10.06.2010

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı
Mezuniyet Tarihi	10.09.2018

Makale ve Bildiriler
Hasret, E., Kırbaşlar, Ş.İ., Uslu H., 2018, Extraction of citric acid and maleic acid from their aqueous solutions using a phosphorous bonded extractant, tri-n-octylphosphineoxide (Topo) and a seconder amine, dioctylamine (Doa), <i>Journal of chemical & engineering data</i> , 63, 39 – 48.
Hasret, E., Ipekoglu, M., Altintas, S., Ipekoglu, N.A., 2012, Micro-wave assisted synthesis of hydroxyapatite for the removal of lead(II) from aqueous solutions, <i>Environmental science and pollution research</i> , 7, 2766 – 2775.

Kırbaşlar, Ş.İ., Hasret, E., Uslu H., 2017, Extraction of carboxylic acids from aqueous solutions with the extractant system solvent / (trioctylphosphineoxide or dioctylamine or tricine), *10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10)*, 1-5 October 2017, Barcelona.

