



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HETEROSİKLİK MONOKARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU
ÇÖZELTİDEN AMİN/SEYRELTİCİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİ İLE
EKSTRAKSİYONU**

Özlem YALÇINKAYA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Aynur ŞENOL

H. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR

Şubat, 2018

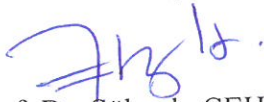
İSTANBUL

Bu çalışma, 5.02.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

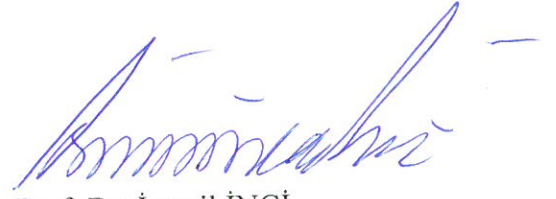
Tez Jürisi



Prof. Dr. Aynur ŞENOL(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



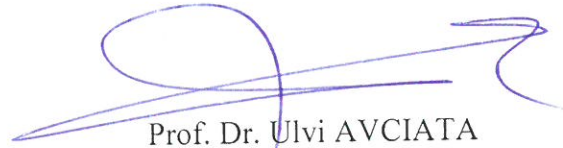
Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Selin Ş. SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Esenyurt Üniversitesi
Mühendislik ve 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 aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar desteğini ve yardımını hissettiğim, bana yol gösterici olan sayın danışman hocam Prof. Dr. Aynur ŞENOL'a teşekkürlerimi, saygılarımı ve minnetlerimi sunarım. Sayın Yard. Doç. Dr. İ.Metin HASDEMİR ve Doç. Dr. Lütfullah SEVGİLİ hocalarıma yardımlarından dolayı teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini ve güvenlerini arkamda hissederek yürüdüğüm aileme başta babam Mehmet YALÇINKAYA'ya, Yeşim YALÇINKAYA'ya ve tez yazım aşamasındaki emekleriyle eşim Fatih YILMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Bu tezi hayatım boyunca bana ışık olan annem Melek YALÇINKAYA'ya ithaf ediyorum.
Şubat 2018 Özlem YALÇINKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xixii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU	1
1.2. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONUNA İLİŞKİN ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SEÇİMİ	4
1.3. FAZLAR KURALI	7
1.4. NERNST DAĞILIM KANUNU	8
2. GENEL KISIMLAR	10
2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TEMELLERİ	10
2.2. REAKTİF EKSTAKSİYONDA EKSTRAKTAN SEÇİMİ	11
2.3.SEYRELTİCİ ORGANİK ÇÖZÜCÜNÜN ÖZELLİKLERİ VE EKSTRAKSİYONDAKİ ROLÜ	12
2.4. ORGANİK FAZDAN KARBOSİLİK ASİDİN REJENERASYONU.....	14
2.5. TERMODİNAMİK DENGE	15
2.6. EKSTRAKSİYON ETKİNLİĞİ KRİTERLERİ.....	16
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	18
3.1. DENEMELERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	18
3.1.1. Alamine 300 Özellikleri.....	18
3.1.2. Halkalı Organik Asitler Ve Alifatik Çözücüler	19
3.2. EKSTRAKSİYON DENEMELERİ.....	23
3.2.1. Deneyin Yapılış	24
3.2.2. Amin ve Asit Konsantrasyonlarının Tayini	25
4. BULGULAR.....	27

4.1. SAF ÇÖZÜCÜLERİN ASİT AYIRMA KAPASİTELERİNİN GRAFİKSEL GÖSTERİMİ	27
4.2. DEĞİŞİK AMİN KONSANTRASYONUNDAKİ ALAMİNE 300/SEYRELTİCİ ÇÖZÜCÜ KARIŞIMI İLE ELDE EDİLEN SULU FAZ ASİT EKSTRAKSİYONU VERİLERİ	29
4.3. DEĞİŞİK SULU FAZ BAŞLANGIÇ ASİT KONSANTRASYONUNA BAĞLI OLARAK %6 ALAMİNE 300/SEYRELTİCİ SİSTEMİ İLE ELDE EDİLEN ASİT EKSTRAKSİYONU VERİLERİ	47
4.4. HALKALI KARBOKSİLİK ASİTLERİN AYIRMA ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	67
EKLER	70
EK1. Sulu asit çözeltilisine ilişkin deneysel konsantrasyon ve pH değerlerinden türetilen pH kalibrasyon eğrisi	70
EK2. Alamine 300/seyreltici çözücü karışımlarının hazırlanması ve konsantrasyon tayini..	74
EK3. Sulu faz asit çözeltilisinin hazırlanması ve konsantrasyon tayini	74
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: A ve B atomlarından oluşan bir dipol molekülünün gösterişi.....	3
Şekil 1.2: Alfa mevkiinde aktif hidrojen içeren bileşikler	6
Şekil 1.3: A, B ve C'den oluşan üç bileşenli sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemine ait üçgen faz diyagramı.....	8
Şekil 1.4: Çözünürlük eğrisi, dağılma katsayısı ve bağlantı doğruları arasındaki ilişki (A su, B solvent, C solüte, RS bağlantı doğrusu, R rafinat faz kompozisyonu, S solvent fazı kompozisyonu).....	9
Şekil 3.1: Alamine 300'ün muhtemel kimyasal yapısı.....	18
Şekil 3.2: Alamine 300'e ilişkin GC-MS analiz sonuçları.....	19
Şekil 4.1.1: Saf seyrelticilere ilişkin asi ayırma etkinliklerinin karşılaştırılması A.2-Furoik asit; B. Tetrahidro-2-furoik asit; C. Alfa-okso-2-furanasetik asit Parantez içindeki veriler sulu faz başlangıç asit konsantrasyonunu temsil etmektedir.....	27
Şekil 4.1.2: Saf seyrelticilere ilişkin asit ekstraksiyonu etkinliklerinin karşılaştırılması: D. Kinik asit; E. 2-Pikolinik asit; F. Orotik asit. Parantez içindeki veriler sulu faz başlangıç asit konsantrasyonunu temsil etmektedir.....	28
Şekil 4.2.1: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.....	30
Şekil 4.2.2: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.....	30
Şekil 4.2.3: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.....	31
Şekil 4.2.4: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.....	31
Şekil 4.2.5: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.....	33
Şekil 4.2.6: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği	33
Şekil 4.2.7: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.....	34
Şekil 4.2.8: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.....	34

Şekil 4.2.9: AO2FAA için Alamine 300 konsantasyonuna karşı D grafiği.....	36
Şekil 4.2.10: AO2FAA için Alamine 300 konsantasyonuna karşı E grafiği	36
Şekil 4.2.11: AO2FAA için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_t grafiği.....	37
Şekil 4.2.12: AO2FAA için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_s grafiği.....	37
Şekil 4.2.13: Kinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı D grafiği.....	39
Şekil 4.2.14: Kinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı E grafiği.....	39
Şekil 4.2.15: Kinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_t grafiği.....	40
Şekil 4.2.16: Kinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_s grafiği.....	40
Şekil 4.2.17: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı D grafiği.....	42
Şekil 4.2.18: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı E grafiği.....	42
Şekil 4.2.19: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_t grafiği.....	43
Şekil 4.2.20: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_s grafiği.....	43
Şekil 4.2.21: Orotik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı D grafiği.....	45
Şekil 4.2.22: Orotik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı E grafiği.....	45
Şekil 4.2.23: Orotik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_t grafiği.....	46
Şekil 4.2.24: Orotik Asit için Alamine 300 konsantasyonuna karşı Z_s grafiği.....	46
Şekil 4.3.1: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için D grafiği.....	48
Şekil 4.3.2: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için E grafiği.....	48
Şekil 4.3.3: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için Z_t grafiği.....	49
Şekil 4.3.4: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için D grafiği.....	50
Şekil 4.3.5: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için E grafiği.....	50

Şekil 4.3.6: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için Z_t grafiği.....	51
Şekil 4.3.7: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için D grafiği.....	52
Şekil 4.3.8: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için E grafiği.....	52
Şekil 4.3.9: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için Z_t grafiği.....	53
Şekil 4.3.10: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için D grafiği.....	54
Şekil 4.3.11: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için E grafiği.....	54
Şekil 4.3.12: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için Z_t grafiği.....	55
Şekil 4.3.13: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için D grafiği.....	56
Şekil 4.3.14: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için E grafiği.....	56
Şekil 4.3.15: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için Z_t grafiği.....	57
Şekil 4.4.1: Alamine 300/1-heptanol sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.4.2: Alamine 300/2-heptanon sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 4.4.3: Alamine 300/1,2-dikloretan sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.4.4: Alamine 300/n-heptan sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil E1.1: 2-Furoik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	71
Şekil E1.2: Tetrahidro-2-furoik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	71
Şekil E1.3: Alfa-okso-2-furanasetik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	72
Şekil E1.4: Kinik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	72
Şekil E1.5: 2-Pikolinik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	73
Şekil E1.6: Orotik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.....	73

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: Su ve organik çözücülere ait dielektrik sabitleri.....	3
Tablo 3.1: Alamine 300 ^a özelliklerine ilişkin HENKEL Co üretici firma verileri ile GC-MS’de elde edilen analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	18
Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi.....	21
Tablo 3.3: Kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri.....	21
Tablo 3.4: Kimyasal maddelerin atom yapılarının gösterimi.....	22
Tablo 4.2.1: Furoik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	29
Tablo 4.2.2: TH2FA ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	32
Tablo 4.2.3: AO2FAA ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	35
Tablo 4.2.4: Kinik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	38
Tablo 4.2.5: 2-Pikolinik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	41
Tablo 4.2.1: Orotik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.....	44
Tablo 4.3.1: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asidin ekstraksiyon sonuçları.....	47
Tablo 4.3.2: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA’nın ekstraksiyon sonuçları.....	49
Tablo 4.3.3: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asidin ekstraksiyon sonuçları.....	51
Tablo 4.3.4: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA’nın ekstraksiyon sonuçları.....	53

Tablo 4.3.5: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA'nın ekstraksiyon sonuçları.....	55
Tablo E1: Sulu asit çözeltisine ilişkin deneysel konsantrasyon ve pH değerleri.....	70



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C	: Bileşen sayısı
\overline{C}_{AM}	: Organik faz amin konsantrasyonu (mol/l)
\overline{C}_{AM}^0	: Organik faz başlangıç amin konsantrasyonu (mol/l)
C_{HA}	: Disosiyе olmamış sulu faz asit konsantrasyonu (mol/l)
\overline{C}_{HA}	: Asit-amin kompleksinde yer alan asidin toplam konsantrasyonu (mol/l)
\overline{C}_{HA}^S	: Solvent karışımındaki seyrelticiin ekstrete ettiği asit miktarı (mol/l)
\overline{C}_{pq}	: Asit _p -amin _q kompleks konsantrasyonu (mol/l)
C_{TA}	: Sulu faz total asit konsantrasyonu (mol/l)
\overline{C}_{TA}	: Organik faz total asit konsantrasyonu (mol/l)
C_{TA}^0	: Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu (mol/l)
\overline{C}_{TA}^S	: Saf seyrelticiin yalın olarak ekstrete ettiği asit konsantrasyonu (mol/l)
D	: Dağılma katsayısı (veya dağılma oranı)
E	: Ekstraksiyon derecesi (%)
F	: Serbestlik derecesi
HA	: Monokarboksilik asit
$\overline{(HA)_p(NR_3)_q}$: Asit-amin kompleksi
NR_3	: Tersiyer amin
P	: Faz sayısı
$p; q$: Asit _p -amin _q kompleks yapısındaki komponentlerin molekül sayısı
v	: Solvent karışımındaki seyrelticiin hacimce kesri
Z_s	: Stokiyometrik yükleme faktörü
Z_t	: Total amin yükleme faktörü

$(\overline{\text{üst çizgi}})$: Organik faz bileşeni

Yunan simgeleri

β_{pq} : Ekstraksiyon denge sabiti $(\text{mol/l})^{1-p-q}$

β_{pq}^T : Termodinamik denge sabiti $(\text{mol/l})^{1-p-q}$

ε : Dielektrik sabiti

μ : Dipol momenti (D, debye)

Kısaltmalar Açıklama

AO2FAA : Alfa-okso-2-furanasetik asit

GC : Gaz kromatografi

MS : Kütle spektroskopisi

TH2FA : Tetrahidro-2-furoik asit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROSİKLİK MONOKARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİDEN AMİN/SEYRELTİCİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİ İLE EKSTRAKSİYONU

Özlem YALÇINKAYA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Aynur ŞENOL

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu kimya endüstrisinde kıymetli asitlerin fermantasyon çözeltisinden ayrılmasında kullanılan en önemli ayırma yöntemlerinden biridir. Bu çalışma kapsamında heterosiklik yapıdaki asitlerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımı incelenmiştir. Sulu çözeltiden asidi geri kazanmak amacıyla amin/seyreltici çözücü sistemini kullanarak reaktif ekstaksiyonu işlemi uygulanmıştır. Reaktif ekstraktan (çözücü) ise ticari ismi Alamine 300 olan tersiyer amin (R_3N) kullanılmıştır. Amin için seyreltici olarak da polar, apolar, inert ve aktif niteliğindeki n-heptan, 2-heptanon, 1-heptanol ve 1,2-diklorethan konvansiyonel organik çözücüler kullanılmıştır. Denemelerde, kimyasal yapıları itibarıyla halkalı heterosiklik asitler grubuna mensup tetrahidro-2-furoik asit (TH2FA), kinik asit, orotik asit, 2-pikolinik asit, alfa-okso-2-furanasetik asit ve furoik asidin ayırma etkinlikleri birbirinden bağımsız olarak test edilmiştir.

Birinci grup denemelerde, hacimce %3, %6, %9 ve %12 Alamine 300 içeren Amin/seyreltici çözeltileri hazırlanmış olup bu çözücü sistemleri aracılığıyla önceden derişimi bilinen sulu çözeltiden ilgili asitleri (TH2FA, kinik asit, orotik asit, 2-pikolinik asit, alfa-okso-2-furanasetik asit, furoik asit) ekstrakte edilerek dağılım dengeleri incelenmiştir. İkinci grup denemeler kapsamında ise, değişik sulu faz başlangıç asit konsantrasyonuna karşılık %6 Alamine 300/seyreltici çözücü sisteminin ekstraksiyon etkinliği incelenmiştir. Bu bağlamda, seyreltici olarak kullanılan n-heptan, 2-heptanon, 1-heptanol ve 1,2-diklorethan seyrelticinin amin-asit solvasyon etkinliği ve iki faz arasında asit dağılım dengesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bütün denemeler sabit sıcaklıkta (298 K'de) gerçekleştirilmiştir. Sistem dengesini tanımlayabilmek için de asidin dağılma oranı (D), asidin ekstraksiyon derecesi (%E), aminin yükleme faktörü (Z_t) ve asit/amin stokiometrik oranı (Z_s) karşılaştırma ölçütleri olarak kullanılmıştır. Yapılan deneysel ölçümler sonucunda saf seyreltici ayırma etkinliği n-heptan < 1,2-dikloretan < 2-heptanon < 1-heptanol şeklinde cereyan etmektedir. Amin/seyreltici çözücü sisteminin toplam ayırma etkinliği ise şu sırayı takip etmektedir. n-heptan < 2-heptanon < 1,2-dikloretan \cong 1-heptanol. Amin ekstraksiyonu üzerine asidin kimyasal yapısının etkisi de gözlemlenmiş olup önemli bir ekstraksiyon etkeni olarak dağılma sürecini belirlemektedir. Elde edilen bulgulara göre, seyreltici tipine bakılmaksızın Alamine 300/seyreltici sistemine ilişkin asit ayırma etkinliği şu şekilde gerçekleşmektedir: orotik asit > alfa-okso-2-furanasetik asit > furoik asit > tetrahidro-2-furoik asit > 2-pikolinik asit > kinik asit. Ayırma etkinliği açısından orotik ve alfa-okso-2-furanasetik asitlerin dağılım dengesi seyreltici yapısına tabi değildir, buna karşılık furoik ve tetrahidro-2-furoik asitlerin fazlar arasındaki dağılımı seyreltici tipinden etkilenmektedir. Kinik asit ise, hidrofil yapısı nedeni ile, düşük amin ilgisi sergilemektedir.

Elde edilen bulgular kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar tablolar, grafikler üzerinde değerlendirilmiştir.

Şubat 2018, 100 sayfa.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon; Amin; Heterosiklik Asit; Seyreltici; Dağılma Dengesi

SUMMARY

M.Sc. THESIS

EXTRACTION OF HETEROCYCLIC MONOCARBOXYLIC ACIDS FROM AQUEOUS SOLUTION BY AMINE/DILUENT SOLVENT SYSTEM

Özlem YALÇINKAYA

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Aynur ŞENOL

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. İ. Metin HASDEMİR

Liquid-liquid extraction is the most promising and effective chemical process used for the separation of valuable carboxylic acids from the fermentation broth. In this study, the separation of heterocyclic acids from aqueous solution by reactive extraction using amine diluent solvent system was investigated. The main goal is placed on exploring the distribution behavior of the acid between water and organic solvent and the factors affecting the liquid-liquid equilibrium of the examined extraction system. The recovery of heterocyclic acids from aqueous solution was carried out by means of a commercial extractant Alamine 300, a mixture of tertiary aliphatic amines with three octyl amine being prevalent, dissolved in various diluents of polar, nonpolar, active and inert types, i.e., n-heptane, 2-heptanone, 1-heptanol and 1,2-dichloroethane.

Distribution of tetrahydro-2-furoic acid, quinic acid, orotic acid, 2-picolinic acid, alpha-oxo-2-furanacetic acid and furoic acid between water - and Alamine 336/diluent solvent system, as well as a comparison with the extraction equilibria of pure diluent alone have been studied at 298 K. The effect of the acid structure, acid and amine concentrations and the diluent type over the distribution equilibrium of the acid is evaluated through comparing the extractabilities of the above mentioned six acids containing different functional groups on the heterocyclic ring

to which a carboxylic group (COOH) is connected. Mainly, two group experiments have been carried out consecutively; (1) the extractability of the acid at a fixed initial concentration in the aqueous phase has been studied against varying the concentration of Alamine 300 in the amine/diluent mixture restricted in the ranges of 3%, 6%, 9% and 12% by volume for each examined diluent (n-heptane, 2-heptanone, 1-heptanol and 1,2-dichloroethane), (2) By using a constantly fixed content of 6% (by volume) Alamine 300 in the amine/diluent solvent mixture, the extraction equilibrium of the acid has been explored against varying the initial aqueous acid concentration and the diluent type. Details underlying some aspects of selection of an appropriate diluent for the Alamine 300 are discussed. To enable a more quantitative comparison, the phase behavior of relevant acids was analyzed in terms of four extraction factors, namely distribution ratio of the acid (D), extraction degree of the acid (%E), amine loading factor (Zt) and stoichiometric loading factor (Zs). The experimental results show that the extraction efficiency of pure diluent alone is ranging in the order: n-heptane < 1,2-dichloroethane < 2-heptanone < 1-heptanol, while the uptake capacities of Alamine 300/diluent mixture appear as follows: n-heptane < 2-heptanone < 1,2-dichloroethane < 1-heptanol, and orotic acid > alfa-oxo-2-furanacetic acid > furoic acid > tetrahydro-2-furoic acid > 2-picolinic acid > quinic acid. The distribution behavior of orotic and alfa-oxo-2-furanacetic acids is almost invariably sensitive to the diluent structure, while furoic and tetrahydro-2-furoic acids play an intermediate role on this account. Quinic acid is ineffectively extractable by the amine due to a hydrophilic nature of the acid. The results are shown on relevant graphs and tables.

February 2018, 100 pages.

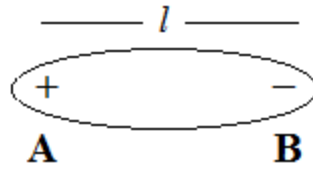
Keywords: Extraction; Amine; Heterocyclic Acid; Diluent; Distribution Equilibria

1. GİRİŞ

1.1.SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Herhangi bir solid veya sıvı karışımında bulunan bir veya birkaç maddeyi, bir çözücü veya çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayırma ameliyesine ekstraksiyon denir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ise, çözelti içinde çözünmüş bulunan bir maddenin, çözelti ile karışmayan ve solvent olarak bilinen başka bir sıvıya transfer edilmesi işlemidir [1-4]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yardımıyla bileşenlerin ayrılması için iki sıvı fazın bulunması gerekmektedir. Solventin ilavesinden sonra, çözünen madde (solüte) bakımından zenginleşen faza *ekstrakt veya solvent faz*, çözünen madde bakımından fakirleşen faza da *rafinat veya sulu faz* adı verilir. Kimya mühendisliğine dönük ayırma işlemlerinde kütle iletimi direkt veya dolaylı olarak iki farklı yoldan gerçekleşir [2,3]. Direkt kütle iletimi işlemlerinde, doğrudan sisteme ısı vermek ya da almak suretiyle orijinal karışımdan istenilen bileşen ayrılır (örneğin destilasyon, kristalizasyon). Dolaylı kütle iletimi işlemlerinde ise gerekli ayırımı sağlamak için sisteme ayırıcı özellikte olan yardımcı bir madde ilave edilir. Örnek olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu, reaktif ekstraksiyon, ekstraktif destilasyon, azeotropik destilasyon, gaz absorpsiyonu, adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerini sıralayabiliriz. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunu meydana getirebilmek için kullanılacak çözücülerin sulu fazdaki solüteye karşı seçici (selektif) yani ayırıcı olmaları da bilhassa önemlidir. Esas itibarıyla, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ilişkin kütle iletimi, iki çözünmeyen faz arasında ayrılan maddelerin eşit olmayan dağılımlarına dayanır [1,4]. Ekstraksiyon genellikle oda sıcaklığında yapılmakla beraber sıcakta veya soğukta yapılabilir. Sıcakta yapıldığında, ekstraksiyon sıcaklığı hiçbir zaman kullanılan çözücünün kaynama noktasından yüksek olamaz. Soğukta yapıldığında ise sıcaklık bir kristalizasyon veya donma meydana gelmeyecek şekilde seçilmelidir. Ayrıca, fiziksel ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin karışımdaki bileşenlerle hidrojen bağ veya dipol-dipol teşekkülüne yatkın olmalıdır; reaktif ekstraksiyonda ise konvansiyonel bir organik çözücülerde çözünmüş bulunan reaktif çözücünün (veya ekstraktanın) ayrılması istenen bileşenle asit-baz iyon çifti şeklindeki kimyasal bir reaksiyon vermesine bilhassa dikkat etmelidir [4,5].

Birçok maddeleri hidrofil (suyu seven) ve hidrofob (suyu sevmeyen) olmak üzere iki kısma ayırmak mümkündür [4-8]. Hidrofob maddeler hidrofob çözücülerde, hidrofil maddeler hidrofil çözücülerde çözünürler. Fakat maddelerin hidrofil ve hidrofob diye ikiye ayrılması çözünürlük kaidelerini izahtan yoksundur. Herhangi bir maddenin ne derece hidrofil veya hidrofob olduğunu anlamak için sayı ile ifade edilen kantitatif kriterlere ihtiyaç vardır. Zamanımızda maddelerin hidrofil veya hidrofob olması doğrudan doğruya bunların polarlıkları ile izah edilebilir. Polarlık ise, maddenin dipol momenti veya dielektrik sabitini ölçmek suretiyle sayı ile ifade edilebilen bir özelliği temsil eder [6-8]. Anorganik maddeler farklı atomların yer aldığı ion şebekelerinden yapılmış olduklarından *heteropolar* bileşikler diye adlandırılır. Çünkü anorganik maddeyi meydana getiren atomlardan biri pozitif (+), diğeri negatif (-) yükle yüklüdür (örneğin NaCl). Organik maddeler ise genellikle kovalent bağlarla bir arada tutulan elementlerden meydana gelmiş olduklarından *homopolar* (veya *polar*) yapıya sahiptirler. Bilindiği üzere, molekül yapısında yer alan atomlarda protonlar ve elektronlar bulunduğu göre, bütün moleküllerde (+) ve (-) yükler beraberce bulunur. Homopolar maddede, molekülde mevcut bulunan (+) ve (-) elektrik yüklerinin ağırlık merkezi bir ve aynı noktaya düşer. Bundan dolayı bu maddelerin dipol momentleri ve elektrik yüklerinin ağırlık merkezleri arasındaki uzaklık sıfırdır. Ancak organik bileşiklerin oluşumunda kovalent bağların meydana gelmesi esas olduğuna göre, bağı teşkil eden A ve B elementlerinin arasında ortaklaşmış elektron çifti, bu elementlerin elektonegativitesine göre A veya B atomu tarafında daha yoğun bir hale gelebilirler. Böyle maddelerde elektrik yüklerinin ağırlık merkezi aynı bir noktaya düşmez [6-8]. Örneğin Şekil 1'deki B atomunun elektron ilgisi daha fazla ise B üzerinde elektron yoğunluğu daha fazla olur, A ise pozitifmiş gibi kabul edilir. Sonuç olarak pozitif ve negatif yükleri arasında l gibi bir mesafenin olduğu bir dipol molekülü meydana gelir. *Polar maddeler* olarak adlandırılan bu tür maddelerin l 'ye bağlı dipol momentleri (μ) vardır. Dipol momenti hesabı için $\mu = e \times l$ yaklaşımı kullanılır [6,7]. Burada μ dipol momenti, e elemanter yük (e.s. birimi) ve l uzunluktur. Homopolar maddeler için $l = 0$ ve $\mu = 0$ dir. Şu halde bir maddenin (çözücünün) dipol momenti veya bununla elele giden dielektrik sabiti (ϵ) ne kadar büyükse o madde o kadar polardır (veya hidrofildir) denir.



Şekil 1.1: A ve B atomlarından oluşan bir dipol molekülünün gösterişi.

Netice itibarıyla, anorganik maddeler heteropolar yapıya sahip olduklarından dolayı bunlar ancak polar olan çözücülerde çözünebilirler. Mesela su anorganik tuzlar için universal çözücüdür. Örneğin NaCl suda sonsuz çözünür, metil alkolde %60-70 kadar çözünür, etil alkolde daha az çözünür. Alkali anorganik maddelerin $\varepsilon = 20$ olan asetondaki çözünürlükleri yok denecek kadar azdır. Buna karşılık FeCl_3 , KMnO_4 ve HgCl_2 gibi anorganik bileşiklerin asetondaki çözünürlükleri sırasıyla %60, %200 ve %126 mertebesindedir. Dolayısıyla, bu maddelerin tam heteropolar olduğunu iddia etmek mümkün değildir. Bilhassa eterlerin çözücü olarak kullanıldıkları zaman, sabunlaşma problemi yüzünden sulu fazların kalevi olmamasına dikkat etmek lazımdır. Riddick ve ça. [6], çok sayıda organik bileşiklerin standart metotlarla ölçülen dipol momentleri ve dielektrik sabitlerini incelemiştir. Ekstraksiyona dayalı ayırma işlemlerinde çözücü olarak kullanılan homopolar ve heteropolar bileşiklerin dielektrik sabitleri Tablo 1.1’de verilmiştir [6-8].

Tablo 1.1: Su ve organik çözücülere ait dielektrik sabitleri.

Madde	Dielektrik sabiti (ε)
H_2O	80
CH_3OH	34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	26
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	20
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	17
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	14
CHCl_3	5,8
$\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	4,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	2,4
C_6H_6	2,2
Parafinler	1,6-2

Genel olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu hidrometalürjide, kimyasal sentezlerde ve petrol üretiminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Endüstriyel sahada ise, sulu asidik çözeltiden kıymetli metal ionlarının ayrılması, fermentasyonda oluşan asidin geri kazanılması ve atık sudaki zararlı veya toksik maddelerin uzaklaştırılmasına dönük uygulamalarda başlıca sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminden faydalanır. Bunun yanı sıra, (a) fenol, anilin ve nitratlı

aromatiklerin sudan uzaklaştırılması, (b) formik ve asetik asitlerin geri kazanılması, (c) tıbbi ürünler, aromalar, gıda ürünleri gibi ısıya duyarlı maddelerin saflaştırılması, (d) kaprolaktam, akrilik asit ve zirai kimyasalların reaksiyon çözeltisinden geri kazanılması, (e) izomerli aromatik ve alifatik bileşiklerin (o/m/p-ksilen, m/p-kresol, bütadien/bütan) ve yakın kaynama noktalı petrol fraksiyonlarının ayrılması işlemlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerektirir. Özetle, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygulandığı alanlar şunlardır:

1. Direkt ayırma yöntemlerinin pahalı olduğu durumlarda (yakın kaynayan sıvıların ayrılması, relatif uçuculukları yakın veya düşük olan sıvıların ayrılması, kaynama noktası çok yüksek olan karışımların ayrılması, pahalı bir buharlaştırma işlemi yeriner, fraksiyonlu kristalizasyon yerine kullanılır).
2. Direkt ayırma metotlarının başarısız olduğu durumlarda (ısıya duyarlı maddelerin ayrılması, azeotrop karışımlarının ayrılması).

1.2. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONUNA İLİŞKİN ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN SEÇİMİ

Ekstraksiyon işleminin uygulandığı karışımın kimyasal yapısına ve cihazın fiziksel düzenlenmesine bağlı olarak üç çeşit çözücü sistemi kullanılabilir [1,4,5]:

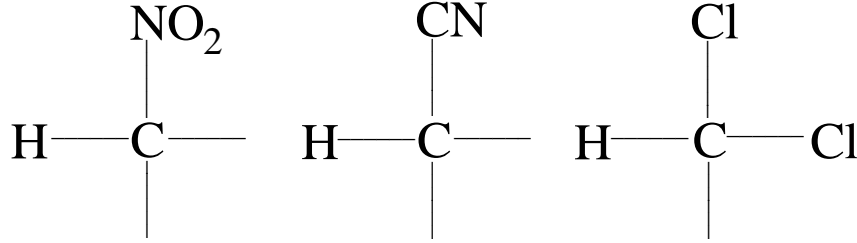
- (a) Tek çözücülü sistemler – Bu tür sistemler ayrılacak olan iki bileşen ve tek bir çözücünden ibarettir. Kademeli veya sürekli temasla işlem yapılabilir. Genellikle, sürekli temasta düzenli olarak dengeye ulaşamaz.
- (b) Çözücü karışımı ihtiva eden sistemler – Çözünürlüğü açısından üçlü bir sistemin dengeye ulaşmasının mümkün olmadığı durumlarda, en az iki bileşenden oluşan ve birbiriyle tamamen çözünebilen bir çözücü karışımı kullanılır. Bu sistemler kademeli ve sürekli olarak işlenebilirler.
- (c) Çift çözücülü sistemler – Ayrılacak sulu karışım, birbirinde çözünmeyen iki çözücü içinde dağıtılır. Bu sistemler en az dört bileşenden ibarettir.

