



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**BAZI HİDROKSİ KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU  
ÇÖZELTİLERİNDEN EKSTRAKSİYONLARININ  
İNCELENMESİ**

97936

**İsmail İNCİ**

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

**Danışman**

**Prof. Dr. Ahmet AYDIN**

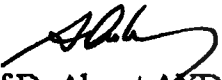
**HAZİRAN - 2000**

**İSTANBUL**


**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**


İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


Bu çalışma 07/07/2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Ahmet AYDIN  
Danışman

  
Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK

  
Prof. Dr. Salih DİNÇER

  
Prof. Dr. Umur DRAMUR

  
Prof. Dr. Esen BOLAT

## ÖNSÖZ

Bazı Hidroksi Karboksilik Asitlerin Sulu Çözeltilerinden Ekstraksiyonlarının İncelenmesi isimli bu Doktora çalışmamın konusunun belirlenmesinde ve çalışmalarım sırasındaki katkılarından dolayı danışman hocam, İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın **Prof. Dr. Ahmet Aydın**'a teşekkür etmek benim için büyük bir mutluluktur.

Bu çalışmamın ortaya çıkmasında büyük emek sahibi olan, tez çalışmam boyunca değerli zamanlarını ayırarak, büyük katkılar sağlayan, değerli hocam, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Sayın **Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak**' a ve tez izleme komitemde yer alarak bu çalışmamın ortaya çıkmasında büyük katkılar sağlayan Y. T. Ü. Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın **Prof. Dr. Salih Dinçer**' e şükranlarımı sunarım.

Tüm akademik hayatımda olduğu gibi bu çalışmamda da yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Başkanı Sayın **Prof. Dr. Umur Dramur**' a, çok önemli katkılarından dolayı Sayın **Prof. Dr. Esen Bolat** 'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında gösterdikleri destekler için Sayın **Prof. Dr. Beşir Tatlı**' ya, Sayın **Yrd. Doç. Dr. Ş.İsmail Kırbaşlar**' a, Sayın **Yrd. Doç. Dr. İ. Metin Hasdemir**' e, değerli çalışma arkadaşım **Arş. Gör. Mehmet Bilgin**' e, ve Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalının çok değerli akademisyenlerine teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
Önsöz	I
İçindekiler	II
Özet	V
Summary	VI
Notasyon Listesi	VII
Şekil Listesi	IX
Tablo Listesi	XI

## RİŞ

	1
I.I Hidroksi Karboksilik Asitler	2
I.II. Ekstraksiyon	4
I.II.I. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu	4
I.III. Nernst Dağılım Kanunu	6
I.IV. Maddelerin Sınıflandırılması ve Polarite	9
I.V. Çözücü Seçimi	10
I.VI. Dağılım Katsayısı	12
I.VII. Hidroksi Karboksilik Asitlerin Aminlerle Ekstraksiyonu	12
I.VIII. Yükleme Değeri Kavramı	15

## ALZEME VE YÖNTEM

16

II.I. Sitrik Asit	16
II.II. Malik Asit	21
II.III. Glikolik Asit	26
II.IV. Ekstraktan Olarak Kullanılan Aminler	29
II.IV.I. Alamin 336	29
II.VI.II. Tri-n-oktilamin	30
II.V. Seyreltici Olarak Kullanılan Çözücüler	31
II.VI. Deneysel Yöntem	32
II.VII. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	33

## BULGULAR

III.I. Sitrik Asit Denemeleri	34
III.I.I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	34
III.I.II. Tri-n-oktilamin ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	38
III.I.III. Sitrik asitin MİBK-Toluen Karışımı ile Ekstraksiyonu	42
III.II. Malik Asit Denemeleri	45
III.II.I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	45
III.II.II. Tri-n-oktilamin ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	49
III.II.III. Malik Asitin MİBK-Toluen Karışımı ile Ekstraksiyonu	53
III.III. Glikolik Asit Denemeleri	56

III.III. I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	56
III.III.II. Tri-n-oktilamin ile Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları	60
III.III.III. Glikolik Asitin MİBK-Toluen Karışımı ile Ekstraksiyonu	64

<b>ARTIŞMA VE SONUÇ</b>	67
-------------------------	----

<b>AYNAKLAR</b>	73
-----------------	----

<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	75
-----------------	----



## ÖZET

### Bazı Hidroksi Karboksilik Asitlerin Sulu Çözeltilerinden

#### Ekstraksiyonlarının İncelenmesi

Bu çalışmanın amacı önemli bir biyoteknolojik asit grubu olan hidroksi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden uzun zincirli aminlerle ekstraksiyonlarına, amin türü, amin derişimi ve amini seyreltmek amacıyla ortama ilave edilen çözücülerin etkisinin incelenmesidir.

Çalışmada kullanılan hidroksi karboksilik asitler sitrik, malik ve glikolik asitlerdir. Bu asitlerin ekstraksiyonunda kullanılan ekstraktanlar ise Alamine 336 ve tri -n- oktilamindir. Bu ekstraktanlar farklı kimyasal yapıdaki çözücüler kullanılarak seyreltilmişlerdir. Bu çözücüler heksan, heptan, sikloheksan, izooktan, toluen ve metilizobutilketondur (MIBK).

Deneyisel kısımda sitrik, malik ve glikolik asitlerin ağırlıkça %10' luk sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Ekstraktan olarak kullanılan aminlerin ise beş çözücü içerisinde ve beş farklı derişimde karışımları hazırlanmıştır. Bu derişimler 1,80 , 1,40, 1,10, 0,70 ve 0,40 mol / L dir. Hazırlanan bu ekstraktan karışımları ve ağırlıkça % 10' luk sulu asit çözeltisi 1:1 hacim oranında 100 mL lik erlenlere alınmış ve termostatlı bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem sonucunda her iki fazdaki asit miktarları analiz edilmiştir.

Deneyisel olarak elde edilen su ve organik faz asit derişimlerinden dağılma katsayısı ve yükleme değerleri hesaplanmıştır.

Sitrik, malik ve glikolik asitle yapılan tüm çalışmalar sonucunda, Alamin 336 ve tri -n- oktilaminin derişimleri arttıkça dağılma katsayılarının arttığı tespit edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, ekstraksiyon üzerinde en yüksek olumlu etkiye sahip çözücünün MIBK olduğu belirlenmiştir.

## **SUMMARY**

### **Investigation of Extraction of Some Hydroxy Carboxylic Acids**

#### **From Aqueous Solutions**

The aim of this study is to investigate the effects of solvent types, amine types and concentration of amines on the extraction of hydroxy carboxylic acids from aqueous solutions with Alamine 336 and tri-n-octylamine.

The Hydroxy carboxylic acids used in this study are citric, malic and glycolic acids. Extractants used for extraction of these acids are Alamine 336 and tri-n-octylamine. These extractants were diluted by using different chemical solvents. These solvents are hexane, heptane, cyclohexane, isooctane, toluene and methylisobutylketone (MIBK).

In the experimental section, aqueous hydroxy carboxylic acid solutions at (10 % W) were prepared. Organic phase was prepared by mixing solvents with amines in 5 different concentrations. Initial concentrations of amines were 1,80, 1,40, 1,10, 0,70, 0,40 mol / L. Extraction was performed by shaking equal volumes of initial aqueous and organic phases in a thermostated bath for 2 hours.

The Distribution coefficients and loading factors calculated from experimental results were presented. The distribution coefficient increases with increasing amine concentration for all diluents.



## NOTASYON LİSTESİ

B :	Bileşen sayısı
$C_{CA,eks}$ :	Sitrik asitin ekstrakt (organik) fazdaki konsantrasyonu (%W)
$C_{CA,raf}$ :	Sitrik asitin rafinat (sulu) fazdaki konsantrasyonu (%W)
$C_{eks}$ :	Ekstrakt (organik ) fazdaki konsantrasyon
$C_{raf}$ :	Rafinat (sulu) fazdaki konsantrasyon
$D_T$ :	Termodinamik dağılım katsayısı
e :	Elemanter yük
F :	Faz sayısı
$H_3A$	Sitrik asit
H :	Kısmi molar entalpi
H :	Hidrojen iyonu
K :	Dağılma katsayısı
$K_i$ :	Ekstraksiyon katsayısı
l :	Yüklerin ağırlık merkezi arasındaki uzaklık
MİBK :	Metilzobutylketon
$m_i$ :	Organik fazdaki konsantrasyon
$m_i$ :	Sulu fazdaki konsantrasyon

$m_E$  : Ekstraktan konsantrasyonu

$P$  : Basınç

$R$  : Gaz sabiti

$R_3N$  Tersiyer amin

$S$  : Serbestlik derecesi

$T$  : Sıcaklık

$x_{i\alpha}$  :  $\alpha$  fazında çözünmüş bir  $i$  maddesinin konsantrasyonu

$x_{i\beta}$  :  $\beta$  fazında çözünmüş bir  $i$  maddesinin konsantrasyonu

$X_1$  : Genel su fazı bileşimi

MİBK : Metilzobutilketon

$Z$ : Yükleme değeri

Alt İndisler

MA : Malik asit

GA : Glikolik asit

TOA : Tri-n-oktilamin

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Hidroksi karboksilik asitlerin sınıflandırılması

Şekil 1.2.

- a.) Birer ideal karışım olan dengedeki fazların bir ayırma hunisi içindeki görünüşleri
- b.) Fazlarda çözünen i maddesinin  $\mu_i - \ln x_i$  grafikleri ve fazlararası dengenin kurulması.

Şekil 1.3. A ve B elementlerinin elektronegativitelerine göre elektron yoğunlukları

Şekil 2.1. Bir hidroksi trikarboksilik asit olan sitrik asit.

Şekil 2.2. Bir hidroksi dikarboksilik asit olan malik asit.

Şekil 2.3. Malik asitin S(-) ve R(+) izomerleri

Şekil 2.4. Bir hidroksi monokarboksilik asit olan glikolik asit.

Şekil 2.5. Uzun zincirli tersiyer bir amin olan tri-n-oktilamin

Şekil 2.6. Aminleri seyreltmek amacıyla bu çalışmada kullanılan çözücüler.

Şekil 3.1. Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.

Şekil 3.2. Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değişimi.

Şekil 3.3. Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

Şekil 3.4. Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

Şekil 3.5. Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

Şekil 3.6. Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

Şekil 3.7. Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

Şekil 3.8. Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

Şekil 3.9. Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.10.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değişimi.

**Şekil 3. 11.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.12.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.13.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MİBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MİBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3. 14.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MİBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MİBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.15.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.16.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MİBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MİBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.17.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.18.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.19.** Glikolik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.20.** Glikolik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

**Şekil 3.21.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.22.** Glikolik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.23.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

**Şekil 3.24.** Glikolik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

## TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.1.** Bu çalışmada aminleri seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin dipolmomentleri.

**Tablo 2.1.** Çeşitli bitkilerde bulunan sitrik asit miktarları

**Tablo 2.2.** Sitrik asitin farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü.

**Tablo 2.3.** Sitrik asitin besin endüstrisindeki kullanım alanları ve kullanım amaçları.

**Tablo 2.4.** Çeşitli bitkilerde bulunan malik asit miktarları

**Tablo 2.5.** R,S malik asitin fiziksel özellikleri.

**Tablo 2.7.** Glikolik asitin fiziksel özellikleri.

**Tablo 2.8.** Alamin 336 'nın fiziksel özellikleri.

**Tablo 2.9.** Tri-n- oktilaminin fiziksel özellikleri.

**Tablo 2.10.** Aminleri seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri.

**Tablo 2.11.** Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.1.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.2.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.3.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.4.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.5.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.6.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.7.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.8.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.9.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.10.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.11.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.12.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.13** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.14** Tri-n-oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.15.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.16.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.17.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.18.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.19.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.20.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.21.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.22.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.23.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.24.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.25.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.26.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.27.** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.28.** Tri-n-oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.29.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.30.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.31.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.32.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.33.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.34.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.35.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.36.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.37.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.38.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.39.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.40.** Seyreltici olarak MİBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.41.** Tri-n-oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

**Tablo 3.42.** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 Hacim oranında MİBK - Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde, biyoteknoloji bilimindeki hızlı gelişmeler sonucu, çok sayıda yeni kimyasal madde sentezlenmiş ya da bilinen bir çok kimyasal maddenin önemi artarak bu maddeler yeni ve daha ekonomik yöntemlerle üretilmeye başlanmıştır. Bu nedenle, son yıllarda biyoteknolojik maddelerin üretimi, ürün karışımlarından veya canlı organizmalardan ayrılmaları ve saflaştırılmaları, bilimsel bakımdan olduğu kadar ekonomik açıdan da önemlidir.

En eski ve en bilinen biyoteknolojik üretim prosesi fermantasyondur. Bu yöntemle alkol eldesi yüzlerce yıldır bilinmektedir. Fakat fermantasyonla, sitrik asit, laktik asit gibi önemli kimyasal maddelerin endüstriyel ölçekte üretilmesi, alkol üretimine göre daha yeni bir biyoteknolojik başarıdır.

Yaygın kullanım alanları, üretim ve tüketim miktarları bakımından önemli olan biyoteknolojik bir madde grubu da hidroksi karboksilik asitlerdir. Bunlar moleküllerinde bir veya daha fazla sayıda hidroksil grubu bulunan karboksilik asitlerdir. Hidroksi karboksilik asitler grubunda çok sayıda asit bulunur. Bu asitler sahip oldukları hidroksil ve karboksil gruplarının sayısına göre sınıflandırılırlar. Örneğin, hidroksi monokarboksilik asitler, hidroksi dikarboksilik asitler ya da polihidroksi monokarboksilik asitler gibi. Kullanım alanları ve miktarları bakımından en önemli hidroksi karboksilik asit sitrik asittir. Sitrik asit büyük miktarlarda üretilir ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılır. Tümü canlı organizmalarda bulunan hidroksi karboksilik asitlerden sitrik ve malik asit gibi endüstriyel anlamda önemli olan bazıları da fermantasyonla üretilmektedir.

Hidroksi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu, bu asitlerin hem fermantasyon gibi işlemler sonucu elde edilen karışımlardan ayrılmasında hem de doğada bulunan bazı ürünler ya da üretim prosesleri sonucu oluşan yan ürünlerden elde edilmesinde kullanılır. Örneğin sitrik asit, ham şeker veya mısır şurubunun bir tür *Aspergillus niger* tarafından fermente edilmesiyle üretildiği gibi, narenciye atıklarından da elde edilir. Her iki üretim tekniğinde de sitrik asidin ekstraksiyonu uygulanır. Aynı şekilde laktik asit fermantasyon yanında ekşimiş sütten veya peynir suyundan da üretilmektedir.

Son yıllarda, biyoteknoloji alanındaki hızlı gelişmelere bağlı olarak, hidroksi karboksilik asitlerin ayrılmaları ve saflaştırılmaları çok önemli hale gelmiştir. Fermantasyon prosesinde olduğu gibi, karboksilik asit üretim prosesleri sonucunda genellikle ağırlıkça %10 oranında asit içeren bir karışım elde edilir. Asitin suya karşı olan yüksek ilgisi sebebiyle karboksilik asitlerin bu karışımlardan ayrılmaları,



saflaştırılmaları ve derişiklendirilmeleri oldukça güçtür. Destilasyon, büyük enerji tüketimi nedeniyle bu ayırma ve saflaştırma işlemi için ekonomik değildir. Ayrıca destilasyon işlemi çok bileşenli karışımlarda, uçucu olmayan asitleri fraksiyonlarına ayıramaz. Hidroksi karboksilik asitlerin, bilinen konvansiyonel çözücüler içindeki düşük dağılma katsayıları yüzünden ise bu çözücüler kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde büyük miktarlarda çözücüye gereksinim duyulması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. 1980'lerden sonraki çalışmalar, çoğu organik asitlerin mevcut çözücülerle ekstrakte edilebilirliğinin çok düşük olduğunu göstermiştir [1.2].

Uzun zincirli aminler asitler için oldukça etkili ekstraktanlardır. Asit ve amin arasındaki kuvvetli karşılıklı etkileşim ile oluşan asit - amin kompleksi sonucu oldukça yüksek dağılma katsayıları elde edilir. Ayrıca organik bazın asite karşı olan yüksek ilgisi sonucu, bir karışımda bulunan asit, karışımdaki diğer asit olmayan bileşenlere göre kolayca ayrılabilir.

Asitlerin uzun zincirli aminlerle ekstraksiyonu konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu anorganik asitlerin ekstraksiyonu ile ilgilidir. 1990' lı yıllarda ise organik asitlerin aminlerle ekstraksiyonu daha fazla ilgi çekmeye başlamış ve bu konudaki çeşitli çalışmalar literatürde yer almaya başlamıştır [3.4].

Organik asitlerin uzun zincirli aminlerle ekstraksiyonu ile ilgili olarak ise iki mekanizma sunulmuştur. Bunlardan birincisi 1989 yılında Bauer tarafından önerilen dissosiyasyon kısmı dağılımı, ikincisi ise dissosiyasyon olmayan kısmı dağılımı mekanizmalarıdır [5].

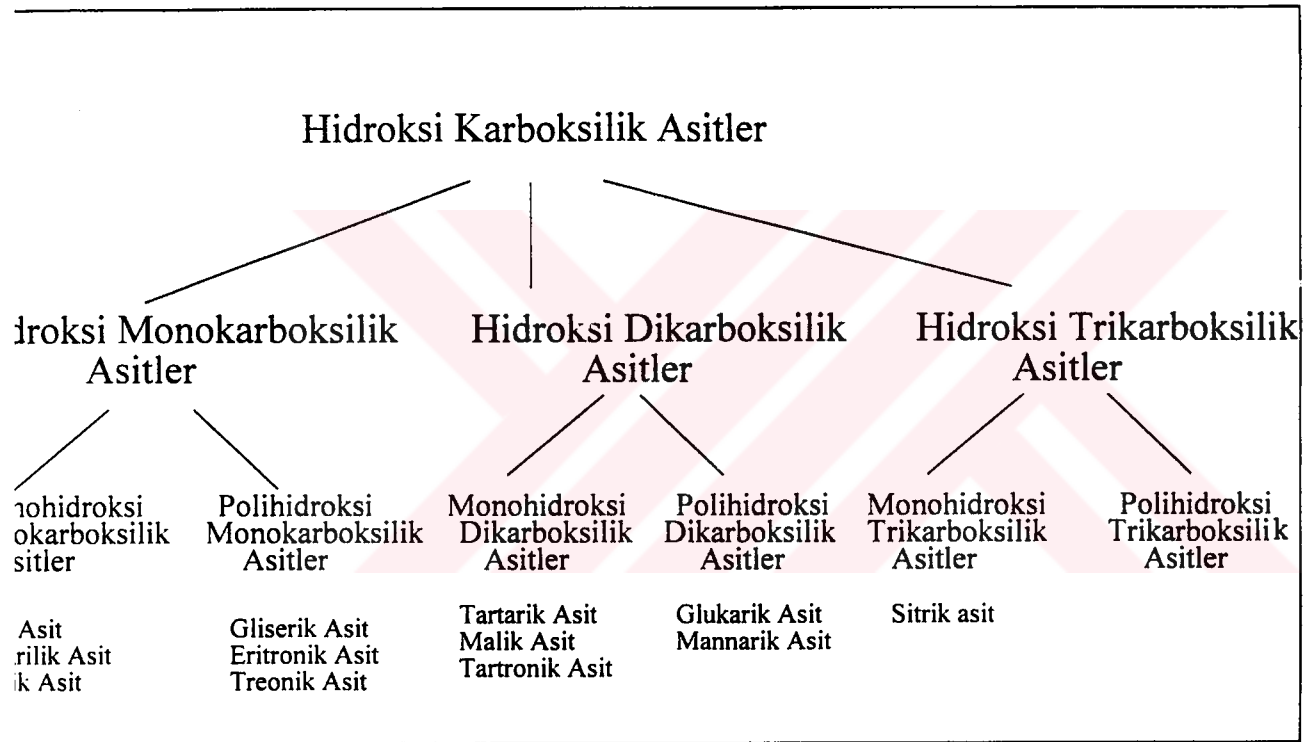
## 1.1. Hidroksi Karboksilik Asitler

Hidroksi karboksilik asitler asitliği karakterize eden karboksil grubunun yanında, hidroksil grubu da içerirler. Bundan dolayı hem asit hem de alkol davranışı gösterebilirler. Bir asit olarak tuzları, esterleri ve amidleri oluştururlar. Bir alkol olarak da diğer asitlerle esterleri ayrıca asetalleri ve eterleri oluşturabilirler. Hidroksi karboksilik asitler sahip oldukları hidroksil grubunun sayısına göre mono ve polihidroksi karboksilik asitler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Hidroksi karboksilik asitleri karboksil gruplarının sayısına göre ise genel olarak şu şekilde sınıflandırmak mümkündür.

1- Hidroksi monokarboksilik asitler: Bu asitlerin en bilinen örnekleri laktik asit ( 2-hidroksipropiyonik asit ), fenilglükolik asit, hidrakilik asit ve glükolik asittir.

2- Hidroksi dikarboksilik asitler : Hidroksi dikarboksilik asitlerin en basiti "tartronik asit" adı ile bilinen hidroksimalonik asittir. Diğer örnekler olarak, malik asit ve tartarik asit gösterilebilir.

3- Hidroksi trikarboksilik asitler: En önemli hidroksi trikarboksilik asit, sitrik asittir.