Genellikle elemanter yükü (dipol momentini veya dielektrik sabiti) küçük olan faz *solvent*, elemanter yükü büyük olan faz ise *rafinat* ismini alır. İki faz arasında solütenin dağılıma hızı fazlararası yüzey alanı ile orantılıdır. Fazlararası yüzey alanı ne derece büyük ise, dağılıma hızı o kadar büyük olacağından dinamik dengenin meydana gelmesi o kadar çabuk olur. Solvent ve rafinat fazların yoğunlukları birbirinden ne kadar farklı olursa, fazların keskin sınırlarla ayrılması o kadar kolay olur. Fazların yoğunluklarının birbirine yakın olması veya

ekstraksiyon sisteminde emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddelerinin bulunması durumunda fazların birbirinden ayrılması zorlaşır, hatta imkansızlaşır. Böyle durumlarda, mesela sulu fazda nötral tuzlar çözündürmekle bu fazın yoğunluğunu arttırmak, dolayısıyla, iki fazın keskin bir sınırla ayrılmasını sağlamak mümkündür. Sistemde yağ asidi mevcut ise, ortam kalevi olduğunda sabun oluşumundan dolayı kolaylıkla emülsiyonlar meydana gelir. Bu durumda, çözeltinin pH'nı değiştirmek veya yüksek molekül ağırlıklı monoalkoller (veya polialkoller) gibi emülsiyon kırıcıları kullanmak suretiyle fazların birbirinden ayrılmasını kolaylaştırmak mümkün olur.

Ekstraksiyon prensibinden hareketle, sıvı-sıvı faz dengesi için öngörülen “birbirine benzeyen maddeler birbirinde çözünür” kaidesi geçerlidir. Maddelerin karşılıklı çözünürlükleri ise, bunların hidrojen bağ teşkil etme yatkınlıkları ile izah etmek mümkündür. Kimyasal yapısına bağlı olarak bir maddenin hidrojen köprüsü teşkil edebilmesi için molekülünde ya aktif bir hidrojen atomunun bulunması ya da ortaklanmamış elektron çifti içeren bir elektronegatif atomun bulunması gerekir. “Aktif hidrojen” terimi ise herhangi bir atoma gevşek (labil) olarak bağlanmış bulunan bir hidrojen atomu için kullanılır. Bu şekilde aktif hidrojen içeren atomlara *donör* (hidrojen veya proton veren) atom denir; aktif hidrojen bağlayabilen elektronegatif atomlara da *akseptör* (hidrojen veya proton alan) atom denir. Benzer şekilde bir molekül donör veya akseptör olabilir. Ayrıca, donör atomlu bileşiklere *protik*, akseptör atomlu bileşiklere de *aprotik* ismi verilir. Buna istinaden, alkoller (H–O–R) hidroksil grubunda aktif hidrojen bulunan kuvvetli donör ve protik bileşiklerdir, eter (R–O–R) ve ketonlar (O=R) ise yalnız akseptör atom ihtiva etmektedir. Organik asitler ise karboksil grubu (COOH) sayesinde hem donör hem de akseptör özelliği taşımaktadır. Keza, su molekülünde hem elektronegatif atom hem de aktif hidrojen içerdiğinden, su üç boyutlu hidrojen köprüsü vermektedir. Molekülünde aktif hidrojen ve elektronegatif bir atom ihtiva eden maddeler suda kolaylıkla hidrojen köprüsü meydana getirerek çözünürler. Azot kuvvetli bir akseptör atomu temsil eder. Dolayısıyla, nitratlı (R–NO₂) ve nitrilli (R–CN) organik bileşikler kuvvetli akseptör özelliği sergilemektedir. Buna karşılık, klörlü alifatik ve aromatik bileşiklerdeki Cl atomu elektronegatif olmasına rağmen hidrojen bağ oluşturmaz; fakat bu tür bileşiklerin çok polar olmaları nedeniyle dipol-dipol etkileşime yatkındır. Bir hidrojen atomunun aktif olması için mutlaka elektronegatif bir atoma bağlı olması şart değildir. Şekil 2’de görüldüğü gibi, iki veya daha fazla klor tarafından pozitiflendirilmiş karbon atomuna bağlı hidrojen de aktif

hidrojendir. Keza, alfa mevkiinde nitrat (NO_2) veya nitril (CN) grubu bulunan bileşiklerin yapısında, komşu karbon atomuna bağlı hidrojen aktiftir ve hidrojen köprüsü teşkil edebilir.



Şekil 1.2: Alfa mevkiinde aktif hidrojen içeren bileşikler.

Bundan dolayı alkoller, karboksilli asitler ve aminler moleküllerinde bulunan aktif hidrojen ve elektronegatif atomların sayesinde assosiyasyon (molekül topluluğu) halde bulunurlar ve nispeten karbon sayısı az olan düşük molekül ağırlıklı üyeleri suda ve alkolde her oranda çözünürler. Fakat bu tür maddelerin molekülünde 5-6 tane karbon atomunun eklenmesiyle zincir uzunluğu artacağından asit veya alkol molekülündeki elektronegatif atoma bağlı bulunan hidrojenin labil olma özelliğinin yani aktifliğinin tamamen ortadan kalkmasına neden olur. Bu açıdan, yüksek molekül ağırlıklı karboksilik asitler ve alkoller suda çözünmezler.

Genellikle araştırmacılar [1-5] maddelerin karşılıklı çözünürlüklerini tarif ederken Hecker'in madde sınıflandırılması tablosundan faydalanmaktadır.

1. Üç boyutlu hidrojen köprüsü teşkil etmeye yatkın maddeler, $\varepsilon = 40 - 80$ (su, polialkoller, polikarboksilli asitler, oksoasitler, poliaminler, aminoasitler).
2. Bir tane aktif hidrojen ve bir tane de hidrojen bağlayabilen elektronegatif bir atomu bulunan maddeler, $\varepsilon = 25 - 39$ (monoalkoller, monokarboksilli asitler, monofenoller, monoaminler).
3. Yalnız hidrojen bağlayabilen elektronegatif atomu bulunan fakat aktif hidrojen ihtiva etmeyen bileşikler, $\varepsilon = 10 - 24$ (aldehitler, ketonlar, esterler, eterler, α mevkiinde aktif hidrojen atomu bulunmayan nitro bileşikler ve nitriller, tersiyer aminler).
4. Elektronegatif atomu bulunmayan fakat aktif hidrojen atomu içeren bileşikler, $\varepsilon = 5 - 9$ (kloroform, etilen klorür, dikloretan, trikloretilen, benzen).

5. Moleküllerinde ne elektronegatif atom ne de aktif hidrojen bulunan bileşikler, $\varepsilon = 1,8-4$ (karbon tetraklorür CCl_4 , karbon sulfur CS_2 , aromatik hidrokarbonlar, parafinler).

Genel olarak, herhangi iki maddenin temsil ettiği gruplar birbirine ne kadar yakınsa, bunların birbirlerinde çözünme ihtimalleri o kadar artar.

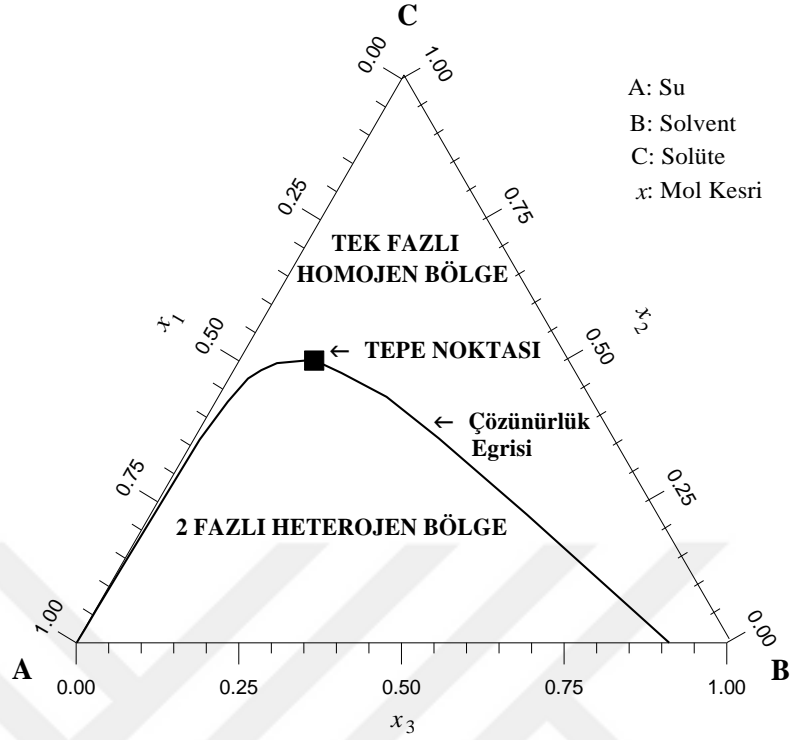
Bir sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesini tasarımılayabilmek için ayrılacak olan karışıma ait denge verilerinin bilinmesi gerekir. Bu amaçla, dağılıma katsayısı, dengedeki fazların birbirinde çözünürlükleri ve ayırma faktörleri (bağlantı doğruları) deneysel olarak tayin edilir.

1.3. FAZLAR KURALI

Ekstraksiyon en az üç maddenin bir araya geldiği ve çoğu kez her üçünün de mevcut iki faz arasında bir arada dengede bulunduğu bir sistemi gerektirir. Bu aşamada fazlar kuralı denge halindeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden belirlenmesi gereken denge faktör sayısını (veya serbestlik derecesini) bildirir.

$$F = C - P + 2 \quad (1.1)$$

Burada, F serbestlik derecesi, diğer bir ifade ile sistemi tanımlamak için belirlenmesi gereken bağımsız değişken sayısını gösterir, C bileşen sayısı ve P faz sayısıdır. Termoelastik sistemlerde denge faktörleri sıcaklık ve basınç olduğundan 2 sayısı buradan gelir. Sabit sıcaklık ve basınçta üç bileşenli bir sistem için $F = 3 - P$ yazılabilir. Ekstraksiyona ilişkin üç komponentli faz diyagramları göz önüne alındığında, tek fazlı homojen sahada serbestlik derecesi 2, iki fazlı heterojen sahada ise 1'dir. Ekstraksiyon işlemi en fazla tepe noktasına kadar sürdürülebilir ve bu noktada sistem değişkensizdir. Şekil 3'te üç komponentli bir sistemin faz diyagramı gösterilmiştir. Ekstraksiyon işlemi iki fazlı heterojen bölgede gerçekleşir. Ekstraksiyon sıcaklığının artmasıyla rafinat ve solvent fazlarının karşılıklı çözünürlükleri artacağından, iki fazlı heterojen bölgenin alanı da küçülmüş olur.



Şekil 1.3: A, B ve C'den oluşan üç bileşenli sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemine ait üçgen faz diyagramı.

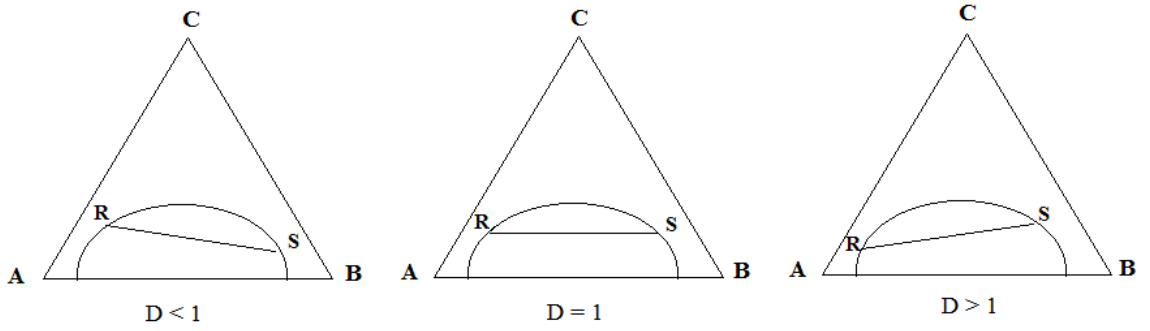
1.4. NERNST DAĞILIM KANUNU

Birbirinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda tamamen çözünebilen üçüncü maddenin ilavesiyle, söz konusu madde her iki faz arasında dağılıma uğrar. Belirli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra ekstrakt ve rafinat fazlardaki bileşenin (solütenin) molce veya ağırlıkça konsantrasyonları sırasıyla C_S ve C_R ise, denge durumundaki sistem için Nernst dağılım kanunu geçerli olmaktadır.

$$D = C_S / C_R \quad (1.2)$$

Burada D dağılım katsayısıdır. Nernst dağılım kanunu olarak tanımlanan bu eşitlik sıvı-sıvı ekstraksiyonun temel prensibini oluşturur. Dengedeki üç bileşenli bir sisteme ilişkin bileşenlerin dağılımları grafiksel olarak üçgen diyagramlarla gösterilir. Buradan hareketle, heterojen bölgede herhangi bir sistem iki faza ayrılır ve bu fazların kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerinde yer alan noktalarla gösterilir. Bu iki noktanın birleştirilmesi ile

oluşan doğruya *bağlantı doğrusu* veya *konode* denir. Şekil 4'te görüldüğü üzere, üç komponentli bir karışımın bir arada dengede bulunan R (rafinat) ve S (solvent) fazlarına ayrıldığında C komponentinin R ve S arasındaki dağılımı RS bağlantı doğrusunun eğimi ile belirlenir. Dağılma katsayısı ise $D = (\text{S fazındaki C konsantrasyonu})/(\text{R fazındaki C konsantrasyonu})$ şeklinde hesaplanır ve solventin C'yi çekebilme kabiliyetine göre $D < 1$, $D = 1$ veya $D > 1$ olur. Eğer solüteye (C maddesine) ilişkin dağılma katsayısı $D > 1$ ise, o takdirde C'nin solvent fazını tercih edeceğinden bu fazdaki miktarı sulu faza oranla daha fazla ve bağlantı doğrusunun eğimi pozitif olur. İki faz arasındaki solütenin eşdeğer dağılımı söz konusu ise, $D = 1$ ve RS hattının eğimi sıfırdır, Burada belirtmek gerekir ki, sıvı-sıvı faz diyagramları tez çalışması kapsamına girmemektedir; dolayısıyla, bu konu üzerinde daha fazla durulmamıştır.



Şekil 1.4: Çözünürlük eğrisi, dağılma katsayısı ve bağlantı doğruları arasındaki ilişki.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TEMELLERİ

Genellikle, heterosiklik monokarboksilli asitlerin ticari boyuttaki üretimi kimyasal senteze dayanır ya da yenilenebilir karbohidratların fermentasyonu ile sağlanır [9]. Bu iki yöntem arasında, proses fleksibilitesi ve kontrolü, dönüşüm, kapasite, ürün ayırma etkinliği, pH, sıcaklık, maliyet vs. gibi kriterlere dayalı yapılan karşılaştırmalarda, reaksiyon süresini gözlemeksizin eşdeğer dönüşüm yüzdesi için fermentasyon yönteminin kimyasal senteze kıyasla yaklaşık %30-%50 oranında kapasite üstünlüğü sergilediği ve geniş fleksibilite (sıcaklık ve basınç çalışma aralığı) özelliğine sahip olduğu görülmüştür [9,10]. Ayrıca, sürekli bir fermentasyon işlemi ile konvansiyonel ayırma yöntemlerinin entegrasyonu kolay olup fermentasyon ürünleri için geniş saflaştırma olanaklarını yaratmak mümkündür.

Fermentasyon çözeltilisinden asidi geri kazanmak için gerekli fiziksel koşulların ve enerjinin diğer birçok işlemlere kıyasla en dolaysız şekli ile kullanılması, ayrılması istenen bileşenlerin (yoğunluk, dipol momenti, dağılma katsayısı, çözünürlük vs gibi) fizikokimyasal özellikleri arasında farklılıklar olduğu sürece, en ekonomik ayırma işlemi olarak pek çok kere reaktif ekstraksiyonu gerektirir [11,12]. Faz denge münasebetlerine değişik difüzyon mekanizmaları ile kontrol edilen kütle transfer hızlarına dayanarak, sürekli bir fermentasyonda sıvı karışımdan asidi ayırmak için reaktif ekstraksiyon, elektrodializ (veya membran teknolojisi), adsorpsiyon ve reaktif destilasyon işlemleri kullanılmaktadır [10,12]. Uygulama alanları olarak, kaynama noktası yüksek, ısıya duyarlı, azeotrop oluşumuna yatkın ve sudaki çözünürlüğü yüksek olan organik maddelerin saflaştırılması bakımından reaktif ekstraksiyon işlemi diğerlerine tercih edilir [10-12]. Buna karşılık, köpük yapma eğilimi gösteren sıvı sistemlerden saf asidi elde etmek için ayırma aracı olarak membranların kullanılması veya esterifikasyon-destilasyon-hidroliz işlemlerinin birlikte yer aldığı reaktif destilasyonun uygulanması avantaj sağlar. Rejenerasyon ve seçicilik problemleri yüzünden özel yapıdaki reçineli maddelere dayalı adsorpsiyon işlemi ise daha az rağbet görmektedir [10-14]. Kapasite ve ayırma etkinliği bakımından solvent ekstraksiyonu üç temel amacı karşılamak üzere tasarlanmaktadır: (1) fazlar arasındaki kütle transfer alanı ve temas süresinin maksimum değerlerinde olacak tarzda solvent ve rafinat fazları temasa getirmektir; (2) aşırı köpük

(emülsiyon) veya üçlü faz oluşumu olmadan kararlı operasyon koşulları altında optimum karışım miktarlarını işleme sokmaktır; (3) ayrılması istenen bileşenin solvent fazı lehine dağılımını sağlamaktır.

Bu alanda yapılan araştırmalar incelendiğinde, ester, alkol, keton, eter, hidrokarbonlar gibi konvansiyonel alifatik veya aromatik çözücülerin asit ekstraksiyonu için pek elverişli olmadığı ortaya çıkmıştır [11,15-19]. Zira, bu tür çözücülere ilişkin asit dağılım katsayısı küçük ve, dolayısıyla, ayırım için gerekli çözücü sarfiyatı büyük olur. Bu nedenle, konvansiyonel çözücülerin yerine ekstraksiyonda asitle iyon-çifti reaksiyonu veren özel yapıdaki reaktif bir ekstraktan tercih edilir.

2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA EKSTRAKTAN SEÇİMİ

Reaktif ekstraksiyon uygulamalarına dönük fermentasyon çözeltilerinden asidin geri kazanımı tercihen polar ve protik seyrelticide çözülmüş bulunan aminler veya fosforlu organik ekstraktanlar vasıtasıyla gerçekleşir. Özellikle, C₁-C₅ mono ve polikarboksilli asitlerin ekstraksiyonunda başarılı sonuçlar veren üç ekstraktan türü yer almaktadır: (1) ticari tersiyer aminler (Alamine 300, 336, Aliquat 336), (2) nötral fosforlu bileşikler (trialkil fosfat, trialkilfosfin oksit, TOPO), (3) alkilfosfonik asit veya türevleridir (di-2-etilheksil fosfonik asit, Cyanex 923) [20-33]. Bu solvent sistemlerine dayalı reaktif ekstraksiyon işleminin avantajları ise fermentasyon çözeltilerinden yüksek oranda asidin geri kazanılması, ekstraktan/seyreltici sisteminin kolayca yeniden kullanılabilir hale getirilmesi, operasyon sıcaklığının düşük olması ve ortamın pH kontrolünün kolay olmasıdır [10-13]. Bilhassa reaktif ekstraksiyonda asitlere karşı kimyasal duyarlılık sergileyen tersiyer aminlerin tercih edilmesinin başlıca nedenleri de büyük miktarlardaki fermentasyon sübstratlarının kullanılabilir olması, sabit pH ve sıcaklıkta asit geri kazanımının yüksek olması ve solvent rejenerasyonunun kolay olmasıdır. Bunun yanı sıra, ekstraksiyon etkinliğini arttırabilmek için genellikle tersiyer amin ve fosforlu organik bileşikten oluşan ikili çözücü karışımının kullanılması tavsiye edilir [27,31-33].

Uzun zincirli alifatik tersiyer aminlere dayalı solvent ekstraksiyonu metodu ilk defa kuvvetli anorganik asitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır [11,12]. Teknik sahada ise, amin sistemleri geniş çapta kıymetli radyoaktif metal iyonlarının ve karboksilik asit ve türevlerinin ekstraksiyonunda kullanılır. Genellikle, sıvı-sıvı ekstraksiyon sisteminde organik faz bileşimi

3 ayrı komponentten oluşur: amin, seyreltici olarak organik çözücü ve emülsiyon problemleri olduğunda modifiye edici. Ekstraksiyon kalitesi yönünden primer ve sekonder aminler çözünürlük ve amid oluşumu problemleri yüzünden çok rağbette değildir [10-15]. En çok ticari tersiyer aminler kullanılır [11,15-33]. Bu konuda Alamine 336 ile yapılan spektroskopik çalışmaların neticesinde, bu solventin disosiyasyon olmamış asit moleküllerini polar amonyum karboksilat iyon-çifti kompleks yapıları oluşturarak bağlayabildiğini Yang ve ç.a. [16] tarafından tespit edilmiştir. Ayrıca, amin-seyreltici-karboksilik asit ekstraksiyon sisteminde dağılım dengesini, dolayısı ile, asit-amin kompleks yapısını doğrudan etkileyebilecek üç önemli faktör ileri sürülmektedir. Bunlar, asidin kimyasal yapısı, asit ve amin konsantrasyonları ve seyreltici solvent tipidir [15-25]. Bazı hallerde, ortamın pH'sı, üçlü faz oluşumu, solvent karışımındaki az etkili çözücünün yerine daha etkin olan başka bir çözücü ile yer değiştirmesi (solventlerin swing etmesi) vs. gibi etkenleri de hesaba katmak gerekir. Nitekim, Yang ve ç.a. [16] ve Şenol ve ç.a.nın [18,22-25] deneysel sonuçlarına göre, amin ekstraksiyon etkinliği asidin kimyasal yapısına bağlı olarak şu şekilde değişmektedir: valerik asit > butirik asit > propanoik asit > levulinik asit > asetik asit > formik asit. Buradan da anlaşılacağı üzere, asit molekülündeki karbon sayısı arttıkça, asidin aminle kompleks teşkil etme yatkınlığı da orantılı artmaktadır. İstisnai bir durum, molekülünde keton ve karboksil grupları bulunan levulinik asitte gözlemlenmektedir. Zira, yapısında keton grubunun varlığı muhtemelen levulinik asidin çözünürlüğü ve asit-amin kompleks oluşumunu büyük ölçüde etkilemektedir.

2.3. SEYRELTİCİ ORGANİK ÇÖZÜCÜNÜN ÖZELLİKLERİ VE EKSTRAKSİYONDAKİ ROLÜ

Yukarıda da belirttiği gibi, amin sistemi için seyreltici olarak kullanılan organik çözücüleri dört grup altında mütalaa etmek mümkündür:

- polar çözücüler,
- apolar çözücüler,
- protik çözücüler,
- aprotik çözücüler.

Ayrıca, hidrojen bağ ve/veya dipol-dipol teşkil etme yatkınlığına göre seyrelticiler iki sınıfa ayrılır: (a) *aktif seyreltici* ve (b) *inert seyreltici*.

Bir seyreltici aktif ya da inert olduğuna karar vermek için referans olarak seyreltici ile asit-amin kompleksi arasında cereyan eden fiziksel etkileşim düzeyine bakılır. Nitekim, kimyasal yapısında fonksiyonel bir grup içeren bütün seyrelticilerin organik fazdaki asit-amin kompleksiyle hidrojen bağ teşkil edebilir veya dipol-dipol etkileşime girebilir nitelikte olduklarından dolayı bunlar aktif olarak sınıflandırılır (örneğin 1-oktanol). Bu durum da, organik fazda iyi solvate olan kalıcı seyreltici-kompleks yapılarının (agregatlarının) oluşmasına yol açar. Eğer seyreltici kompleksle ne hidrojen bağ ne de dipol-dipol teşekkülüne yatkın değilse, o seyreltici inert olarak nitelendirilir (örneğin *n*-hekzan). Umumiyetle, bu tür seyrelticilerin komplekse karşı solvasyon etkisi çok düşük düzeyde olup, organik fazda stabil olmayan kararsız seyreltici-kompleks agregatlarının oluşmasına neden olur. Bu da asidin organik fazda kalmasına engel teşkil eder. Bundan dolayı, amin-inert seyreltici sistemine dayalı asit ekstraksiyonu pek tercih edilmemektedir. Sonuç olarak, bünyesinde fonksiyonel bir grup barındıran bütün polar, protik (donör) ve aprotik (akseptör) seyrelticiler aktif sınıfına dahildir (alkoller, nitratlı bileşikler, alifatik ve aromatik klorlü bileşikler, eterler, esterler, ketonlar vs). Aprotik ve apolar olan alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ise inert olarak kabul edilir (heptan, dekan, benzen, tolüen, ksilen vs). Nitekim, Bizek ve ç.a. [17] ve Şenol ve ç.a. [18,20-25], amin ekstraksiyon etkinliğinin seyreltici tipine bağlı olduğunu ve kronolojik olarak aşağıdaki sırayı takip ettiğini bulmuştur: alifatik hidrokarbonlar < alkyl aromatik hidrokarbonlar < halojenli aromatik bileşikler < eter < ester < keton < aktif hidrojen bulunan (donör) halojenli alifatik hidrokarbonlar < nitrobenzen < alifatik ve aromatik alkoller.

Bu çalışmada, tersiyer amin ve konvansiyonel çözücülerden oluşan Alamine 300/seyreltici solvent sistemi ile heterosiklik (halkalı) monokarboksilik asitlerin sulu fazdan ekstraksiyonu araştırılmıştır. Ticari tersiyer amin olan Alamine 300 için seyreltici olarak da protik, aprotik, polar ve apolar özellikteki konvansiyonel çözücüler kullanılmıştır (*n*-heptan, 2-heptanon, 1-heptanol, 1,2-diklor etan). Hidrojen bağ teşkil etme yatkınlığına göre bir sınıflandırma yapmak gerekiyor ise: (a) *n*-heptan inert çözücüdür (apolar ve aprotik); (b) 2-heptanon aktif çözücüdür (polar ve akseptör); (c) 1-heptanol aktif çözücüdür (polar ve protik/donör); (d) 1,2-diklor etan aktif çözücüdür (polar ve protik/donör). Burada vurgulanması gereken bir husus da, seyreltici yalın olarak karboksilik asidi ekstrakte edemeyebilir, fakat aminle karışım halindeyken yüksek kompleks solvasyonu etkisi sergileyebilir. Amin sistemi için uygun bir seyreltici seçerken şu özellikler dikkate alınmalıdır [10-13]:

1. Dağılma katsayısı. $D > 1$ olmalıdır.
2. Seyrelticiin sudaki çözünürlüğü. Seyreltici ile su arasındaki karşılıklı çözünürlüklerin küçük olması gerekir.

Geri kazanılabilirlik. Bütün ekstraksiyon proseslerinde solventin ürünlerden ayrılması gereklidir. Solventi geri kazanma prosesi genellikle fraksiyonlu destilasyondur. Bu amaçla seyreltici ve ayrılacak bileşenin kaynama noktaları arasındaki fark oldukça büyük olmalıdır. Ayrıca, seyrelticiin diğer bileşenlerle azeotrop oluşturmaması önemlidir.

1. Yoğunluk. Birbiri ile temasta olan fazların yoğunlukları arasındaki fark ne kadar büyükse, fazların birbirinden ayrılması o derece kolay olur. Ayrıca, ekstraksiyonun yapıldığı cihazın kapasitesi de artmış olacaktır.
2. Seyreltici kimyasal reaksiyona girmemeli ve toksik olmamalıdır. Ayrıca, düşük viskoziteye, koroziviteye ve donma noktasına sahip olmalıdır.

2.4. ORGANİK FAZDAN KARBOKSİLİK ASİDİN REJENERASYONU

1. Reaktif ekstraksiyonda, organik fazda çözülmüş bulunan asidi geri kazanmak için “çözünürlük değişimi” veya “geri ekstraksiyon” temeline dayalı farklı teknikler uygulanmaktadır [10,14,15].
2. Sulu bir NaOH çözeltisi ile organik fazdaki asidin geri ekstraksiyonu sağlanır. Bu yöntemle, asit sodium tuzu oluşturarak sulu faza geçer.
3. Sulu bir HCl çözeltisi aracılığıyla organik fazdan karboksilik asidin rejenere olması sağlanır. Bu uygulamada, asit-amin kompleksindeki karboksilik asit yerini kendisinden daha kuvvetli asit olan HCl'ye bırakıp, kendisi ise sulu faza disosiyasyon olmuş halde transfer olur.
4. Temperatur değişimine dayalı asit rejenerasyonu. Organik ve sulu fazdaki maddelerin çözünürlükleri sıcaklıkla orantılı olarak değişmektedir. Buna istinaden, ekstraksiyon işlemi düşük sıcaklıkta, organik fazdan asidin rejenerasyonu ise yüksek sıcaklıkta ve taze su ile gerçekleşir.
5. Seyreltici tipi değişimine dayalı asit rejenerasyonu (swing etkisi). Solvent karışımında yer alan aktif bir seyrelticiin yerine solvasyon etkisi düşük olan inert bir seyrelticiyi yerleştirmek suretiyle asit sulu fazı tercih edeceğinden kolaylıkla rejenere olur.

6. Kaynama noktası düşük olan ve suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı aminler (mesela trimetil amin) aracılığıyla organik fazdaki asidin sulu faza geri ekstraksiyonu gerçekleşir.