Şekil 1.1 . Hidroksi karboksilik asitlerin sınıflandırılması

## 1.II. Ekstraksiyon

Herhangi bir madde karışımında bulunan bir ya da birkaç maddeyi uygun bir çözücü veya çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayırma işlemine ekstraksiyon denir [4]. Ekstraksiyon, sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanarak yapılan bir ayırma işlemidir. Fazlardan biri katı diğeri sıvı olabildiği gibi ikisi de sıvı olabilir. Bu durumlara göre sırasıyla, katı - sıvı ve sıvı - sıvı ekstraksiyonlarından söz edilir. Her iki ekstraksiyon türünün de kimya endüstrisindeki önemi büyüktür. Çoğu endüstriyel maddeler buldukları karışımlardan ekstraksiyon yöntemiyle ayrılırlar.

Katı - sıvı ekstraksiyonunda katı içinde bulunan bir madde bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımıyla alınır. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yöntemle uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Ayçiçeği ve pamuk çekirdeklerindeki yağın heksan kullanılarak ekstrakte edilmesi katı sıvı ekstraksiyonuna örnektir.

### 1. II. I. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu ile, bir sıvı faz içindeki madde, bu maddeyi daha çok çözen ve birinci sıvı ile hiç karışmayan bir ikinci sıvı kullanılarak çekilir. Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda ayrılacak maddeyi içeren ilk faza ekstrakte edilen, bu faza ilave edilen sıvıya ekstrakte eden, ayrılması istenen maddenin büyük bir miktarının geçtiği ikinci faza ise ekstrakt adı verilir.

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu yardımı ile bileşenlerin birbirinden ayrılabilmesi için, iki sıvı fazın bulunması gereklidir. Buhar ve sıvı fazlarının bulunmasını gerekli kılan destilasyon işlemi bu bakımdan ekstraksiyona benzer Destilasyonda buhar fazının meydana gelebilmesi için ısı kullanılır. Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda ise diğeri bir sıvı fazı meydana getirmek için çözücü kullanılır. Bu sebeple destilasyondaki ısı ile sıvı sıvı ekstraksiyonundaki çözücü benzerlik gösterir. Karışım halindeki homojen sıvı bileşenlerin kaynama noktalarının birbirine çok yakın bulunması, bileşenlerin kaynama noktalarının mevcut ısıtma ortamına göre çok yüksek olması veya bir bileşenin, diğeri kaynama sıcaklığında bozunması gibi sakıncalar sebebi ile, destilasyon işleminin uygulanmasının imkansız olduğu durumlarda sıvı - sıvı ekstraksiyonu kullanılmaktadır.

Sıvı -sıvı ekstraksiyonu destilasyon kadar geniş bir kullanıma sahip değildir. Ancak önemi son yıllarda hızla artmaktadır. Özellikle petrol endüstrisinde büyük önem kazanmış, kaydırıcı yağların viskozite özelliklerini iyileştirmek amacıyla bu yağların rafinasyonunda, aromatik hidrokarbonların parafinik hidrokarbonlardan kurtarılmasında, benzinden bazik ekstraksiyonla kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında ve özellikle ısıya duyarlı ilaçların elde edilmesinde geniş kullanım alanı bulmuştur.

Kimya mühendisliğinde kullanılan kütle aktarımı işlemlerini doğrudan ve dolaylı işlemler olarak ikiye ayırmak mümkündür. Doğrudan kütle iletimi işlemlerinde ya ısı vermek ya da ısı almak suretiyle orijinal çözülden istenen ürün ayrılır. Örneğin destilasyon işleminde sıvı madde bir buhar elde etmek için ısıtılarak orijinal çözeltinin bileşenleri sıvı ve buhar arasında dengesiz olarak dağıtılır. Bu tür saflaştırma işlemlerine örnek olarak destilasyon, buharlaştırma ve kristalizasyon verilebilir. Dolaylı işlem grubu ise ilave bir madde kullanıldığı, için sıvı sıvı ekstraksiyon, ekstraktif destilasyon, azeotropik destilasyon, adsorpsiyon ve iyon değişirme gibi işlemleri kapsar [6].

Bir ayırma yöntemi olarak sıvı sıvı ekstraksiyon işleminin başarılı olarak kullanıldığı alanlar özetlenirse :

1.) Pahalı oldukları durumlarda doğrudan yöntemlerin yerine kullanılır. Bunlar

a.) Yakın kaynayan sıvıların ayrılmasında

Tipik bir örnek olarak, destilasyonla ayırmanın oldukça pahalı olduğu butadienin butilenden ayrılması.

b.) Bağlı uçuculukları düşük değerlerde olan sıvıların ayrılmasında,

Kaynama noktaları arasında nispeten büyük fark olan ve uçuculukları zayıf olan su ve asetik asitin ayrılması bu duruma bir örnektir. Sulu asetik asit çözeltisinin derişiklendirilmesi esnasında olduğu gibi suyun büyük bir miktarının buharlaştırılmasını gerektiren işlemlerde ucuz bir proses olarak ekstraksiyon işlemi uygulanır.

c.) Kaynama noktası çok yüksek olan karışımların ayrılmasında,

Örneğin, doğal yağlardan uzun zincirli yağların ve vitaminlerin eldesinde destilasyon yerine ekstraksiyon kullanılır.

d.) Pahalı bir ayırma işlemi olan buharlaştırma yerine,

Benzoik asit. suyun buharlaştırılması ile sudaki seyreltik çözeltiden alınabilir. Fakat bunun yerine benzoik asit önce benzenle muamele edilerek benzen fazına çekilir ve daha sonra buharlaştırma işlemi uygulayarak çok daha ucuz bir yöntemle benzoik asit elde edilmiş olur.

e.) Fraksiyonlu kristalizasyon yerine;

Örneğin tantal ve kolombiyum, potasyum florürün ikili tuzlarının fraksiyonlu kristalizasyon işlemleri sonucunda ayrılabilirler. Fakat bu işlem çok pahalı ve uzun süreli olduğundan bunları ayırmak için metallerin hidroflorik asit çözeltileri, MİBK ile ekstrakte edilirler. Bu ayırma metodu standart bir işlem olarak uygulanır.

2.) Başarısız oldukları durumlarda doğrudan yöntemlerin yerine kullanılır.

a.) Isıya duyarlı maddelerin ayrılmasında.

Penisilin ve çoğu antibiyotiklerin imalatında fermantasyon sonucu oluşan karışımların derişiklendirilmesi buharlaştırma ile gerçekleştirilmez. Bunun nedeni ürünlerin kimyasal özelliklerinin değişmesidir. Bundan dolayı bu tür maddelerin saflaştırılması ve derişiklendirilmesi işleminde ekstraksiyon uygulanmaktadır.

b.) Azeotrop haldeki karışımların ayrılması

Bunlar doğrudan destilasyonla ayrılamazlar. Etil metil keton ve su karışımı örnek olarak verilebilir. Derişiklendirilmiş  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile ekstraksiyon sonucu ayrılabilir.

### 1. III. Nernst Dağılım Kanunu

Birbirleriyle karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilen üçüncü bir madde ilave edilip, iyice çalkalandıktan sonra kendi haline bırakıldığında fazlar birbirinden ayrılır. İki fazlı ve üç bileşenli olan böyle bir sistemin serbestlik derecesi

$$S = B + 2 - F = 3 + 2 - 2 = 3$$

olur [6]. Bu şiddet özelliğindeki üç değişken sıcaklık, basınç ve çözünen maddenin fazlardan herhangi birindeki derişimi olarak düşünülebilir. Sıcaklık ve basınç sabit tutulduğunda serbestlik derecesi;

$$S=B-F=3-2=1$$

olur ve çözünen maddenin fazlardan birindeki derişimi olarak alınır.

Sıvı sıvı dengelerinde temel ölçüt fugasitelerin eşitliğidir [7]. Sabit sıcaklık ve basınçta dengede olan bir sistemde çözünmüş olan bir i maddesinin fazlardaki derişimi birbirinden farklıdır. Bu derişimler  $x_{i\alpha}$  ve  $x_{i\beta}$  şeklinde gösterilirse, bu derişimlere bağlı olarak çizilen  $\mu_i - \ln x_i$  grafiklerinin şekil 1.2' de görüldüğü gibi birer doğru olması durumunda fazlar birer ideal karışımdır.

Bu fazların üzerine ilave edilen bir i maddesi önce üstte bulunan  $\beta$  fazında çözünecek ve bu fazdan  $\alpha$  fazına doğru yayılacaktır. Herhangi bir anda i maddesinin  $\beta$  fazındaki kimyasal potansiyeli b değerinde,  $\alpha$  fazındaki kimyasal potansiyeli ise daha küçük olan bir c değerinde ise, çözünen i bileşeni kimyasal potansiyelin büyük olduğu  $\beta$  fazından kimyasal potansiyelinin daha küçük olduğu  $\alpha$  fazına kendiliğinden yayılacaktır. Bu kendiliğinden yayılma sırasında i maddesinin  $\beta$  fazındaki kimyasal potansiyeli b-a doğru parçası boyunca düşerken,  $\alpha$  fazındaki kimyasal potansiyeli c-a doğru parçası boyunca yükselecektir. Çözünen i maddesinin her iki fazdaki kimyasal potansiyelleri a değerine ulaştığında birbirine eşit olacaklardır.

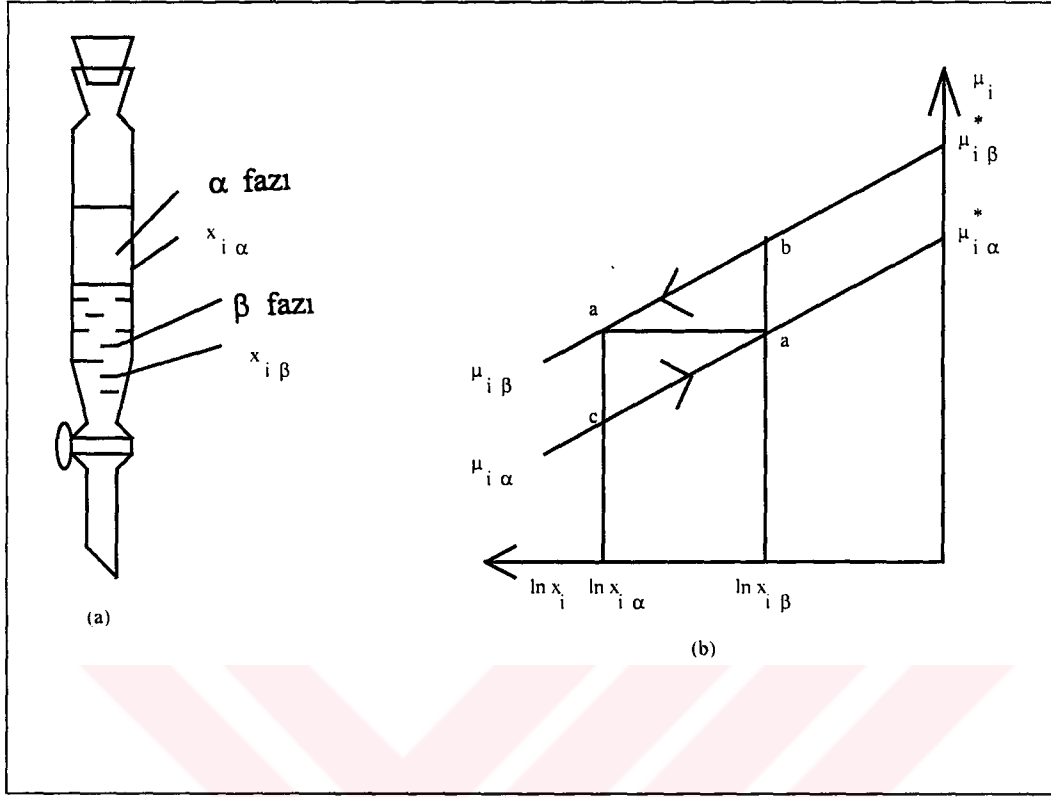
Sabit sıcaklık ve basınçta kimyasal potansiyellerin eşit olması fazlar arası termodinamik dengenin kurulması demektir. Kurulan dinamik denge durumunda,  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçme hızı ile  $\beta$  fazından  $\alpha$  fazına geçme hızı birbirine eşit olduğundan i maddesinin bir yöne doğru net yayılması sıfırdır.

Sabit sıcaklık ve basınçta, dağılma katsayısı;

$$x_{i\beta}/x_{i\alpha} = K$$

1.1

şeklinde tanımlanır. Fazlar birer ideal karışım olduğu sürece dağılma katsayısı çözünen i maddesinin fazlardaki derişiminden bağımsızdır. Alman fizikokimyacı Walther Nernst (1864 -1941) tarafından ilk kez ortaya konulan dağılma katsayısının derişimlerden bağımsızlığı kuralı, " Nernst dağılma kanunu " olarak bilinir. Bu kurala göre sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözünen maddenin fazlardaki derişimleri ancak ve ancak oranları sabit kalacak şekilde değişebilmektedir. Dağılım serbest enerjisi ise şu şekilde ifade edilir.



**Şekil 1.2.**

**a.)** Birer ideal karışım olan dengedeki fazların bir ayırma hunisi içindeki görünümleri.

**b.)** Fazlarda çözünen  $i$  maddesinin  $\mu_i - \ln x_i$  grafikleri ve fazlar arası dengenin kurulması.

$$\Delta G_i = -RT \ln K_i \quad 1.2$$

Fazlardaki derişimler oldukça düşük olduğunda mol kesirleri oranı yerine molarite ve molalite oranı alınabileceğinden dağılım katsayısı için 1.3 bağıntısı yazılabilir [8].

$$K = x_{i\beta}/x_{i\alpha} = C_{i\beta}/C_{i\alpha} = m_{i\beta}/m_{i\alpha} \quad 1.3$$

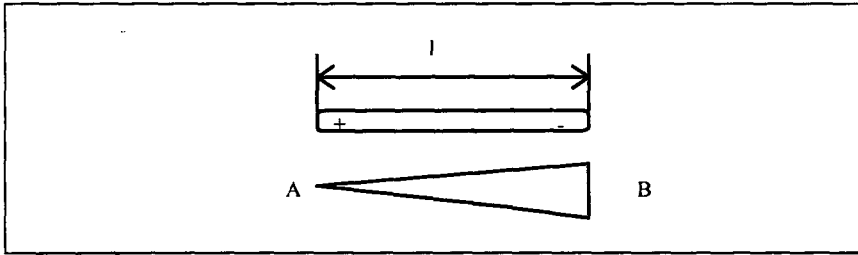
## 1. IV. Maddelerin Sınıflandırılması ve Polarite

Maddeleri en genel şekilde hidrofob ve hidrofil şeklinde ikiye ayırmak mümkündür. " Benzer maddeler birbirlerinde kolay çözünür " ilkesi uyarınca, hidrofil maddeler hidrofil çözücülerde, hidrofob maddeler hidrofob çözücülerde çözünürler. Ancak maddelerin hidrofil ve hidrofob şeklinde sınıflandırılması ekstraksiyon ve çözünürlük olaylarını tam olarak açıklayamaz. Ayrıca hidrofillik ya da hidrofobluk kantitatif bir büyüklük değil kalitatif bir tanımlamadır [9].

Hidrofobluk ve hidrofillik maddelerin polarlıklarının bir sonucudur. Polarlık ise dipol moment ya da dielektrik sabiti ölçülerek sayı ile ifade edilebilen bir büyüklüktür.

Anorganik yapıdaki maddelerin hemen hemen tamamı iyon şebekelerinden meydana gelmiş olduklarından heteropolar bileşiklerdir. Bunun nedeni anorganik maddeyi meydana getiren atomlardan birinin (-) diğerinin (+) yüklü olmasıdır. Organik maddeler ise genellikle, kovalent bağlarla bir arada tutulan elementlerden meydana gelmiş olduklarından, homopolar ya da apolar bir yapıya sahiptirler. Homopolar bir maddede molekülde mevcut bulunan (+) ve (-) elektrik yüklerinin ağırlık merkezi bir ve aynı noktaya düşer. Bu nedenle bu maddeler merkezi bir simetri gösterirler ve bunların dipolmomentleri sıfırdır.

Organik bileşiklerin oluşumunda kovalent bağlar meydana gelirken bağı oluşturan elementlerin aralarında bulunan ortaklanmış elektron çifti, elementlerin elektronegativitelerine göre iki elementten birine daha yakın olacaktır. Örneğin A ve B gibi iki farklı elementin atomları arasında oluşan bir bağda B atomunun elektron ilgisi daha fazla ise elektronlar daha çok B tarafına çekilecek ve B üzerinde elektron yoğunluğu daha fazla olacaktır. Bu durumda, A pozitifmiş gibi kabul edilir ve molekül bir ucu (+) diğer ucu (-) olan bir çubuğa benzer. Bu tip maddelerde elektrik yüklerinin ağırlık merkezleri aynı noktaya düşmez. Aralarında l gibi bir mesafe meydana gelir. Bu maddelerin bu l mesafesine bağlı olan dipolmomentleri vardır ve bu maddeler polar maddeler olarak adlandırılırlar.



Şekil 1.3. A ve B elementlerinin elektronegativitelerine göre elektron yoğunlukları



Dipolmoment

$$\mu = e.l$$

1.4

şeklinde ifade edilir. Burada  $\mu$  dipolmoment,  $e$  elementer yük ve  $l$  de elektrik yüklerinin ağırlık merkezleri arasındaki mesafedir. Homopolar maddelerde elektrik yüklerinin merkezleri aynı noktada olduğundan  $l = 0$  ve dolayısıyla  $\mu = 0$  olur. Bir maddenin dipolmomenti ya da dielektrik sabiti ne kadar büyükse madde o kadar polar veya hidrofildir. Tablo 1.1.' de bu çalışmada kullanılan çözücülerin dielektrik sabitleri gösterilmiştir.

**Tablo 1.1.** Bu çalışmada aminleri seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin dielektrik sabitleri.

Çözücü	Dielektrik sabiti
Heksan	1,9
Heptan	1,8
İzooktan	2,0
Sikloheksan	1,9
MIBK	13,1
Toluen	2,3

### 1.V. Çözücü Seçimi

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu çözücü seçiminde göz önüne alınması gereken bazı özellikler vardır. Bununla birlikte sıvı - sıvı ekstraksiyonunda çoğu madde istenilen özelliklerin tümüne sahip olmaz [10].

Çözücü seçiminde dikkate alınan hususlar şunlardır:

### 1.) Seçicilik

Bir çözücünün uygulanabilir olup olmadığının incelenmesinde göz önüne alınması gereken ilk özelliktir. Sıvı - sıvı ekstraksiyonunda çözücünün, çözültiden bir bileşeni diğerlerine tercih ederek çözmesi esastır. Bu noktadan bakıldığında bir çözücü bileşenlerden birini kolay diğerini ise zor çözmelidir.

Ekstraksiyon işlemi sonucunda dengede olan ekstrakt ve rafinat fazları için seçicilik;

$$B = \frac{C_{SA} / C_{SB}}{C_{RA} / C_{RB}} \quad 1.5$$

şeklinde tanımlanır.

### 2.) Çözücülerin Karşılıklı Çözünürlükleri

Ekstraksiyonda kullanılacak çözücü ve ekstrakte edilecek çözelti birbirinde mümkün olduğunca az çözünmelidir.

### 3.) Yoğunluk

Temas eden fazların yoğunlukları arasında bir fark olması esastır ve bu fark mümkün olduğu kadar fazla olmalıdır. Bu fark ne kadar büyük olursa birbirinde karışmayan fazların ayrılma oranı ve ekstraksiyonda kullanılan cihazların kapasiteleri artmış olur.

### 4.) Fazlararası Yüzey Gerilimi

Birbiriyle karışmayan ve ayrılması istenen fazlar arasındaki yüzey gerilimi ne kadar büyük olursa ekstrakt ve rafinat fazlar o kadar hızlı bir şekilde birbirinden ayrılır. Ancak fazlar arası yüzey gerilim, büyük olduğunda bir sıvının diğeri içinde disperse olması güçleşir. Yüzey gerilimi düşük olduğu durumda ise kararlı emülsiyonlar meydana gelir.

### 5.) Diğer Faktörler

Kullanılacak çözücü korozif olmamalı. viskozitesi ve donma noktası düşük olmalı. ucuz ve buhar basıncı da yapılacak ekstraksiyon şartlarına uygun olmalıdır. Ayrıca, kullanılacak çözücünün zehirli ve yanıcı olmaması istenir.

### 1.VI. Dağılıma Katsayısı

Birbiri ile karışmayan yada çok az karışan iki çözücü arasında bir madde dağılıma uğrarsa, bu iki faz arasındaki denge derişimlerinin oranı aşağıdaki formülde görüldüğü gibi dağılıma katsayısını verir [11,12].

$$K = \frac{C_o}{C_s} \quad 1.6$$

Burada  $C_o$  organik fazdaki denge derişimini,  $C_s$  sulu fazdaki denge derişimini gösterir.  $K$  dağılıma katsayısıdır. Bu basit dağılım kanunu aşağıdaki varsayımlar altında geçerlidir:

- 1.) Sıvı fazlar birbiri ile karışmamaktadır.
- 2.) Çözünen madde assosiyasyon ve dissosiyasyon olmamaktadır.
- 3.) Çözünen madde derişimi bağıl olarak düşüktür.