2.5. TERMODİNAMİK DENGE

Tamada ve ç.a. [15] ve Şenol ve ç.a. [22-25] tarafından teklif edilen “kütlesel tepkime” yaklaşımından hareketle, ekstraksiyon sistemine ilişkin termodinamik dağılım dengesi aşağıdaki denklem ile tanımlanmaktadır.

$$p\overline{\text{HA}} + q\overline{\text{NR}_3} = \overline{(\text{HA})_p(\text{NR}_3)_q} \quad p=1-k; \quad q=1-l \quad (2.1)$$

Burada, HA disosiyeye olmamış sulu faz asidi, $\overline{\text{NR}_3}$ organik faz tersiyer amini, $\overline{(\text{HA})_p(\text{NR}_3)_q}$ organik fazda oluşan asit-amin kompleksi göstermektedir. Reaksiyonda yer alan organik faz bileşikleri için üst çizgi işareti kullanılmıştır. Üstteki 3 nolu reaksiyona ilişkin termodinamik denge sabiti β_{pq}^T denklem 4 ile tanımlanmaktadır. Parantez içindeki nicelikler aktivitedir ($a = C \times \gamma$, a aktivite, C konsantrasyon, γ aktivite katsayısıdır).

$$\beta_{pq}^T = \frac{\overline{[(\text{HA})_p(\text{NR}_3)_q]}}{[\text{HA}]^p [\overline{\text{NR}_3}]^q} \quad p=1-k; \quad q=1-l \quad (2.2)$$

Seyreltik sulu faz çözeltisinin aktivite katsayısı $\gamma \approx 1$, organik faz bileşiklerinin aktivite katsayılarının oranı da sabit kabul edilirse termodinamik denge sabitinin yerine madde konsantrasyonu temeline dayalı ekstraksiyon denge sabiti β_{pq} niceliği kullanılmaktadır. Buna göre, dengedeki komponentlerin konsantrasyonları, sırasıyla, sulu faz disosiyeye olmamış asit konsantrasyonu C_{HA} (mol/l), organik faz amin konsantrasyonu $\overline{C_{\text{AM}}}$ (mol/l) ve asit-amin kompleks konsantrasyonu $\overline{C_{pq}}$ (mol/l) ise ekstraksiyon denge sabiti β_{pq} denklem 5 aracılığıyla hesaplanmaktadır. Burada β_{pq} 'nin boyutu $(\text{mol/l})^{1-p-q}$ dir. Benzer şekilde, organik faz nicelikleri üst çizgi işareti ile gösterilmiştir.

$$\beta_{pq} = \frac{\overline{C}_{pq}}{C_{HA}^p \cdot C_{AM}^q} \quad p=1-k; \quad q=1-l \quad (2.3)$$

Organik fazda oluşan asit_p-amin_q kompleks yapıları sayıca 1, 2 veya daha fazla olabilir. Komplekslerde yer alan toplam asit konsantrasyonu \overline{C}_{HA} ise, bireysel komplekslerin toplamına eşit olup 6 nolu denklem aracılığıyla hesaplanmaktadır.

$$\overline{C}_{HA} = \sum_{p=1}^k \sum_{q=1}^l p \beta_{pq} C_{HA}^p C_{AM}^q \quad (2.4)$$

Başlangıç asit konsantrasyonu C_{TA}^0 , sulu faz toplam asit konsantrasyonu C_{TA} , seyrelticinin fiziksel olarak ekstrakte ettiği asit konsantrasyonu \overline{C}_{HA}^S ve asit-amin kompleks yapısındaki toplam asit konsantrasyonu \overline{C}_{HA} ise, asidin ekstraksiyon dengesine ilişkin kütle balansı eşitliği denklem (2.4) ile tanımlanmaktadır [18,24,34].

$$C_{TA}^0 = \overline{C}_{HA}^S + \overline{C}_{HA} + C_{TA} \quad (2.5)$$

2.6. EKSTRAKSİYON ETKİNLİĞİ KRİTERLERİ

Genellikle, amin/seyreltici/asit sistemi ile ilişkili ekstraksiyon etkinliği, asit-amin kompleks yapısı ve dağılım dengesi gibi fiziksel büyüklükleri tanımlayabilmek için kriter olarak *dağılım oranı* D , *ekstraksiyon derecesi* E (%), *total amin yükleme faktörü* Z_t ve *stokiyometrik amin yükleme faktörü* Z_s nicelikleri kullanılmaktadır.

$$D = \overline{C}_{TA} / C_{TA} \quad (2.6)$$

$$E = 100 \left(1 - \frac{C_{TA}}{C_{TA}^0} \right) = 100 \frac{\overline{C}_{TA}}{C_{TA}^0} (\%) \quad (2.7)$$

$$Z_t = \overline{C}_{TA} / C_{AM}^0 \quad (2.8)$$

$$Z_s = \frac{\overline{C_{TA}} - \nu \overline{C_{TA}^S}}{\overline{C_{AM}^0}} = \frac{\overline{C_{HA}}}{\overline{C_{AM}^0}} \quad (2.9)$$

Burada, $\overline{C_{TA}}$, C_{TA} , $\overline{C_{HA}}$ ve $\overline{C_{TA}^S}$ sırasıyla organik faz total asit konsantrasyonu, sulu faz total asit konsantrasyonu, organik fazda aminle kompleks teşkil eden asidin konsantrasyonu ve saf seyrelticiin yalnız olarak çekebildiği asit konsantrasyonudur. C_{TA}^0 ve $\overline{C_{AM}^0}$ ise başlangıç asit ve amin konsantrasyonlarıdır, ν de solvent karışımındaki seyrelticiin hacimce kesridir. Formüllerde yer alan niceliklerin konsantrasyonları (mol/l) biriminde verilmiştir.

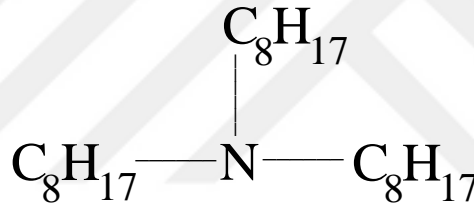
D niceliği, dengedeki organik faz total asit konsantrasyonunun sulu faz total asit konsantrasyonuna oranı ($\overline{C_{TA}}/C_{TA}$) olarak tanımlanmaktadır (denklem 8). Bu faktör, asidin iki faz arasındaki dağılım derecesi hakkında kantitatif bilgi vermektedir. E faktörü ise, organik faz total asit konsantrasyonunun başlangıç asit konsantrasyonuna oranı olup solvent fazına yüzde olarak (%) transfer olan asit miktarını göstermektedir (denklem 9). Amine-seyreltici solvent karışımının total ayırma kapasitesi ise Z_t faktörü ile belirlenmekte ve organik faz total asit konsantrasyonunun başlangıç amin konsantrasyonuna oranı ile ölçülmektedir (denklem 10). Bu faktör aynı zamanda amin-seyreltici solvent sisteminin sinerjistik ayırma etkisi için kriter teşkil etmektedir. Organik fazda baskın olan asit-amin kompleks yapılarının kantitatif olarak tanımlayabilmek için de “net amin yükleme derecesi” veya “stokiyometrik yükleme faktörü” Z_s niceliği kullanılmaktadır (denklem 2.9) [18]. Z_s ’de fiziksel etkileşim yolu ile seyrelticiin ekstrakte ettiği asit miktarı için $\nu \overline{C_{TA}^S}$ düzeltme faktörü yer almaktadır. ν ise solvent karışımındaki seyrelticiin hacimce kesridir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. DENEMELERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

3.1.1. Alamine 300 Özellikleri

Alamine 300 (HENKEL Co), C₇–C₉ düz zincirli, doymuş alkil grupları içeren tersiyer amin karışımıdır. HENKEL Co üretici firmanın verilerine göre Alamine 300'ün ortalama molekül ağırlığı 337 g/mol, yoğunluğu 0,80 g/cm³, yüzey gerilimi ~50 dyn/cm ve sudaki çözünürlüğü <10 ppm dir. Karışımda baskın olan bileşenin tri-*n*-oktil amin olduğuna göre yaklaşımla Alamine 300'ün muhtemel kimyasal yapısı Şekil 5'teki gibi gösterilebilir. Alamine 300 özelliklerine ilişkin HENKEL Co üretici firmanın rapor ettiği veriler ile GC–MS'de elde edilen analiz sonuçları Tablo de karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.1: Alamine 300'ün muhtemel kimyasal yapısı

Tablo 3.1: Alamine 300^a özelliklerine ilişkin HENKEL Co üretici firma verileri ile GC–MS'de elde edilen analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

Özellikler	HENKEL Co verileri ^b	GC–MS analiz sonuçları ^c
Tersiyer amin (% ağırlıkça)	95,0–100,0	83,0
Tri- <i>n</i> -oktil amin (% ağırlıkça)	> 20	53,0
Sekonder amin (% ağırlıkça)	0,0–5,0	16,0
Primer amin (% ağırlıkça)	0,0–1,0	< 1,0
Su içeriği (% ağırlıkça)	0,0–1,0	0,0
Yoğunluk, 293 K (g/cm ³)	0,800	0,805
Ortalama molekül ağırlığı (g/mol)	Veri yok	330-350 ^d
Sudaki çözünürlüğü (293 K)	≤ 10 ppm	≤ 10 ppm
Alevlenme noktası (K)	441	
Fiziksel hal	Sıvı (açık sarı)	
Amin sayısı	150–165	

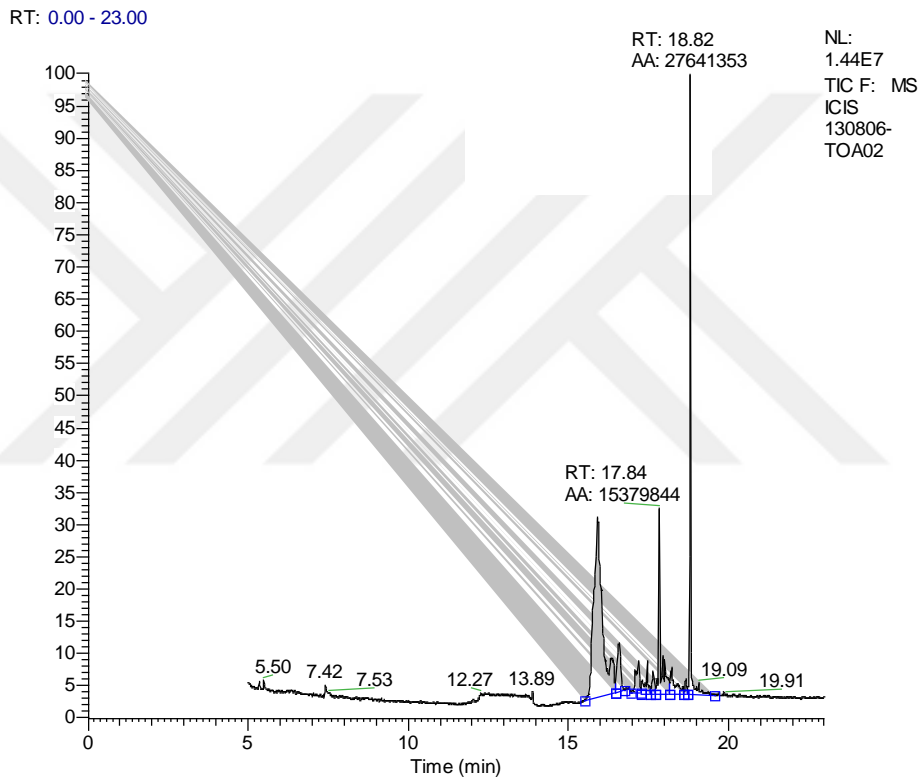
^a Alamine 300 ekstraktını, HENKEL Co üretici firmanın resmi kayıtlı ticari ürünüdür.

^b Alamine 300'e ait özellikler, ürünü tanıtan “Henkel/MID Technical Bulletin” ve “Henkel Safety Data Sheet, 91/155/EEC–ISO 11014–1” firma broşürlerinden temin edilmiştir.

^c GC–MS analiz sonuçları [35] nolu kaynaktan temin edilmiştir.

^d Alamine 300'ün ortalama molekül ağırlığı 337 g/mol olarak bulunmuştur [35].

Özet olarak, Alamine 300'ün kompozisyon tayininde aşağıdaki GC-MS koşulları ve analiz teçhizatı kullanılmıştır (GC cihazı – Thermo Finnigan Trace GC Ultra, MS cihazı – Thermo Trace DSQ; Kolon tipi ZB 5 (I.D. 30 m × 0,25 mm); SSL (Enjeksiyon sıcaklığı) 553 K; Ara bölge (Aux zone) 553 K; Başlangıç sıcaklık 333 K; İlerleme hızı (Ramp rate) 30 K/dak ; Taşıyıcı gaz 1 cm³/dak Helyum gazı; Yer – İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı). Pik alanı spesifikasyonları Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Alamine 300'e ilişkin GC-MS analiz sonuçları.

3.1.2. Halkalı Organik Asitler Ve Alifatik Çözücüler

Kinik asit rengi beyaz kristal yapısı olan bir asittir. Işığa karşı geçirgendir. Erime noktası 168 °C dendir. Suda ve alkolde rahatça çözünür. 2-Furoik asit ilk olarak 1970 lerde Carl Wilhelm Scheele tarafından furan bileşiğinin ilk türevi olarak tanımlanmıştır. Sıcak ve soğuk suda kolayca çözünebilir. Erime noktası 128-132 °C ve kaynama noktası 230-232 °C aralığındadır. 2-Pikolinik Asit nikotinik asitin bir izomeridir. Beyaz renkli bir katıdır ve sudaki çözünürlüğü %0.41 oranındadır. Erime noktası 136-138 °C aralığındadır.

- Tetrahidro-2-furoik asit

1913 yılında Wienhaus tarafından Furoik asitten indirgenmiş bir maddedir. Erime noktası 21 °C ve kaynama noktası 135 °C dir. Daha sonra, 2 furoik asitin paladyum nikelinin alümina üzerine desteklenmiş bimetalik katalizörün şecici hidrojenasyonu ile hazırlanmıştır.

- Orotik Asit

Tarihsel olarak Vitamin B kompleksinin bir parçası olduğuna inanılırdı, orotik asite B₁₃ vitamini denirdi. Ama daha sonra vitamin olmadığı anlaşılmıştır. Bu bileşik mitokondriyel enzim aracılığıyla veya stoplazmik enzimin primidin sentez yoluyla vücutta üretilir. Memelilerin somatik hücrelerinde mutajenik olabilir.

- Alfa-okso-2-furanasetik asit

Erime noktası 92-97 °C ve kaynama noktası 235 °C olan katı bir asittir. Risk statüsü 34 tür. Göz ile temas etmesi durumunda, temas eden göz bol su ile yıkanmalıdır.

- n-Heptan

Erime noktası -90.61 °C ve kaynama noktası 98.42 °C olan düz zincirli bir alkandır. Birçok izomeri vardır.

- 2-Heptanon

İnsan tüketimi için gıdaya doğrudan eklenen katkı maddesi olarak sınıflandırılmıştır. Erime noktası -35.5 °C ve kaynama noktası 151 °C olan renksiz bir sıvıdır.

- 1-Heptanol

Erime noktası -34.6 °C ve kaynama noktası 175.8 °C olan düz zincirli suda az çözünen renksiz bir sıvıdır. Kokusu güzeldir, kozmetikte parfüm üretiminde kullanılır.

- 1,2 Dikloretan

Etilen Diklorür olarak da bilinir. Kokusu kloroforma benzer. Erime noktası -35 °C ve kaynama noktası 84 °C olan renksiz bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü, 20 °C deki su için , 0.87 g/100 ml dir.

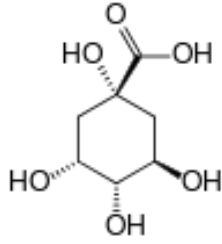
Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi.

No	Madde	IUPAC ismi	Üretici firma	Saflık derecesi (% ağırlıkça)
1.	Alamine 300	Tri-n-oktil amin	Henkel	karışım
2.	2-Furoik asit		Sigma-Aldrich	%98
3.	Tetrahidro-2-furoik asit	2-Tetrahydrofuran carboxylic acid	Merck	%99
4.	Kinik asit	1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylic acid	Sigma-Aldrich	%98
5.	2-Pikolinik asit	Pyridine-2-carboxylic acid	Fluka	%98
6.	Alfa-okso-2-furanasetik asit		Sigma-Aldrich	%97
7.	Orotik asit	2,4-dioxo-1H-pyrimidine-6-carboxylic acid	Sigma-Aldrich	%98
8.	n-Heptan	Heptane	Sigma-Aldrich	
9.	2-Heptanon	Heptane-2-one	Sigma-Aldrich	%98
10.	1-Heptanol	Heptane-1-ol	Sigma-Aldrich	%98
11.	1,2-Diklorethan	1,2 Dikloroethane	Fluka	
12.	0,1 N NaOH-Titrosol	Sodyum hidroksit	Merck	%100
13.	Su	Su		destile

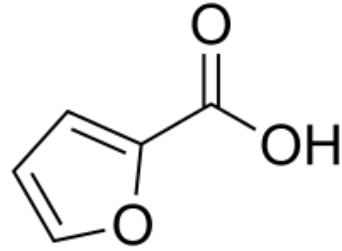
Tablo 3.3: Kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri.

Kimyasal madde	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	Fiziksel hal ^a
2-Furoik asit	C ₅ H ₄ O ₃	112.08	0.55	Katı
Tetrahidro-2-furoik asit	C ₅ H ₈ O ₃	116.11	1.262	Sıvı
Kinik asit	C ₇ H ₁₂ O ₆	192.17	1.35	Katı
2-Pikolinik asit	C ₆ H ₅ NO ₂	123.11	1.30	Katı
Alfa-okso-2-furanasetik asit	C ₆ H ₄ O ₄	140.09	1.423	Katı
Orotik asit	C ₅ H ₄ N ₂ O ₄	156.10		Katı
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	100.20	0.6795	Sıvı
2-Heptanon	C ₇ H ₁₄ O	114.19	0.8	Sıvı
1-Heptanol	C ₇ H ₁₅ OH	116.20	0.8187	Sıvı
1,2-Diklorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96	1.253	Sıvı
Su	H ₂ O	18.015	1	Sıvı

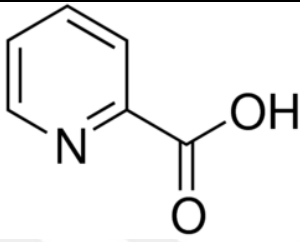
^a Oda sıcaklığında.

Tablo 3.4: Kimyasal maddelerin atom yapılarının gösterimi.

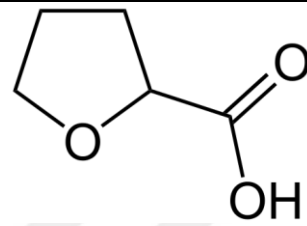
Kinik asit



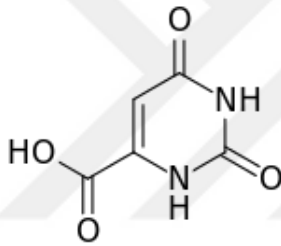
2-Furoik asit



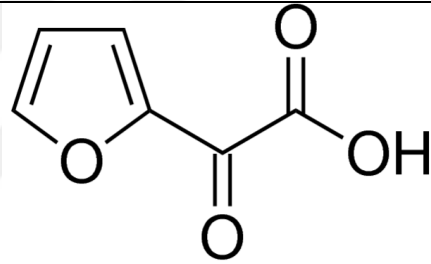
2-Pikolinik asit



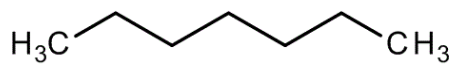
Tetrahidro-2-furoik asit



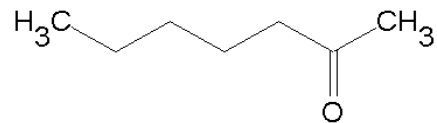
Orotik asit



Alfa-okso-2-furanasetik asit



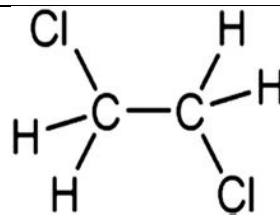
n- Heptan



2-Heptanon



1-Heptanol



1,2-Dikloretan

3.2. EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

Ekstraksiyon denemeleri 50 ml hacimli ekstraksiyon kaplarında yapılmıştır. Herbir ekstraksiyon kabına sulu (asit) ve organik (Alamine 300/seyreltici) fazlardan 10 ml.lik çözeltiler alınarak sabit sıcaklıkta 40-45 dakika süresince temperatur kontrollü manyetik karıştırıcı yardımıyla orta şiddette karıştırılmıştır. Sonra, dengenin tesisi için fazların ayrılma süreleri geniş tutularak, ekstraksiyon sistemi sabit temperatur ortamında 23,8-24 °C’de ve 60-70 dakika süre ile bekletilmiştir. Bütün ekstraksiyon denemelerinde fazların hacim oranları 1/1, ekstraksiyon sıcaklığı ($24 \pm 0,2$) °C ve dengede kalma süresi de 60-70 dakika olarak sabit tutulmuştur. Fazların birbirinden ayrılması işleminden sonra sulu fazdan alınan 2 ml.lik örneklerde asit miktarları titrimetrik yöntemle tayin edilmiştir. Bu amaçla, asit-baz titrasyonu için standart 0,1 N NaOH çözeltisi (Titrosol-Merck) ve fenol ftalein indikatörü kullanılmıştır. Kompozisyon analizinde sulu faz titrimetrik ölçümleri referans teşkil etmiştir (Zira, ön denemelerde organik faz için benzer titrasyon yöntemi uygulanmış ise de yüksek hata oranı yüzünden sonraki denel aşamasında organik faza ilişkin asit kompozisyonu ölçümleri yapılmamıştır). Deneysel olarak ölçülen sulu faz denge ve başlangıç asit konsantrasyonlarına bağlı olarak kütle balansı denkleminde organik faz asit konsantrasyonu hesaplanmıştır ($C_{\text{asit,org}} = C_{\text{asit,başlangıç}} - C_{\text{asit,su}}$ veya $\overline{C}_{\text{TA}} = C_{\text{TA}}^0 - C_{\text{TA}}$, mol/l). Sulu faz pH’ı da herbir asit için ayrı ayrı çizilen standart (pH-sulu asit konsantrasyonu) kalibrasyon eğrisi aracılığıyla bulunmuştur. Konsantrasyonu bilinen standart sulu asit örneklerinin pH değerleri ise Orion 601A pH-metre ile ölçülmüştür. Netice itibarıyla, ekstraksiyona ilişkin sulu faz asit örneğinin ölçülen ve kalibre edilen pH değerlerinin arasındaki sapma oranı en fazla %3 mertebesinde dir.

Alamine 300-seyreltici-halkalı karboksilik asit ekstraksiyon sistemi çerçevesinde asidin iki faz arasındaki dağılıma dengesinin incelenmesine yönelik ekstraksiyon denemeleri iki grup altında mütalaa etmek mümkündür. Burada, Alamine 300/seyreltici bileşimi organik fazı, suda çözünen halkalı karboksilik asit ise sulu fazı temsil etmektedir.

A) Birinci grup denemelerde, Alamine 300/seyreltici çözücü karışımına ilişkin amin

konsantrasyonunu ve de seyreltici tipini değiştirmek suretiyle farklı kimyasal yapıdaki 6 ayrı halkalı karboksilik asidin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılımı incelenmiştir. Bu kapsamda, herbir asit için test edilen 4 ayrı amin derişimine karşılık Alamine 300/seyreltici çözücü sistemlerinin ekstraksiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, yalın olarak saf

seyreltici nin asit çekebilme seviyeleri de değerlendirilmiştir. Bu denemelerde sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

B) İkinci grup denemelerde ise, hacimce %6 amin içeren muhtelif Alamine 300/seyreltici çözücü karışımlarını kullanarak değişik başlangıç konsantrasyonundaki sulu faz asit örnekleri ekstraksiyona tabi tutulmuş ve bu suretle sözü edilen herbir halkalı karboksilik asidin iki faz arasındaki dağılım dengesi ve amin sisteminin ekstraksiyon kapasitesi test edilmiştir. Her iki deney düzeneğinde Alamine 300 için seyreltici olarak n-heptan (inert), 2-heptanon (aprotik), 1-heptanol (protik) ve 1,2-diklore tan (polar) olmak üzere benzer konvansiyonel çözücüler kullanılmıştır.

3.2.1. Deneyin Yapılışı

İlk etapta, Alamine 300-seyreltici-halkalı karboksilik asit ekstraksiyon sistemi çerçevesinde seyreltici olarak farklı kimyasal yapıdaki inert (n-heptan) ve aktif (2-heptanon, 1-heptanol ve 1,2-diklore tan) konvansiyonel organik çözücülerin ayırma etkinliği denenmiştir. Halkalı karboksilik asit olarak da farklı kimyasal yapıdaki 2-furoik asit, tetrahidro-2-furoik asit, kinik asit, 2-pikolinik asit, alfa-okso-2-furanasetik asit ve orotik asit kullanılmıştır.

Bir sonraki deney aşamasında Alamine 300 ve seyreltici kimyasallar kullanılarak her bir seyreltici kimyasal ile %3,%6,%9 ve %12 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmış olup bu çözeltilerin ekstraksiyon kapasiteleri tayin edilmiştir. Bu çözeltiler hazırlanırken 100 ml lik balon jöjeler kullanılmıştır. Çözeltiler hacimce, her bir balon jöjeye %3 lük çözeltiler için, 3 ml Amin alınarak üzeri 100 ml yi tamamlayacak şekilde sırasıyla n-heptan, heptanon, 1-heptanol ve 1,2 diklore tan eklenerek ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bu işlem yapılırken boş ve temiz balonjojenin ve daha sonra ilave edilen kg olarak aminin tartımı hassas terazi ile yapılmıştır. Benzer şekilde hacimce %6,%9 ve %12 konsantrasyonlarında Alamine 300- seyreltici çözeltileri hazırlanmıştır.

Daha sonra ekstraksiyon yapılacak olan asit çözeltileri hazırlanmıştır. Asitlerin deney sonunda yorum yapılabilecek uygun doğrultuda bir molarite belirlenerek asitler bu molaritede hazırlanmıştır. Her bir asit için $M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$ formülü yardımıyla alınması gereken kg hesaplanmış ardından balon jöjelerde üzeri su ile tamamlanarak çözeltiler hazırlanmıştır.

Karışımlar yapılırken balık yardımıyla manyetik karıştırıcıda sabit sıcaklık(25 °C) altında 60-70 dakika tamamen homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır.

Her bir halkalı karboksilik asit için,hazırlanan %3,%6,%9ve %12 lik Alamine300-seyreltici çözeltileri ekstrakte edilmiştir.50 ml lik erlenler yardımıyla yapılan bu ekstraksiyon işlemi için 10 ml karboksilik asit + 10 ml hazırlanan çeşitli konsantrasyondaki Alamine 300-seyreltici den alınarak 50 ml lik erlenlere konmuş ve manyetik karıştırıcı eklenerek sabit hızla ve sabit sıcaklıkla 40-45 dakika süresince karıştırılmıştır. Ardından 60-70 dakika süre ile bekletilmiştir. Uygun faz ayrımı olduğunda sulu fazlan pipet yardımıyla 2 ml örnekler alınarak fenol ftalein inhibitörü katılarak titrasyon yapılmıştır. Renk döndüğündeki değer kaydedilmiştir.Her bir asit için ayrı ayrı bu işlem tekrarlanmış ve değerler kaydedilmiştir. Hazırlanan asitlerin saf hali dahil olmak üzere distile su ile çeşitli konsantrasyonlara seyreltilmiş halleri de 2 şer ml lik örnekler alınarak fenol ftalein intibitöründe titrasyon yapılmıştır. Bu değerlerin aynı zamanda tüpe alınarak pH metre ile pH değerleri kaydedilmiştir.

3.2.2. Amin ve Asit Konsantrasyonlarının Tayini

A) Organik faz Alamine 300 konsantrasyonu, \overline{C}_{AM}^0 (mol/l)

Ticari tersiyer amin olan Alamine 300 ekstraktanın viskoz bir sıvı olduğundan asit ekstraksiyonunda yalın olarak kullanılması tavsiye edilmemektedir. Zira, bu tür aminler su ile karıştırıldığında kırılması güç olan emülsiyonlar oluşturabilmektedir. Bu nedenle, asit ekstraksiyonu denemelerinde hacimce %3, %6, %9 ve %12 Alamine 300 ihtiva eden Alamine/seyreltici organik faz çözücü bileşimi (veya saf konvansiyonel çözücü, %0 Alamine 300) kullanılmıştır. Alamine 300 için seyreltici olarak da konvansiyonel çözücüler n-heptan, 2-heptanon, 1-heptanol ve 1,2-dikloretan kullanılmıştır. Bu bağlamda, Alamine 300/seyreltici solvent sistemine ilişkin Alamine 300 içeriğini % hacimce veya molce değiştirmek suretiyle amin konsantrasyonu ile seyreltici tipinin halkalı asit ekstraksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Özetle, ağırlığı bilinen 100 ml.lik boş bir balon jøjeye sırasıyla 3, 6, 9 ve 12 ml Alamine 300 ilave edilerek ağırlıkça amin miktarları Sartorius terazide $\pm 10^{-4}$ g hassasiyetle ölçülmüş ve müteakkiben ilgili seyrelticinin katılmasıyla amin sistemi 100 ml kadar seyreltilmiştir. Amin molaritesi denklem 12 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$g(\text{ALM 300}) = g(\text{kap} + \text{ALM 300}) - g(\text{boş kap})$
 $g(\text{ALM 300})/M_{\text{AM}} = \text{mol ALM 300}/100 \text{ ml çözeltide}$

$$\overline{C_{\text{AM}}^0} = \frac{10 \times g(\text{Alamine 300 mikt.})}{M_{\text{AM}}} \text{ (mol/l)} \quad (3.1)$$

Burada, $M_{\text{AM}} = 337 \text{ g/mol}$ (Alamine 300'ün molekül ağırlığı).