### 1.VII. Hidroksi Karboksilik Asitlerin Aminlerle Ekstraksiyonu

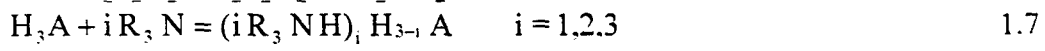
Hidroksi karboksilik asitlerin aminlerle ekstraksiyonunu iki farklı yolla tanımlamak mümkündür. Bunlar.

- 1.) Dissosiyasyon Olmayan Asit Dağılımı
- 2.) Dissosiyasyon Olan Asit Dağılımı

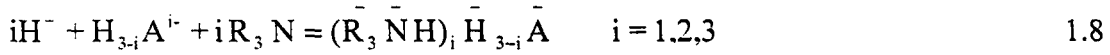
şeklindedir [13,14].

Örneğin sitrik asitin amin ile ekstraksiyonu yukarıda bahsedildiği şekilde iki farklı yolla tanımlanır.

Dissosiyasyon olmayan asit dağılımına göre reaksiyon:



Dissosiyasyon olan asit dağılımına göre reaksiyon;



Yukarıdaki reaksiyonların her ikisi de termodinamik ekstraksiyon katsayısı ile karakterize edilebilirler.

$$K_i = \frac{((\bar{R}_3 \bar{N}H)_i \bar{H}_{3-i} \bar{A})}{(H_3 A) (\bar{R}_3 \bar{N})^i X_i} \quad i = 1,2,3 \quad 1.9$$

Burada;

$$X_i = (H_3 A) \quad (A \text{ reaksiyonu için}) \quad i = 1,2,3 \quad 1.10$$

$$X_i = (H^-)^i (H_{3-i} A^+) \quad (B \text{ reaksiyonu için}) \quad i = 1,2,3 \quad 1.11$$

Bu denklemlerde ilk olarak, ekstraksiyon sabitlerini derişimler şeklinde ifade etmek için aktivite terimleri, molal derişim terimleri ile yer değiştirirse,

$$K_i = \frac{m_i}{(m_E m_{xi})} \quad i = 1,2,3 \quad 1.12$$

Yukarıdaki denklem bileşenlerin aktivite katsayıları oranlarını içerir.

Belirli bir bileşimin derişim ifadelerini elde etmek için bu denklem yeniden düzenlenirse,

$$\bar{m}_i = K_i \bar{m}_E m_{xi} m \quad i=1,2,3 \quad 1.13$$

Sitrik asitin fiziksel olarak ekstrakte edildiği. dissosiyeye olmayan asitin dağılımı 'na göre ise,

$$(H_3 A) = (\bar{H}_3 A) \quad 1.14$$

Termodinamik dağılıma katsayısı:

$$D_T = (\bar{H}_3 A) / (H_3 A) \quad 1.15$$

Bu denklemden aktivite yerine molal derişimler kullanılırsa. termodinamik dağılıma katsayısı şu hale gelir:

$$D_T = \bar{m}_4 / m_{x4} \quad 1.16$$

Bu denklemin yeniden düzenlenmesiyle dissosiyeye olmayan asidin organik fazdaki derişimi için şu ifade elde edilir:

$$\bar{m}_4 = D_T m_{x4} \quad 1.17$$

Buna göre organik fazdaki asit derişimi;

$$\bar{m}_{HA} = \sum_{i=1}^4 D_T m_{x4} \quad 1.18$$

(1.15) ve (1.17) denklemlerini (1.18) denklemine yerleştirerek ekstraksiyon izotermi ifadesi türetilebilir.

$$\bar{m}_{HA} = \sum_{i=1}^3 K_i \bar{m}_E m_{xi} + D_T m_{x4} \quad 1.19$$

### 1.VII. I. Yükleme Değeri Kavramı

Hidroksi karboksilik asitlerin bir çözücü ile karıştırılan aminlerle ekstraksiyonunda, ekstraktan karışımında bulunan birim aminin ekstraksiyon etkinliğinin gösterilebilmesi için, yükleme değeri, Z, denilen bir kavram kullanılır [4,14].

Yükleme değeri organik fazdaki asit derişiminin, organik fazdaki amin derişimine oranıdır.

$$Z = \frac{C_{A.eks}}{C_{amin}} \quad 1.20$$

Bu ifadeden de görülebileceği gibi, yükleme değeri organik fazda bulunan birim aminin, organik faza ne kadar asit çektiğinin bir göstergesidir.

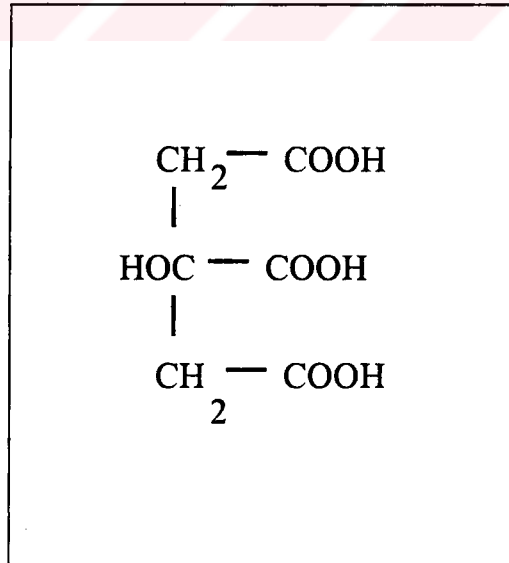
## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Sitrik Asit

Sitrik asit (karboksi 3- hidroksi 3- pentandioik asit) doğada birçok bitki ve hayvan metabolizmasında çok yaygın bir şekilde bulunur. En büyük oranda bulunduğu bitkiler turunçgillerdir. Tablo 2.1 ' de çeşitli bitkilerde bulunan sitrik asit miktarları verilmiştir.

Önde gelen kullanım alanı besin endüstrisidir. Karbondioksitli içeceklere, reçellere, marmelatlar ve diğer bir çok besin maddesine asitlendirici olarak katılır. Diğer önemli kullanım alanı ilaç sanayi ve köpürme tuzları üretimidir. Demir bağlayıcı özelliği ve vinil reçinesinin plastikleştiricisi oluşu nedeniyle bir çok farklı kullanımı da vardır. Tekstil endüstrisinde boyamacılıkta ve aşındırma amacı ile kullanılır. Tuzları arasında en önemlileri, fotoğrafçılıkta kullanılan gümüş sitrat ve pıhtılaşma önleyici olarak kullanılan sodyum sitratdır [17].

Sitrik asit, ham şeker veya mısır şurubunun *Aspergillus niger* tarafından fermentasyona uğratılması sonucu meydana gelir. Ayrıca narenciye atıklarından da elde edilir.



Şekil 2.1. Bir hidroksi trikarboksilik asit olan sitrik asit.

**Tablo 2.1.** Çeşitli bitkilerde bulunan sitrik asit miktarları.

Bitki	Sitrik asit (%)
Limon	4,0 -8,0
Greyfurt	1,2 -2,1
Mandalina	0,9 - 1,2
Portakal	0,6 -1,0
Çilek	0,6 -0,8
Domates	0,25
Patates	0,3 - 0,5
Mısır	0,02

Sitrik asit soğuk sulu çözeltisinden, renksiz ve ortorombik kristaller şeklinde kristallendirilerek elde edilir. Normal nemli havada genelde monohidrat şeklinde bulunan sitrik asit kuru havada veya sülfirik asit ile birlikte vakumda iken, içerdiği suyu kaybeder. Isıtıldığında ise 70 -75 °C civarında su kaybıyla birlikte yumuşamaya başlar ve 135 - 152 °C arasında tamamen erir

Anhidre sitrik asit sıcak ve derişik çözeltisinden kristallendirilir. Monohidrat sitrik asitin anhidre sitrik aside geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 36,3 °C dir. Anhidre sitrik asit kristalleri de renksizdir ve monoklinik sistemin holohedral sınıfına aittir. Anhidre yapının erime noktası 153 °C dir. Monohidrat formun özgül gravitesi 1,54 iken anhidre formunki 1.665 dir.

Sitrik asit kuvvetli bir asittir. Birinci hidrojen atomuna ait 18 °C deki dissosiyasyon sabiti  $8,2 \times 10^{-4}$ , ikinci ve üçüncü hidrojen atomlarına ait dissosiyasyon sabitleri de sırasıyla  $1,77 \times 10^{-5}$  ve  $3,9 \times 10^{-5}$  dir.



Monohidrat kristallerinin kırıcı gücü 67.11 olan sitrik asitin 20 °C' deki kırılma indisi 1.493 tür. Monohidrat formunun yanma ısısı 471,4 kcal/gram mol. anhidre formunun yanma ısısı 474,5 kcal/gram mol dür. Sitrik asitin 30 °C' deki havayla temasta olduğunda yüzey gerilimi 69.51 dyn / cm dir. Sitrik asitin farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü tablo 2.2' de gösterilmiştir.

**Tablo 2. 2.** Sitrik asitin farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü.

Sıcaklık (°C)	% Ağırlıkça Çözünürlük
10	54,0
20	59,2
30	64,3
36,6*	67,3
40	68,6
50	70,9

\* geçiş sıcaklığı

### 2. I. I. Sitrik Asit Üretim Yöntemleri

Sitrik asit geleneksel olarak limon suyu gibi çeşitli turunçgillerin sularından ekstraksiyonla ve fermantasyon yöntemiyle elde edilir.

Sitrik asitin mikroorganizmalardan endüstriyel ölçekte üretimi 1923' de Pfizer Inc. tarafından başlanmıştır. Yüzey prosesi olarak bilinen bu proseste Currie tarafından bulunan *Aspergillus niger* kullanılır. Yüzey prosesinde mikroorganizmalar sukroz çözeltisinin yüzeyinde çoğalır ve önemli miktarda sitrik asit oluşur. Dünyada üretilen sitrik asitin büyük bir kısmı yüzey prosesi ile veya bu prosesin modifiye edilmiş şekilleriyle üretilmektedir. Diğer sitrik asit fermantasyon proseslerine göre enerji maliyeti oldukça düşüktür.

Daldırma prosesi olarak bilinen diğer proste ise *Aspergillus niger* mikroorganizmaları sıvı ortam içine disperse edilmiştir. Bu proste fermentör bir karıştırıcı içerir. Daldırma prosesi ile ilgili ilk patent 1951 yılında alınmıştır. daha sonraki yıllarda substrat olarak amilazla muamele görmüş nişasta ve amilglükozdiaz kullanımıyla modifiye edilmiş proseslere ait patentler alınmıştır. Daldırma prosesinde süstrattan alınan verim oranı % 90 ' ı aşmaktadır.

Sitrik asit üretiminde 1960' lı yılların sonuna kadar yalnızca *Aspergillus niger* kullanılabileceği kabul edilmiştir. 1970 yılında patenti alınan ve sitrik asitin *Candida guilliermondii* isimli özel bir maya ile üretildiğini gösteren bir proses bu görüşü değiştirmiştir. Glikoz ve eşdeğer miktarda şeker içeren bir ortama *Candida guilliermondii* mayasının ilave edilmesiyle gerçekleştirilen bu proses *Candida guilliermondii* daldırma prosesi olarak bilinir. Fermantasyon zamanı *Aspergillus niger* kullanılan prosese göre daha kısadır. Proste bazı iyileştirmeler yapılarak alınan müteakip patente elde edilen sitrik asit konsantrasyonu 110 g/L olarak belirtilmiştir. *Candida* türü (strain) mayalar 1970 ' den sonraki yıllarda hidrokarbonlardan sitrik asit üretiminde de kullanılmıştır. 1970 de *Candida lipolytica* kullanılarak C<sub>9</sub> - C<sub>20</sub> normal parafinlerinden %100 ağırlık verimi ile sitrik asit dönüşümü sağlayan prosese ait patent alınmıştır. Daha sonraki yıllarda ağırlıkça verim %138 ' e kadar ulaşmıştır. 1974 yılında Pfizer Inc. parafinin sürekli olarak beslediği ve *Candida lipolytica* tarafından fermente edilen karışımın fermentörden geri çekildiği bir sistem geliştirmiştir.

## 2. I. II. Sitrik Asit Kullanım Alanları

Sitrik asit bütün dünyada ve çok yaygın bir şekilde bir besin katkı maddesi olarak kullanılır. U.S. Besin ve İlaç İdaresi, sitrik asiti çok amaçlı ve genel kullanıma sahip bir besin katkı maddesi olarak belirtmiş ve her türlü gıda maddesine katılmasına izin vermiştir. Ayrıca FAO ve WHO 'de sitrik asitin besin maddelerinde kullanımını bir sınırlama getirilmeden onaylamıştır. Bu özelliklerinden dolayı sitrik asit besin endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılır. Tablo 2.2 de sitrik asitin besin endüstrisindeki kullanım alanları ve kullanım nedenleri gösterilmiştir.

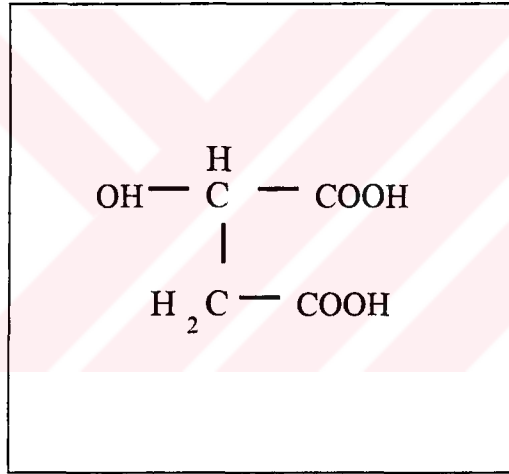
Sitrik asitin birçok tuzu da endüstriyel öneme sahiptir. En önemlileri olarak sodyum sitrat, amonyum sitrat, kalsiyum sitrat ve potasyum sitrat belirtilebilir. Sodyum sitrat besin endüstrisinde kullanılan en önemli sitrat tuzudur. Çok sayıda gıda maddesinin bileşiminde emülsiyecici, stabilizör, asitlendirici ve tatlandırıcı olarak bulunur. Sodyum sitrat ayrıca deterjanlarda fosfat yerine kullanılan ve ekolojik açıdan uygun olduğu kabul edilebilen bir maddedir

**Tablo 2. 3.** Sitrik asitin kullanım alanları ve kullanım amaçları.

<b>Kullanım Alanı</b>	<b>Kullanım Amacı</b>
İçecek ve meşrubatlar	Ekşilik verme ve tatlandırma, antimikrobiyal koruma etkinliğini artırma
Reçeller	Ekşilik verme ve pH'ı ayarlama
Şekerli Besinler	Ekşilik verme ve tatlandırma
Dondurulmuş Besinler	pH'ı ayarlama ve ürün kararlılığını artırma
Katı ve sıvı yağlar	Antioksidan sinerjisti
Eczacılık	pH'ı ayarlama ve ilaç içeriğinde bulunan diğer maddelerin etkinliğini artırma
Kozmetik	pH'ı ayarlama ve metal iyonlarını bağlama
Metal Temizlenmesi	Metal oksidasyon ürünlerini ayırma
Deterjan	Biyolojik parçalanabilirliği sağlama (Sitatlar olarak kullanılır).
Tarım	Toprağa zararlı elementleri ( Zn, Fe Cu)bağlama
Fotoğrafçılık	pH'ı ayarlama, stabilizör, metal bağlayıcı
Tütün	Tatlandırma ve etkin yanmayı sağlama

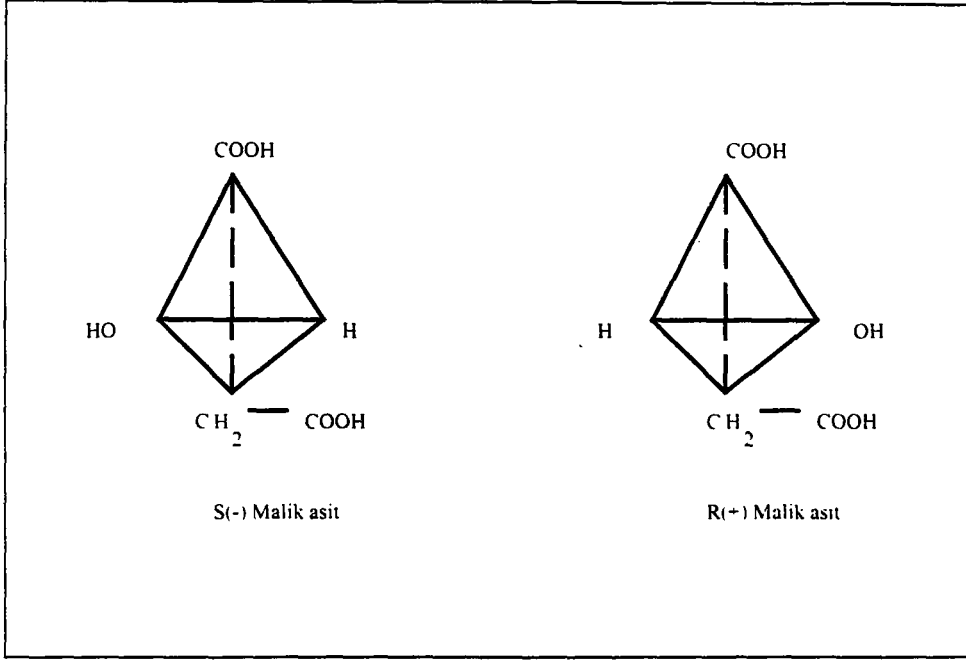
## 2. II. Malik Asit

Malik asit, hidroksi süksinik asit adıyla da bilinen beyaz kristal bir maddedir. Diğer kimyasal isimleri, hidroksi bütandioik asit ve 1-hidroksi-1,2-etandikarboksilik asittir. Bir çok bitki ve hayvanın metabolizmasında bulunan doğal bir bileşen olan malik asit elmada bulunan temel asittir bu yüzden " elma asidi " olarak da bilinir. Sentetik olarak 1923 'de A.B.D. ' de üretilmeye başlanan malik asit önceleri küçük ölçekte ve kesikli olarak üretilerek sınırlı miktarlarda kullanılmıştır. 1960'ların başında daha modern ve sürekli üretim proseslerinin kullanılmasıyla, malik asit büyük miktarlarda üretilen ve tüketilen önemli bir kimyasal madde durumuna gelmiştir. Karakteristik bir tada sahip olan malik asit meşrubatlarda, şekerli gıdalarda ve özellikle elma reçellerinde kullanılır. Şekil 2.2 ' de malik asitin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Yapısında bulunan iki karboksil grubundan başka bir de hidroksil grubu içermesi sayesinde yüksek çözünürlüğe sahip ve kolayca reaksiyona giren bir organik bileşiktir [19].



**Şekil 2.2.** Bir hidroksi dikarboksilik asit olan malik asit.

Malik asit biyolojik sistemlerde yaygın olarak bulunur. Çok sayıdaki meyvenin ise temel asit bileşenidir ve bu meyvelerin tadını belirler. Özellikle olgunlaşmamış üzüm ve elmadaki ekşi tadı veren madde malik asittir. Meyve olgunlaştıkça malik asit indirgenir, miktarı azalır ve şeker miktarı artar. Tablo 2.4' de çeşitli bitkilerde bulunan malik asit miktarları gösterilmiştir. Meyvelere ek olarak malik asit çeşitli mikroorganizma kültürlerinde de bulunur. Bunlar arasında Aspergilli, Sclerotiniasve Penicillium brevi - compactum sayılabilir.



**Şekil 2.3.** Malik asitin S(-) ve R(+) izomerleri

Malik asitin özellikle elmadan izolasyonuna ilişkin çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasında en önemlisi elma suyundan bir iyon değişim prosesiyle malik asitin ayrılmasıdır.

**Tablo 2.4.** Çeşitli bitkilerde bulunan malik asit miktarları

Meyve	Toplam asitin % si olarak malik asit miktarı	Meyve	Toplam asitin % si olarak malik asit miktarı
Hurma	100	Üzüm	60.0
Ayva	100	Şeftali	50 - 96.2
Karpuz	100	Armut	33.0 - 86.6
Elma	97.2	Çilek	9.9 - 11.0
Kiraz	94.2	Greyfurt	5.6
Muz	53.7-92.3	Limon	4.5
Kaysı	23.7-69.8	Portakal Kabuğu	59.6 - 80.0

Malik asitin S(-) ve R(+) olmak üzere iki izomeri vardır. Bu izomerler şekil 2.3 ' de gösterilmiştir.

**Tablo 2.5.** R,S malik asitin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Mol ağırlığı	134,09
Görünüm	beyaz,kristalin
Kristal sistemi	Triklirik
Erime noktası °C	130
Kırılma indisi 20 °C	1,601
Dissosiyasyon sabitleri	70,9
K1	$4 \times 10^{-4}$
K2	$9 \times 10^{-6}$
Yanma ısısı (20 °C' da) MJ/mol	1,340
Viskozite (25 °C' da % 50' lik sulu çözelti ) cP	6,5

Malik asit sulu çözeltilerinden beyaz ve anhidre kristaller olarak elde edilebilir. S(-) izomerleri 100 - 103 °C de ve R(+) izomeri de 98- 99 °C de erir. Normal şartlar altında kararlı, yüksek nem içeren ortamlarda da higroskopik olan malik asit, 180 °C üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Malik asit suda ve etanolde oldukça iyi çözünür. Malik asitin farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlükleri tablo 2.6' da gösterilmiştir.