B) Başlangıç asit konsantrasyonu C_{TA}^0 (mol/l) ve ekstraksiyona ilişkin sulu faz asit konsantrasyonu C_{TA} (mol/l)

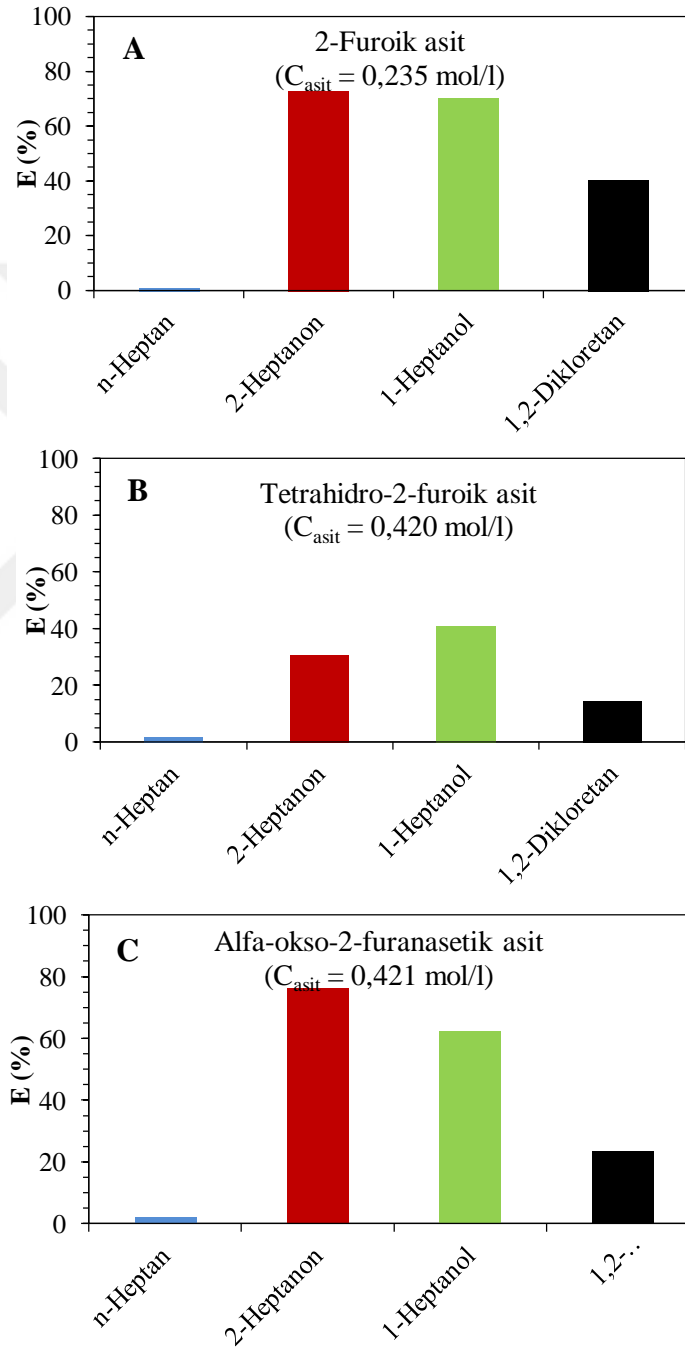
Esas itibarıyla, denemelerde kullanılan saf (%99) heterosiklik asitlerin sudaki çözünürlükleri de dikkate alınarak, sulu faz başlangıç asit konsantrasyonları yaklaşık olarak 2-furoik asit için 0,24 mol/l, orotik asit için 0,011 mol/l, ve tetrahidro-2-furoik asit (THFA), kinik asit, 2-pikolinik asit ve alfa-okso-2-furanasetik asit (AOFAA) için de 0,41-0,42 mol/l eşdeğer derişiminde hazırlanmıştır. Sulu asit çözeltisinin molaritesi ise titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir. Gravimetrik (ağırlıkça/molce) olarak hazırlanan başlangıç asit konsantrasyonu ile titrimetrik yöntemle belirlenen asit miktarı arasında benzerlik vardır.

$$N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = N_{\text{asit}} V_{\text{asit}} \quad (3.2)$$

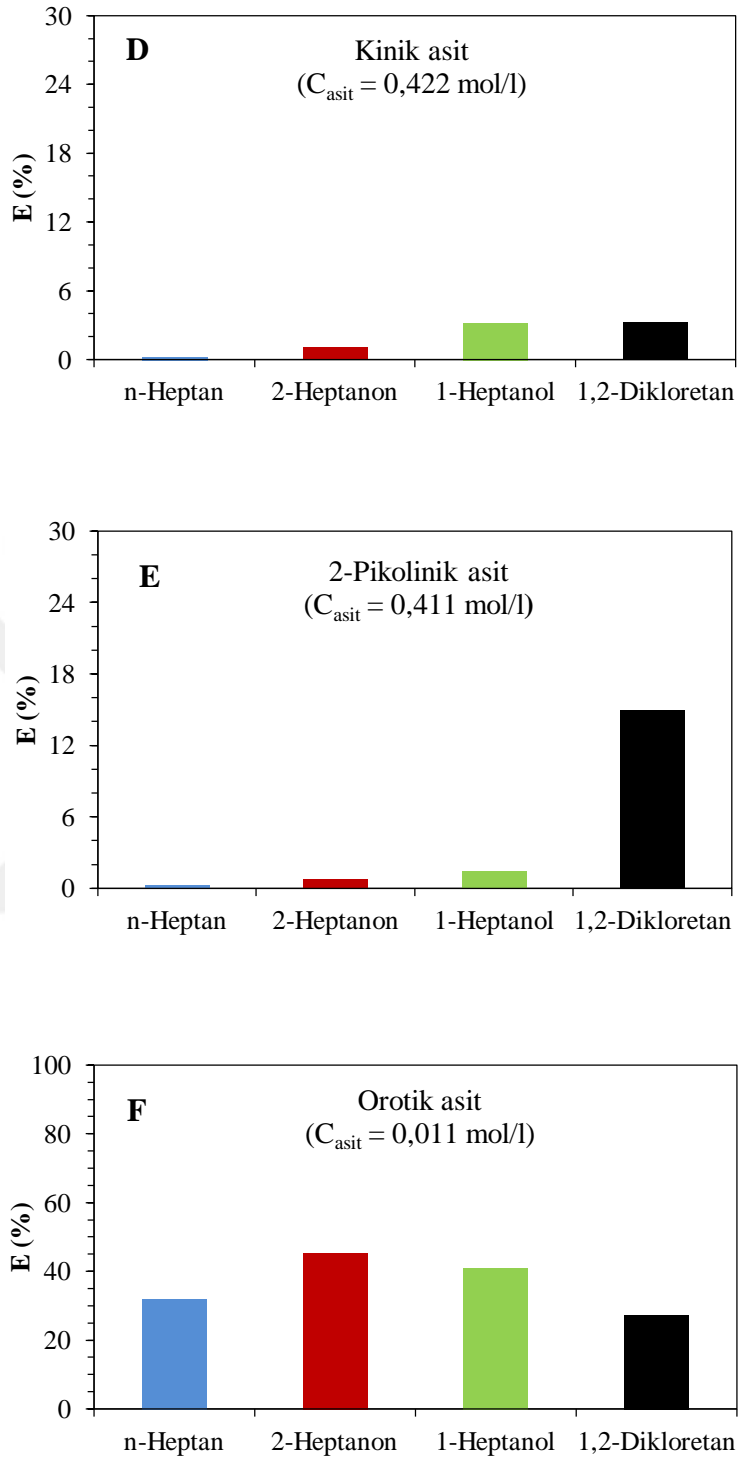
Burada, $N_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ N NaOH}$ 'ın normalitesi, V_{NaOH} titrasyonda sarfedilen NaOH miktarı (ml), N_{asit} asidin normalitesi (mol/l), $V_{\text{asit}} = 2 \text{ ml}$ sulu faz asit nümunesinin miktarıdır (ml). Denemelerde yer alan asitlerin molekülünde tek bir karboksil grubu (COOH) mevcuttur, dolayısıyla, asit normalitesi = asit molaritesi ($C_{\text{TA}}^0 = N_{\text{asit}}$) dir. Buna göre, asit konsantrasyonunun hesabı için $C_{\text{TA}}^0 = (0,1 V_{\text{NaOH}})/2$ (mol/l) yaklaşımı kullanılmıştır. Benzer formülasyonu kullanarak ($C_{\text{TA}} = (0,1 V_{\text{NaOH}})/2$) ekstraksiyon denemelerine ilişkin sulu faz asit konsantrasyonları mol/l cinsinden hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. SAF ÇÖZÜCÜLERİN ASİT AYIRMA KAPASİTELERİNİN GRAFİKSEL GÖSTERİMİ



Şekil 4.1.1: Saf seyrelticilere ilişkin asit ayırma etkinliklerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.1.2: Saf seyrelticilere ilişkin asit ekstraksiyonu etkinliklerinin karşılaştırılması.

Grafikler incelenip bir amin kullanılması gerektiği çıkarımına varıldı. Saf seyrelticiler her ne kadar etkin olsa da bunları karşılaştırmak durumunda kalındı. Heterosiklik asitlerin

ekstraksiyon etkinliği hem yalın hemde aminle birlikte olacak şekilde karşılaştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

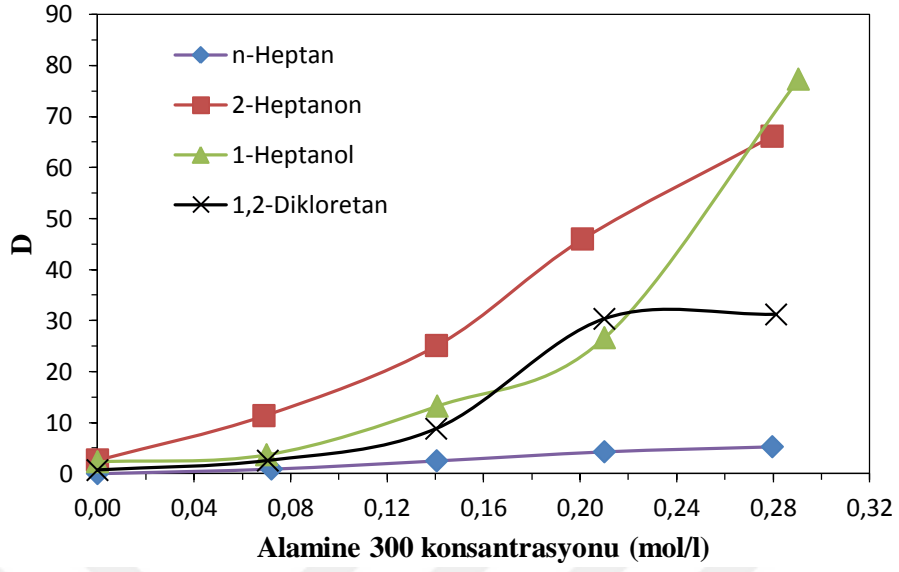
4.2. DEĐIŐİK AMİN KONSANTRASYONUNDAKİ ALAMİNE 300/SEYRELTİCİ ÇÖZÜCÜ KARIŞIMI İLE ELDE EDİLEN SULU FAZ ASİT EKSTRAKSİYONU VERİLERİ

- Furoik Asit

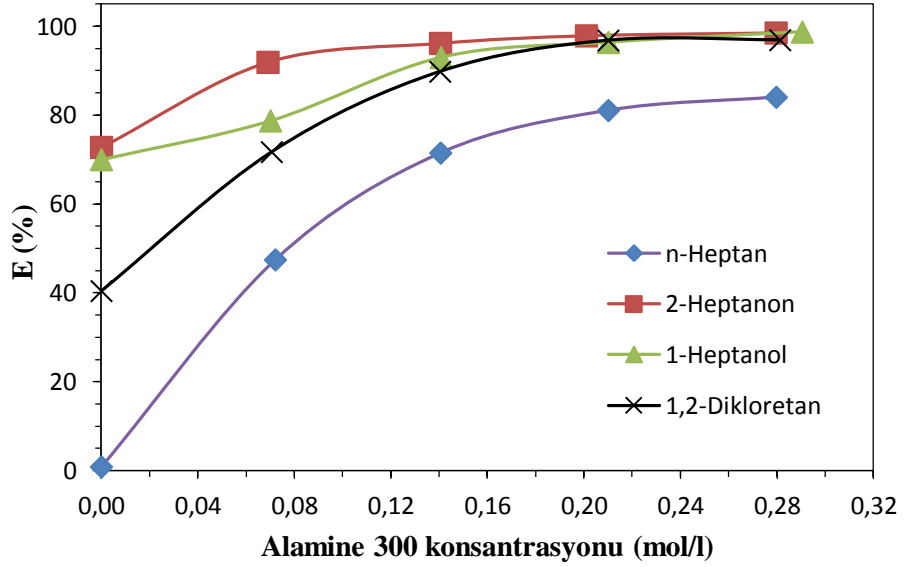
Tablo 4.2.1: Furoik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	\overline{C}_{AM}^0 ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z_t	Z_s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + 2-Furoik asit							
0,235	0 ^e	0,2330	1,562	0,009	0,85		
	0,0721	0,1235	1,871	0,903	47,45	1,546	1,520
	0,1406	0,0670	2,030	2,507	71,49	1,195	1,182
	0,2101	0,0445	2,093	4,281	81,06	0,907	0,898
	0,2797	0,0375	2,113	5,267	84,04	0,706	0,700
Alamine 300 + 2-Heptanon + 2-Furoik asit							
0,235	0	0,0640	2,038	2,672	72,77		
	0,0690	0,0190	2,165	11,368	91,91	3,130	0,727
	0,1405	0,0090	2,193	25,111	96,17	1,609	0,464
	0,2010	0,0050	2,205	46,000	97,87	1,144	0,370
	0,2796	0,0035	2,209	66,143	98,51	0,828	0,290
Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Furoik asit							
0,235	0	0,0705	2,020	2,333	70,00		
	0,0701	0,0500	2,078	3,700	78,72	2,639	0,363
	0,1408	0,0165	2,172	13,242	92,98	1,552	0,454
	0,2101	0,0085	2,195	26,647	96,38	1,078	0,366
	0,2905	0,0030	2,210	77,333	98,72	0,799	0,300
Alamine 300 + 1,2-Diklorethan + 2-Furoik asit							
0,235	0	0,1400	1,824	0,679	40,43		
	0,0706	0,0665	2,031	2,534	71,70	2,387	1,081
	0,1404	0,0240	2,151	8,792	89,79	1,503	0,867
	0,2101	0,0075	2,198	30,333	96,81	1,083	0,671
	0,2813	0,0073	2,198	31,192	96,89	0,809	0,512

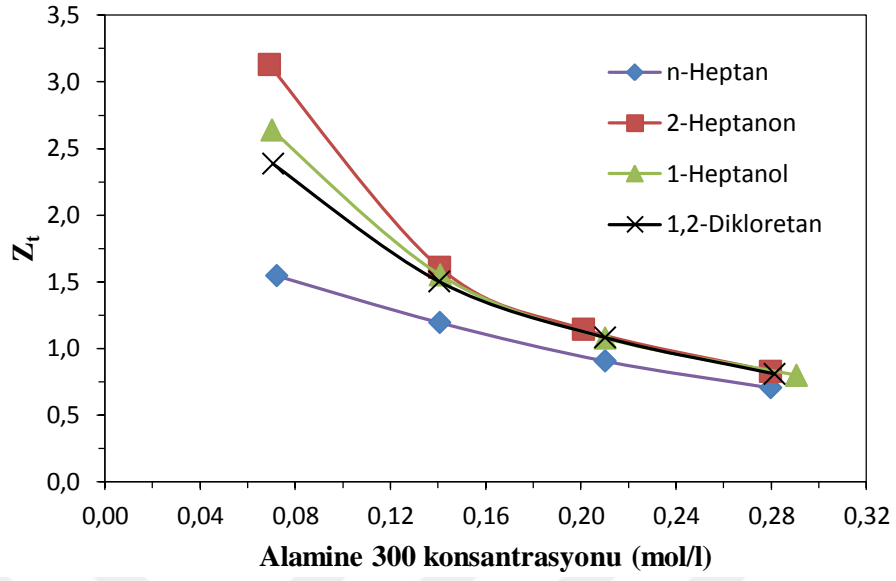
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; b. Alamine 300 konsantrasyonu; c. Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; d. Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; e. Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3, %6, %9 ve %12.d



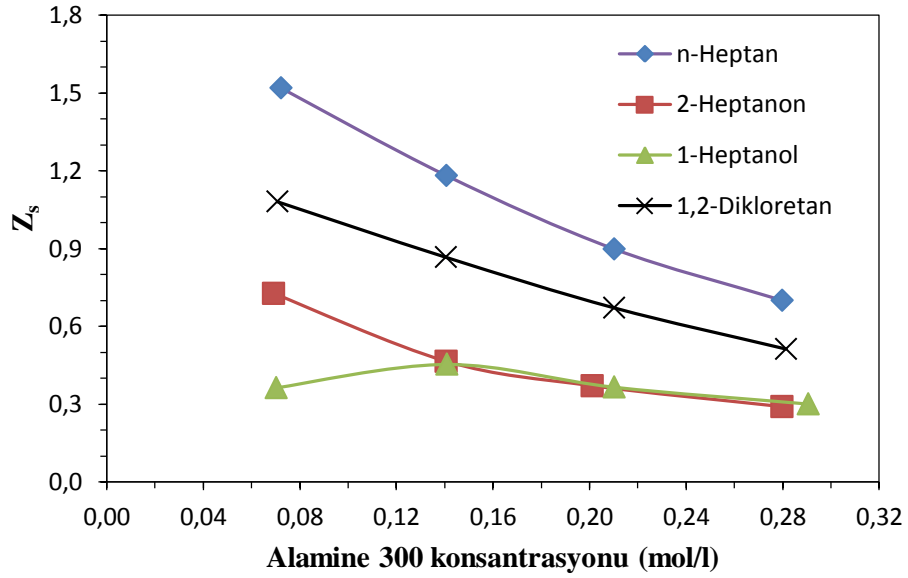
Şekil 4.2.1: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.2: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.3: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



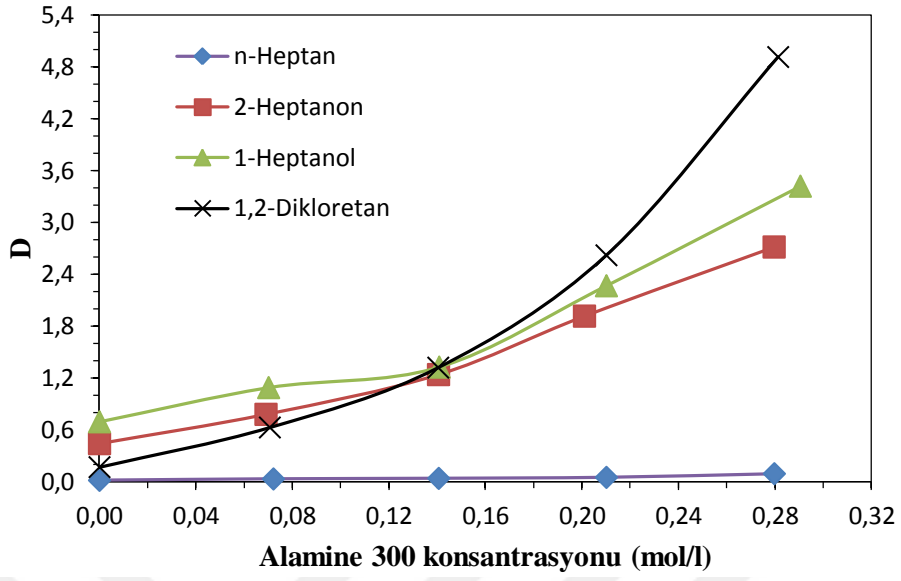
Şekil 4.2.4: Furoik asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

- Tetrahidro-2-furoik asit (TH2FA)

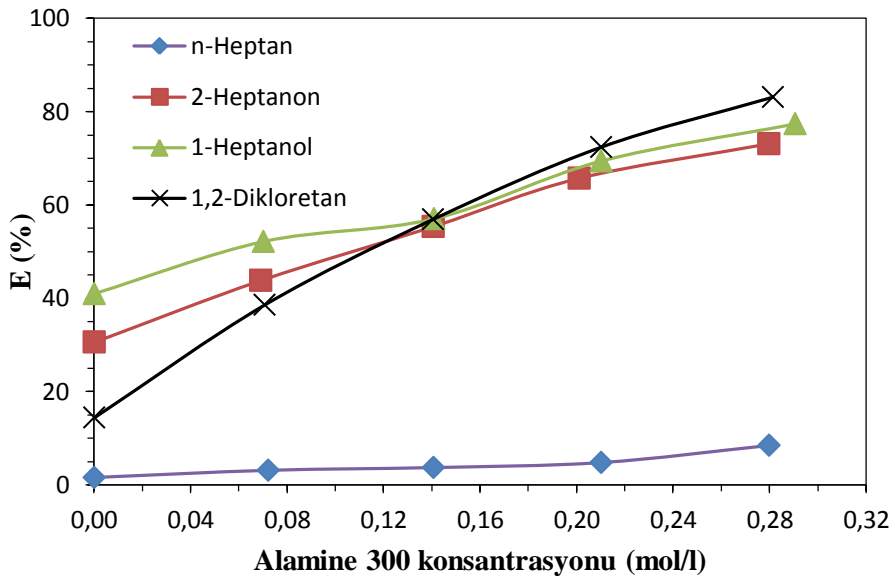
Tablo 4.2.2: TH2FA ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	$\overline{C_{AM}^0}$ ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z_t	Z_s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + TH2FA							
0,420	0 ^e	0,4135	1,567	0,016	1,55		
	0,0721	0,4070	1,579	0,032	3,10	0,180	0,093
	0,1406	0,4045	1,583	0,038	3,69	0,110	0,067
	0,2101	0,4000	1,590	0,050	4,76	0,095	0,067
	0,2797	0,3845	1,617	0,092	8,45	0,127	0,106
Alamine 300 + 2-Heptanon + TH2FA							
0,420	0	0,2915	1,774	0,441	30,60		
	0,0690	0,2360	1,868	0,780	43,81	2,667	0,860
	0,1405	0,1875	1,951	1,240	55,36	1,655	0,795
	0,2010	0,1440	2,025	1,917	65,71	1,373	0,791
	0,2796	0,1130	2,077	2,717	73,10	1,098	0,694
Alamine 300 + 1-Heptanol + TH2FA							
0,420	0	0,2480	1,848	0,694	40,95		
	0,0701	0,2010	1,928	1,090	52,14	3,124	0,744
	0,1408	0,1805	1,963	1,327	57,02	1,701	0,553
	0,2101	0,1285	2,051	2,268	69,40	1,387	0,642
	0,2905	0,0950	2,108	3,421	77,38	1,119	0,598
Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + TH2FA							
0,420	0	0,3595	1,659	0,168	14,40		
	0,0706	0,2580	1,831	0,628	38,57	2,295	1,463
	0,1404	0,1810	1,962	1,320	56,90	1,702	1,297
	0,2101	0,1160	2,072	2,621	72,38	1,447	1,185
	0,2813	0,0710	2,148	4,915	83,10	1,241	1,051

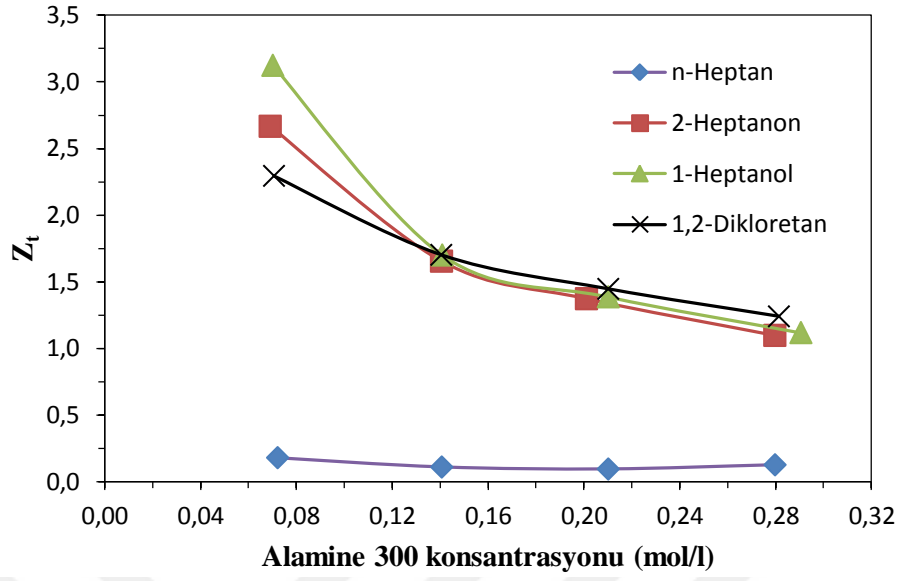
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; *b.* Alamine 300 konsantrasyonu; *c.* Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; *d.* Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; *e.* e. Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3, %6, %9 ve %12.dir.



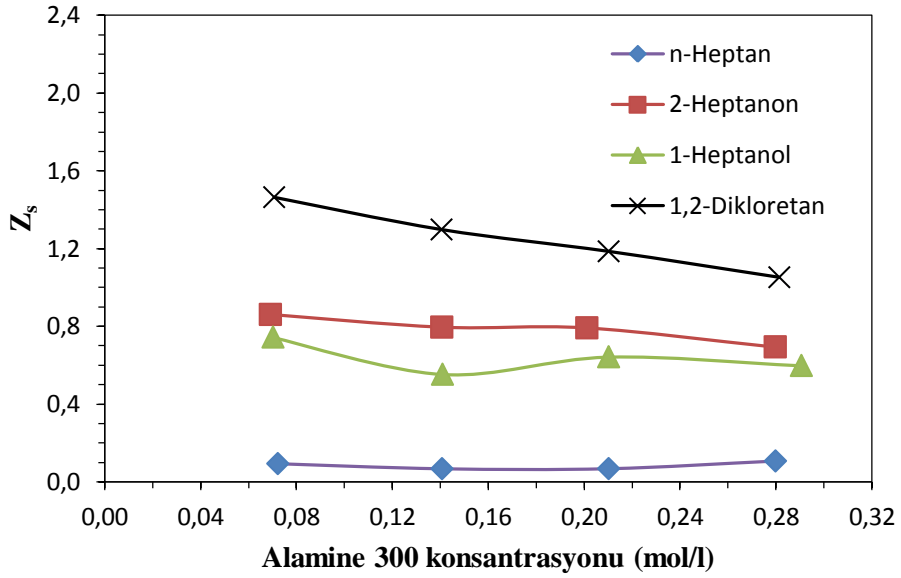
Şekil 4.2.5: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.6: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.7: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



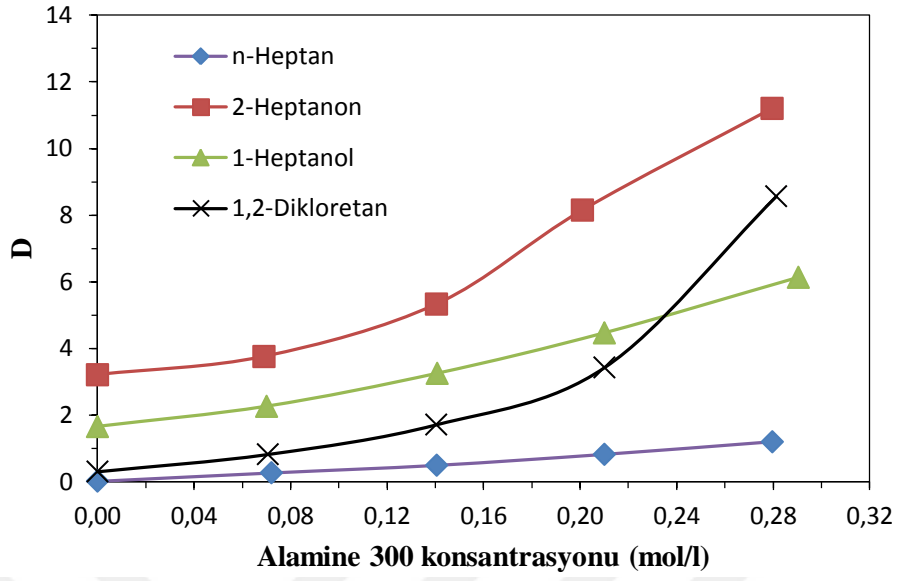
Şekil 4.2.8: TH2FA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

- Alfa-okso-2-furanasetik asit (AO2FAA)

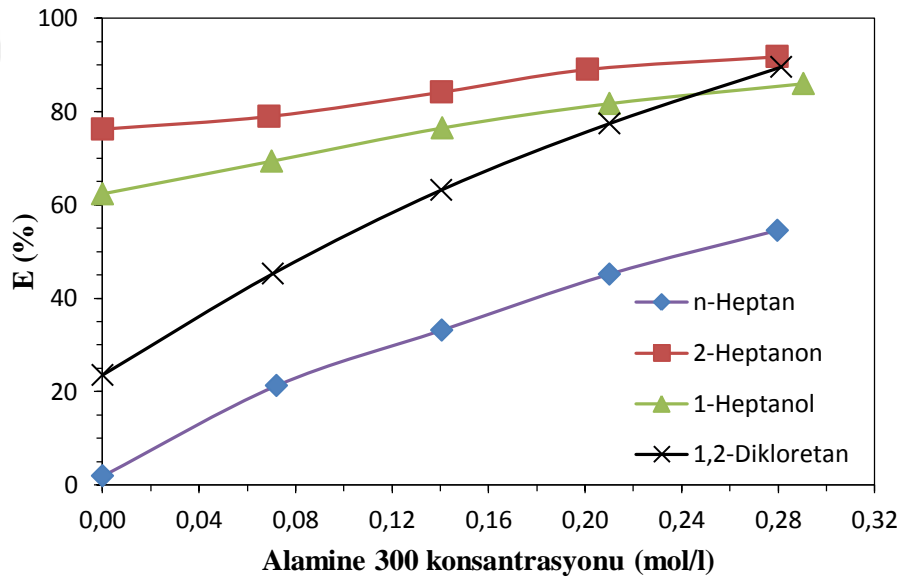
Tablo 4.2.3: AO2FAA ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	$\overline{C_{AM}^0}$ ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z _t	Z _s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + AO2FAA							
0,421	0 ^e	0,4130	0,734	0,019	1,90		
	0,0721	0,3315	0,779	0,270	21,26	1,241	1,134
	0,1406	0,2815	0,814	0,496	33,14	0,992	0,939
	0,2101	0,2310	0,859	0,823	45,13	0,904	0,870
	0,2797	0,1915	0,904	1,198	54,51	0,821	0,795
Alamine 300 + 2-Heptanon + AO2FAA							
0,421	0	0,1000	1,078	3,210	76,25		
	0,0690	0,0885	1,114	3,757	78,98	4,819	0,306
	0,1405	0,0665	1,204	5,331	84,20	2,523	0,376
	0,2010	0,0460	1,331	8,152	89,07	1,866	0,412
	0,2796	0,0345	1,438	11,203	91,81	1,382	0,372
Alamine 300 + 1-Heptanol + AO2FAA							
0,421	0	0,1585	0,952	1,656	62,35		
	0,0701	0,1290	1,006	2,264	69,36	4,165	0,533
	0,1408	0,0990	1,081	3,253	76,48	2,287	0,534
	0,2101	0,0770	1,157	4,468	81,71	1,637	0,500
	0,2905	0,0590	1,244	6,136	85,99	1,246	0,451
Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + AO2FAA							
0,421	0	0,3220	0,785	0,307	23,52		
	0,0706	0,2305	0,860	0,826	45,25	2,698	1,338
	0,1404	0,1550	0,957	1,716	63,18	1,895	1,232
	0,2101	0,0950	1,093	3,432	77,43	1,552	1,123
	0,2813	0,0440	1,347	8,568	89,55	1,340	1,031

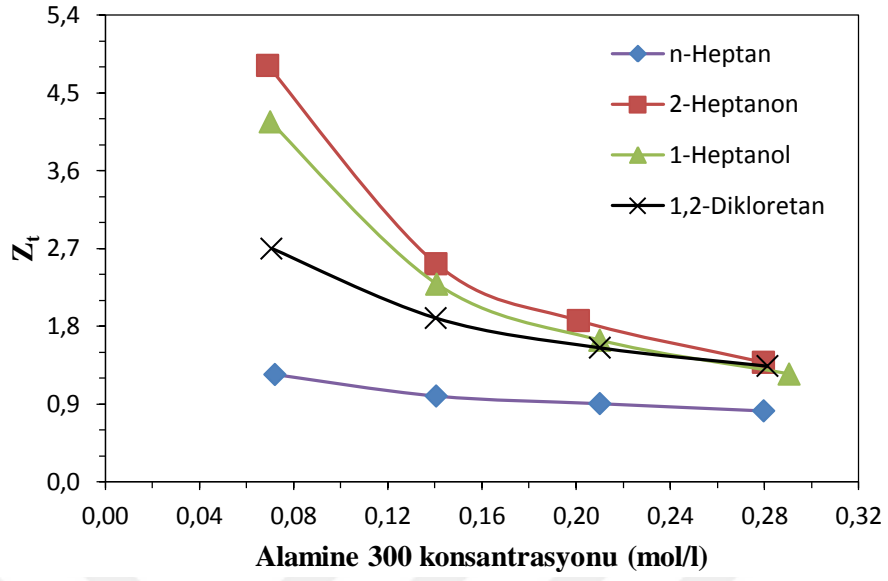
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; b. Alamine 300 konsantrasyonu; c. Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; d. Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; e. Parantez e. Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3, %6, %9 ve %12.dir.



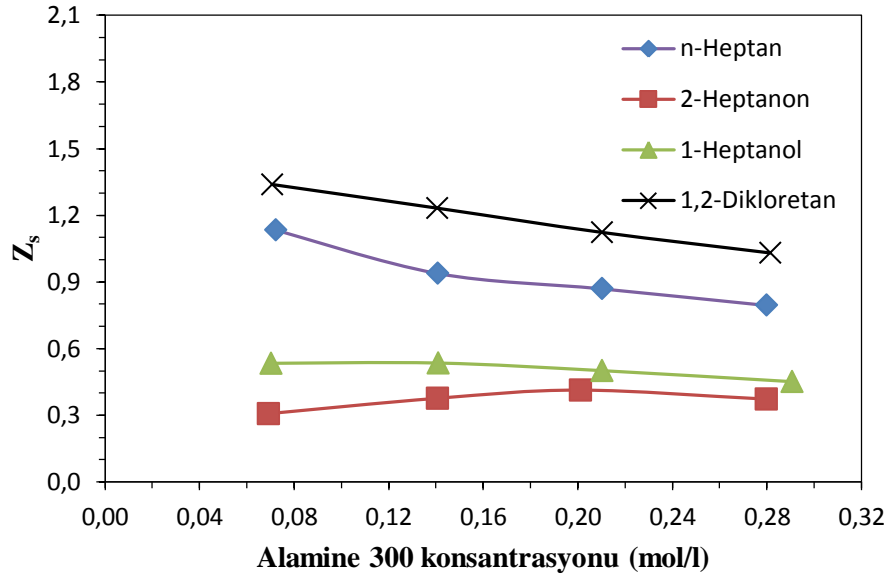
Şekil 4.2.9: AO2FAA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.10: AO2FAA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.11: AO2FAA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



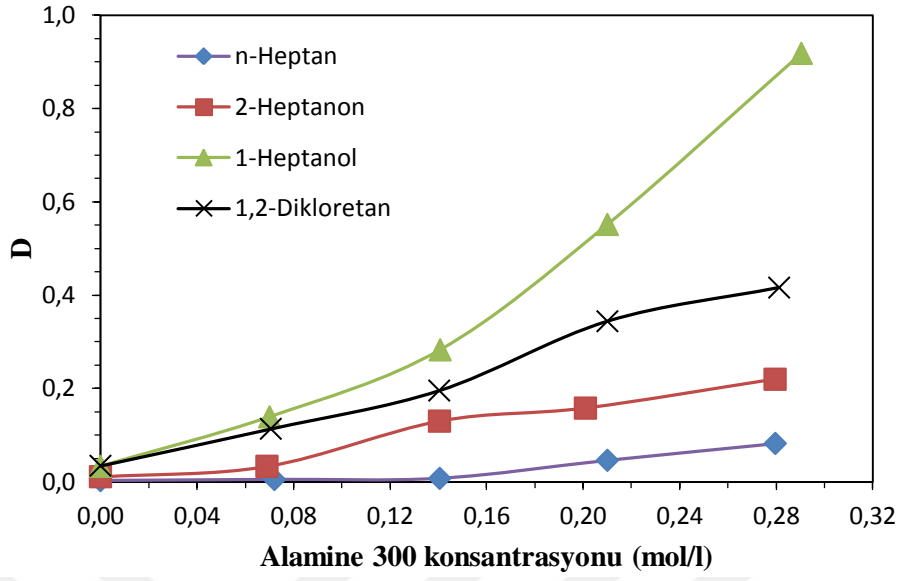
Şekil 4.2.12: AO2FAA için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

- Kinik asit

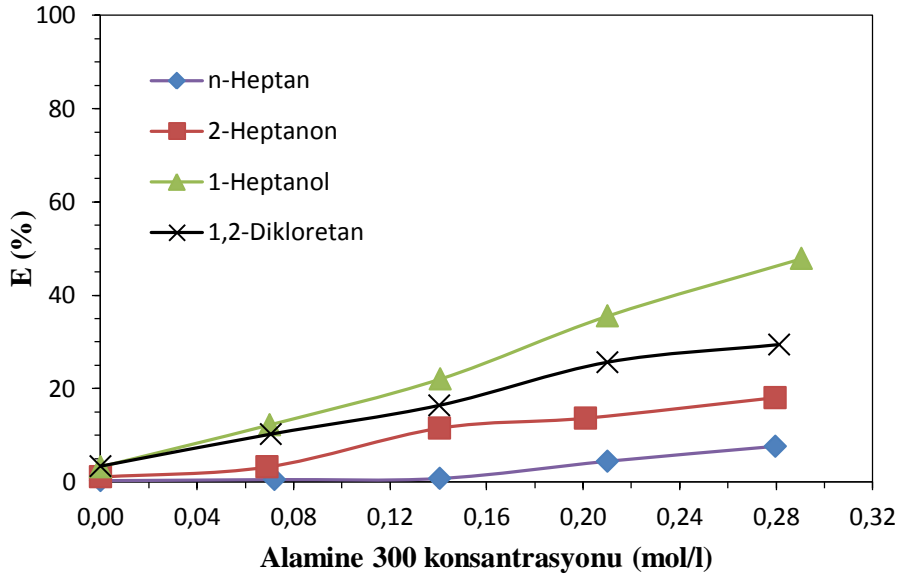
Tablo 4.2.4: Kinik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	\overline{C}_{AM}^0 ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z_t	Z_s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + Kinik asit							
0,422	0 ^e	0,4210	1,687	0,002	0,24		
	0,0721	0,4200	1,688	0,005	0,47	0,028	0,014
	0,1406	0,4190	1,689	0,007	0,71	0,021	0,015
	0,2101	0,4035	1,711	0,046	4,38	0,088	0,084
	0,2797	0,3900	1,729	0,082	7,58	0,114	0,111
Alamine 300 + 2-Heptanon + Kinik asit							
0,422	0	0,4175	1,691	0,011	1,07		
	0,0690	0,4085	1,704	0,033	3,20	0,196	0,132
	0,1405	0,3735	1,752	0,130	11,49	0,345	0,315
	0,2010	0,3645	1,764	0,158	13,63	0,286	0,266
	0,2796	0,3460	1,789	0,220	18,01	0,272	0,258
Alamine 300 + 1-Heptanol + Kinik asit							
0,422	0	0,4085	1,704	0,033	3,20		
	0,0701	0,3705	1,756	0,139	12,20	0,735	0,548
	0,1408	0,3290	1,812	0,283	22,04	0,661	0,570
	0,2101	0,2720	1,890	0,551	35,55	0,714	0,655
	0,2905	0,2200	1,961	0,918	47,87	0,695	0,654
Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + Kinik asit							
0,422	0	0,4080	1,704	0,034	3,32		
	0,0706	0,3790	1,744	0,113	10,19	0,609	0,417
	0,1404	0,3530	1,779	0,195	16,35	0,491	0,398
	0,2101	0,3140	1,833	0,344	25,59	0,514	0,453
	0,2813	0,2980	1,854	0,416	29,38	0,441	0,397

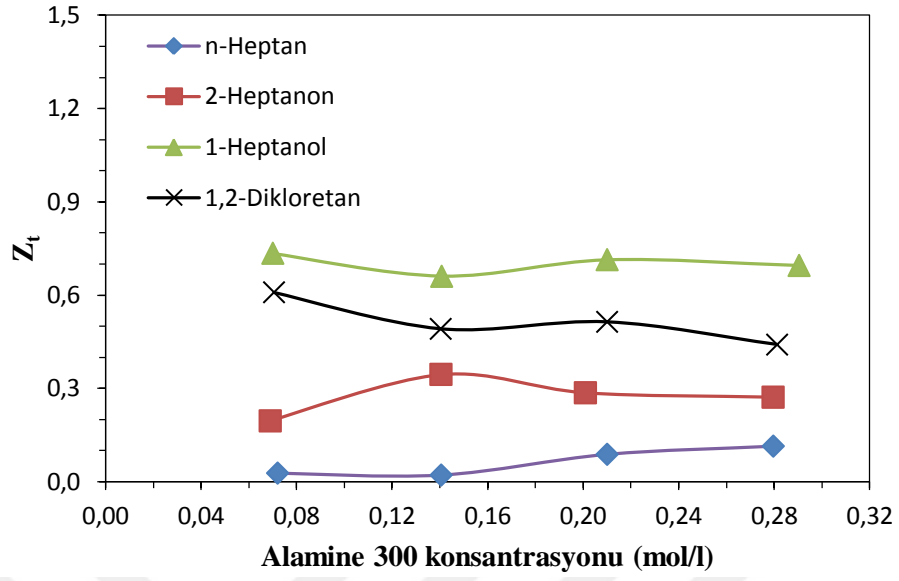
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; *b.* Alamine 300 konsantrasyonu; *c.* Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; *d.* Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; *e.* e. Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3, %6, %9 ve %12.dir.



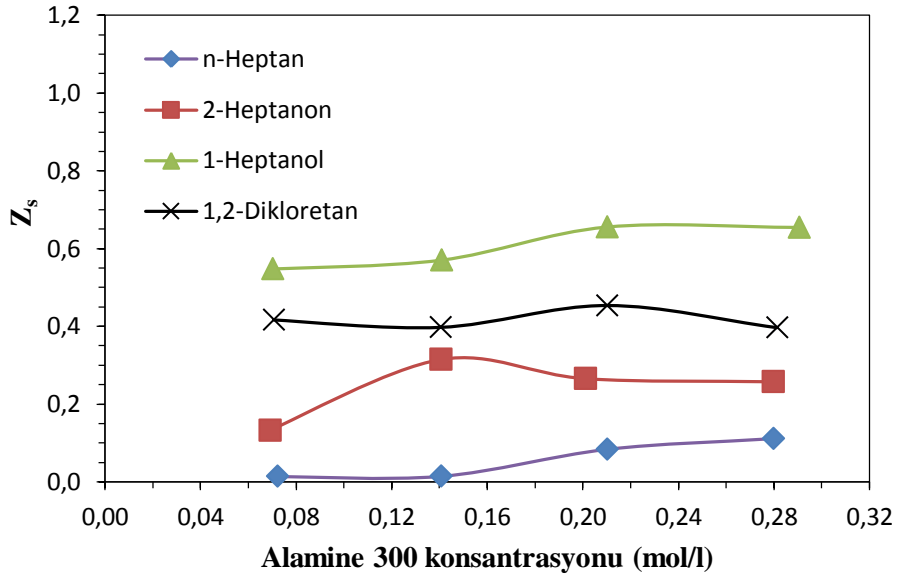
Şekil 4.2.13: Kinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.14: Kinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.15: Kinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



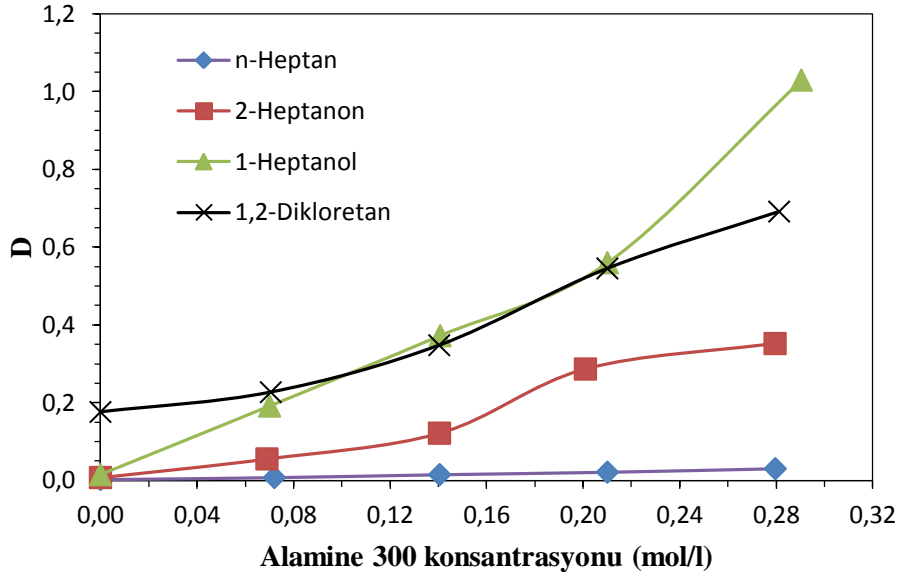
Şekil 4.2.16: Kinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

- 2-Pikolinik asit

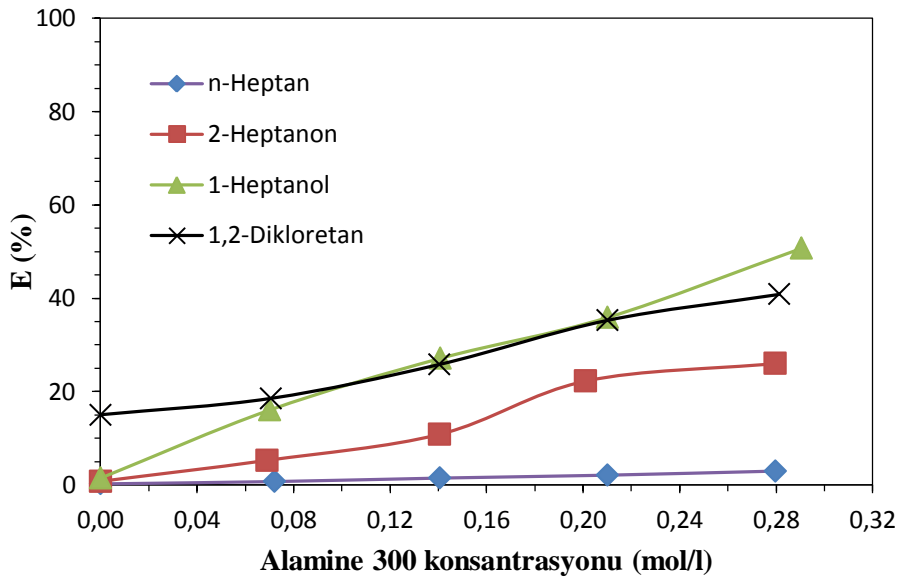
Tablo 4.2.5: 2-Pikolinik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	$\overline{C_{AM}^0}$ ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z_t	Z_s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + 2-Pikolinik asit							
0,411	0 ^e	0,4100	2,947	0,002	0,24		
	0,0721	0,4080	2,949	0,007	0,73	0,042	0,028
	0,1406	0,4050	2,951	0,015	1,46	0,043	0,036
	0,2101	0,4025	2,953	0,021	2,07	0,040	0,036
	0,2797	0,3990	2,956	0,030	2,92	0,043	0,040
Alamine 300 + 2-Heptanon + 2-Pikolinik asit							
0,411	0	0,4080	2,949	0,007	0,73		
	0,0690	0,3895	2,963	0,055	5,23	0,312	0,269
	0,1405	0,3665	2,982	0,121	10,83	0,317	0,297
	0,2010	0,3195	3,020	0,286	22,26	0,455	0,442
	0,2796	0,3040	3,033	0,352	26,03	0,383	0,373
Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Pikolinik asit							
0,411	0	0,4050	2,951	0,015	1,46		
	0,0701	0,3450	3,000	0,191	16,06	0,942	0,858
	0,1408	0,2995	3,036	0,372	27,13	0,792	0,752
	0,2101	0,2635	3,065	0,560	35,89	0,702	0,676
	0,2905	0,2025	3,115	1,030	50,73	0,718	0,700
Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + 2-Pikolinik asit							
0,411	0	0,3495	2,996	0,176	14,96		
	0,0706	0,3350	3,008	0,227	18,49	1,076	0,232
	0,1404	0,3050	3,032	0,348	25,79	0,755	0,343
	0,2101	0,2660	3,063	0,545	35,28	0,690	0,424
	0,2813	0,2430	3,082	0,691	40,88	0,597	0,405

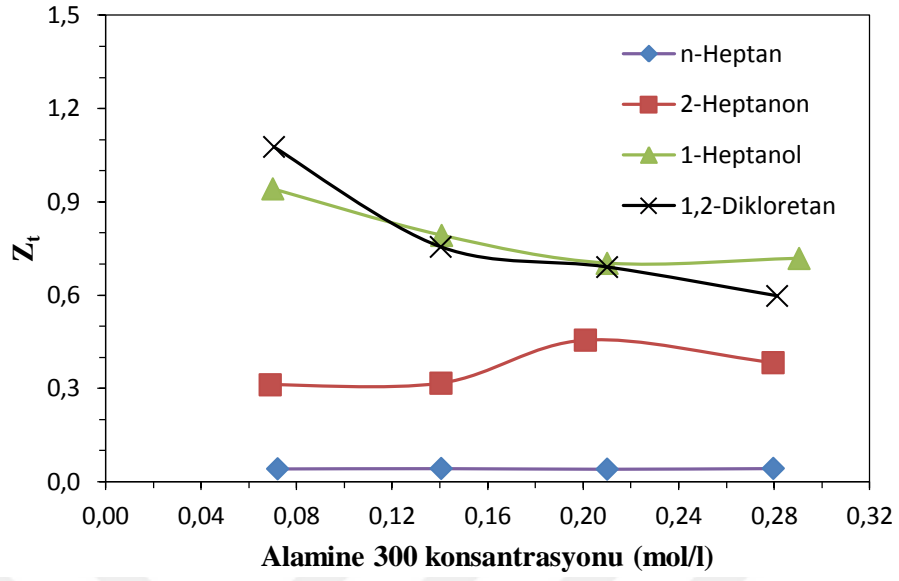
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; *b.* Alamine 300 konsantrasyonu; *c.* Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; *d.* Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; *e.* e. Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3, %6, %9 ve %12.dir.



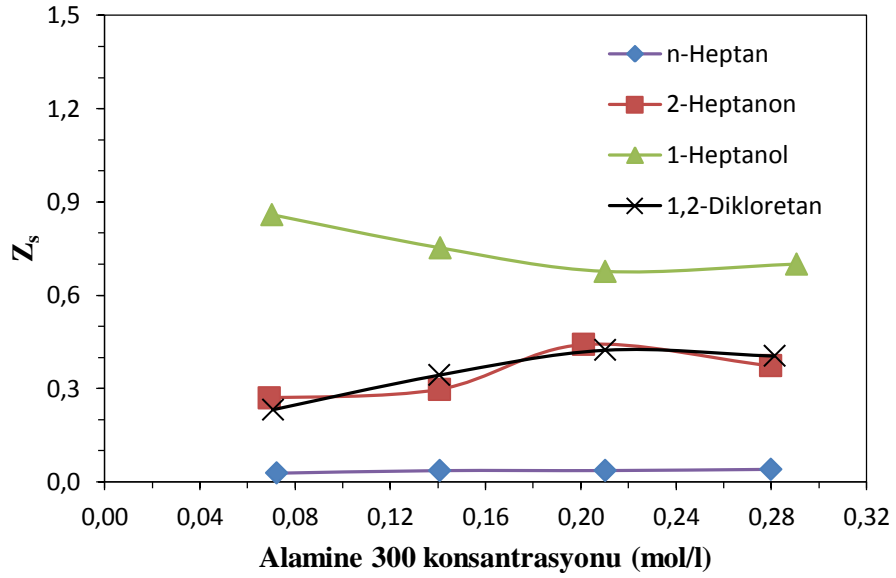
Şekil 4.2.17: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.18: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.19: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



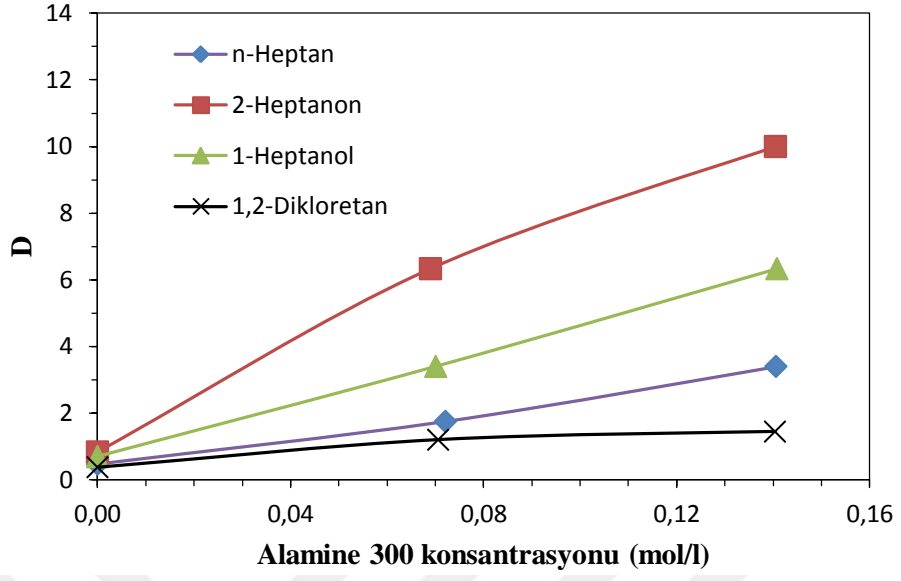
Şekil 4.2.20: 2-Pikolinik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

- Orotik asit

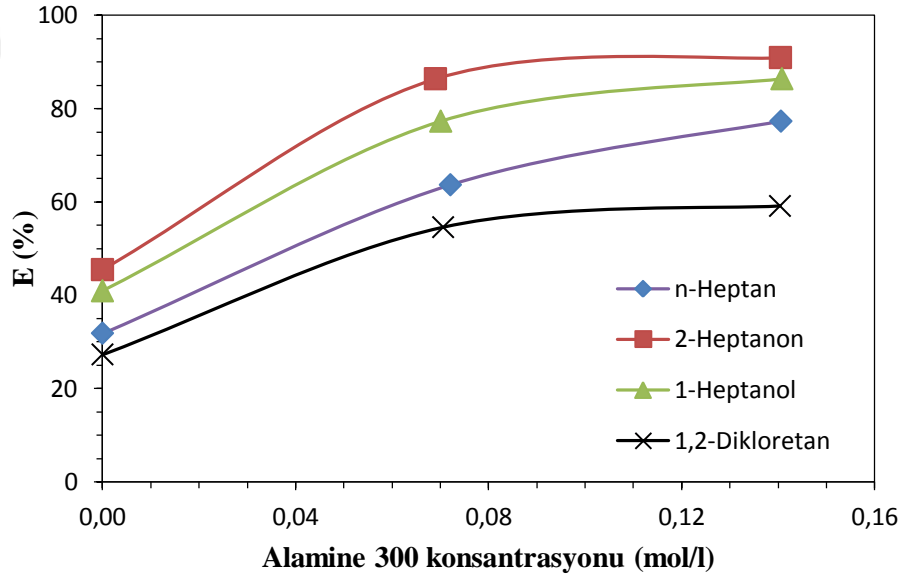
Tablo 4.2.6: Orotik asit ile değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300/seyreltici çözücü karışımı ile edilen sulu faz asit ekstraksiyonu verileri.

C_{TA}^0 ^a	\overline{C}_{AM}^0 ^b	C_{TA} ^c	pH ^d	D	E	Z_t	Z_s
mol/l	mol/l	mol/l			%		
Alamine 300 + n-Heptan + Orotik asit							
0,011	0 ^e	0,0075	2,278	0,467	31,82		
	0,0721	0,0040	2,579	1,750	63,64	0,097	0,050
	0,1406	0,0025	2,829	3,400	77,27	0,060	0,037
Alamine 300 + 2-Heptanon + Orotik asit							
0,011	0	0,0060	2,381	0,833	45,45		
	0,0690	0,0015	3,128	6,333	86,36	0,138	0,067
	0,1405	0,0010	3,389	10,000	90,91	0,071	0,038
Alamine 300 + 1-Heptanol + Orotik asit							
0,011	0	0,0065	2,344	0,692	40,91		
	0,0701	0,0025	2,829	3,400	77,27	0,121	0,059
	0,1408	0,0015	3,128	6,333	86,36	0,067	0,037
Alamine 300 + 1,2-Diklorethan + Orotik asit							
0,011	0	0,0080	2,250	0,375	27,27		
	0,0706	0,0050	2,468	1,200	54,55	0,085	0,044
	0,1404	0,0045	2,520	1,444	59,09	0,046	0,026

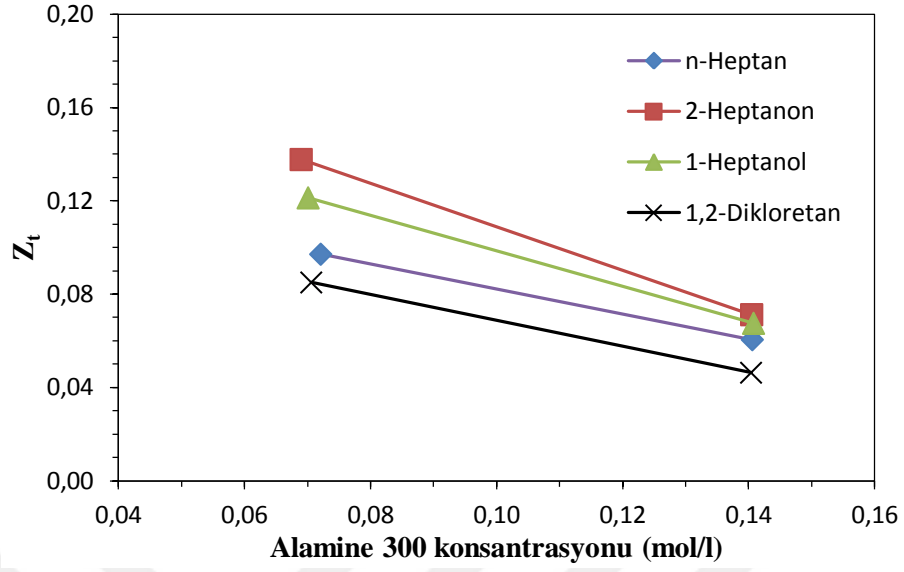
a. Sulu faz başlangıç asit konsantrasyonu; *b.* Alamine 300 konsantrasyonu; *c.* Denge halindeki sulu faz asit konsantrasyonu; *d.* Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri; *e. e.* Tekabül eden hacimce % Alamine 300 konsantrasyonları, sırasıyla, %0, %3 ve %6.dir.



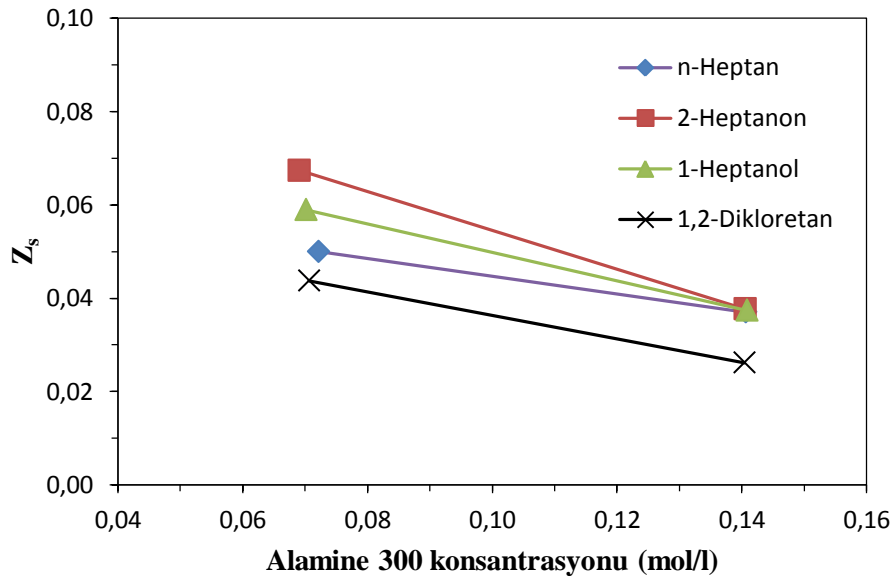
Şekil 4.2.21: Orotik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı D grafiği.



Şekil 4.2.22: Orotik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı E grafiği.



Şekil 4.2.23: Orotik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_t grafiği.



Şekil 4.2.24: Orotik Asit için Alamine 300 konsantrasyonuna karşı Z_s grafiği.