**Tablo 2.6.** R,S malik asitin farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü.

Sıcaklık (°C)	Ağırlıkça % Çözünürlük
5	48
25	58
75	80

## 2. II. I. Malik Asit Üretim Yöntemleri

A.B.D, Kanada ve Avrupa ' da R(+) Malik asit üretimi, Japonya' da ise S(-) Malik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Malik asit üretim yöntemleri, “biosentez üretim” ve “kimyasal sentez” olarak iki kısma ayrılabilir.

S(-) malik asitin biosentetik üretiminde, sulu fumarik asit çözeltisi, çeşitli mikroorganizmalar tarafından üretilen fumaraz enzimi tarafından S(-) malik asite dönüştürülür. Bu konuda patenti alınmış bir Japon prosesinde fumarik asit poliakrilamid jel üzerinde immobilize edilmiş *Brevibacterium ammonigenes* hücreleri tarafından S(-) malik asite dönüştürülür. Bu prosesin teorik verimi %70 ' dir ve elde edilen asit farmasotik saflıktadır.

Malik asitin kimyasal üretimi, maleik veya fumarik asitin orta sıcaklık ve basınçlarda hidrasyonuna dayanır. Japonya' da uygulanan ve patenti alınmış bir proseste maleik asit 180 °C de ve 1.03 - 121 MPa ' direkt hidrasyona uğratarak R(+) malik asit elde edilir. Bu proseste fumarik asit kullanılması da mümkün olmakla beraber, hidrasyonun yavaş gerçekleşmesi ve yan ürünler oluşması nedeniyle genellikle tercih edilmez.

## 2. II. II. Malik Asit Kullanım Alanları

R.S Malik asit, tat verici ve şelat oluşturucu özelliği, sudaki yüksek çözünürlüğü ve düşük maliyeti nedeniyle gerek besin endüstrisinde gerekse diğer endüstrilerde gün geçtikçe artan bir kullanıma sahiptir. Malik asit ayrıca bazı kimyasal sentezlerde reaksiyon ortamı oluşturur.

Malik asit genel amaçlı bir içecek asitlendiricisidir. Meşrubatlarda ve toz halindeki içecek karışımlarında ekşilik sağlamak ve antimikrobiyal maddelerin etkinliğini arttırmak için kullanılır. Düşük erime noktasından dolayı şekerlerde özellikle de sert şekerlemelerde kullanılır.

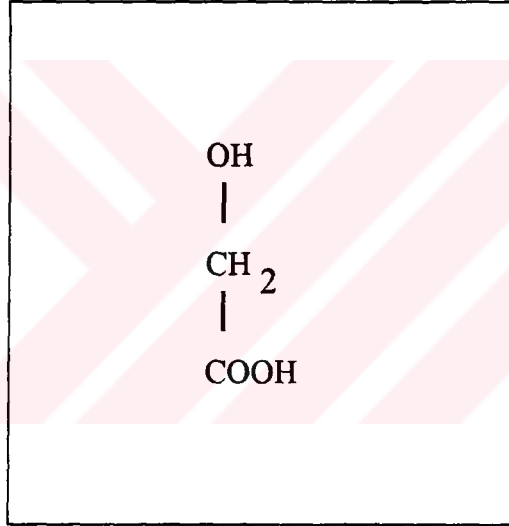
Malik asit, ayrıca metallerle şelat oluşturucu özelliği nedeniyle bitkisel yağların korunmasında, eczacılıkta, kozmetik sanayinde metallerin temizlenmesinde, fotokopi kağıtlarının ısı duyarlılığının sağlanmasında kullanılmaktadır.



## 2. III. Glikolik Asit

Glikolik asit veya sistematik adıyla hidroksi asetik asit. hidroksi karboksilik asitler sınıfının ilk ve en basit üyesidir. Renksiz ve kokusuz olan glikolik asit 1848 ' de Stecker tarafından glisin ve nitroz asidinden sentezlenmiş ve 1854 ' de Sokolov ve Stecker tarafından karakterize edilmiştir. Glikolik asitin en büyük kullanım alanları tekstil ve deri sanayi, metal temizleme ve parlatma endüstrileridir.

Saf glikolik asit 79 - 80 °C de kaynar. Yanma ısısı 2191 cal / gram, çözünme ısısı - 36.8 cal / gram dır. Soğuk sudan hidrasyon olmadan monoklinik kristalleri elde edilebilir. Uçucu bir madde olmadığından buharları zararlı olmamasına rağmen glikolik asit son derece korozif bir maddedir. Glikolik asitin fiziksel özellikleri tablo 2.7' de sunulmuştur.



Şekil 2.4. Bir hidroksi monokarboksilik asit olan glikolik asit.

## 2. III. I. Glikolik Asit Üretim Yöntemleri

Glikolik asit doğada şeker pancarı ve olgunlaşmamış üzüm (koruk) gibi bazı bitkilerde bulunur. Fakat bu miktarlar çok düşük olduğu için ticari olarak bu kaynaklardan üretilmez. Glikolik asit 100 seneyi aşkın bir süredir bilinmesine rağmen 1940 ' lardan önce mono halojenlendirilmiş asetik asitin hidroliz ürünü olarak çok az miktarlarda üretilmiştir. Bu tarihlerde Almanya ' da ise oksalik asidin elektrolitik indirgenmesi ile glikolik asit üretimi gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde, glikolik asit A.B.D. ' de etilen glikol üretiminde bir ara ürün olarak elde edilmektedir. Bu proseste, 300 atm civarındaki yüksek basınç altında ve asidik katalizör varlığında, formaldehit karbon monoksit ve suyla reaksiyona girmekte ve glikolik asit oluşmaktadır.

**Tablo 2.7.** Glikolik asitin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Kristal sistemi	Monoklinik
Erime noktası °C	80
Kırılma indisi (70 lik sulu çözelti)	1,2417
Dissosiyasyon sabiti	$1,5 \times 10^{-4}$
Yanma ısısı (20 °C de) cal/gr	2191
Viskozite (25 C de % 50 lik sulu çözeltisi ) cP	6,5

## 2. III. II. Glikolik Asit Kullanım Alanları

Glikolik asitin en önemli kullanım alanı tekstil boyamacılığıdır. Yün elyafına boyama sırasında çok az zarar verdiğinden yün boyamasında kullanılan oldukça ekonomik ve başarılı bir yardımcı maddedir. Asit boyar maddelerin naylona uygulanmasında da geniş bir şekilde kullanılır. Bazı termoset reçinelerin fabrikasyonunda boyutsal stabiliteyi arttırmak için koloidal çözeltileri halinde, metal endüstrisinde metali parlatmak ve boya tutunmasını sağlamak için önemli miktarlarda glikolik asit kullanılır.

Diğer hidroksi karboksilik asitlerde olduğu gibi glikolik asit de bakır oksit ile kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu özellik bakırın tel haline çekilmeden önce sıcak glikolik asit çözeltisine daldırılarak parlatılmasında kullanılır.

Glikolik asit, çeşitli makinelerin, ısı değiştiricilerin temizlenmesinde de kullanılmaktadır. Glikolik asitin bir türevi olan diglikolik asit, reçinelerin üretiminde ve organik sentezlerde plastikleştirici olarak kullanılır.

## 2. IV. Ekstraktan Olarak Kullanılan Aminler

Yapılan çok sayıdaki araştırma uzun zincirli tersiyer aminlerin karboksilik asitler için etkili ekstraktanlar olduğunu göstermiştir. Asit ve amin arasındaki kuvvetli etkileşim ve bunun sonucu olarak oluşan kompleks yapı oldukça yüksek dağılma oranlarına yol açar. Buna ek olarak organik bir baz olan aminin asite karşı yüksek ilgisi bir karışımda bulunan asit için, karışımdaki diğer asidik olmayan bileşenlere karşı yüksek bir seçicilik sağlar.

Bu çalışmada, amin olarak uzun zincirli ve tersiyer ağırlıklı bir amin karışımı olan Alamin 336 ile Tri -n- oktilamin kullanılmıştır.

### 2. IV. I. Alamin 336

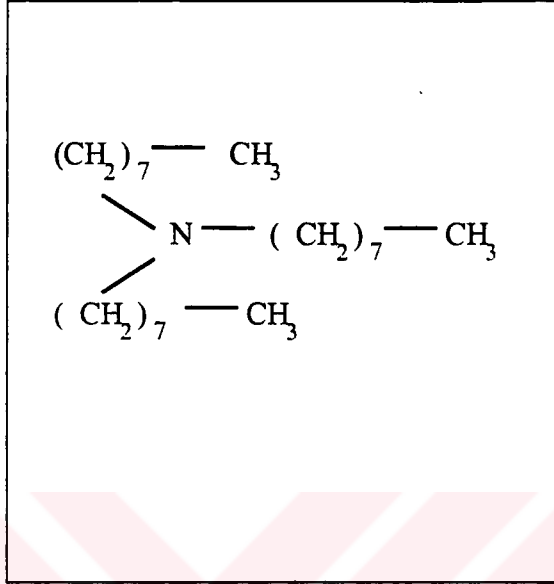
Alamin 336, Henkel Co. tarafından üretilen bir uzun zincirli amin karışımıdır. Açık sarı renkli bir sıvı olan Alamine 336 suda hemen hemen hiç çözünmez. Tablo 2.8 ' de Alamin 336 ya ilişkin özellikler sunulmuştur.

**Tablo 2.8.** Alamin 336 ' nın fiziksel özellikleri.

Bileşimi	: %90 tersiyer amin % 8 sekonder amin % 2 primer amin
Mol Ağırlığı	: 392
Yoğunluk	: 0,81 g/ cm <sup>3</sup>
Viskozitesi	: 23 cp ( 4,5 °C de) 11 cp (30 °C de)

## 2. IV. II. Tri-n-oktilamin

Bu çalışmada hidroksi karboksilik asitlerin ekstraksiyonunda kullanılan ikinci amin olan trioktilamine ait kimyasal formül ve özellikler aşağıdaki şekil ve tablolarda sunulmuştur.



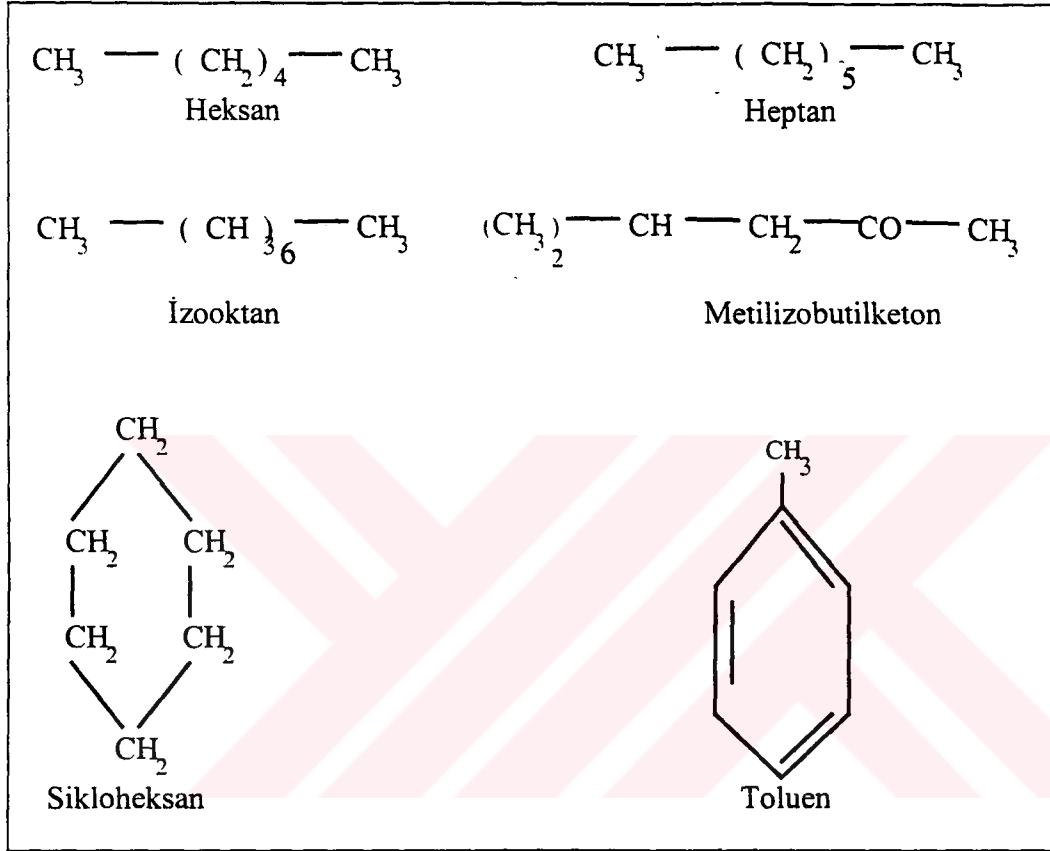
Şekil 2.5. Uzun zincirli tersiyer bir amin olan tri-n-oktilamin

Tablo 2.9. Tri-n- oktilaminin fiziksel özellikleri.

Mol Ağırlığı	: 353,68 g/mol
Yoğunluk	: 0,81 g/ cm <sup>3</sup>
Viskozitesi	: 23 cp ( 4,5 °C de) 11 cp (30 °C de)
Kaynama aralığı	: 365 –367 ° C
Kırılma indisi	: 1,4485 (20 ° C de )
Tutuşma sıcaklığı	: 315 ° C

## 2. V. Seyreltici Olarak Kullanılan Çözücüler

Bu çalışmada aminleri seyreltmek amacıyla altı farklı çözücü kullanılmıştır. Bu çözücüler; heksan, heptan, sikloheksan, izooktan, metilizobutilketon ve toluendir.



Şekil 2.6. Aminleri seyreltmek amacıyla bu çalışmada kullanılan çözücüler.

**Tablo 2.10.** Aminleri seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri.

	<b>Heksan</b>	<b>Heptan</b>	<b>Sikloheksan</b>	<b>İzooktan</b>	<b>Toluen</b>	<b>MİBK</b>
<b>Mol ağırlığı</b> g / mol	100.21	86.18	84.16	114.23	92.14	100.16
<b>Yoğunluk</b> kg / L	0.68	0.66	0.78	0.69	0.87	0.80
<b>Kaynama noktası</b> °C	68	98	80	99	111	116
<b>Erime noktası</b> °C	-90	-94	6		-95	-84
<b>Kırılma indisi</b> 20 °C	1.3877	1.3750	1.4266	1.3915	1.4961	
<b>Buhar Basıncı</b> 20 °C, hPa	48	160	104		29	20
<b>Viskozite</b> 20 °C, mPa	0.4	0.31	0.94	0.51	0.58	0.59
<b>Dielektrik sabiti</b> 20 °C	1.9	1.8	2.0	1.9	2.3	13.1

## 2.VII. Deneysel Yöntem

Denemelerde kullanılan sitrik, malik ve glikolik asitler Merck Co.' dan sağlanmış olup bu asitlerin ağırlıkça % 10' luk sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Ekstraktan aminler olarak kullanılan Alamin 336 (Henkel Co.) ve tri-n-oktilamin (Merck Co.) 'in heksan, heptan, sikloheksan, izooktan, toluen, metilizobütiletan içerisinde ve 5 farklı derişimde karışımları hazırlanmıştır. Bu konsantrasyonlar; 1,80, 1,40, 1,10, 0,70, 0,40 mol / L dir. Kullanılan çözücülerin tamamı saf olup Merck Co ve Fluca Co.' dan sağlanmışlardır.

Hazırlanan ekstraktan karışımları ve % 10'luk sulu asit çözeltisi 1:1 hacim oranında 100 mL' lik erlenlere alınmış ve termostatlı bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Literatürde bir maddenin denge dağılımını elde etmek için iki fazın karıştırılması ve ayrılmasında kullanılmak üzere bir çok yöntem verilmiştir. Bununla birlikte bir çok araştırmacı bir veya daha fazla saat çalkalamayı kullanmışlardır. Bu çalışmada yapılan ön denemeler sonucunda denge derişimi elde etmek için gerekli sürenin 2 saat olduğu belirlenmiştir.

Karıştırma işleminden sonra örnekler fazların tamamen birbirinden ayrılması için 6-8 saat bekletilmiş ve fazlar ayrılarak her iki fazdaki asit miktarları literatürde önerildiği şekilde 0.1 N NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Organik fazdaki asit miktarının belirlenebilmesi için ortama etil alkol katılmış ve organik fazdaki asit miktarları kütle denklüğinden de bulunarak karşılaştırılmıştır.

## 2. IIX. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Deneysel olarak elde edilen su ve organik fazı asit derişimlerinden D, dağılma katsayısı ve Z, yükleme değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan formüller şu şekildedir.

$$D = \frac{C_E}{C_R}$$

$$Z = \frac{\text{Organik fazdaki asit der. (mol/L)}}{\text{Organik fazdaki amin der. (mol/L)}}$$



### 3. BULGULAR

Bulgular kısmında sitrik asit, malik asit ve glikolik asitin Alamin 336 ve tri -n-oktilamin ile ekstraksiyonunda farklı seyrelticilerin, farklı asit ve amin derişimlerinin etkisini inceleyen denemelere ait deneysel bulgular sunulmuştur.

#### 3. I. Sitrik Asit Denemeleri :

##### 3. I. I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Deneylerinin Sonuçları

Bu kısımda sitrik asitin, Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri ile Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 3. 1. Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{CA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{CA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	0,31	11,63	0,34	37,52
1,40	0,45	11,46	0,40	25,47
1,10	0,80	11,05	0,52	13,81
0,70	3,33	8,00	0,53	2,40
0,40	6,47	4,24	0,55	0,65

Tablo 3. 2. Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{CA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{CA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	0,34	11,18	0,33	32,88
1,40	0,60	10,86	0,43	18,10
1,10	1,34	10,07	0,49	7,51
0,70	3,67	7,51	0,58	2,05
0,40	6,90	3,96	0,52	0,58

Tablo 3. 3. Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{CA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{CA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	0,36	11,15	0,32	30,97
1,40	0,62	10,87	0,38	17,53
1,10	1,36	10,05	0,48	7,39
0,70	3,73	7,50	0,56	2,00
0,40	7,00	3,85	0,50	0,55

**Tablo 3. 4.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

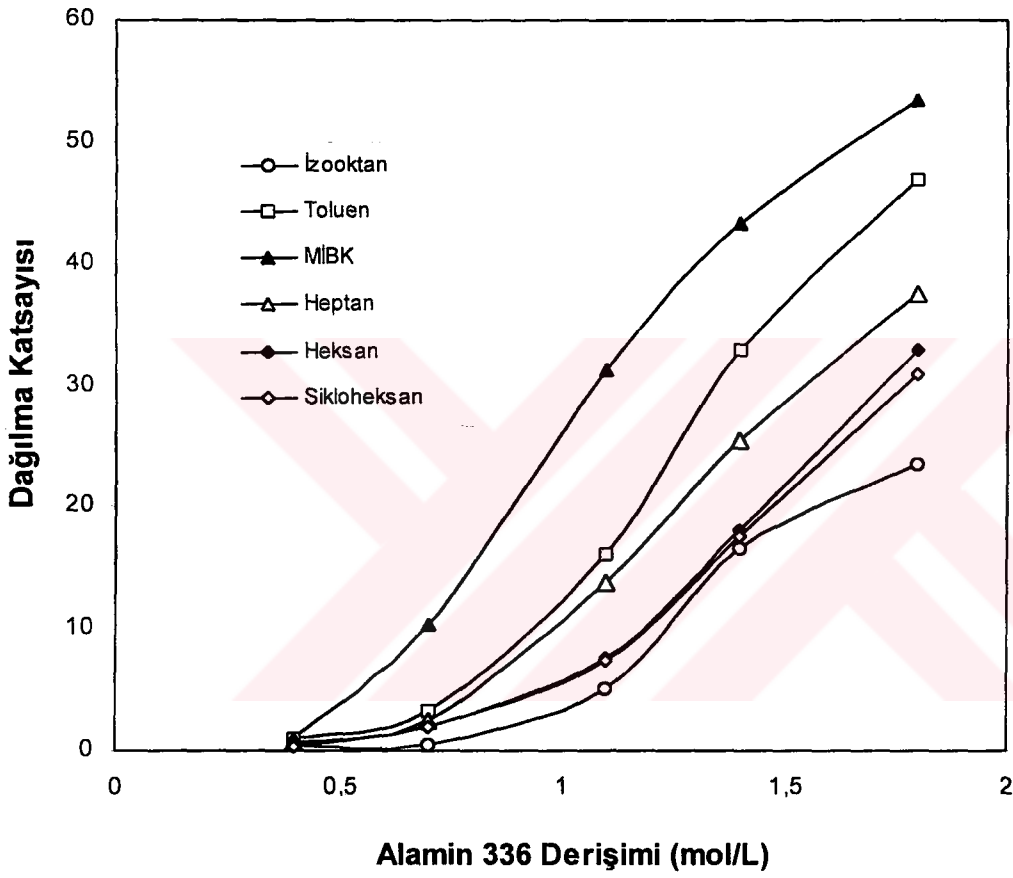
$C_{\text{calamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{CA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{CA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,47	11,03	0,32	23,47
1,40	0,65	10,84	0,40	16,67
1,10	1,86	9,50	0,45	5,11
0,70	7,22	3,61	0,27	0,50
0,40	7,45	3,35	0,44	0,45