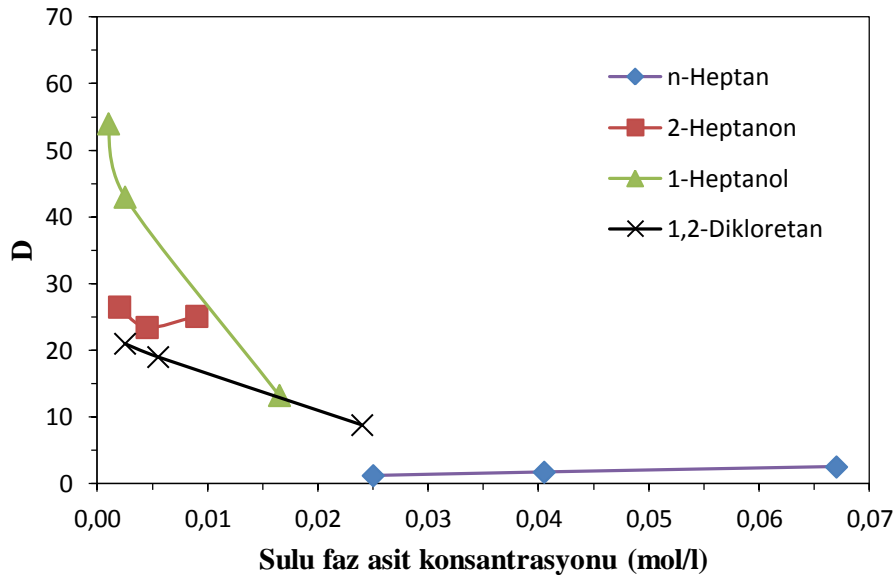
4.3. DEĞİŞİK SULU FAZ BAŞLANGIÇ ASİT KONSANTRASYONUNA BAĞLI OLARAK %6 ALAMİNE 300/SEYRELTİCİ SİSTEMİ İLE ELDE EDİLEN ASİT EKSTRAKSİYONU VERİLERİ

- 2-Furoik asit

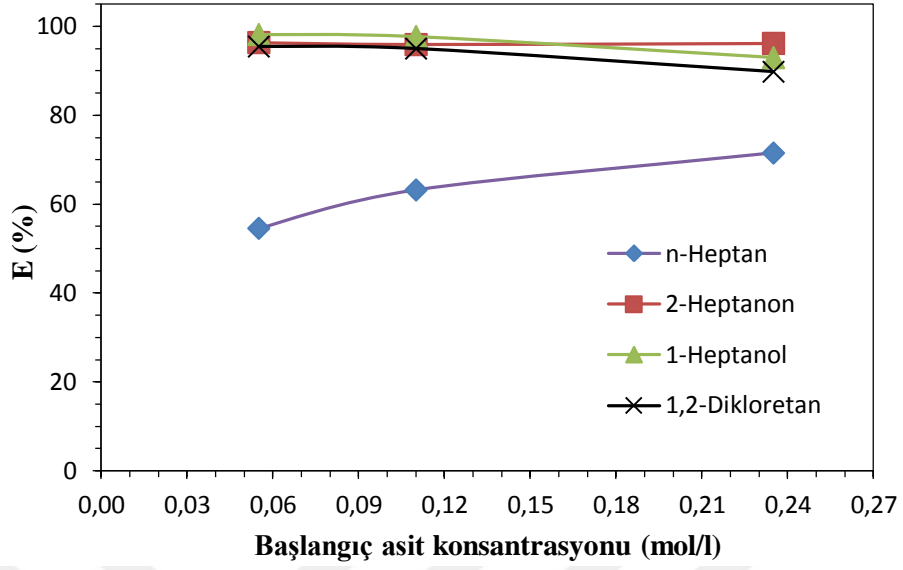
Tablo 4.3.1: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asidin ekstraksiyon sonuçları.

C_{TA}^0	$\overline{C_{AM}^0}$	C_{TA}	pH ^a	D	E	Z_t
mol/l	mol/l	mol/l			%	
%6 Alamine 300 + n-Heptan + 2-Furoik asit						
0,235	0,1407	0,0670	2,030	2,507	71,49	1,194
0,110	0,1407	0,0405	2,105	1,716	63,18	0,494
0,055	0,1407	0,0250	2,148	1,200	54,55	0,213
%6 Alamine 300 + 2-Heptanon + 2-Furoik asit						
0,235	0,1405	0,0090	2,193	25,111	96,17	1,609
0,110	0,1405	0,0045	2,206	23,444	95,91	0,751
0,055	0,1405	0,0020	2,213	26,500	96,36	0,377
%6 Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Furoik asit						
0,235	0,1408	0,0165	2,172	13,242	92,98	1,552
0,110	0,1408	0,0025	2,212	43,000	97,73	0,763
0,055	0,1408	0,0010	2,216	54,000	98,18	0,384
%6 Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + 2-Furoik asit						
0,235	0,1405	0,0240	2,151	8,792	89,79	1,502
0,110	0,1405	0,0055	2,203	19,000	95,00	0,744
0,055	0,1405	0,0025	2,212	21,000	95,45	0,374

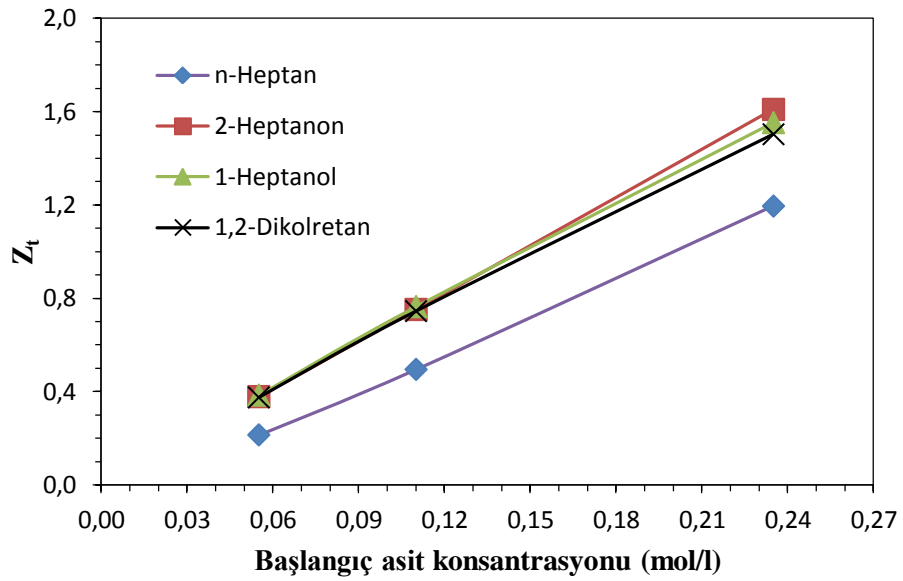
a Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri.



Şekil 4.3.1: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için D grafiği.



Şekil 4.3.2: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için E grafiği.



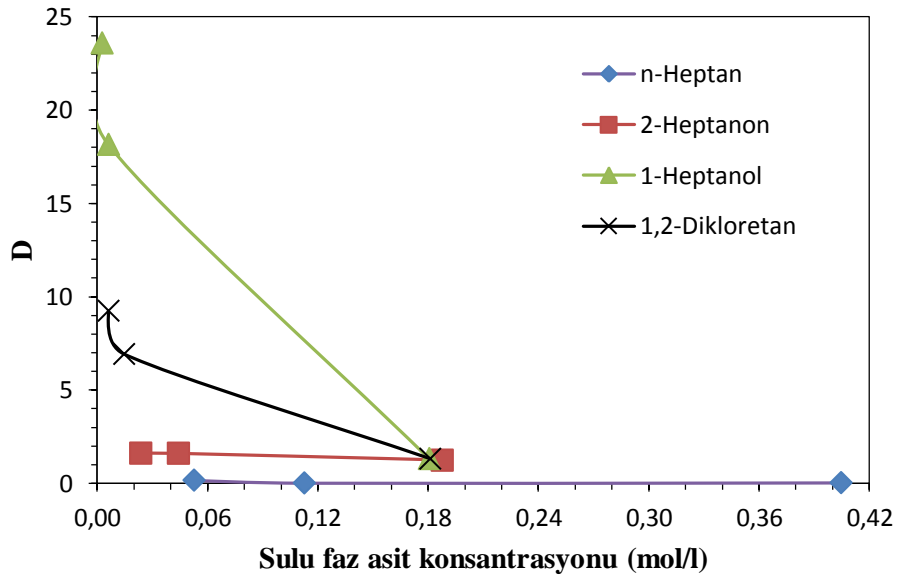
Şekil 4.3.3: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asit için Z_t grafiği.

- Tetrahidro-2-furoik asit (TH2FA)

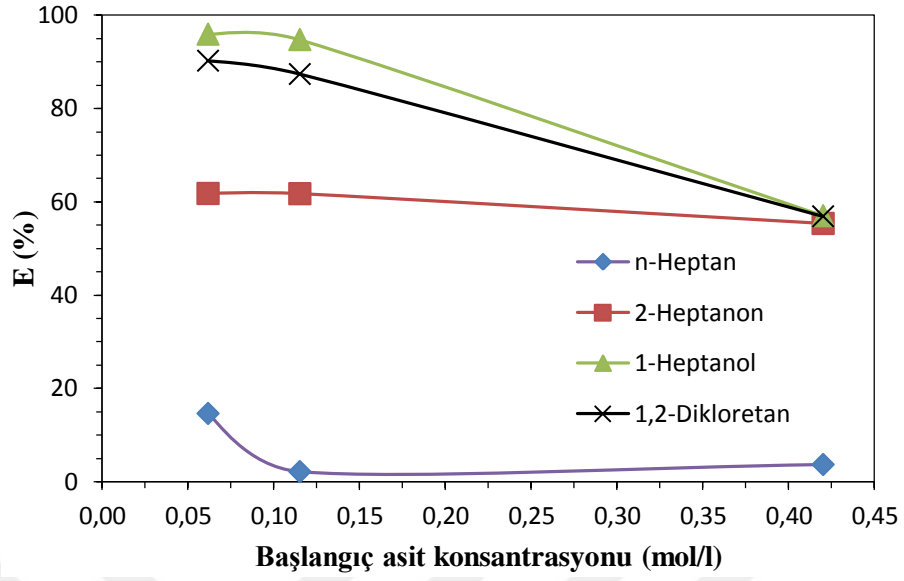
Tablo 4.3.2: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA'nın ekstraksiyon sonuçları.

C_{TA}^0	$\overline{C_{AM}^0}$	C_{TA}	pH ^a	D	E	Z_t
mol/l	mol/l	mol/l			%	
%6 Alamine 300 + n-Heptan + TH2FA						
0,4200	0,1407	0,4045	1,583	0,038	3,69	0,110
0,1150	0,1407	0,1125	2,078	0,022	2,17	0,018
0,0615	0,1407	0,0525	2,180	0,171	14,63	0,064
%6 Alamine 300 + 2-Heptanon + TH2FA						
0,4200	0,1405	0,1875	1,951	1,240	55,36	1,655
0,1150	0,1405	0,0440	2,194	1,614	61,74	0,505
0,0615	0,1405	0,0235	2,229	1,617	61,79	0,270
%6 Alamine 300 + 1-Heptanol + TH2FA						
0,4200	0,1408	0,1805	1,963	1,327	57,02	1,701
0,1150	0,1408	0,0060	2,259	18,167	94,78	0,774
0,0615	0,1408	0,0025	2,264	23,600	95,93	0,419
%6 Alamine 300 + 1,2-Dikloretan + TH2FA						
0,4200	0,1405	0,1810	1,962	1,320	56,90	1,701
0,1150	0,1405	0,0145	2,244	6,931	87,39	0,715
0,0615	0,1405	0,0060	2,259	9,250	90,24	0,395

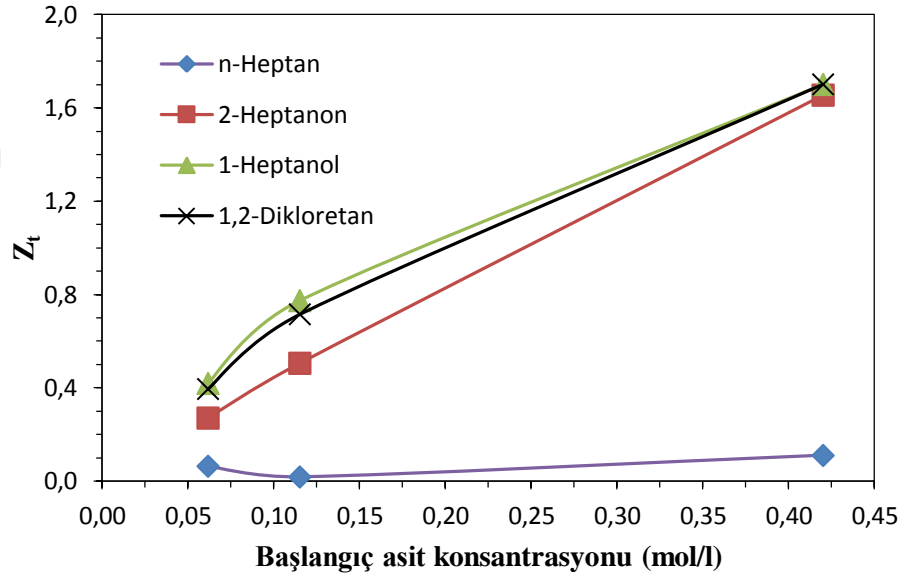
a Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri.



Şekil 4.3.4: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için D grafiği.



Şekil 4.3.5: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için E grafiği.



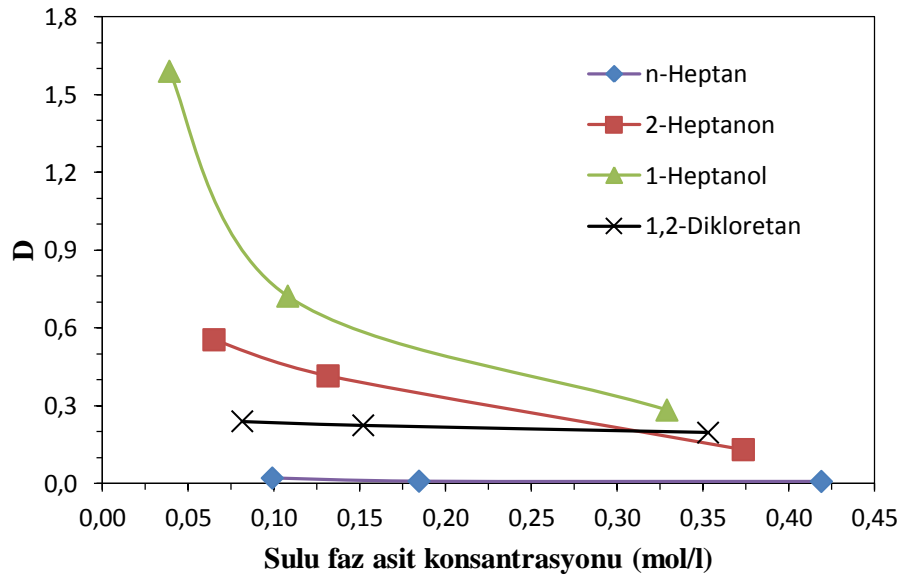
Şekil 4.3.6: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA için Z_t grafiği.

- Kinik asit

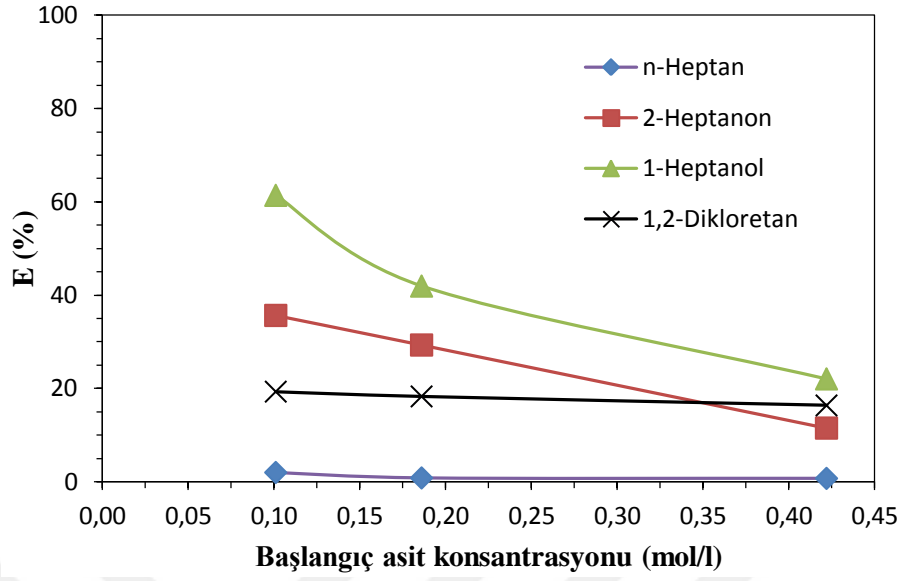
Tablo 4.3.3: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asidin ekstraksiyon sonuçları.

C_{TA}^0	$\overline{C_{AM}^0}$	C_{TA}	pH ^a	D	E	Z_t
mol/l	mol/l	mol/l			%	
%6 Alamine 300 + n-Heptan + Kinik asit						
0,422	0,1407	0,4190	1,689	0,007	0,71	0,021
0,186	0,1407	0,1845	2,009	0,008	0,81	0,011
0,101	0,1407	0,0990	2,126	0,020	1,98	0,014
%6 Alamine 300 + 2-Heptanon + Kinik asit						
0,422	0,1405	0,3735	1,752	0,130	11,49	0,345
0,186	0,1405	0,1315	2,082	0,414	29,30	0,388
0,101	0,1405	0,0650	2,172	0,554	35,64	0,256
%6 Alamine 300 + 1-Heptanol + Kinik asit						
0,422	0,1408	0,3290	1,812	0,283	22,04	0,661
0,186	0,1408	0,1080	2,114	0,722	41,94	0,554
0,101	0,1408	0,0390	2,208	1,590	61,39	0,440
%6 Alamine 300 + 1,2-Diklorektan + Kinik asit						
0,422	0,1405	0,3530	1,779	0,195	16,35	0,491
0,186	0,1405	0,1520	2,054	0,224	18,28	0,242
0,101	0,1405	0,0815	2,150	0,239	19,31	0,139

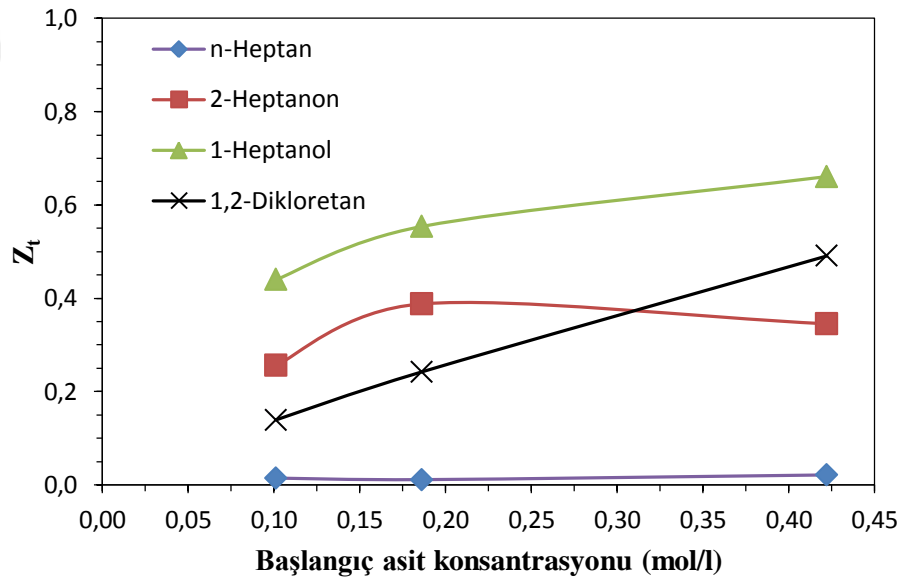
a Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri.



Şekil 4.3.7: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için D grafiği.



Şekil 4.3.8: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için E grafiği.



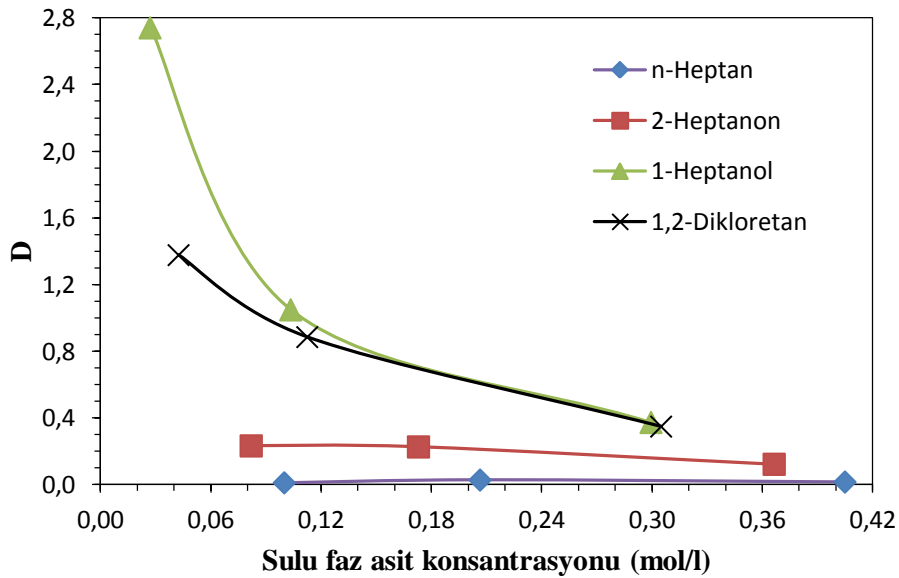
Şekil 4.3.9: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı kinik asit için Z_t grafiği.

- 2-Pikolinik asit

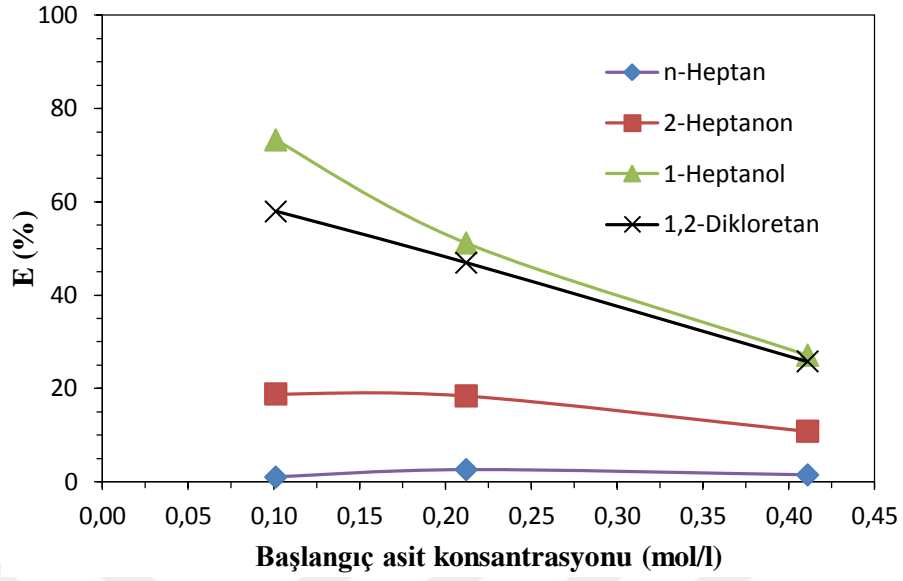
Tablo 4.3.4: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA'nın ekstraksiyon sonuçları.

C_{TA}^0	$\overline{C_{AM}^0}$	C_{TA}	pH ^a	D	E	Z_t
mol/l	mol/l	mol/l			%	
%6 Alamine 300 + n-Heptan + 2-Pikolinik asit						
0,411	0,1407	0,4050	2,951	0,015	1,46	0,043
0,212	0,1407	0,2065	3,112	0,027	2,59	0,039
0,101	0,1407	0,1000	3,198	0,010	0,99	0,007
%6 Alamine 300 + 2-Heptanon + 2-Pikolinik asit						
0,411	0,1405	0,3665	2,982	0,121	10,83	0,317
0,212	0,1405	0,1730	3,139	0,225	18,40	0,278
0,101	0,1405	0,0820	3,212	0,232	18,81	0,135
%6 Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Pikolinik asit						
0,411	0,1408	0,2995	3,036	0,372	27,13	0,792
0,212	0,1408	0,1035	3,195	1,048	51,18	0,771
0,101	0,1408	0,0270	3,257	2,741	73,27	0,526
%6 Alamine 300 + 1,2-Diklorektan + 2-Pikolinik asit						
0,411	0,1405	0,3050	3,032	0,348	25,79	0,754
0,212	0,1405	0,1125	3,188	0,884	46,93	0,708
0,101	0,1405	0,0425	3,244	1,376	57,92	0,416

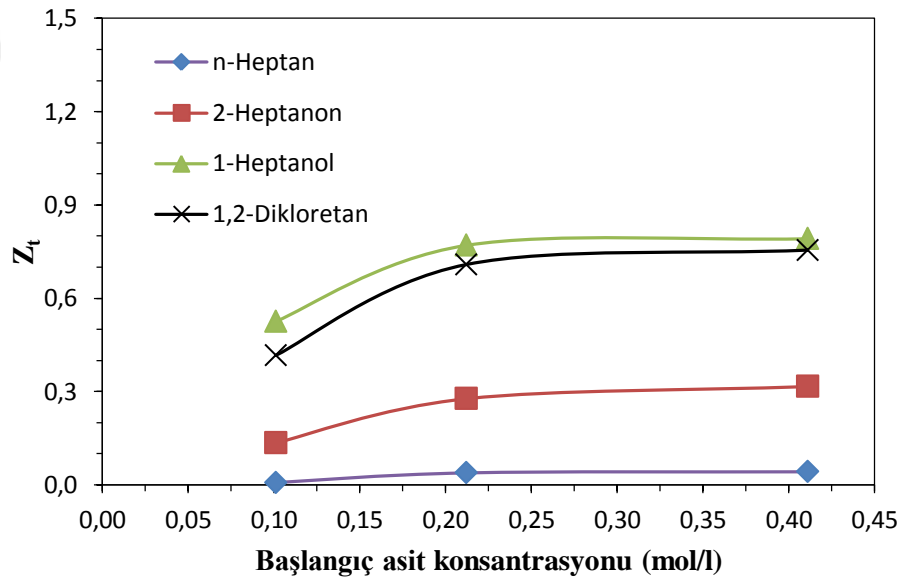
a Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri.



Şekil 4.3.10: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için D grafiği.



Şekil 4.3.11: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için E grafiği.



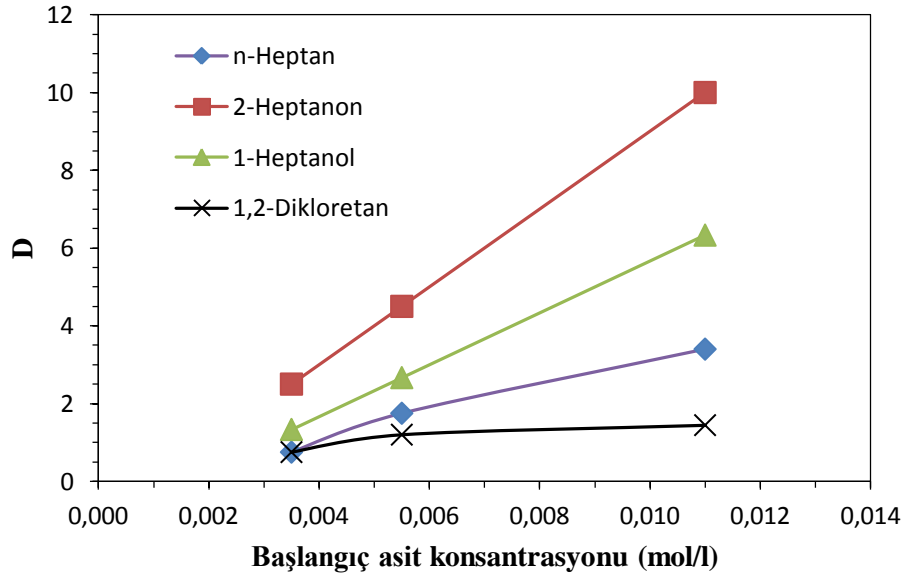
Şekil 4.3.12: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit için Z_t grafiği.

- Orotik asit

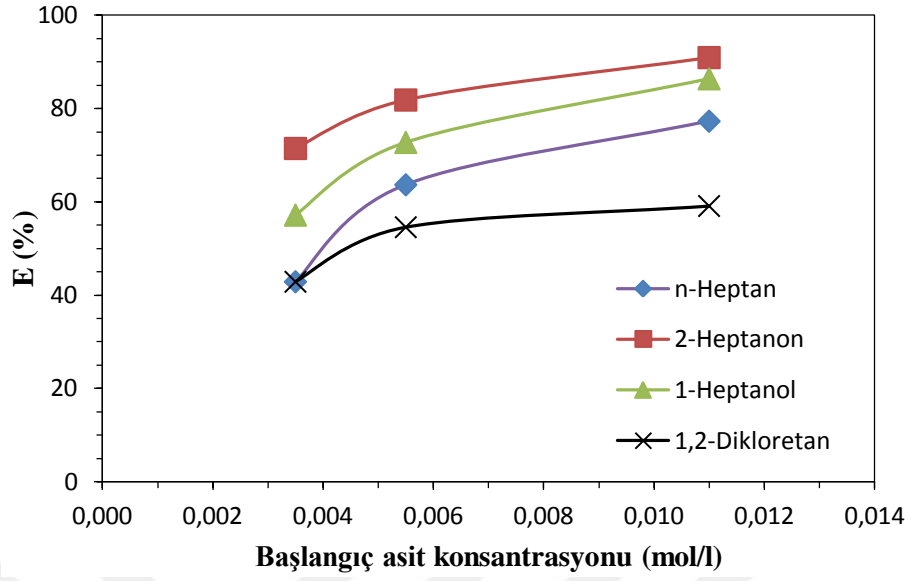
Tablo 4.3.5: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA'nın ekstraksiyon sonuçları.

C_{TA}^0	$\overline{C_{AM}^0}$	C_{TA}	pH ^a	D	E	Z_t
mol/l	mol/l	mol/l			%	
%6 Alamine 300 + n-Heptan + Orotik asit						
0,0110	0,1407	0,0025	2,829	3,400	77,27	0,060
0,0055	0,1407	0,0020	2,956	1,750	63,64	0,025
0,0035	0,1407	0,0020	2,956	0,750	42,86	0,011
%6 Alamine 300 + 2-Heptanon + AO2FAA						
0,0110	0,1405	0,0010	3,389	10,000	90,91	0,071
0,0055	0,1405	0,0010	3,389	4,500	81,82	0,032
0,0035	0,1405	0,0010	3,389	2,500	71,43	0,018
%6 Alamine 300 + 1-Heptanol + AO2FAA						
0,0110	0,1408	0,0015	3,128	6,333	86,36	0,067
0,0055	0,1408	0,0015	3,128	2,667	72,73	0,028
0,0035	0,1408	0,0015	3,128	1,333	57,14	0,014
%6 Alamine 300 + 1,2-Diklorektan + AO2FAA						
0,0110	0,1405	0,0045	2,520	1,444	59,09	0,046
0,0055	0,1405	0,0025	2,829	1,200	54,55	0,021
0,0035	0,1405	0,0020	2,956	0,750	42,86	0,011

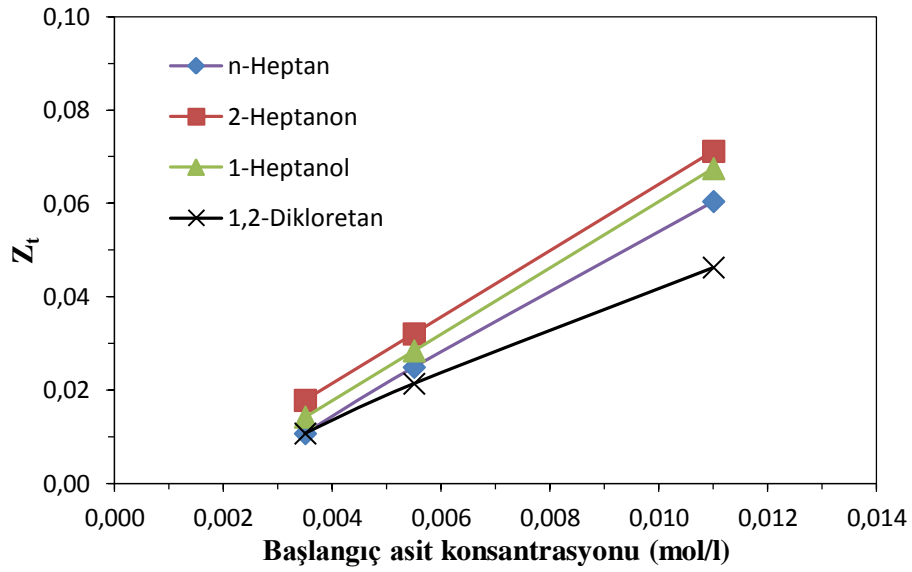
a Sulu faz asiditesine ilişkin pH kalibrasyon değerleri.