**Tablo 3. 5.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

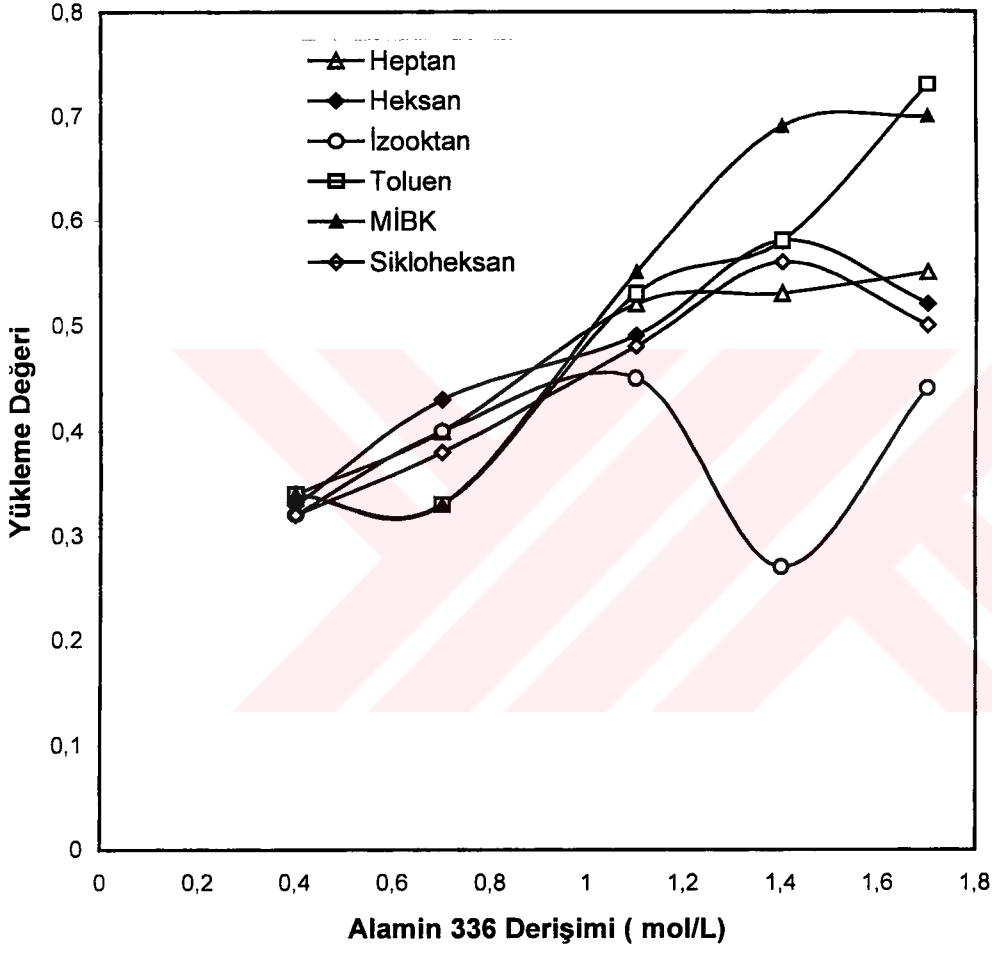
$C_{\text{calamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{CA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{CA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,25	11,70	0,34	46,80
1,40	0,34	11,18	0,33	32,88
1,10	0,69	11,17	0,53	16,19
0,70	2,69	8,78	0,58	3,26
0,40	5,38	5,54	0,73	0,97

**Tablo 3. 6.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{calamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{CA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{CA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,22	11,74	0,34	53,36
1,40	0,26	11,26	0,33	43,31
1,10	0,37	11,56	0,55	31,24
0,70	1,12	10,56	0,69	10,32
0,40	5,54	5,35	0,70	1,03



**Şekil 3. 1.** Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.



**Şekil 3. 2.** Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değışimi.

### 3. I. II. Tri-n-oktilamin İle Yapılan Ekstraksiyon Deneylerinin Sonuçları

Bu kısımda sitrik asitin, tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri, Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

**Tablo 3. 7.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,40	11,52	0,33	28,80
1,40	0,65	11,22	0,39	17,26
1,10	0,74	11,11	0,53	15,01
0,70	3,18	8,18	0,54	2,57
0,40	6,80	3,84	0,50	0,56

**Tablo 3. 8.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,58	10,37	0,30	17,88
1,40	0,60	10,34	0,35	17,29
1,10	1,11	9,78	0,57	8,81
0,70	1,71	9,12	0,68	5,33
0,40	4,78	5,74	0,74	1,20

**Tablo 3. 9.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,14	10,85	0,31	23,87
1,40	0,20	10,78	0,38	16,17
1,10	0,27	10,70	0,51	10,77
0,70	1,77	9,50	0,67	1,79
0,40	4,98	5,52	0,72	0,47

**Tablo 3. 10.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

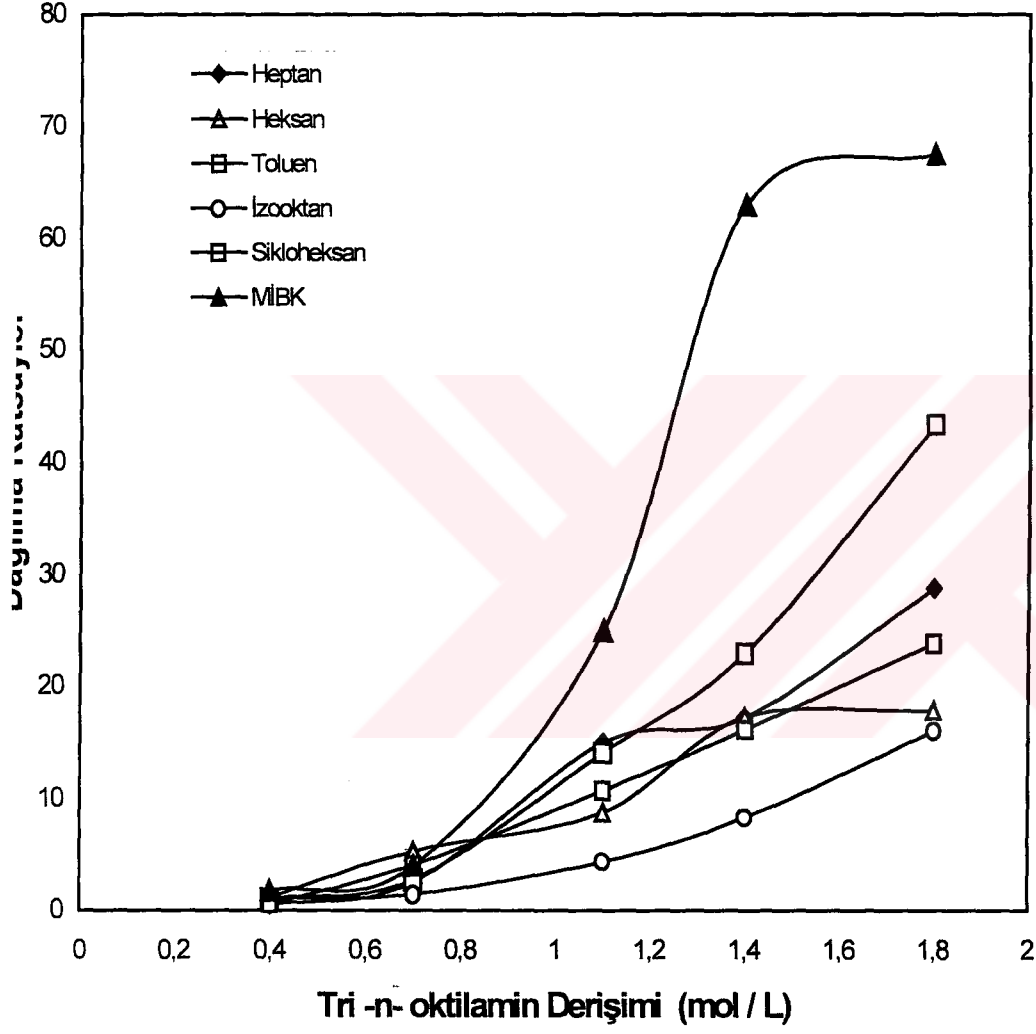
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,20	5,14	0,15	16,07
1,40	0,45	8,74	0,30	8,36
1,10	0,60	10,34	0,49	4,38
0,70	2,06	10,51	0,78	1,47
0,40	5,33	10,78	1,41	1,09

**Tablo 3. 11.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

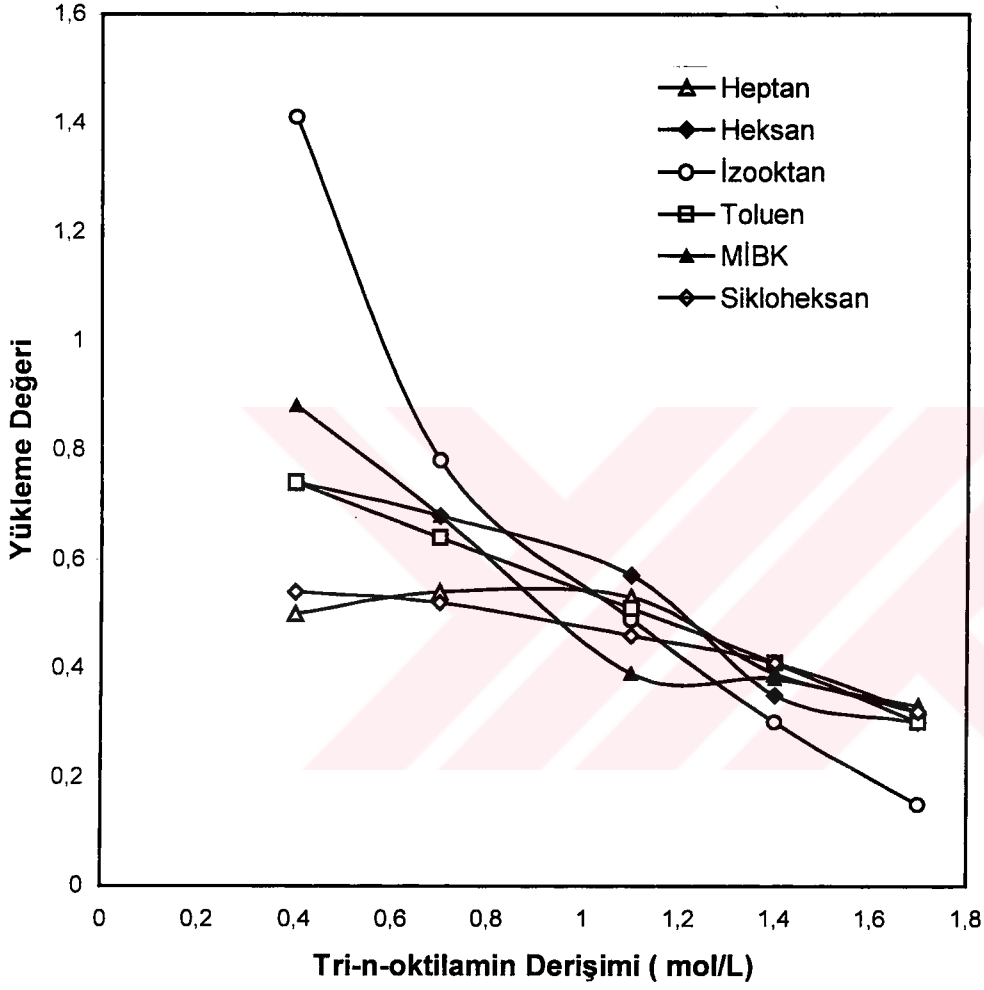
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,26	11,26	0,33	43,31
1,40	0,48	11,02	0,37	22,96
1,10	0,76	10,73	0,51	14,12
0,70	2,99	8,26	0,61	2,65
0,40	5,28	5,74	0,75	1,09

**Tablo 3. 12.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{CA,raf}$ (%W)	$C_{CA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,16	10,82	0,31	67,62
1,40	0,17	10,80	0,38	63,52
1,10	0,41	10,53	0,51	25,07
0,70	2,14	8,65	0,64	4,04
0,40	3,75	6,88	0,90	1,83



Şekil 3. 3. Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılım katsayılarının tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.



**Şekil 3. 4.** Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yüklenme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.



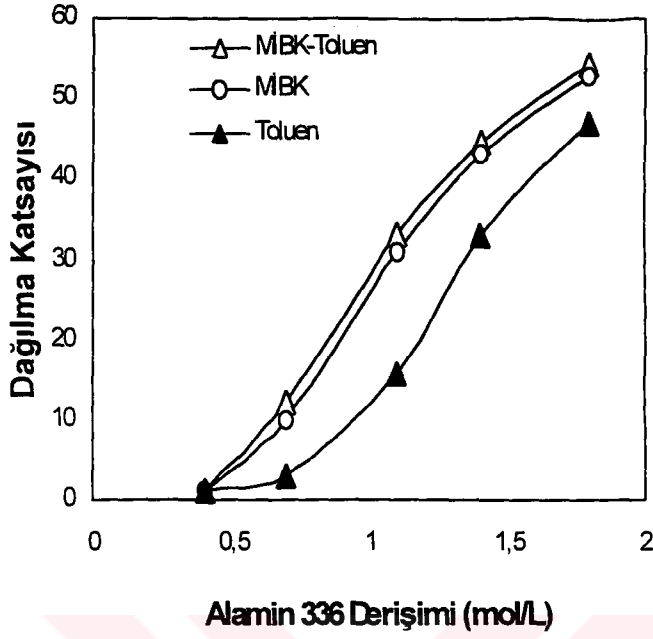
### 3. I. III. Sitrik Asitin MIBK- Toluen ( Hacimce % 50 ) Karışımı İle Ekstraksiyonu

**Tablo 3. 13.** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

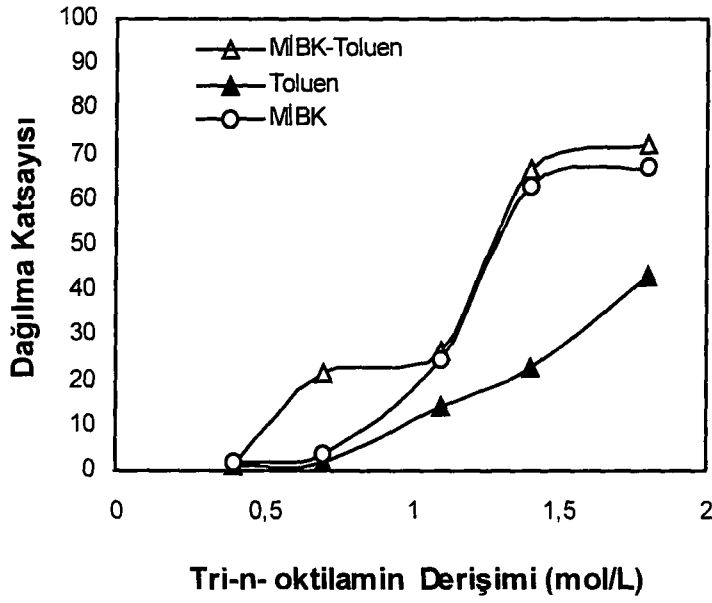
$C_{\text{Alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{CA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{CA,eks}}$ (%W)	Z.	D
1,80	0,19	10,88	0,32	57,26
1,40	0,22	9,81	0,36	44,59
1,10	0,29	9,70	0,46	33,44
0,70	0,75	9,40	0,69	12,53
0,40	5,50	4,50	0,58	1,22

**Tablo 3. 14.** Tri - n -oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

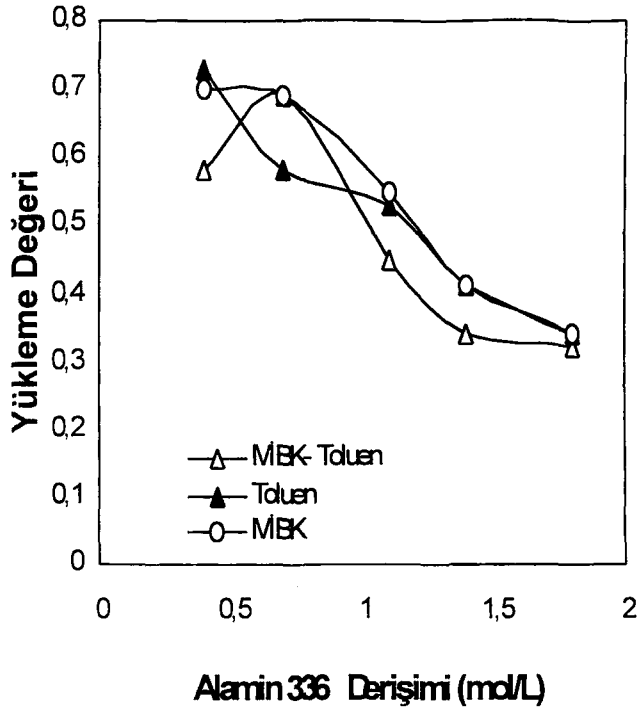
$C_{\text{TOA}}$ (mol / L)	$C_{\text{CA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{CA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,15	10,85	0,31	72,33
1,40	0,16	10,75	0,37	66,87
1,10	0,40	10,56	0,50	26,40
0,70	0,48	10,48	0,77	21,83
0,40	4,52	6,02	0,78	1,33



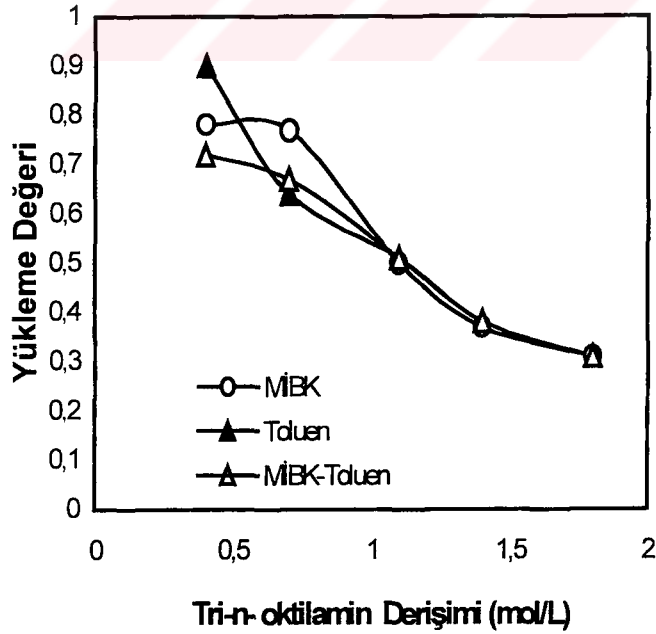
**Şekil 3. 5.** Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



**Şekil 3. 6.** Sitrik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



Şekil 3. 7. Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- tolue karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve tolue için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



Şekil 3. 8. Sitrik asitin tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- tolue karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve tolue için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

### 3. II. Malik Asit Denemeleri :

#### 3. II. I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Deneylerinin Sonuçları

Bu kısımda malik asitin, Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri, Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

**Tablo 3. 15.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{MA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{MA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,42	10,54	0,44	25,09
1,40	0,43	10,53	0,52	24,49
1,10	0,98	9,92	0,68	10,12
0,70	3,15	7,53	0,71	2,39
0,40	5,24	5,24	0,97	1,00

**Tablo 3. 16.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{MA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{MA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,67	10,26	0,43	15,31
1,40	1,35	9,51	0,42	7,04
1,10	2,63	8,11	0,65	3,08
0,70	5,86	4,55	0,98	0,77
0,40	7,85	2,36	0,45	0,30

**Tablo 3. 17.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{MA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{MA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,87	10,04	0,42	11,54
1,40	1,50	9,38	0,47	6,25
1,10	3,86	6,75	0,46	1,75
0,70	7,56	2,68	0,25	0,35
0,40	7,81	2,41	0,45	0,32