Şekil 4.3.13: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için D grafiği.

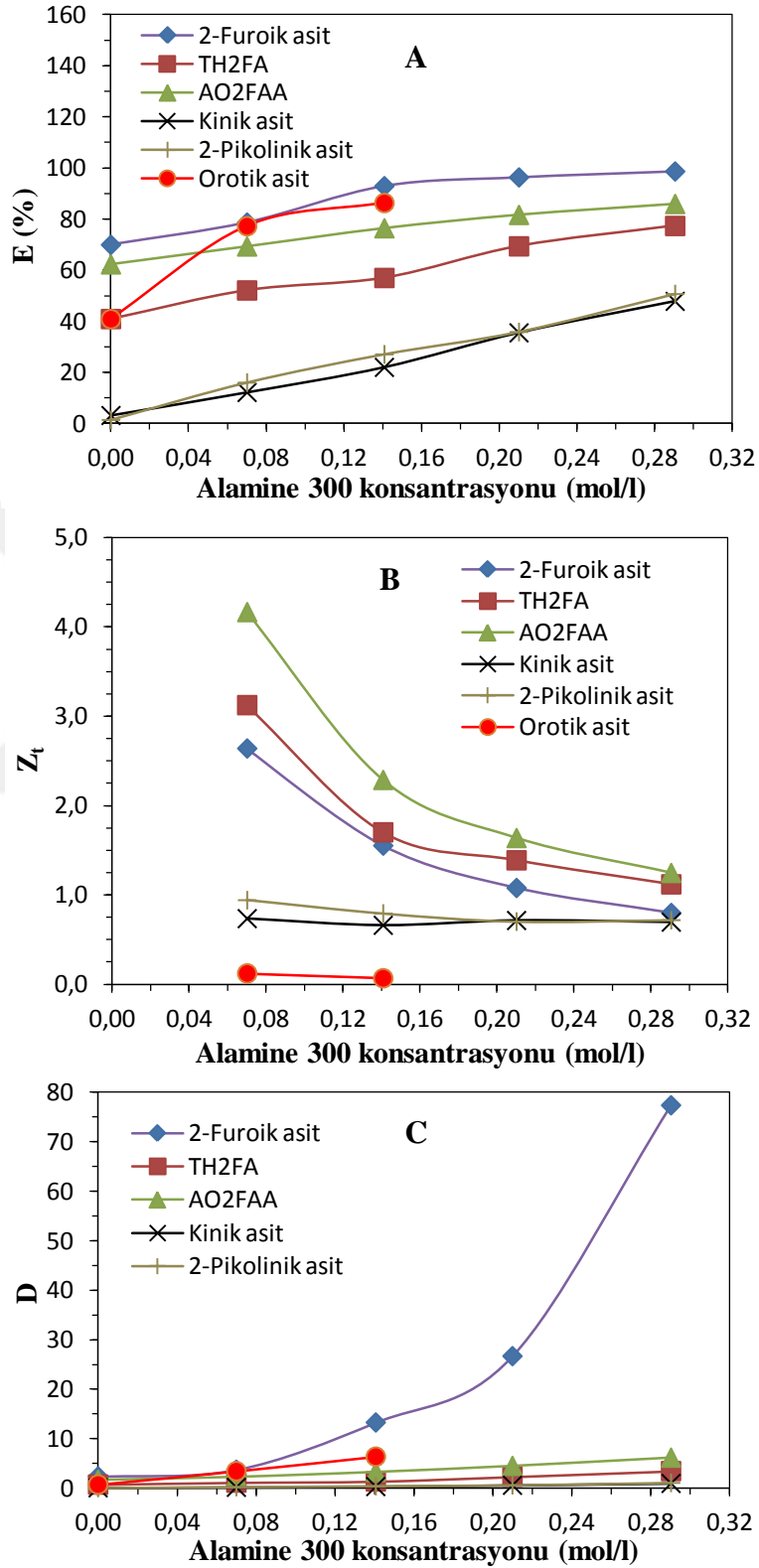


Şekil 4.3.14: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için E grafiği.

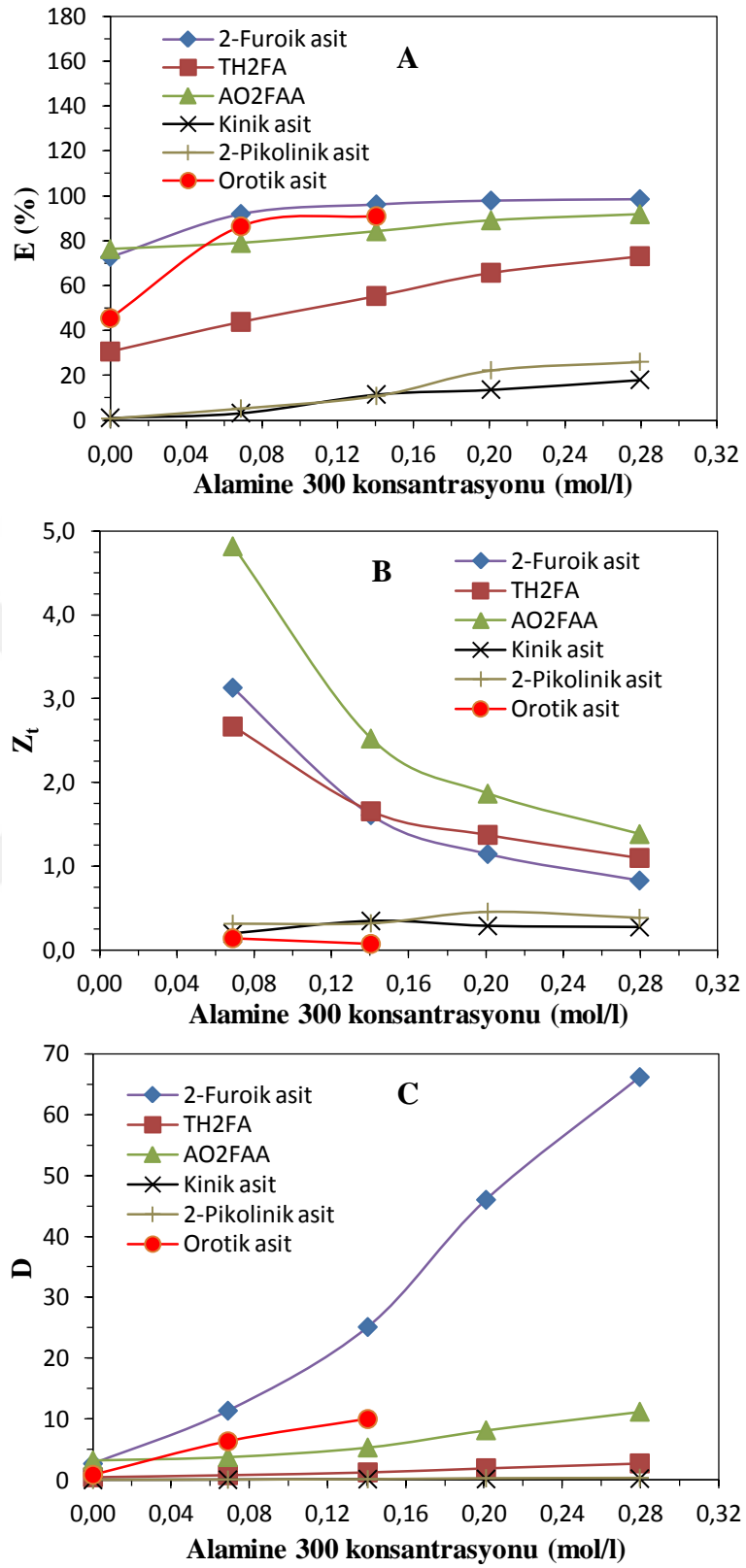


Şekil 4.3.15: %6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik asit için Z_t grafiği.

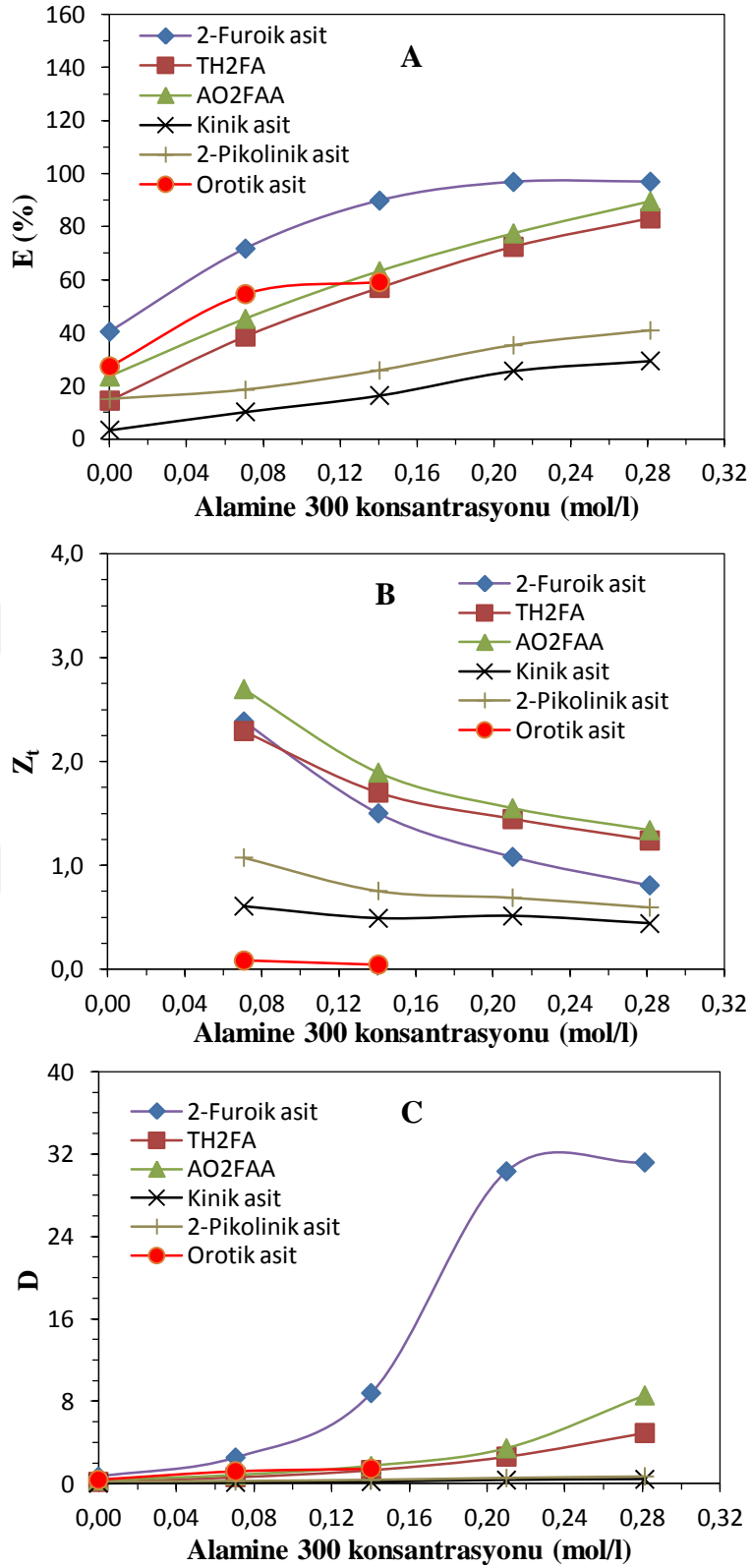
4.4. HALKALI KARBOKSİLİK ASİTLERİN AYIRMA ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI



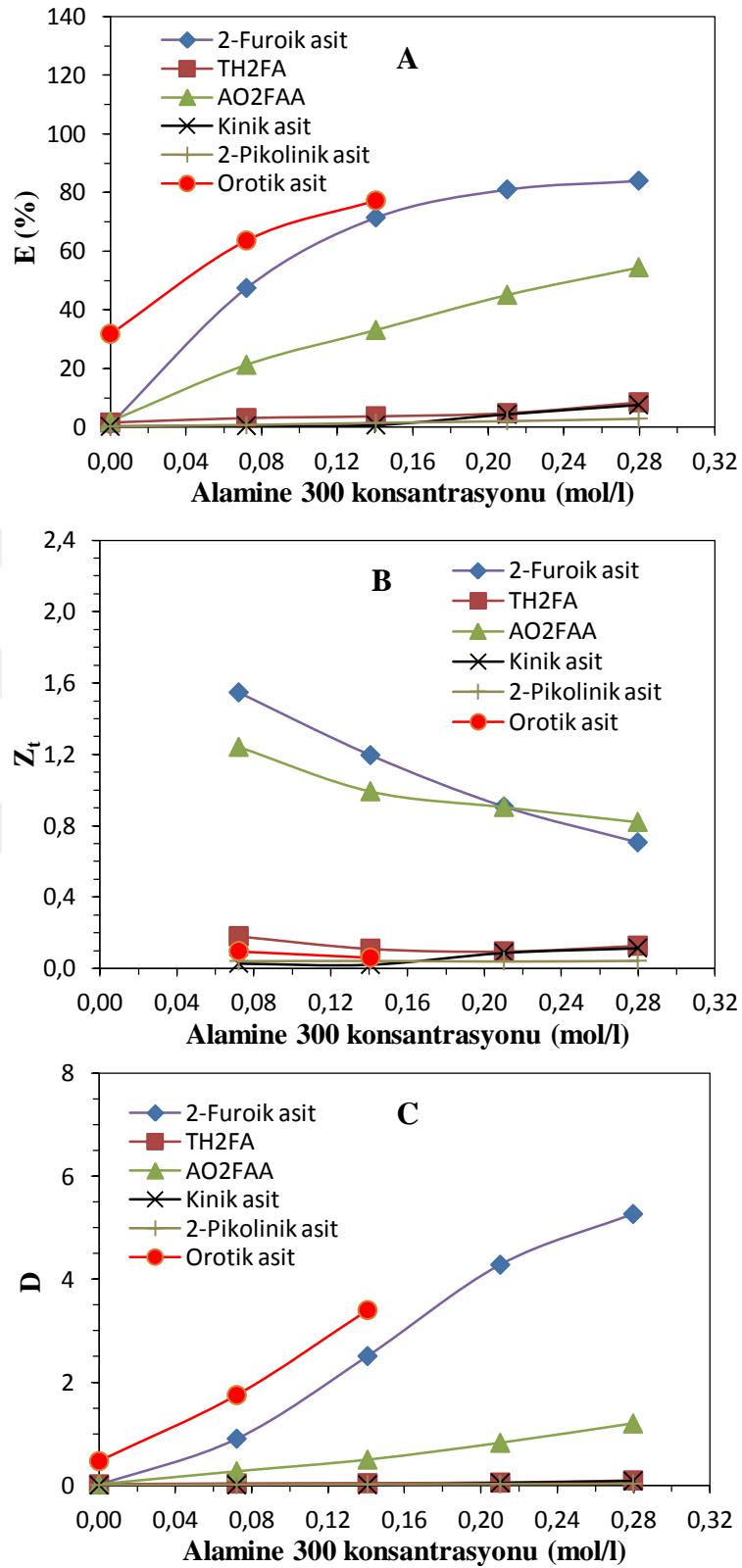
Şekil 4.4.1: Alamine 300/1-heptanol sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.: A) E ; B) Z_t ; C) D .



Şekil 4.4.2: Alamine 300/2-heptanon sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması. A) E; B) Z_t; C) D.



Şekil 4.4.3: Alamine 300/1,2-dikloretan sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.4.4: Alamine 300/n-heptan sistemine dayalı deneylerde test edilen asitlerin ekstraksiyon faktörlerinin karşılaştırılması.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Alkoller protik yani proton verebilen yapıya sahip olup asitle yalın olarak veya asit-amin kompleksiyle etkin hidrojen bağı oluşturabilir. Ketonlar aprotik yani proton veremeyen ancak proton alabilen aktif yapıdaki seyrelticilerdir. Bunlarda ekstraksiyon etkinliği asit ile hidrojen bağı teşekkürü ve asit-amin kompleksiyle dipol-dipol etkileşimine dayalıdır. Dielektrik sabiti ve/veya dipol momenti arttıkça polarlık artmaktadır. Polar maddeler aminin ekstraksiyon etkinliğini artırmakta olup asit-amin kompleks yapılarının daha etkin solvate olmasına neden olmaktadır. Buna istinaden organik fazda kararlı asit-amin kompleks yapıları oluşabilmektedir ve yüksek dağılma katsayıları elde edilebilmektedir.

Orotik asit yüksek mertebede hidrofobik bir yapıya sahiptir. Dolayısı ile orotik asit hem seyreltici ile yalın olarak ekstrakte edilebilir hem de amin/seyreltici sistemiyle etkin bir şekilde sulu çözümlerden ayırması gerçekleştirilebilir.

Furan halkası içeren 2-furoik asit, tetrahidro-2-furoik asit ve alfa-okso-2-furanasetik asit halkadaki eter grubu ve karboksil grubu sebebiyle adı geçen asitlerin sudaki çözünürlüğü orotik aside kıyasla yüksektir. Benzer şekilde dört hidroksil grubu içeren kinik asit ile elektronegatif azot atomu içeren 2-pikolinik asit daha hidrofilik yapıda olup sudaki çözünürlükleri yüksektir.

Netice itibariyle şekillerde görüldüğü gibi kinik asit ve pikolinik asit hidrofil yapıya sahip olduğundan yalın olarak saf seyrelticideki çözünürlükleri düşüktür.

Buna karşılık orotik asit hidrofobik yapısından dolayı saf seyreltici tarafından etkin bir şekilde ekstrakte edilebiliyor. Furan halkası içeren organik asitler ise seyreltici tipine göre ekstraksiyon etkinliği açısından değişkenlik göstermektedir. Şöyle ki, aprotik olan n-heptan ve diklorethan seyrelticilerinin furan kökenli asitlere karşı ekstraksiyon etkinliği düşüktür. Buna karşılık adı geçen furan halkalı asitler aktif olan 2-heptanon ve 1-heptanol çözücüler tarafından etkin bir şekilde ekstrakte edilmektedir.

1,2-DKE 'de aktif hidrojen yok ancak klor atomları sayesinde yüksek polariteye sahiptir. Dolayısıyla, dipol teşekkülüne yatkın olan seyrelticiyi. Diğer bir ifade ile, 1,2-DKE

molekülündeki pozitif ve negatif yüklü kısımlar sayesinde karşıt yüklü molekül yapıları ile dipol-dipol etkileşimi oluşturabilmektedir.

2-Heptanon'da aktif hidrojen barındırmamaktadır; fakat polar bir maddedir. Dipol-momentini yüksektir (dielektrik sabiti) ve bu sebeple hem hidrojen bağı teşekkür edebilmekte hem de dipol-dipol etkileşimine girebilmektedir. Heptanol OH ihtiva ettiğinden dolayı protik yapıdadır.

Pikolinik asit bir halkalı organik bileşiktir. Solvasyon etkisi seyrelticinin kimyasal yapısına bağlıdır.

Ekstraksiyon etkinliği açısından dağılma oranı , ekstraksiyon derecesi gibi kavramlar çözücüler için baz alınmıştır. Yüklenme faktörü ile alamine ile kullanılan çeşitli solvent karışımlarının ayırma kapasitesi ölçülmüştür. Yüklenme faktörü çözücü sisteminin sinerjistik ayırma etkisi için de kullanılan kriterlerden biridir.

Organik fazdaki asit-amin kompleks yapılarını kantitatif olarak tanımlamak için amin yüklenme faktörü Z_s kullanılmıştır.

Seyreltmek için kullandığımız çözücünün solvasyon etkisi amin yüklenme düzeyine etkisi vardır. Kompleksin solvasyon etkisi için dipol-dipol etkileşimlerine veya -H bağı teşekkür etme yatkınlığına bakılır. Ayrıca seyreltici ve amin çözücülerinin kimyasal yapıları ve polariteleri önem arz etmektedir.

Solvasyon mekanizmasında asitin kimyasal yapısını oldukça önemli bir faktördür.

Saf çözücünün Furoik asit'e yönelik solvasyon etkinliği aşağıdaki sıraya göre değişir;

1-Heptanol > 2-Heptanone > DKE > n-Heptan

Saf çözücünün TH2FA'e yönelik solvasyon etkinliği aşağıdaki sıraya göre değişir;

1-Heptanol > DKE > 2-Heptanone > n-Heptan

Saf çözücünün Kinik asit'e yönelik solvasyon etkinliği aşağıdaki sıraya göre değişir;

1-Heptanol > 2-Heptanone > DKE > n-Heptan

Saf çözücünün 2-Pikolinik asit'e yönelik solvatasyon etkinliği aşağıdaki sıraya göre değişir;

1-Heptanol > DKE > 2-Heptanone > n-Heptan

Saf çözücünün Orotik asit'e yönelik solvatasyon etkinliği aşağıdaki sıraya göre değişir;

2-Heptanone > 1-Heptanol > n-Heptan > DKE

Değişik amin konsantrasyonundaki Alamine 300 seyreltici çözücü karışımı ile elde edilen sulu faz asit ekstraksiyonu için,

Sabit sulu faz asit konsantrasyonu için artan amin konsantrasyonlarına karşılık D,E, Zt, Zs faktörleri tayin edilmiştir. Tayin edilen bu değerler seyreltici tipinin yapısına bağlıdır. Ekstaksiyon faktörlerinin değişim eğilimi seyreltici tipine bağlı olarak değişim göstermiştir.

Tablolardan da anlaşılacağı üzere,

Alamine 300 + seyreltici + 2-Furoik asit sistemi için,

Bu kapsamda aminin artması ile birlikte D değeri ve E değerinin arttığı buna karşılık Zt ve Zs değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Bu sistemde E değeri en çok Alamine 300 + 1,2 Dikloretan + 2-Furoik asit sisteminde yükselmiştir. Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Furoik asit sistemi en yüksek E değerlerini barındırmaktadır. Zs değeri en az değişimi Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Furoik asit sisteminde yapmıştır Burada Zs değeri için az bir değişiklik olmuştur.

Alamine 300 + seyreltici + TH2FA sistemi için,

Değerlerden okunduğu üzere; aminin artması ile birlikte D değeri ve E değerinin arttığı buna karşılık Zt ve Zs değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Bu sistemde E değeri en çok Alamine 300 + 1,2 Dikloretan + TH2FA sisteminde yükselmiştir. Zt ve Zs değeri düzenli olarak azalma kaydettiği analiz edilmiştir.

Alamine 300 + seyreltici + AO2FAA sistemi için,

Amin değeri artmıştır, aminin artması ile birlikte D ve E değerinin arttığı buna karşılık Zt ve Zs değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan seyreltici değişimi ile E değerinde de değişim gözlemlenmiştir. E değerinde aminin artması ile artış gözlemlenmiştir.

Alamine 300 + seyreltici + Kinik Asit sistemi için,

n-Heptan , 2-Heptanon ve 1-Heptanol seyrelticileri ile hazırlanan çözeltiler için, D , E , Zt ve Zs değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Diğer taraftan 1,2-Dikloreten seyrelticisi ile hazırlanan çözelti için ve E değerinin arttığı buna karşılık Zt ve Zs değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Alamine 300 + seyreltici + 2-Pikolinik Asit sistemi için,

D ve E değerlerinin tüm seyrelticiler için arttığı gözlemlenmiştir. Zt değeri 1,2- Diklor etan seyrelticisi ihtiva eden çözeltide düşüş gözlemlenmiştir fakat diğer tüm seyrelticiler için yükselme eğilimi göstermiştir. Zs değeri Alamine 300 + 1-Heptanol + 2-Pikolinik Asit sistemi için düşüş gözlemlenmiştir. Diğer kullanılan tüm seyreltici sistemleri için yükselme gözlemlenmiştir.

Alamine 300 + seyreltici + Orotik Asit sistemi için,

D ve E değerlerinin tüm seyrelticiler için arttığı gözlemlenmiştir. Buna karşın kullanılan seyrelticilerin tümü için Zt ve Zs değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Değişik sulu faz başlangıç asit konsantrasyonuna bağlı olarak %6 Alamine 300/seyreltici sistemi ile elde edilen asit ekstraksiyonu için,

%6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-furoik asidin ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında;

%6 Alamine 300 + n-Heptan + 2-Furoik asit sistemi için, D, E ve Zt değerlerinin azaldığı verileri kaydedilmiştir. Diğer seyreltici sistemleri için D ve E değeri artmakta ve Zt değeri azalmaktadır.

%6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı TH2FA'nın ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında; kullanılan tüm seyrelticiler için D ve E değeri artmakta ve Zt değeri azalmaktadır.

%6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Kinik asit'in ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında; kullanılan tüm seyrelticiler için D ve E değeri artmakta ve Zt değeri azalmaktadır.

%6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı 2-Pikolinik asit'in ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında;

%6 Alamine 300 + n-Heptan + 2-Pikolinik asit sistemi için D, E ve Zt değerleri azalmaktadır. 2-Pikolinik asit ile kullanılan diğer seyreltici sistemleri için D ve E değeri artmaktadır ve Zt değeri azalmaktadır.

%6 Alamine 300/seyreltici sistemine dayalı Orotik Asit'in ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında; tüm seyreltici sistemleri için D, E ve Zt değerleri azalmaktadır.

Elde edilen bulgulara göre, seyreltici tipine bakılmaksızın Alamine 300/seyreltici sistemine ilişkin asit ayırma etkinliği şu şekilde gerçekleşmektedir: orotik asit > alfa-okso-2-furanasetik asit > furoik asit > tetrahydro-2-furoik asit > 2-pikolinik asit > kinik asit. Ayırma etkinliği açısından orotik ve alfa-okso-2-furanasetik asitlerin dağılım dengesi seyreltici yapısına tabi değildir, buna karşılık furoik ve tetrahydro-2-furoik asitlerin fazlar arasındaki dağılımı seyreltici tipinden etkilenmektedir. Kinik asit ise, hidrofil yapısı nedeni ile, düşük amin ilgisi sergilemektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Treybal, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York.
- [2]. King, C.J., 1980, *Separation Processes*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York.
- [3]. Seader, J.D., Henley, E.J., 1998, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York, USA.
- [4]. Prausnitz, J.M., Lictenthaler, R.N., Azevedo E.G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [5]. Sandler, S.I., 2006, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, John Wiley, New York.
- [6]. Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., 1986, *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, 4th edition, Wiley-Interscience, New York.
- [7]. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition; McGraw-Hill: New York.
- [8]. Dean, J.A., 1985, *Lange's Handbook of Chemistry*, 30th edition, McGraw-Hill, New York.
- [9]. Kamm, B., Gruber P.R., Kamm, M., 2010, *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [10]. Joglekar, H.G., Rahman I., Babu, S., Kulkarni, B.D., Joshi, A., 2006, *Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid*, Sep. Purif. Technol., 52.
- [11]. Kertes, A.S., King, C.J., 1986, *Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids*, Biotechnol. Bioeng., 28, 269-282.
- [12]. King, C.J., 1993, *Advances in separation techniques: Recovery of polar organics from aqueous solution*, 11th International Congress of Chemical Engineers, CHISA, Prague, 2.1, 1062-1067.
- [13]. King, C.J., 1987, *Part I. Factors governing capacity*, Sep. Purif. Methods, 16 (1) 31-64.
- [14]. Tung, L.A., King, C.J., 1994, *Sorption and extraction of lactic and succinic acids at $pH > pK_a$: Factors governing equilibrium*, Ind. Eng. Chem. Res., 33 3217-3223.
- [15]. Tamada, J.A., Kertes, A.S., King, C.J., 1990, *Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling*, Ind. Eng. Chem. Res., 29.
- [16]. Yang, S.T., White, S.A., Hsu, S.T., 1991, *Extraction of carboxylic acids with tertiary*

- and quaternary amines: Effect of pH*, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1335–1342.
- [17]. Bízek, V., Horáček, J., Koušová, M., 1993, *Amine extraction of citric acid: Effect of diluent*, Chem. Eng. Sci., 48, 1447–1457.
- [18]. Senol, A., 1999, *Extraction equilibria of formic, levulinic and acetic acids using (Alamine 336/diluent) and conventional solvent systems: Modeling considerations*, J. Chem. Eng. Japan, 32, 717–731.
- [19]. 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.
- [20]. Senol, A., 2001, *Extraction equilibria of nicotinic acid using Alamine 336 and conventional solvents: effect of diluent*, Chem. Eng. J., 83, 155–163.
- [21]. Senol, A., 2005, *Influence of conventional diluents on amine extraction of picolinic acid*, Sep. Purif. Technol., 43, 49–57.
- [22]. Senol, A., Bilgin, M., Baslioglu, B., 2016, *Optimal reactive extraction of valeric acid from aqueous solutions using tri-n-propyl amine/diluent and dibenzyl amine/diluent systems*, Chem. Biochem. Eng. Q., 30 (3), 317–330.
- [23]. Senol, A., 2000, *Extraction equilibria of formic and levulinic acids using Alamine 308/diluent and conventional solvent systems*, Sep. Purif. Technol., 21, 165–179.
- [24]. Senol, A., Dramur, U., 2004, *Predicting liquid–liquid equilibria of amine extraction of carboxylic acid through solvation energy relation*, Solv. Extr. Ion Exch., 22, 865–883.
- [25]. Senol, A., Lalikoglu, M., Bilgin, M., 2015, *Modeling extraction equilibria of butyric acid distributed between water and tri-n-butyl amine/diluent or tri-n-butyl phosphate/diluent system: Extension of the LSER approach*, Fluid Phase Equilib., 385, 153–165.
- [26]. Heyberger, A., Procházka, J., Volaufova, E., 1998, *Extraction of citric acid with tertiary amines – third phase formation*, Chem. Eng. Sci., 53, 515–521.
- [27]. Juang, R.S., Huang, W.T., 1994, *Equilibrium studies on the extraction of citric acid from aqueous solutions with tri-n-octylamine*, J. Chem. Eng. Japan, 27, 498–504.
- [28]. Li, Z., Qin, W., Dai, Y., 2002, *Liquid-liquid equilibria of acetic, propionic, butyric, and valeric acids with trioctylamine as extractant*, J. Chem. Eng. Data, 47, 843–848.
- [29]. Wang, Y., Li, Y., Wang, J., Li, Z., Dai, Y., 2001, *Extraction equilibria of monocarboxylic acids with trialkylphosphine oxide*, J. Chem. Eng. Data, 46, 831–837.
- [30]. Athankar, K.K., Wasewar, K.L., Varma, M.N., Shende, D.Z., 2015, *Relative basicity*

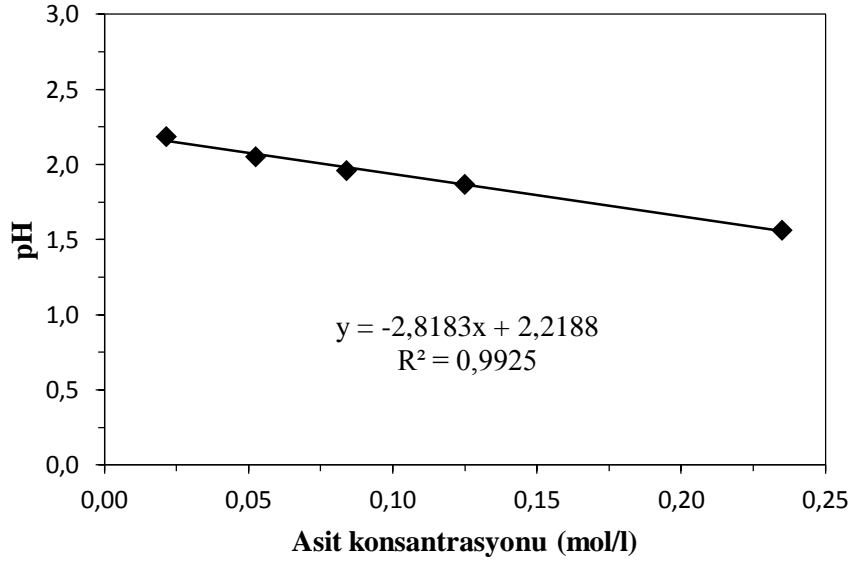
approach for separation of α -toluic acid with triglycerides of fatty acids by reactive extraction, J. Ind. Eng. Chem., 22, 240–247.

- [31]. Aşçı, Y.S., İnci, İ., 2012, *A novel approach for itaconic acid extraction: Mixture of trioctylamine and tridodecylamine in different diluents, J. Ind. Eng. Chem., 18 , 1705–1709.*
- [32]. Datta, D., Uslu, H., Kumar, S., 2015, *Intensification of picolinic acid extraction with tri-n-butylphosphate and tri-n-octylamine in three different diluents, Chem. Eng. Res. Des., 95, 105–112.*
- [33]. Malmay, G., Faizal, M., Albet, J., Molinier, J., 1997, *Liquid-liquid equilibria of acetic, formic, and oxalic acids between water and tributyl phosphate + dodecane, J. Chem. Eng. Data, 42, 985–987.*
- [34]. Şenol, A., 2015, *Ayrırma Proseslerine İlişkin Mühendislik Hesaplamaları, Doktora dersi notları.*
- [35]. Senol, A., 2013, *Optimum extraction equilibria of the systems (water + carboxylic acid + 1-hexanol/Alamine): Thermodynamic modeling, Fluid Phase Equilib., 360, 77– 87.*

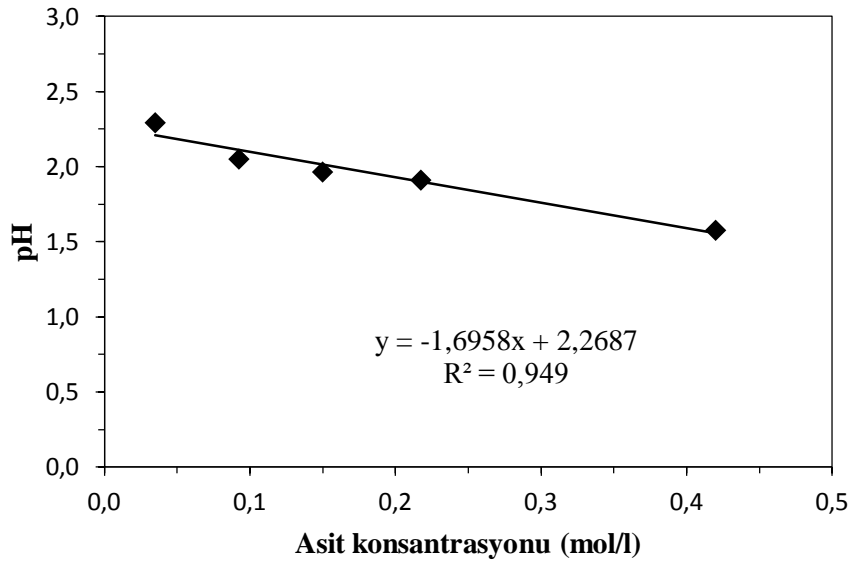
EKLER**EK1. Sulu asit çözeltilisine ilişkin deneysel konsantrasyon ve pH değerlerinden türetilen pH kalibrasyon eğrisi****Tablo E1.** Sulu asit çözeltilisine ilişkin deneysel konsantrasyon ve pH değerleri.

Asit konsantrasyonu (mol/l)	pH
2-Furoik asit	
0,2350	1,564
0,0215	2,187
0,0525	2,053
0,0840	1,961
0,1250	1,869
Tetrahidro-2-furoik asit	
0,4200	1,576
0,0350	2,292
0,0925	2,050
0,1500	1,964
0,2175	1,910
Alfa-okso-2-furanasetik asit	
0,4210	0,715
0,0350	1,407
0,0930	1,111
0,1615	0,970
0,2145	0,877
Kinik asit	
0,4220	1,738
0,0395	2,310
0,0905	2,118
0,1430	1,994
0,2220	1,894
2-Pikolinik asit	
0,4100	2,996
0,0370	3,332
0,1020	3,165
0,1675	3,090
0,2325	3,043
Orotik asit	
0,0060	2,296
0,0010	3,396
0,0020	2,896
0,0030	2,693
0,0040	2,758

EK1(devam)

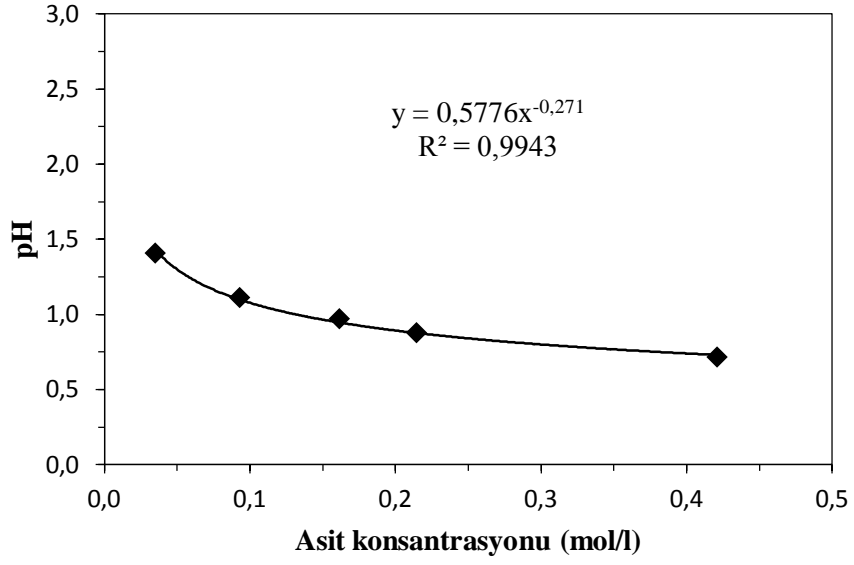


Şekil E1.1: 2-Furoik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.

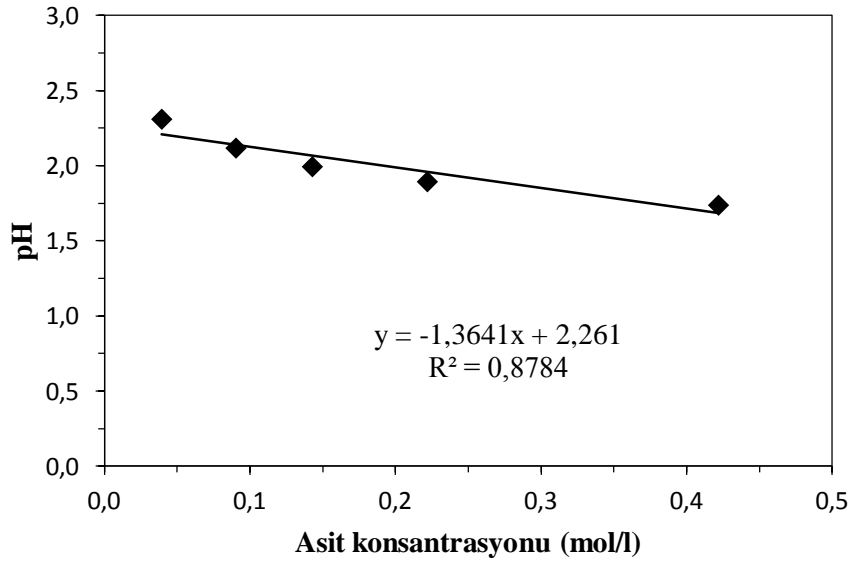


Şekil E1.2: Tetrahidro-2-furoik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.

EK1(devam)

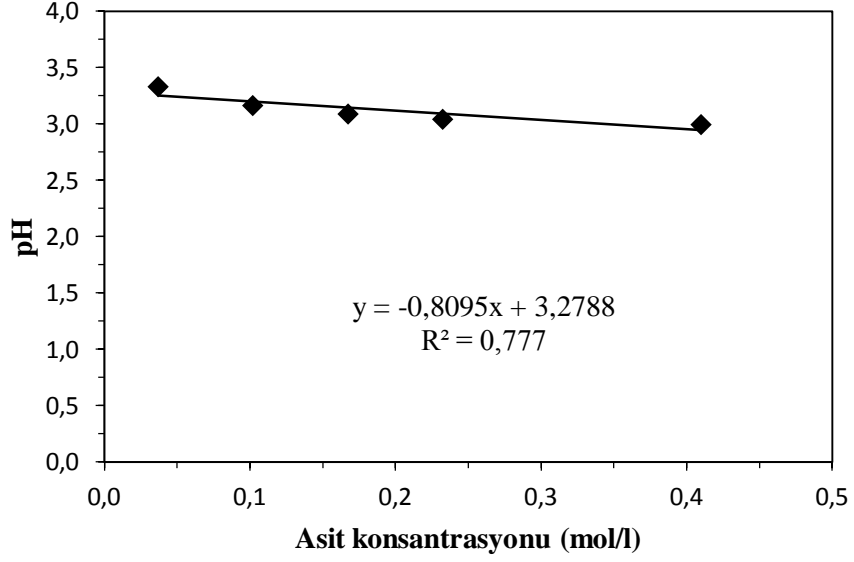


Şekil E1.3: Alfa-okso-2-furanasetik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.

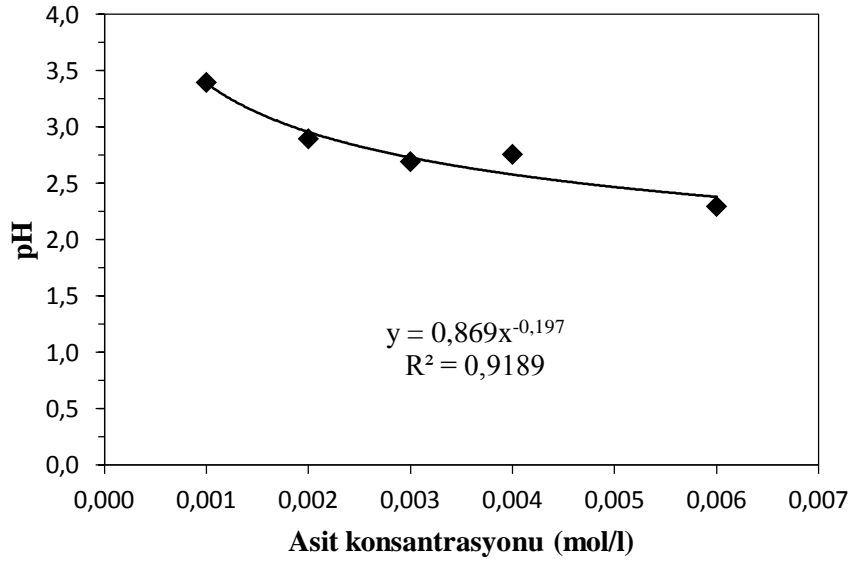


Şekil E1.4: Kinik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.

EK1(devam)



Şekil E1.5: 2-Pikolinik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.



Şekil E1.6: Orotik aside ilişkin pH-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi.

EK2. Alamine 300/seyreltici çözücü karışımlarının hazırlanması ve konsantrasyon tayini

- %6 Alamine 300 + 1-Heptanol karışımı

12 ml Alamine + 1-heptanol karışımını hazırlamak için 200 ml hacimli balon jöje kullanıldı.

Boş kap: 64,36 g

Boş kap + 12 ml Alamine: 73,85 g

$(73,85 - 64,36) = 9,49$ g Alamine

9,49 g Alamine 200 ml çözeltide

X g Alamine 1000 ml çözeltide

$X = 9,49 \times 1000/200 = (9,49 \times 5)$ g Alamine

$\overline{C_{AM}^0} = X \text{ (g Alamine/1000 ml çözeltide)}/M_{AM} = 9,49 \times 5 / 337 = 0,1408 \text{ mol/l}$

Veya

$\overline{C_{AM}^0} = g \text{ (Alamine/200 ml çözeltide)} \times 5/M_{AM} = 9,49 \times 5 / 337 = 0,1408 \text{ mol/l}$

$M_{AM} = 337 \text{ g/mol}$ (Alamine 300'ün molekül ağırlığı)

1-Heptanol için başlangıç Alamine 300 konsantrasyonu $\overline{C_{AM}^0} = 0,1408 \text{ mol/l}$ dir.

- %6 Alamine 300 + n-Heptan karışımı

6 ml Alamine + n-heptan karışımını hazırlamak için 100 ml hacimli balon jöje kullanıldı.

Boş kap 1: 39,67 g

Boş kap + 6 ml Alamine: 44,41 g

$\overline{C_{AM}^0} (1) = g \text{ (Alamine)} \times 10/M_{AM} = (44,41 - 39,67) \times 10 / 337 = 0,14066 \text{ mol/l}$

200 ml olması için 2. 100 ml kap ile aynı işlem tekrarlandı.

Boş kap 2: 47,42 g

Boş kap + 6 ml Alamine: 52,16 g

$\overline{C_{AM}^0} (2) = g \text{ (Alamine)} \times 10/M_{AM} = (52,16 - 47,42) \times 10 / 337 = 0,14066 \text{ mol/l}$

$\overline{C_{AM}^0} \text{ (ortalama)} = [\overline{C_{AM}^0} (1) + \overline{C_{AM}^0} (2)]/2 = (0,14066 + 0,14066)/2 = 0,1407 \text{ mol/l}$

n-Heptan için başlangıç Alamine 300 konsantrasyonu $\overline{C_{AM}^0} = 0,1407 \text{ mol/l}$ dir.

- %6 Alamine + 2-Heptanon karışımı

12 ml Alamine + 2-heptanon karışımını hazırlamak için 200 ml hacimli balon jöje kullanıldı.

Boş kap: 64,45g

EK2(devam)

Boş kap +12 ml Alamine: 73,92 g

$$\overline{C_{AM}^0} = g(\text{Alamine}) \times 5 / M_{AM} = (73,92 - 64,45) \times 5 / 337 = 0,1405 \text{ mol/l}$$

2-Heptanon için başlangıç Alamine 300 konsantrasyonu $\overline{C_{AM}^0} = 0,1405 \text{ mol/l}$ dir.

- %6 Alamine 300 + 1,2-Dikloretan karışımı
12 ml Alamine + 1,2-dikloretan karışımını hazırlamak için 200 ml hacimli balon joje kullanıldı.

Boş kap: 64,42 g

Boş kap + 12 ml Alamine: 73,89 g

$$\overline{C_{AM}^0} = g(\text{Alamine}) \times 5 / M_{AM} = (73,89 - 64,42) \times 5 / 337 = 0,1405 \text{ mol/l}$$

1,2-Dikloretan için başlangıç Alamine 300 konsantrasyonu $\overline{C_{AM}^0} = 0,1405 \text{ mol/l}$ dir.

($\overline{C_{AM}^0}$ = başlangıç amin konsantrasyonu; M_{AM} = Alamine 300'ün molekül ağırlığı))

EK3. Sulu faz asit çözeltisinin hazırlanması ve konsantrasyon tayini

2-Pikolinik asit

A) Sulu faz örneklerinin başlangıç asit konsantrasyonu.

- Gravimetrik olarak hazırlanan sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{PA}^0 = g(PA/100 \text{ ml çözeltide}) \times 10 / M_{PA} \quad (M_{PA} = 123,11 \text{ g/mol})$$

Hazırlanan sulu asit çözeltileri.

1. A çözeltisi: 2,5820 g asit/100 ml $(C_{PA}^0 = 2,5820 \times 10 / 123,11 = 0,2097 \text{ mol/l})$
2. B çözeltisi: 1,30149 g asit/100 ml $(C_{PA}^0 = 1,3015 \times 10 / 123,11 = 0,1057 \text{ mol/l})$

- Titrasyon yöntemiyle tayin edilen sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{PA}^0 = 0,1 \times V_{NaOH} / V_{PA,numune} \quad (V_{NaOH} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)}; V_{PA,numune} = 2 \text{ ml})$$

1. A çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu A çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

$$\text{Titrasyon1: 4,30 ml} \quad C_{PA}^0 = 0,2150 \text{ mol/l}$$

$$\text{Titrasyon2: 4,53 ml} \quad C_{PA}^0 = 0,2265 \text{ mol/l}$$

$$\text{Titrasyon3: 3,91 ml} \quad C_{PA}^0 = 0,1955 \text{ mol/l}$$

$$\text{ORTALAMA:} \quad C_{PA}^0 = 0,212 \text{ mol/l} \quad (\text{A numunesi için referans değerdir})$$

2. B çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu B çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

$$\text{Titrasyon1: 2,02 ml} \quad C_{PA}^0 = 0,101 \text{ mol/l}$$

$$\text{Titrasyon2: 2,01 ml} \quad C_{PA}^0 = 0,1005 \text{ mol/l}$$

$$\text{ORTALAMA:} \quad C_{PA}^0 = 0,101 \text{ mol/l} \quad (\text{B numunesi için referans değerdir})$$

B) Alamine/seyreltici sistemine dayalı ekstraksiyon denemelerinde elde edilen sulu faz asit konsantrasyonları.

EK3(devam)

1. A sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

A n-Heptan titr4,13 ml ($C_{PA} = 0,2065$ mol/l)

A 2-Heptanon titr3,46 ml ($C_{PA} = 0,1730$ mol/l)

A 1-Heptanol titr2,07 ml ($C_{PA} = 0,1035$ mol/l)

A 1,2-Dikloretan titr2,25 ml ($C_{PA} = 0,1125$ mol/l)

2. B sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

B n-Heptan titr2,00 ml ($C_{PA} = 0,1000$ mol/l)

B 2-Heptanon titr1,64 ml ($C_{PA} = 0,0820$ mol/l)

B 1-Heptanol titr0,54 ml ($C_{PA} = 0,0270$ mol/l)

B 1,2-Dikloretan titr0,85 ml ($C_{PA} = 0,0425$ mol/l)

Burada, PA = 2-pikolinik asit; C_{PA} = dengedeki sulu faz asit konsantrasyonu; C_{PA}^0 = başlangıç asit konsantrasyonu.

Tetrahidro-2-furoik asit

A) Sulu faz örneklerinin başlangıç asit konsantrasyonu.

- Gravimetrik olarak hazırlanan sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{THFA}^0 = g(\text{THFA}/100\text{ml çözeltide}) \times 10 / M_{THFA} \quad (M_{THFA} = 116,12 \text{ g/mol})$$

Hazırlanan sulu asit çözeltileri.

1. A çözeltisi: 1,4044 g asit/100 ml ($C_{THFA}^0 = 1,4044 \times 10 / 116,12 = 0,1209$ mol/l)

2. B çözeltisi: 0,7015 g asit/100 ml ($C_{THFA}^0 = 0,7015 \times 10 / 116,12 = 0,0604$ mol/l)

- Titrasyon yöntemiyle tayin edilen sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{THFA}^0 = 0,1 \times V_{NaOH} / V_{THFA,numune} \quad (V_{NaOH} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)}; V_{THFA,numune} = 2 \text{ ml})$$

EK3(devam)

1. A çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu A çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titration1: 2,29 ml $C_{\text{THFA}}^0 = 0,1145 \text{ mol/l}$

Titration2: 2,30 ml $C_{\text{THFA}}^0 = 0,1150 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{\text{THFA}}^0 = 0,115 \text{ mol/l}$ (A numunesi için referans değerdir)

2. B çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu B çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titration1: 1,23 ml $C_{\text{THFA}}^0 = 0,0615 \text{ mol/l}$

Titration2: 1,23 ml $C_{\text{THFA}}^0 = 0,0615 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{\text{THFA}}^0 = 0,0615 \text{ mol/l}$ (B numunesi için referans değerdir)

B) Alamine/seyreltici sistemine dayalı ekstraksiyon denemelerinde elde edilen sulu faz asit konsantrasyonları.

1. A sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

A n-Heptan titr2,25 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,1125 \text{ mol/l}$)

A 2-Heptanon titr0,88 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0440 \text{ mol/l}$)

A 1-Heptanol titr0,12 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0060 \text{ mol/l}$)

A 1,2-Dikloreten titr0,29 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0145 \text{ mol/l}$)

2. B sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

B n-Heptan titr1,05 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0525 \text{ mol/l}$)

B 2-Heptanon titr0,47 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0235 \text{ mol/l}$)

B 1-Heptanol titr0,05 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0025 \text{ mol/l}$)

B 1,2-Dikloreten titr0,12 ml ($C_{\text{THFA}} = 0,0060 \text{ mol/l}$)

EK3(devam)

Burada, THFA = tetrahidro-2-furoik asit; C_{THFA} = dengedeki sulu faz asit konsantrasyonu;

C_{THFA}^0 = başlangıç asit konsantrasyonu.

2-Furoik asit

A) Sulu faz örneklerinin başlangıç asit konsantrasyonu.

- Gravimetrik olarak hazırlanan sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{FA}^0 = g(FA/250 \text{ ml çözeltide}) \times 4 / M_{FA} \quad (M_{FA} = 112,08 \text{ g/mol})$$

Hazırlanan sulu asit çözeltileri.

1. A çözeltisi: 3,2228 g asit/250 ml $(C_{FA}^0 = 3,2228 \times 4 / 112,08 = 0,1150 \text{ mol/l})$

2. B çözeltisi: 1,6165 g asit/250 ml $(C_{FA}^0 = 1,6165 \times 4 / 112,08 = 0,0577 \text{ mol/l})$

- Titrasyon yöntemiyle tayin edilen sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{FA}^0 = 0,1 \times V_{NaOH} / V_{FA,numune} \quad (V_{NaOH} = NaOH sarfiyatı (ml); V_{FA,numune} = 2 \text{ ml})$$

1. A çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu A çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 2,21 ml $C_{FA}^0 = 0,1105 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 2,20 ml $C_{FA}^0 = 0,1100 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{FA}^0 = 0,110 \text{ mol/l}$ (A numunesi için referans değerdir)

2. B çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu B çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 1,10 ml $C_{FA}^0 = 0,055 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 1,10 ml $C_{FA}^0 = 0,055 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{FA}^0 = 0,055 \text{ mol/l}$ (B numunesi için referans değerdir)

EK3(devam)

B) Alamine/seyreltici sistemine dayalı ekstraksiyon denemelerinde elde edilen sulu faz asit konsantrasyonları.

1. A sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

A n-Heptan titr0,81 ml ($C_{FA} = 0,0405$ mol/l)

A 2-Heptanon titr0,09 ml ($C_{FA} = 0,0045$ mol/l)

A 1-Heptanol titr0,05 ml ($C_{FA} = 0,0025$ mol/l)

A 1,2-Diklorethan titr0,11 ml ($C_{FA} = 0,0055$ mol/l)

2. B sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

B n-Heptan titr0,50 ml ($C_{FA} = 0,0250$ mol/l)

B 2-Heptanon titr0,04 ml ($C_{FA} = 0,0020$ mol/l)

B 1-Heptanol titr0,02 ml ($C_{FA} = 0,0010$ mol/l)

B 1,2-Diklorethan titr0,05 ml ($C_{FA} = 0,0025$ mol/l)

Burada, FA = 2-furoik asit; C_{FA} = dengedeki sulu faz asit konsantrasyonu; C_{FA}^0 = başlangıç asit konsantrasyonu.

Kinik asit

A) Sulu faz örneklerinin başlangıç asit konsantrasyonu.

- Gravimetrik olarak hazırlanan sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{KA}^0 = g(KA/100\text{ml çözeltide}) \times 10 / M_{KA} \quad (M_{KA} = 192,17 \text{ g/mol})$$

Hazırlanan sulu asit çözeltileri.

1. A çözeltisi: 4,0005 g asit/100 ml ($C_{KA}^0 = 4,0005 \times 10 / 192,17 = 0,2082$ mol/l)

2. B çözeltisi: 2,0690 g asit/100 ml ($C_{KA}^0 = 2,0690 \times 10 / 192,17 = 0,1077$ mol/l)

EK3(devam)

- Titrasyon yöntemiyle tayin edilen sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{KA}^0 = 0,1 \times V_{NaOH} / V_{KA,numune} \quad (V_{NaOH} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)}; V_{KA,numune} = 2 \text{ ml})$$

1. A çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu A çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 3,72 ml $C_{KA}^0 = 0,186 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 3,71 ml $C_{KA}^0 = 0,1855 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{KA}^0 = 0,186 \text{ mol/l}$ (A numunesi için referans değerdir)

2. B çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu B çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 2,04 ml $C_{KA}^0 = 0,102 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 2,00 ml $C_{KA}^0 = 0,100 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{KA}^0 = 0,101 \text{ mol/l}$ (B numunesi için referans değerdir)

B) Alamine/seyreltici sistemine dayalı ekstraksiyon denemelerinde elde edilen sulu faz asit konsantrasyonları.

1. A sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

A n-Heptan titr3,69 ml ($C_{KA} = 0,1845 \text{ mol/l}$)

A 2-Heptanon titr2,63 ml ($C_{KA} = 0,1315 \text{ mol/l}$)

A 1-Heptanol titr2,16 ml ($C_{KA} = 0,1080 \text{ mol/l}$)

A 1,2-Diklorektan titr3,04 ml ($C_{KA} = 0,1520 \text{ mol/l}$)

2. B sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

B n-Heptan titr1,98 ml ($C_{KA} = 0,0990 \text{ mol/l}$)

B 2-Heptanon titr1,30 ml ($C_{KA} = 0,0650 \text{ mol/l}$)

B 1-Heptanol titr0,78 ml ($C_{KA} = 0,0390 \text{ mol/l}$)

B 1,2-Diklorektan titr1,63 ml ($C_{KA} = 0,0815 \text{ mol/l}$)

EK3(devam)

Burada, KA = kinik asit; C_{KA} = dengedeki sulu faz asit konsantrasyonu; C_{KA}^0 = başlangıç asit konsantrasyonu.

Orotik asit

A) Sulu faz örneklerinin başlangıç asit konsantrasyonu.

- Gravimetrik olarak hazırlanan sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{OA}^0 = g(OA/250 \text{ ml çözeltide}) \times 4 / M_{OA} \quad (M_{OA} = 156,1 \text{ g/mol})$$

Hazırlanan sulu asit çözeltileri.

1. A çözeltisi: 0,1760 g asit/250 ml $(C_{OA}^0 = 0,1760 \times 4 / 156,1 = 0,0045 \text{ mol/l})$

2. B çözeltisi: 0,0869 g asit/250 ml $(C_{OA}^0 = 0,0869 \times 4 / 156,1 = 0,0022 \text{ mol/l})$

- Titrasyon yöntemiyle tayin edilen sulu asit çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l).

$$C_{OA}^0 = 0,1 \times V_{NaOH} / V_{OA,numune} \quad (V_{NaOH} = NaOH sarfiyatı (ml); V_{OA,numune} = 2 \text{ ml})$$

1. A çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu A çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 0,11 ml $C_{OA}^0 = 0,0055 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 0,11 ml $C_{OA}^0 = 0,0055 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{OA}^0 = 0,0055 \text{ mol/l}$ (A numunesi için referans değerdir)

2. B çözeltisinin başlangıç asit konsantrasyonu.

Sulu B çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

Titrasyon1: 0,07 ml $C_{OA}^0 = 0,0035 \text{ mol/l}$

Titrasyon2: 0,07 ml $C_{OA}^0 = 0,0035 \text{ mol/l}$

ORTALAMA: $C_{OA}^0 = 0,0035 \text{ mol/l}$ (B numunesi için referans değerdir)

EK3(devam)

B) Alamine/seyreltici sistemine dayalı ekstraksiyon denemelerinde elde edilen sulu faz asit konsantrasyonları.

1. A sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

A n-Heptan titr0,045 ml ($C_{OA} = 0,0022$ mol/l)

A 2-Heptanon titr0,02 ml ($C_{OA} = 0,0010$ mol/l)

A 1-Heptanol titr0,03 ml ($C_{OA} = 0,0015$ mol/l)

A 1,2-Dikloreten titr0,05 ml ($C_{OA} = 0,0025$ mol/l)

2. B sulu asit çözeltisine ilişkin ekstraksiyon sonuçları.

Sulu faz asit çözeltisinden 2 ml alınarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır.

B n-Heptan titr0,04 ml ($C_{OA} = 0,0020$ mol/l)

B 2-Heptanon titr0,02 ml ($C_{OA} = 0,0010$ mol/l)

B 1-Heptanol titr0,03 ml ($C_{OA} = 0,0015$ mol/l)

B 1,2-Dikloreten titr0,04 ml ($C_{OA} = 0,0020$ mol/l)

Burada, OA = orotik asit; C_{OA} = dengedeki sulu faz asit konsantrasyonu; C_{OA}^0 = başlangıç asit konsantrasyonu.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Özlem YALÇINKAYA
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	30.09.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0536 355 3202
E-Posta Adresi	Ozlemyalcinkaya106@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Atatürk Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik
Mezuniyet Tarihi	05.02.2018