**Tablo 3. 18.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

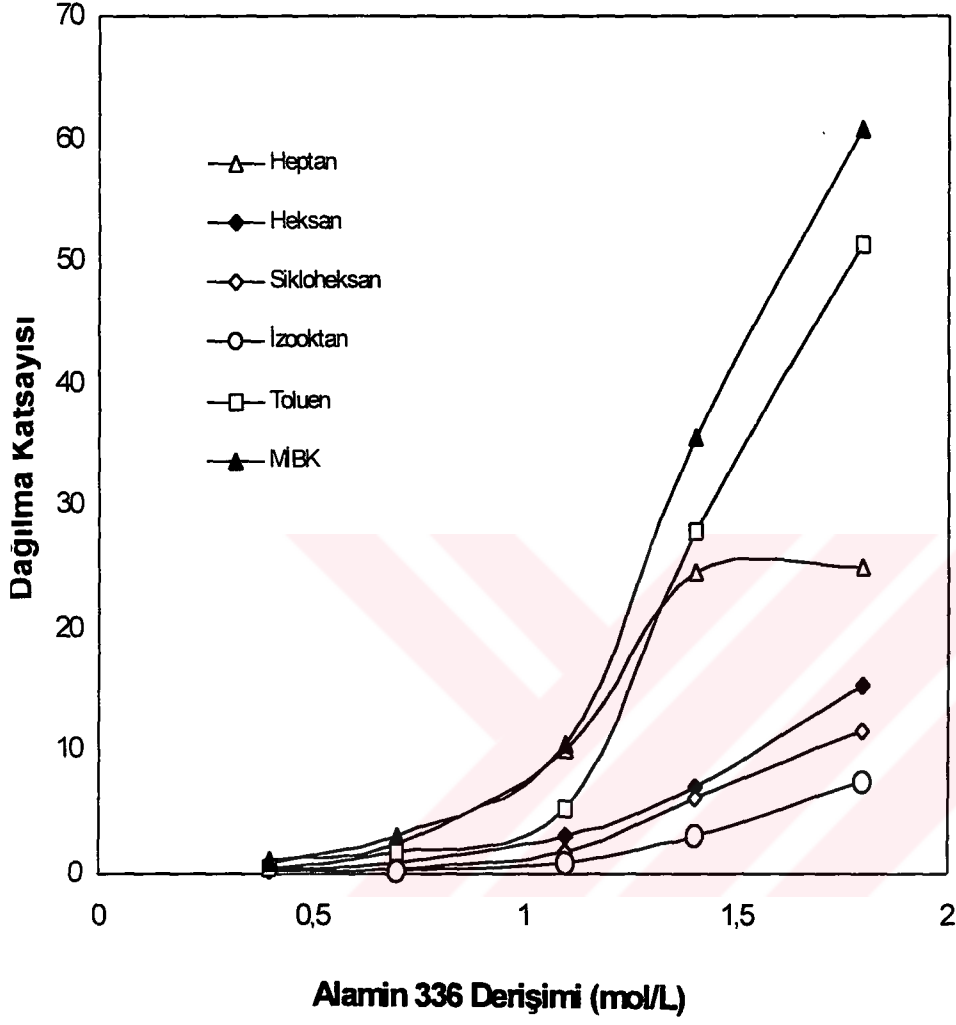
$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{MA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{MA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	1,29	9,58	0,48	7,43
1,40	2,61	8,13	0,61	3,11
1,10	5,54	4,91	0,46	0,89
0,70	8,9	1,21	0,23	0,14
0,40	9,0	1,10	0,13	0,11

**Tablo 3. 19.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

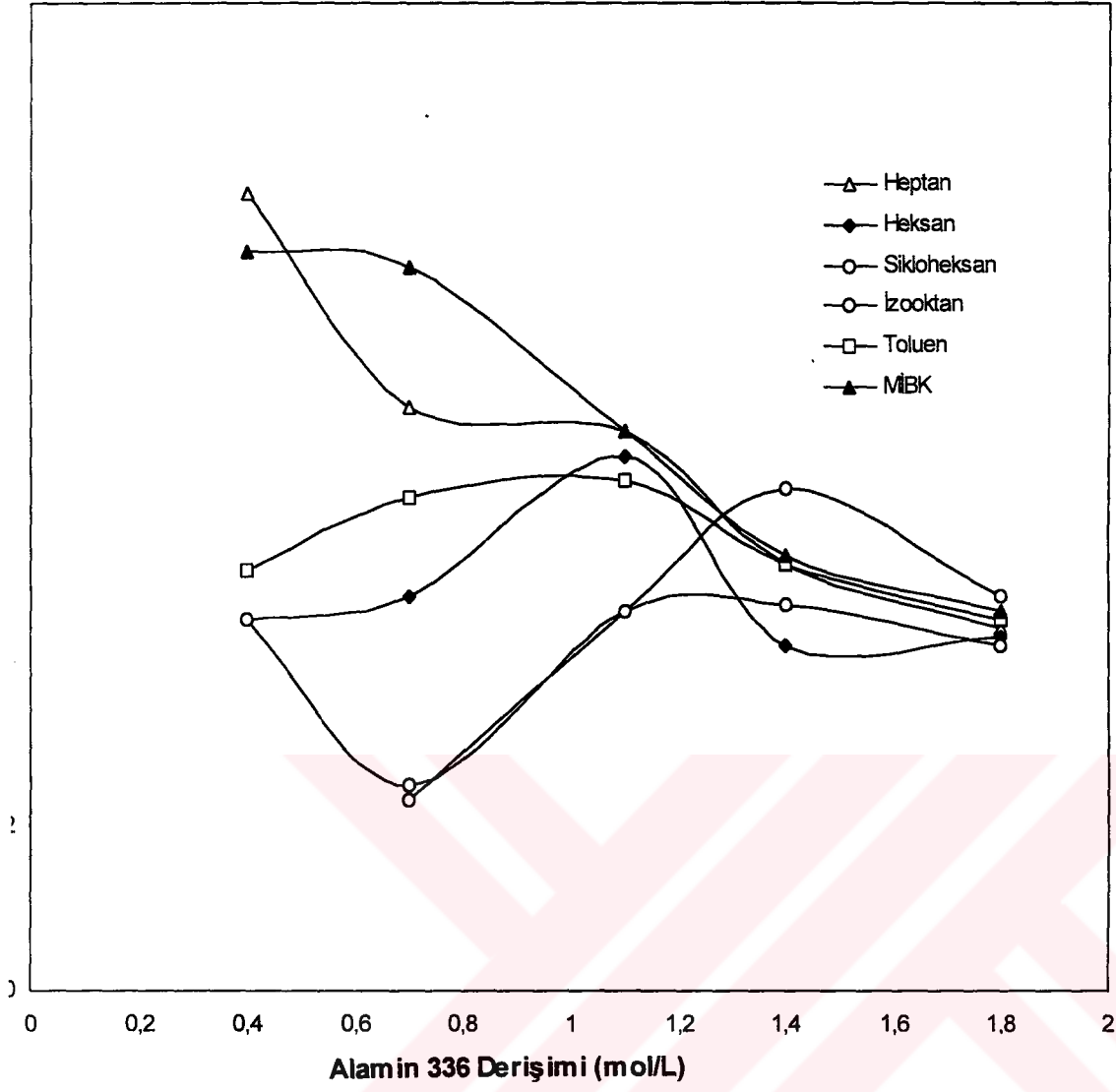
$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{MA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{MA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	0,21	10,77	0,45	51,29
1,40	0,38	10,58	0,52	27,84
1,10	1,70	9,13	0,62	5,37
0,70	3,95	6,66	1,13	1,69
0,40	7,28	2,99	2,02	0,41

**Tablo 3. 20.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L )	$C_{\text{MA,raf}}$ ( %W )	$C_{\text{MA,eks}}$ ( %W )	Z	D
1,80	0,18	10,96	0,46	60,85
1,40	0,30	10,67	0,53	35,57
1,10	0,94	9,97	0,68	10,61
0,70	2,58	8,16	0,88	3,16
0,40	5,64	4,79	0,90	0,85



Şekil 3. 9. Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılım katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.



**Şekil 3. 10.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değişimi.

### 3. II. II. Tri -n- oktilamin İle Yapılan Ekstraksiyon Deneylelerinin Sonuçları

Bu kısımda malik asitin, tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri, Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

**Tablo 3. 21.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ ( %W)	$C_{MA,eks}$ ( %W)	Z	D
1,80	0,58	10,36	0,43	17,86
1,40	0,70	10,23	0,51	14,61
1,10	2,05	8,74	0,59	4,26
0,70	5,25	5,22	0,49	0,99
0,40	7,20	3,08	0,57	0,43

**Tablo 3. 22.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ ( %W)	$C_{MA,eks}$ ( %W)	Z	D
1,80	0,44	10,52	0,43	23,91
1,40	1,10	9,79	0,48	8,90
1,10	1,85	8,96	0,61	4,84
0,70	5,29	5,18	0,49	0,98
0,40	7,08	3,21	0,6	0,45

**Tablo 3. 23.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ ( %W)	$C_{MA,eks}$ ( %W)	Z	D
1,80	0,58	10,36	0,43	17,88
1,40	1,25	9,63	0,52	7,70
1,10	2,38	8,38	0,57	3,52
0,70	4,39	6,17	0,58	1,41
0,40	7,71	2,29	0,42	0,30



**Tablo 3. 24.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

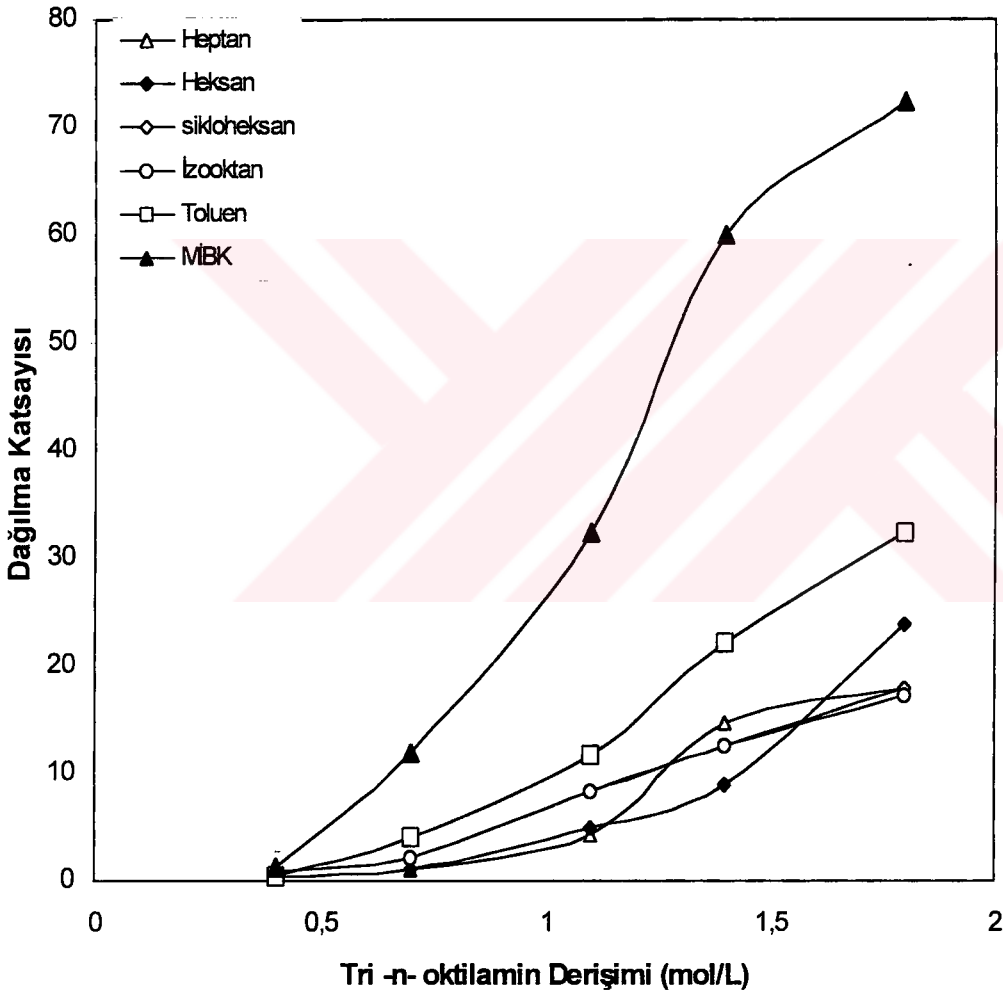
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ (%W)	$C_{MA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,60	10,34	0,43	17,23
1,40	0,80	10,12	0,51	12,65
1,10	1,15	9,73	0,66	8,40
0,70	3,50	7,15	0,77	2,04
0,40	5,50	4,95	0,93	0,90

**Tablo 3. 25.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

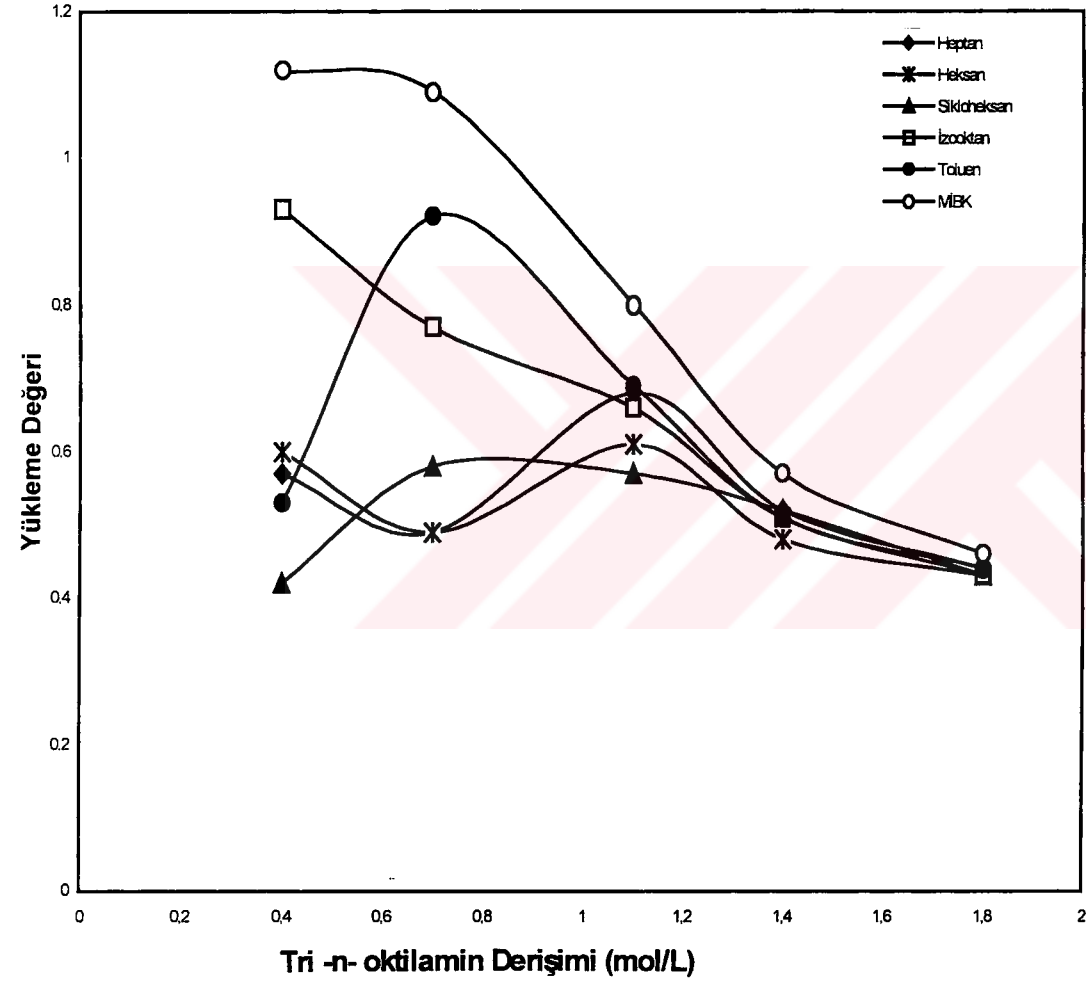
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ (%W)	$C_{MA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,33	10,64	0,44	32,24
1,40	0,47	10,45	0,51	22,23
1,10	0,86	10,05	0,69	11,69
0,70	2,12	8,67	0,92	4,09
0,40	7,48	2,78	0,53	0,37

**Tablo 3. 26.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{MA,raf}$ (%W)	$C_{MA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	0,15	10,84	0,46	72,27
1,40	0,18	10,80	0,57	60,00
1,10	0,33	10,64	0,80	32,24
0,70	0,84	10,08	1,09	12,00
0,40	4,55	5,99	1,12	1,32



**Şekil 3. 11.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.



**Şekil 3. 12.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yüklenme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

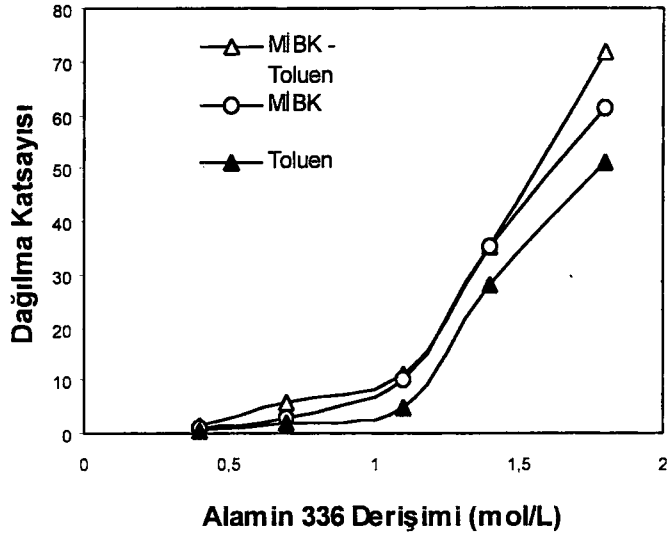
### 3. II. III. Malik Asitin MIBK-Toluen ( Hacimce % 50 ) Karışımı ile Ekstraksiyonu

**Tablo 3. 27.** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

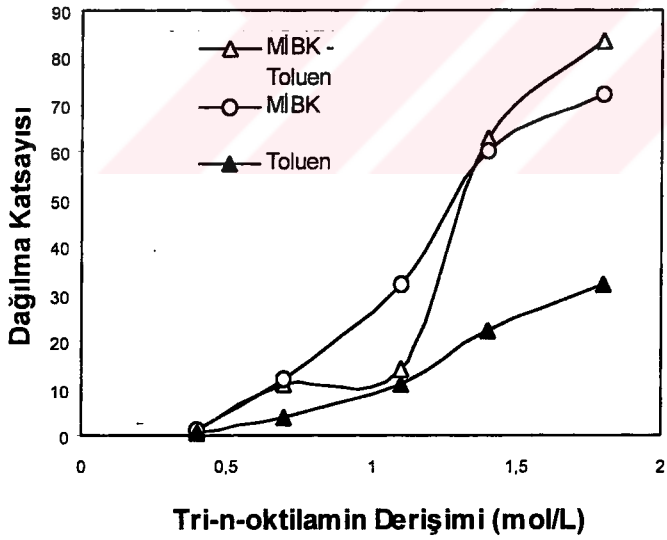
$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{MA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{MA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,15	10,86	0,45	72,40
1,40	0,30	10,70	0,57	35,67
1,10	0,90	10,40	0,71	11,55
0,70	1,50	9,01	0,96	6,00
0,40	4,60	6,00	1,12	1,30

**Tablo 3. 28.** Tri -n-oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

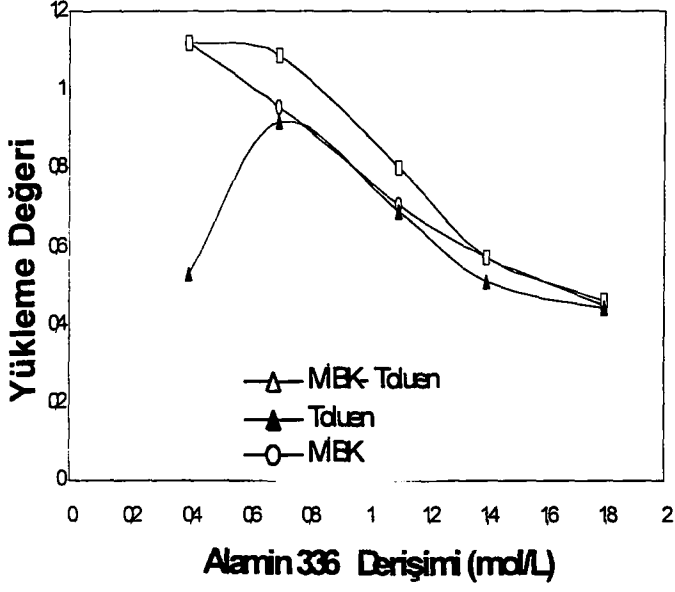
$C_{\text{TOA}}$ (mol / L)	$C_{\text{MA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{MA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	0,13	10,87	0,45	83,61
1,40	0,17	10,80	0,58	63,52
1,10	0,32	10,70	0,73	14,51
0,70	0,85	9,40	1,02	11,05
0,40	4,50	6,05	1,13	1,34



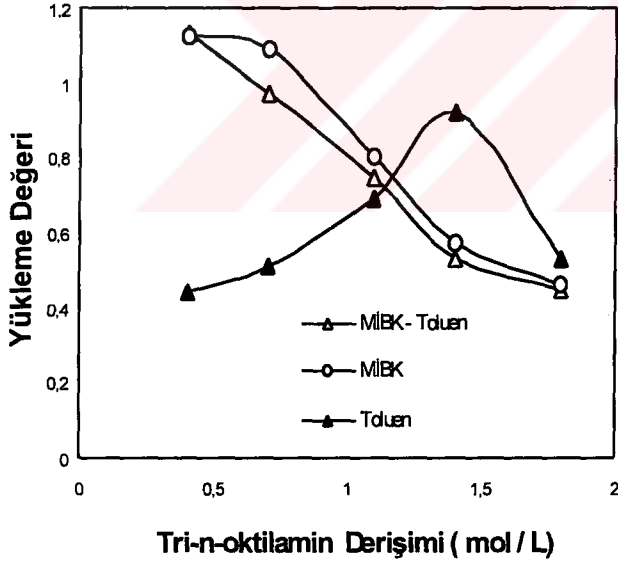
**Şekil 3. 13.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılım katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



**Şekil 3. 14.** Malik asitin tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılım katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



**Şekil 3. 15.** Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- tolue karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve tolue için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



**Şekil 3. 16.** Malik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- tolue karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin MIBK ve tolue için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

### 3. III. Glikolik Asit Denemeleri

#### 3. III. I. Alamin 336 ile Yapılan Ekstraksiyon Deneilerinin Sonuçları

Bu kısımda glikolik asitin, Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri, Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

**Tablo 3. 29.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	3,47	7,84	0,58	2,26
1,40	4,83	6,20	0,59	1,28
1,10	6,68	3,98	0,48	0,60
0,70	8,22	2,14	0,41	0,26
0,40	9,28	0,86	0,29	0,09

**Tablo 3. 30.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	2,74	8,35	0,62	3,04
1,40	4,75	6,04	0,57	1,27
1,10	6,42	4,11	0,50	0,64
0,70	8,00	2,3	0,44	0,29
0,40	9,40	0,69	0,23	0,07

**Tablo 3. 31.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	3,44	7,54	0,56	2,19
1,40	4,43	6,40	0,61	1,44
1,10	6,44	4,09	0,49	0,64
0,70	8,26	2,00	0,38	0,24
0,40	9,72	0,32	0,11	0,03

**Tablo 3. 32.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	3,65	7,62	0,56	2,09
1,40	4,62	6,46	0,61	1,40
1,10	6,45	4,26	0,51	0,66
0,70	7,44	3,07	0,58	0,42
0,40	9,34	0,79	0,26	0,08

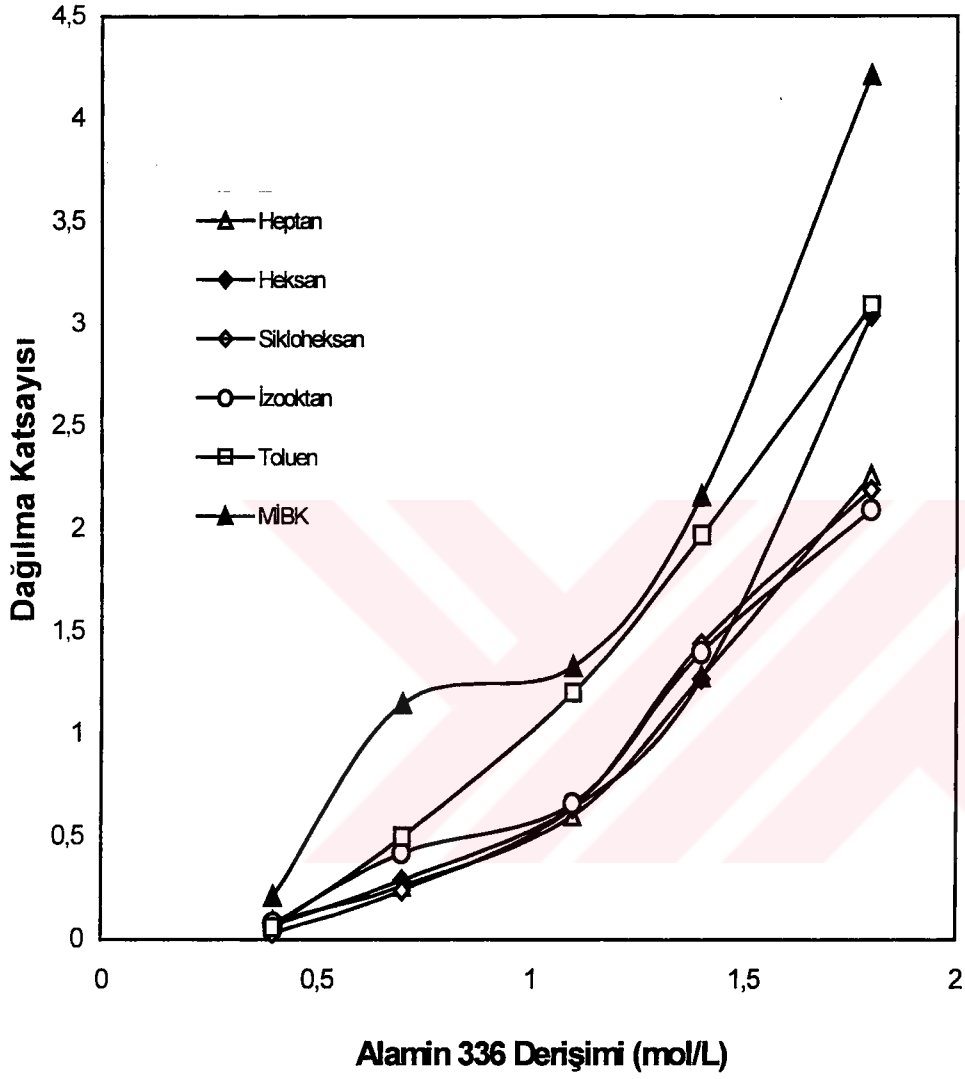
**Tablo 3. 33.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	2.80	8.64	0.64	3.09
1,40	3.78	7.46	0.71	1.97
1,10	5.00	6.00	0.72	1.20
0,70	7.06	3.53	0.67	0.50
0,40	9.50	0.6	0.20	0.06

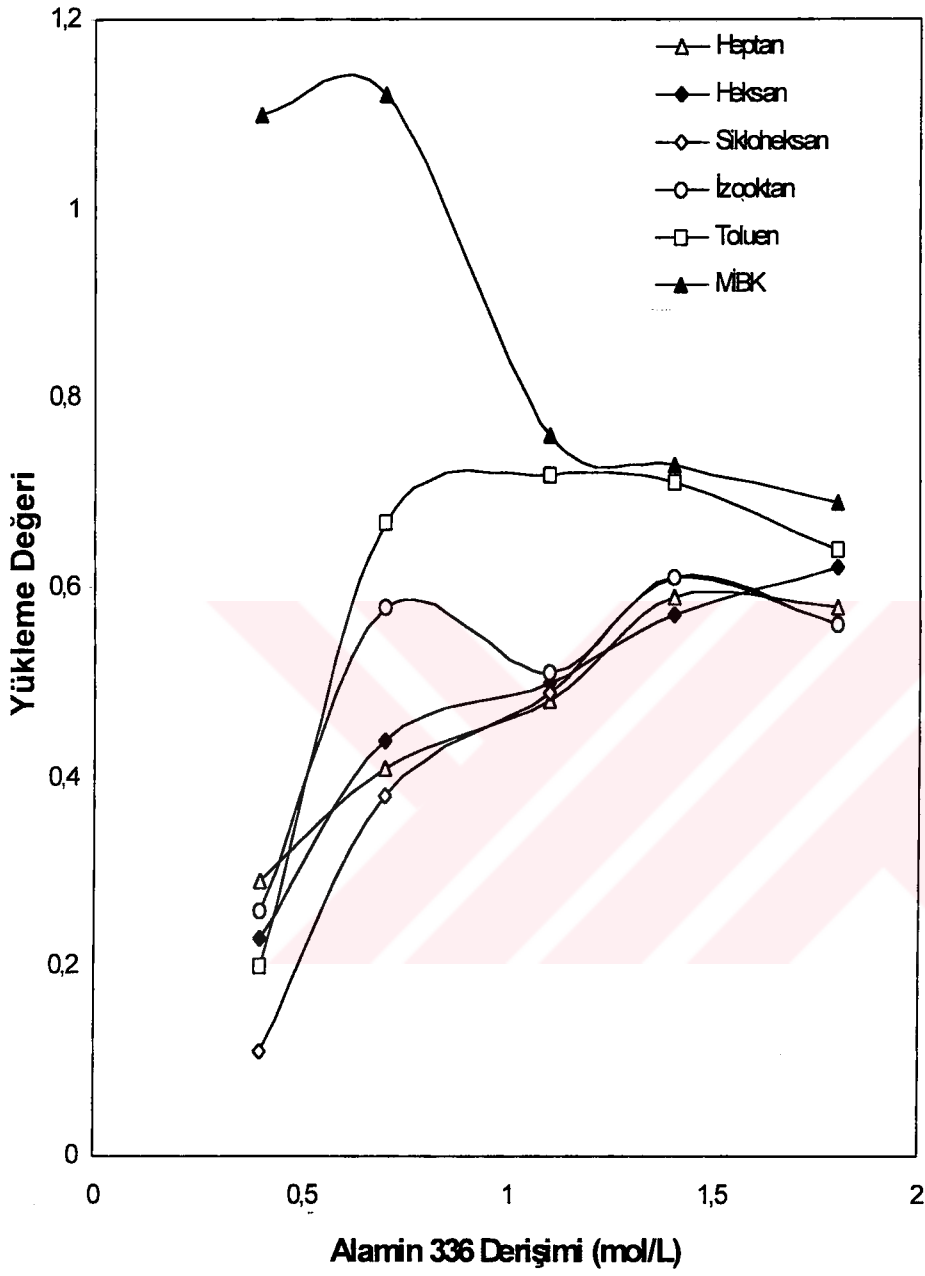
**Tablo 3. 34.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{\text{alamin 336}}$ (mol / L)	$C_{\text{GA,raf}}$ (%W)	$C_{\text{GA,eks}}$ (%W)	Z	D
1,80	2,22	9,34	0,69	4,21
1,40	3,57	7,72	0,73	2,16
1,10	4,75	6,3	0,76	1,33
0,70	5,10	5,89	1,12	1,15
0,40	7,23	3,32	1,10	0,40





**Şekil 3. 17.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılım katsayılarının Alamin 336 derişimi ile değişimi.



Şekil 3. 18. Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yükleme değerlerinin Alamin 336 derişimi ile değışimi.

### 3. III. II. Tri-n-oktilamin İle Yapılan Ekstraksiyon Deneylerinin Sonuçları

Bu kısımda glikolik asitin, tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan altı farklı seyreltici için bulunan rafinat ve ekstrakt faz derişimleri, Z ve D değerleri tablolar halinde sunulmuştur.

**Tablo 3. 35.** Seyreltici olarak heptan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	3,56	7,73	0,57	2,17
1,40	4,84	6,19	0,59	1,28
1,10	6,46	4,25	0,51	0,66
0,70	8,49	1,81	0,34	0,22
0,40	9,50	0,58	0,19	0,06

**Tablo 3. 36.** Seyreltici olarak heksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	2,55	8,56	0,63	3,36
1,40	3,35	6,65	0,64	1,99
1,10	5,33	5,37	0,65	1,01
0,70	5,45	4,55	0,86	0,84
0,40	7,17	2,83	0,94	0,39

**Tablo 3. 37.** Seyreltici olarak sikloheksan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	2,80	8,20	0,61	2,92
1,40	3,60	6,20	0,59	1,72
1,10	5,95	5,00	0,60	0,84
0,70	5,72	4,22	0,80	0,74
0,40	7,47	2,20	0,76	0,31

**Tablo 3. 38.** Seyreltici olarak izooktan kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

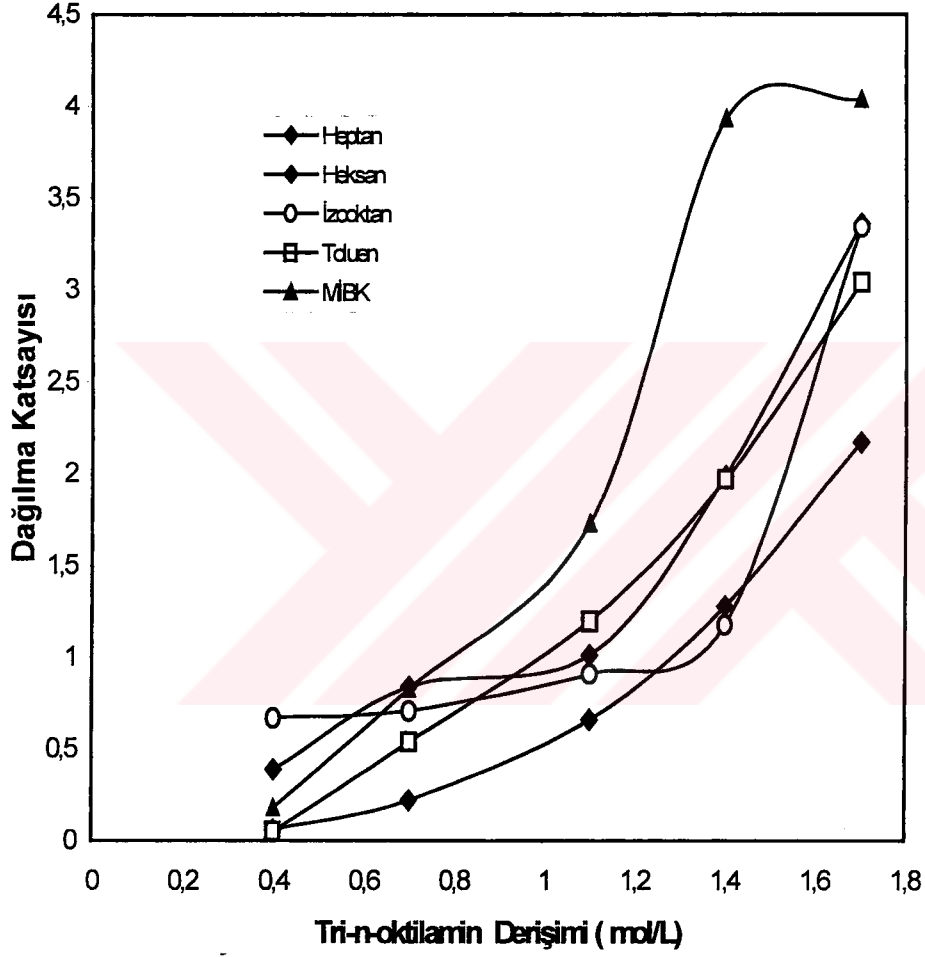
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	2,56	8,56	0,63	3,34
1,40	4,93	5,83	0,55	1,18
1,10	5,59	5,07	0,62	0,91
0,70	5,85	4,15	0,78	0,71
0,40	6,31	4,24	1,41	0,67

**Tablo 3. 39.** Seyreltici olarak toluen kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

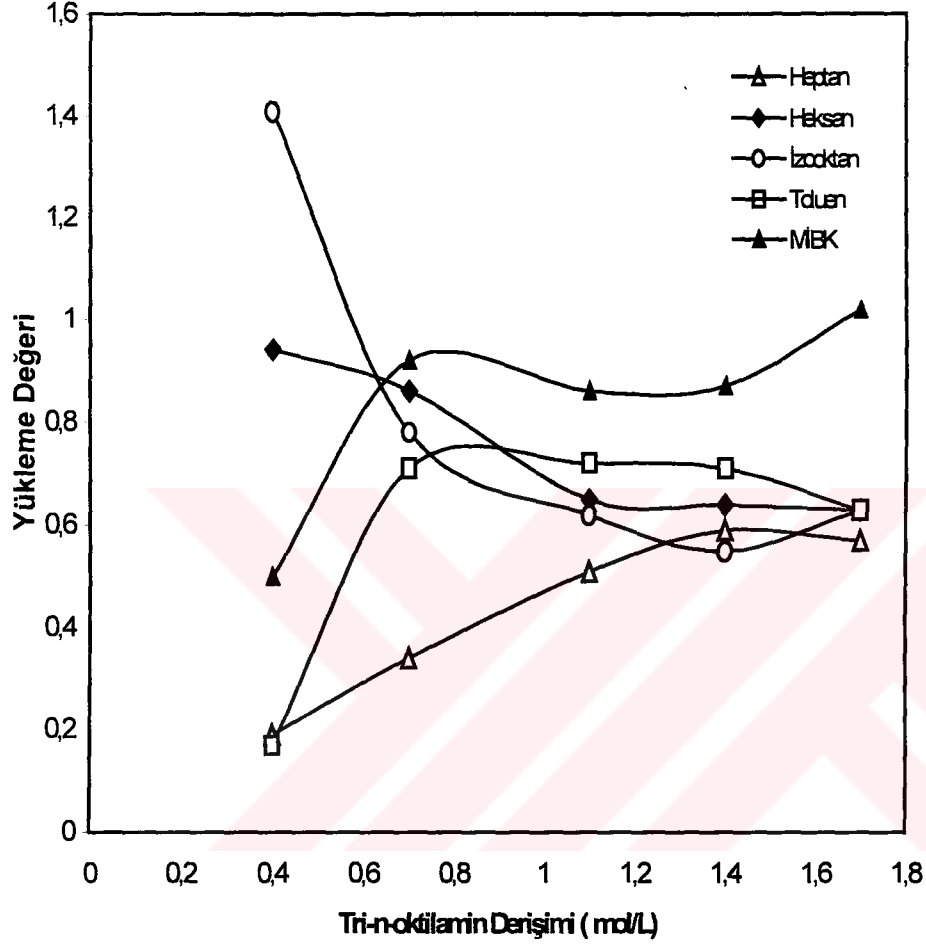
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	2,83	8,60	0,63	3,04
1,40	3,79	7,45	0,71	1,97
1,10	5,00	6,00	0,72	1,2
0,70	6,89	3,73	0,71	0,54
0,40	9,57	0,52	0,17	0,05

**Tablo 3. 40.** Seyreltici olarak MIBK kullanıldığında elde edilen sonuçlar.

$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ (%W)	$C_{GA,eks}$ (%W)	Z	D
1,80	1,91	7,71	1,02	4,04
1,40	2,34	9,19	0,87	3,93
1,10	4,10	7,08	0,86	1,73
0,70	5,80	4,83	0,92	0,70
0,40	8,50	1,50	0,50	0,60



Şekil 3. 19. Glikolik asitin tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için dağılım katsayılarının tri-n-oktilamin derişimi ile değişimi.



Şekil 3. 20. Glikolik asitin tri -n- oktilamin ile ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için yüklenme değerlerinin tri -n- oktilamin derişimi ile değişimi.

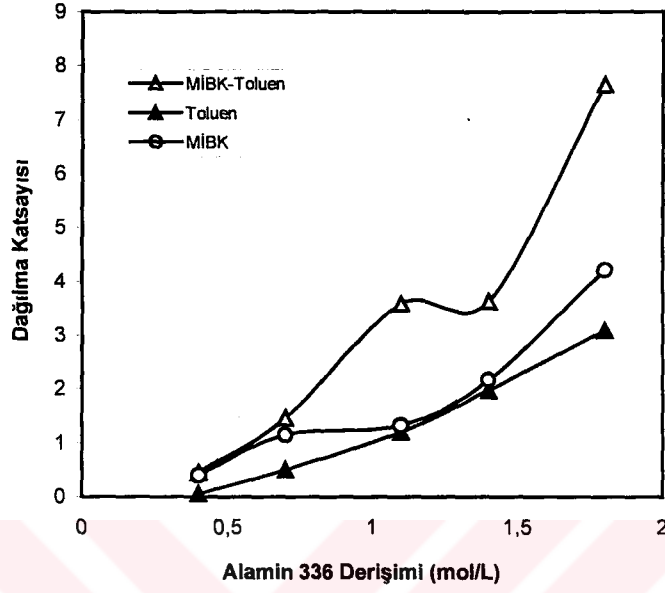
### 3. III. III. Glikolik Asitin MIBK-Toluen ( Hacimce % 50 ) Karışımı ile Ekstraksiyonu

**Tablo 3. 41.** Tri-n-oktilamin ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar.

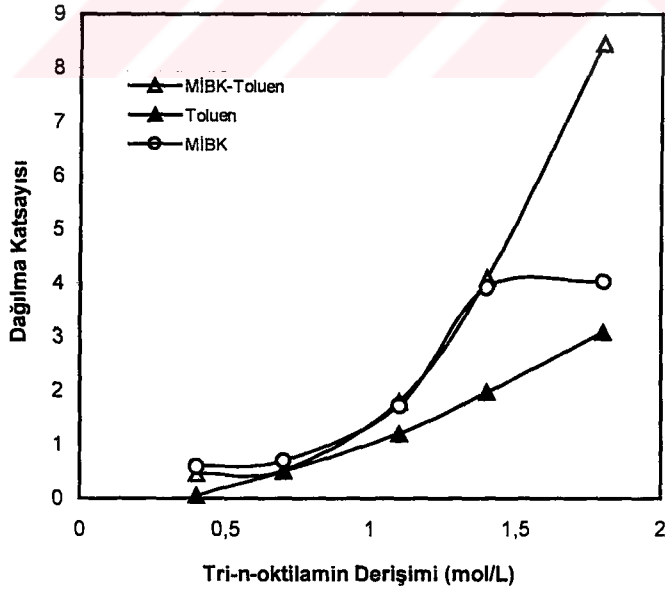
$C_{TOA}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ ( %W)	$C_{GA,eks}$ ( %W)	Z	D
1,80	1,18	9,97	0,74	8,45
1,40	2,10	8,60	0,81	4,09
1,10	3,20	5,80	0,69	1,81
0,70	6,56	3,44	0,65	0,52
0,40	7,15	3,27	1,08	0,46

**Tablo 3. 42.** Alamin 336 ile seyreltici olarak (1:1 hacimce MIBK – Toluen karışımı) kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar.

$C_{alamin 336}$ (mol / L)	$C_{GA,raf}$ ( %W)	$C_{GA,eks}$ ( %W)	Z	D
1,80	1,30	9,95	0,73	7,65
1,40	2,25	7,78	0,46	3,62
1,10	2,41	8,63	1,15	3,58
0,70	3,25	4,75	0,90	1,46
0,40	7,15	3,18	1,05	0,45

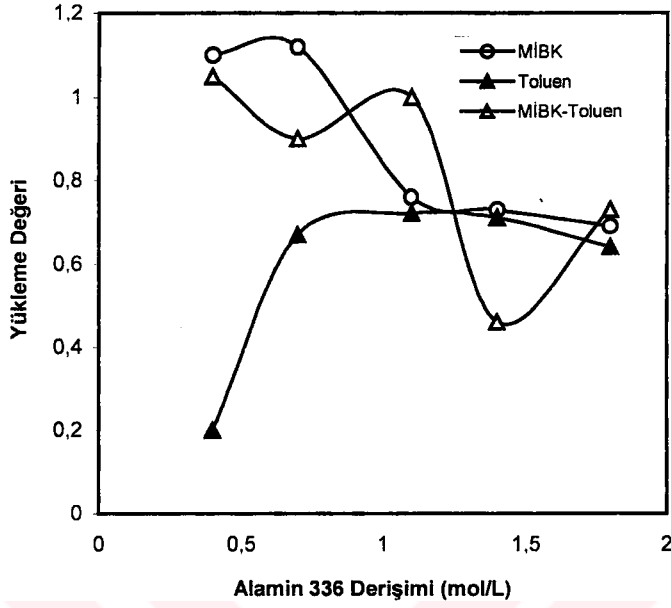


Şekil 3. 21. Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

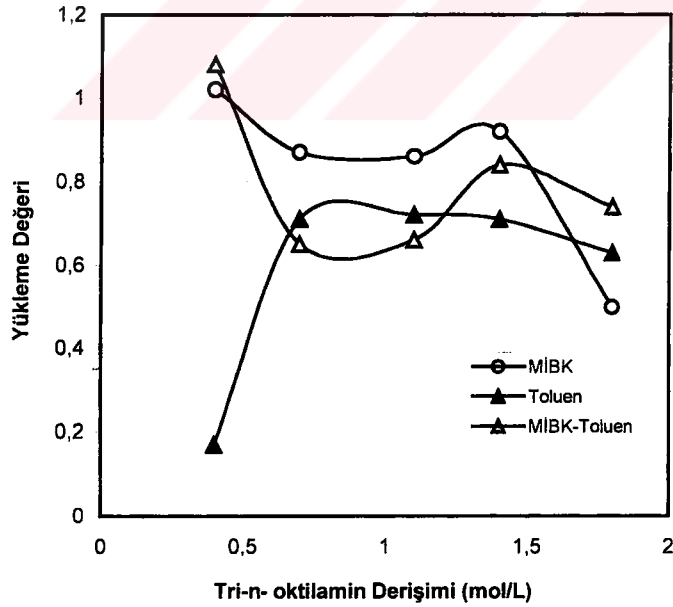


Şekil 3. 22. Glikolik asitin tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK-toluen karışımı kullanıldığında bulunan dağılma katsayılarının, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.





**Şekil 3. 23.** Glikolik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.



**Şekil 3. 24.** Glikolik asitin tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MIBK- toluen karışımı kullanıldığında bulunan yükleme değerlerinin, MIBK ve toluen için bulunan değerlerle karşılaştırılması.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

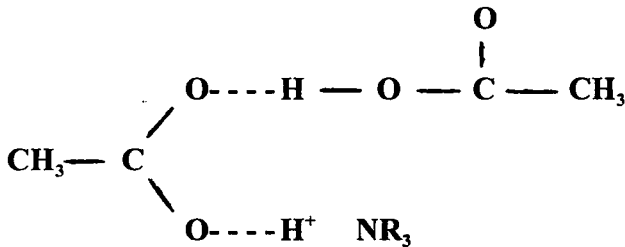
##### 1.) Amin derişimi ve dağılma katsayısı arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi.

Sitrik, malik ve glikolik asitle yapılan tüm çalışmalar sonucunda Alamin 336 ve tri -n- oktilamin 'in derişimleri arttıkça dağılma katsayılarının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum aminlerin hidroksi karboksilik asitler için son derece etkili ekstraktanlar olmasının bir sonucudur.

##### 2.) Aminleri seyreltmede kullanılan çözücülerin ekstraksiyon üzerine etkisi:

Aminleri seyreltmek için kullanılan çözücülerin dağılma katsayıları üzerine büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum organik çözücünün varlığında asit ve amin arasındaki etkileşimin bir sonucudur.

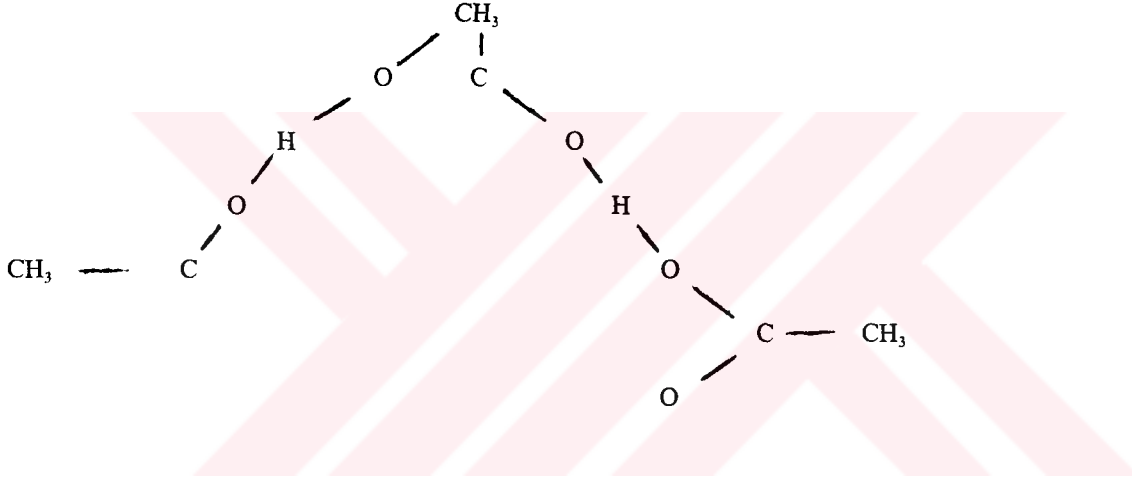
Aminlerin karboksilli asitlerle organik bir çözücünün bulunduğu ortamdaki davranışları üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Buna göre organik çözücünün bulunduğu bir ortamda asit ve amin arasında bir kompleks oluşur. Barrow ve Yerger 'e göre birinci asit ile amin doğrudan etkileşime girerek bir iyon çifti oluşturur ve ikinci asitin karboksil grubunun OH' ı birinci asitin karboksilatının CO grubu ile bir hidrojen bağı oluşturur.(Şekil 4.1) [17].



Şekil 4.1. Oluşan kompleks yapı.

Bu kompleks yapısını Smith ve Vitoria (1968), Detar ve Novak (1970) Duda ve Szarfan (1978) ve Chibizzov ve Komisaaravo (1984) 'nın bulguları da destekler [20].

Chaikhorski ve arkadaşları 1966 da şekil.4.1. de gösterilen (2,1) kompleksinde oluşan hidrojen bağına ilave olarak aminin asit etrafında halka şeklinde bir yapı oluşturduğunu ve bu yapıda azot atomunun protonu ile iki oksijen atomunun bir bağ meydana getirdiğini belirlemişlerdir. (3,1) kompleksi olan bu yapı şekil.4.2. de gösterilmiştir <sup>19,20</sup>.



**Şekil 4.2.** Kompleks yapı.

Karboksilli asitlerin aminlerle ekstraksiyonu sırasında oluşan ve yapıları yukarıdaki şekillerde sunulan bu kompleksler polar yapıdadırlar bir iyon çifti ile birlikte asit -amin hidrojen bağı içerirler.

Ekstraksiyon sırasında kompleks ve kullanılan çözücü arasında karşılıklı etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler, çözünme etkisi ve özel etkileşimler olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Bu çalışmada yapılan denemeler sonucunda ekstraksiyon üzerinde en yüksek olumlu etkiye sahip çözücünün MİBK olduğu belirlenmiştir. MİBK kullanılan çözücüler içinde en yüksek polariteye sahiptir ( 20 °C' de  $\mu=13.11$  debye,  $\epsilon=13.1$ ). Bu sonuç oluşan kompleks için MİBK' nın iyon çifti için son derece iyi bir çözünme ortamı sağlamasının ve dolayısıyla çözünme etkisinin bir sonucudur. Örneğin Şekil 3.1 ve 3.3' den de görülebileceği gibi, MİBK kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemlerinde Alamin 336 kullanılarak sitrik asit ekstraksiyonunda 53.36, tri-n-oktilamin kullanılarak yapılan sitrik asit ekstraksiyonunda 67,62 dağılma katsayıları elde edilmiştir ( 1,8 mol/L amin konsantrasyonunda ). Ayrıca 3.9, 3.11, 3.17, 3.20 numaralı şekillerden de görülebileceği gibi gerek malik asit, gerekse glikolik asit ekstraksiyonu üzerine en yüksek olumlu etkiye sahip çözücü yine MIBK olmuştur.

Her üç asit ile yapılan denemeler sonucunda en iyi ekstraksiyon sonucunu veren ikinci çözücünün toluen olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise toluenin kullanılan çözücüler arasında en yüksek ikinci polarite değerine sahip olmasının (20 °C' de  $\epsilon=2,3$ ) ve aromatik  $\pi$  elektronlarının kompleksle etkileşiminin sonucu olarak yorumlanabilir. Buradaki aromatik  $\pi$  elektronlarının kompleksle etkileşimi yukarıda sözü edilen özel bir etkileşim türüne bir örnektir. Seyreltici olarak toluen kullanılmasıyla Malik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda 51,29 (Şekil 3.9), TOA kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde ise 32.24 değeri elde edilmiştir (Şekil 3.11).

Çalışmada kullanılan diğer çözücüler olan heksan, heptan, izooktan ve sikloheksan ise ekstraksiyon üzerine, birbirine son derece yakın etkiler göstermişlerdir. Bu durumu farklı karbon sayısında ve farklı yapıda olmalarına (halkalı, düz zincirli gibi) rağmen çok yakın polaritelere sahip olmalarına bağlamak mümkündür. Heksan, heptan, sikloheksan ve izooktanın dielektrik sabitleri sırasıyla 1,8 ; 1,9 ; 1,9 ve 2,0 dır. Apolar olan bu çözücüler kompleks için çok az bir çözünme sağlamışlar ve kompleksle özel bir etkileşime de girmediklerinden ekstraksiyon üzerine MİBK ve tolueninkine benzer büyük bir etki yapmamışlardır.

### 3.) Sonuçların yükleme değerlerinin gösterdiği eğilim açısından değerlendirilmesi.

Bu tez çalışmasında yapılan bütün denemelerde amin derişiminin artışıyla birlikte yükleme değerlerinin genel olarak düşme eğiliminde oldukları belirlenmiştir.

Bu da yine oluşan kompleks yapıyla seyreltici arasındaki kantitatif ve kalitatif etkileşimin bir sonucudur. Bu tez çalışmasında yapılan çok sayıdaki denemenin büyük bir kısmında amin derişimi artışı ile yükleme değerleri azalmıştır. Bazik yapıdaki aminin ekstraksiyon ortamına ilavesi ortam polaritesini azaltmakta ve çözünme etkisi azalarak Z değerleri düşmektedir ( Örneğin bakınız, Sitrik asitin Alamin 336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak MİBK, toluen, izooktan, heptan kullanılması durumları, Şekil 3.2).

Az sayıdaki bazı denemelerin sonucunda ise Z değerinin yukarıda bahsedilen eğilime genel olarak uymakla beraber başlangıçta çok az miktarda artış gösterdiği ve bir maksimum verdiği belirlenmiştir. Bu durum şu mekanizmayla açıklanabilir.

Düşük amin derişimlerinde oluşan kompleks az miktarda olmakta ve kompleks - seyreltici etkileşiminde sınırlandırıcı bileşen kompleks olmaktadır. Amin derişimindeki artışla beraber kompleks miktarı artmakta ve daha yüksek bir etkileşim sağlanmaktadır. Bu noktadan sonra amin derişimi arttıkça kompleks miktarı artmakla beraber seyreltici miktarı azalmakta ve sınırlandırıcı bileşen seyreltici olmaktadır. Amin derişimindeki artışla önce Z değerindeki çok az da olsa bir miktar artışın belirlendiği ve bir noktada maksimum yaparak Z değerinin azalmaya başladığı denemeler bu mekanizmayı açıklamaktadır (Örneğin, bkz., Şekil 3.1, Sitrik asitin Alamin 336- heksan ile, Şekil 3.11, Malik asitin tri-n-oktilamin- sikloheksan ve tri-n-oktilamin -toluen ile ekstraksiyonları).

### 4.) Amin derişimi ile artan D ve amin derişimi ile azalan Z nin birlikte değerlendirilmesi.

Aminler, bu tezin daha önceki bölümlerinde açıklanan sebepler nedeniyle hidroksi karboksilik asitler için oldukça iyi ekstraktanlardır ve bu çalışmadaki bütün denemelerde görüldüğü gibi amin miktarı arttıkça daha yüksek dağılma katsayıları elde edilmekte yani daha fazla asit ekstrakte edilmektedir.

Dolayısıyla birincil amacın maliyete bakılmaksızın mümkün olduğu kadar fazla asit ekstrakte edilmesi olduğu durumlarda maksimum miktarda amin kullanılmalıdır.

Birim amin kullanılarak mümkün olan en fazla miktarda asitin ekstrakte edilmesinin temel amaç olduğu durumlarda ise, birim amin başına ekstrakte edilen asit miktarının yani yükleme değerinin maksimum olduğu noktalar dikkate alınmalıdır. Diğer bir ifadeyle amin miktarı arttıkça ekstrakte edilen asit miktarı yani D artmakta ve 3. maddede açıklandığı şekilde birim aminin ekstrakte ettiği asit miktarı azalmaktadır.

### **5.) Alamin 336 ve tri-n-oktilaminin etkinlik karşılaştırması**

Yapılan ekstraksiyon denemelerinde uzun zincirli bir tersiyer amin olan tri-n-oktilaminin yine uzun zincirli aminler karışımı ve bir miktarda tri-n-oktilamin içeren Alamin 336' ya yakın değerler vermekle birlikte bir miktar daha iyi ekstraksiyon sonuçları verdiği belirlenmiştir ( bkz. Sitrik asit ve malik asitin MİBK'lı ortamda ekstraksiyonu. Şekil 3.1, Şekil 3.3, Şekil 3.9, Şekil 3.11).

### **6.) Çalışmanın amaca uygunluk açısından değerlendirilmesi**

Bu çalışmanın amacı sitrik , malik ve glikolik asitlerin Alamin 336 ve tri-n-oktilamin ile ekstraksiyonunda aminleri seyreltmekte kullanılan çözücülerin ekstraksiyon üzerine ne şekilde etki ettiklerinin incelenmesidir. Bu amaçla çalışmada heksan, heptan, sikloheksan, izooktan, toluen ve MİBK olmak üzere altı çözücü kullanılmıştır. Bu etkiyi gösterebilmek için her bir asit ile 14 set deneme olmak üzere üç asit için 42 set deneme gerçekleştirilmiştir. Her bir set deneme 5 ayrı amin derişimi için yapıldığından ve 5 örnek olarak hazırlandığından toplam 210 ekstraksiyon denemesi yapılmıştır. Elde edilen dağılma katsayısı ve yükleme değerleri her bir amin derişimine karşılık tablolar halinde gösterilmiş ve grafikler halinde gösterilerek ne şekilde değiştiği sunulmuştur.

### **7.) Asitin geri kazanılması ve bundan sonraki çalışmalar için yol gösterme**

Bu tez çalışması sitrik, malik ve glikolik asit gibi hidroksi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden tersiyer aminlerle ekstrakte edilmesinde en iyi çözücü - amin kombinasyonu ve optimal amin derişimini elde etmeye yöneliktir.

Bu çalışmada kullanılan üç asit de bir çok endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu asitlerin aminlerle ekstrakte edilmesi ve ticari olarak üretilmeleri için kuşkusuz ekonomik analizlere ihtiyaç vardır. Ancak, organik fazda elde edilen yüksek derişimler bu prosesin ticari olarak kullanılabilceği konusunda ümit vermektedir.

Ekstraksiyon yöntemiyle sulu fazdan asit elde edilmesi iki adımdan oluşur.

- 1.) Sulu fazdaki asitin ekstrakte edilmesi
- 2.) Ekstrakte edilen asitin geri kazanılması

Yapılan tez çalışması birinci adıma yönelik bir çalışmadır. Ekstrakte edilen asitin geri kazanılması deneysel yöntem ve amaç bakımından bu çalışmanın kapsamı dışındadır. Fakat bundan sonra bu konudaki çalışmalara yol göstermek bakımından aşağıdaki görüşler belirtilebilir.

Bu çalışmada elde edilen bulgular ve yapılan literatür çalışmalarının sonucunda asitlerin bu prosesle üretilbilmeleri için sürekli yöntemin kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür. Üretim için önerilen proses şu şekilde özetlenmiştir.

Amin, çözücü, seyreltici, su, asit ve istenmeyen bileşenler ekstraktöre bir arada girer ve asit, amin - çözücü sistemine geçer. Amin - çözücü - asit sistemi bir destilasyon kolonuna beslenir. Destilasyon kolonunda kaynama noktası, amin ve asite göre çok düşük olan çözücü buharlaşır ve kolonun üstünden alınır. Amin- asit sistemi bir kolonda suyla muamele görür ve asit sulu faza alınır. Bu proseste amin ve çözücü proses sonunda elde edilir ve tekrar kullanılır.

## 5. KAYNAKLAR

- 1-) Wennersten, R.,1983, The Extraction of Citric Acid from Fermentation Broth using a Solution of Tertiary Amine., J. Chem. Technol. Biotechnol. , 33 B, 65 - 94
- 2-) Kertes, A. S. and King, C.J.,1986, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids., Biotechnol. Bioengng., 28, 269 -282
- 3-) Chen, F., 1989, Extraction of Lower Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Tri -n - Octylamine., J. Chem. Eng. Jpn., 22, 6 -11
- 4-) Tamada, J.A., Kertes, A. S. and King, C.J.,1990, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractans. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modelling. Ind. Eng. Chem. Res. , 29, 1319 - 1326
- 5-) Tamada, J.A., King, C.J.,1990, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractans. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data. Ind. Eng. Chem. Res. , 29, 1327- 1333
- 6-) Hasdemir, İ.M.,1995, "Pulsasyonlu Bir Kolonda Kütle Transfer Değerlerinin İncelenmesi" Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- 7-) Dinçer, S. " Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği " 1983, İstanbul, Boğaziçi Üniveritesi Yayınları No: 319.
- 8-) Sarıkahya Y.,1993, "Fizikokimya" , Ankara, Gazi Büro Kitabevi, ISBN 975 - 7313 -00 - 9
- 9-) Tamada, J.A., King, C.J.,1990, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractans. 3. Effect of Temperature, Water coextraction and Process Considerations. Ind. Eng. Chem. Res. , 29, 1933 - 1938
- 10-) Mahramanlıoğlu, M.,1996, " Bazı Organik Bileşiklerin Su ve yağ arasındaki Dağılımlarının İncelenmesi" Doktora Tezi İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- 11.) İnci, İ., Hasdemir, İ.M., Bilgin, M. Aydın, A. 1998 " Laktik Asitin Yüksek Zincirli Aminlerle Ekstraksiyonunun İncelenmesi " III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum
- 12.) İnci, İ., Hasdemir, İ.M., Bilgin, M. Aydın, A. " Laktik Asitin Alamin 336 ile Ekstraksiyonuna Seyreltici Etkisinin İncelenmesi " Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi ( Basımda)



- 13-) Bizek, V., 1992, Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine. Chem. Eng. Sci., 47, 1433 -1440
- 14-) Bizek, V., 1992, Amine Extraction of Citric Acids. 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol/n-Heptan Solutions of Trialkylamine., Ind. Eng. Chem. Res., 31. 1554 - 1562
- 15-) Hasdemir, İ.M., İnci, İ. Bilgin, M., Aydın, A., 1998 " Tartarik Asitin Yüksek Zincirli Aminlerle Ekstraksiyonunun İncelenmesi " III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum
- 16-) Shreve N.R., Brink J.A., Çataltaş A.İ., 1983 " Kimyasal Proses Endüstrileri " İstanbul. İnkilap ve Aka Kitabevi.
- 17-) Kirk – Othmer, 1954 " Encyclopedia of Chemical Technology"
- 18-) Prochazka, J., 1994, Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 2. Comparison of Equilibria for Lactic, Malic and Citric Acids., Ind. Eng. Chem. Res., 33,
- 19-) Bizek, V., Horacek, J and Kousova, M., 1993, Amine Extraction of Citric Acid: Effect of Diluent. Chem. Eng. Sci. , 48, 1447 - 1457

## 6. ÖZGEÇMİŞ

### Arş. Gör. İsmail İNCİ

1970 yılında İstanbul Bakırköy ' de doğdu. Sırasıyla Kültür Koleji, P. Cengiz Topel İlkokulu, Ataköy Muhittin Üstündağ Ortaokulu ve Ataköy Lisesi' nde öğrenim gördükten sonra 1989 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü' ne girdi.

Lisans öğrenimini 1993 yılında bitirerek Kimya Mühendisi ünvanı aldı. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans Öğrenimine Başladı.

1994 yılında aynı bölüme Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1996 yılında " **Boru Demetli Bir Isı değiştiricinin Dinamiklerinin İncelenmesi** " isimli tez çalışmasını bitirerek Kimya Yüksek Mühendisi ünvanı aldı. 1996 yılında aynı bölümde Doktora öğrenimine başladı.

İngilizce bilen Arş.Gör. İsmail İnci' nin Ulusal Kongrelerde sunulmuş dört bilimsel tebliği ve 1 adet ulusal yayını vardır.