



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ASETİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN SIVI
MEMBRANLARLA AYRILMASINDA MEMBRAN FAZ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Dilara ERDEMLİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet BİLGİN**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, [Tarih girmek için burayı tıklayın.] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı]nda [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Unvan] [Bir öge seçin.] (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete 'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar bilgi birikimini, yardımını ve desteğini esirgemeyen, mühendis bakış açısıyla aktif sonuç odaklı hareket etmeyi öğreten çok değerli danışman hocam ve İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanımız Sayın Prof. Dr. Mehmet BİLGİN 'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımın hazırlanma sürecinin tüm aşamalarında destek olup yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ 'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımda deneysel çalışma sürecimde malzeme tedariki, ürün tedariki vb. konularda yardımcı olan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli akademisyenlerine teşekkür ederim.

Bu tezi hayatım boyunca her konuda yanımda olan, desteklerini esirgemeyen, güç veren, eğitimin önemini her zaman vurgulayan, sevgisini hissettiren ve emeklerini ödeyemeyeceğim emekli öğretmen çok değerli annem Nazlı YILDIZ 'a teşekkür edip, tezimi ithaf ediyorum. |

Haziran 2019

|Dilara ERDEMLİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xxv
ÖZET	xviii
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1.AYIRMA SÜREÇLERİ.....	3
2.2.EKSTRAKSİYON	3
2.2.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyon.....	4
2.2.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	5
2.2.3.Nernst Dağılım Yasası.....	5
2.2.4.Ekstraksiyonda Çözücü Çeşitleri.....	6
2.2.5.Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi	7
2.2.6.Reaktif Ekstraksiyon	8
2.3.MEMBRAN	10
2.3.1.Sıvı Membranlar	12
2.3.2.Sıvı Membranların Taşıma Mekanizmaları.....	114
2.3.3.Sıvı Membranların Sınıflandırılması	16
2.3.3.1.Yığın (Kütlesel) Sıvı Membran Sistemleri.....	16
2.3.3.2.Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	18
2.3.3.3.Destekli Sıvı Membran Sistemleri	19
2.3.4.LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	20
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	23
3.1.ASETİK ASİT	23
3.2.TAŞIYICI REAKTİF	25
3.2.1.Trioktilamin	25
3.3.SEYRELTİCİLER	26

3.3.1.Diizobutil keton.....	26
3.3.2.Etil nonanoat.....	27
3.3.3.1-Oktanol.....	28
3.4.REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ.....	29
3.5.YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRAN DENEMELERİ.....	30
4. BULGULAR.....	33
4.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER.....	33
4.1.1. Su-Asetik Asit-Trioktilamin+Çözücü Sistemleri.....	33
4.2. YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER.....	33
4.2.1.Asetik Asit-Trioktilamin-1-Oktanol Sistemleri.....	34
4.2.2.Asetik Asit-Trioktilamin-Etil Nonanoat Sistemleri.....	433
4.2.3.Asetik Asit-Trioktilamin-Diizobutil Keton Sistemleri.....	52
4.3. YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELER.....	65
4.3.1.Taşıyıcı Madde Etkisi.....	66
4.3.2.Çözücü Türü Etkisi.....	69
4.3.3.Sıyırıcı Faz Türü Etkisi.....	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerinin taşıma mekanizmaları.....	114
Şekil 2.2: Yığın (kütlesel) sıvı membran hücre tipleri.....	17
Şekil 3.1: Asetik asit yapısal formülü.....	24
Şekil 3.2: Trioktilamin yapısal formülü.....	25
Şekil 3.3: Diizobutil keton yapısal formülü.....	26
Şekil 3.4: Etil nonanoat yapısal formülü.....	27
Şekil 3.5: 1-Oktanöl yapısal formülü.....	28
Şekil 3.6: Yığın (kütlesel) sıvı membran denemelerine ait cam hücre.....	31
Şekil 4.1: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	36
Şekil 4.2: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	36
Şekil 4.3: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	36
Şekil 4.4: Asetik asit-OC+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	39
Şekil 4.5: Asetik asit-OC+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	39
Şekil 4.6: Asetik asit-OC+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	39
Şekil 4.7: Asetik asit-OC+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	42
Şekil 4.8: Asetik asit-OC+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	42
Şekil 4.9: Asetik asit-OC+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.....	42

Şekil 4.10: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	45
Şekil 4.11: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	45
Şekil 4.12: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	45
Şekil 4.13: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	48
Şekil 4.14: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	48
Şekil 4.15: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	48
Şekil 4.16: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	51
Şekil 4.17: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	51
Şekil 4.18: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆:EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.....	51
Şekil 4.19: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	55
Şekil 4.20: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	55
Şekil 4.21: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	55
Şekil 4.22: Asetik asit-DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	59
Şekil 4.23: Asetik asit-DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	59

Şekil 4.24: Asetik asit-DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	59
Şekil 4.25: Asetik asit-DİBK+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	63
Şekil 4.26: Asetik asit-DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	63
Şekil 4.27: Asetik asit-DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.....	63
Şekil 4.28: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L T0A-Su. ...	66
Şekil 4.29: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L T0A-Su	66
Şekil 4.30: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L T0A-Su	67
Şekil 4.31: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-2N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-2N NaOH	67
Şekil 4.32: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi. ▲:OC-2N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-2N NaOH.....	67
Şekil 4.33: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-2N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-2N NaOH	68
Şekil 4.34: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-4N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-4N NaOH.....	68
Şekil 4.35: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-4N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-4N NaOH.....	68
Şekil 4.36: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-4N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-4N NaOH.....	69
Şekil 4.37: AA-çözücü+1mol/L TOA-Su sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +:OC, -:EN, ×:DİBK.....	70
Şekil 4.38: AA-çözücü+1mol/L TOA-Su sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +:OC, -:EN, ×:DİBK.....	70

- Şekil 4.39:** AA-çözücü+1mol/L TOA-Su sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +:OC, -:EN, ×:DİBK.70
- Şekil 4.40:** AA-DİBK+1mol/L TOA-Sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:Su, ◆:2N NaOH, ■:4N NaOH.72
- Şekil 4.41:** AA-DİBK+1mol/L TOA-Sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:Su, ◆:2N NaOH, ■:4N NaOH.72
- Şekil 4.42:** AA-DİBK+1mol/L TOA-Sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:Su, ◆:2N NaOH, ■:4N NaOH.72



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Literatürde yapılan reaktif ekstraksiyon çalışma örnekleri.	21
Tablo 2.2: Literatürde yapılan membran çalışma örnekleri.....	22
Tablo 3.1: Asetik asit fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.	24
Tablo 3.2: Trioktilamin fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.	26
Tablo 3.3: Diizobutil keton fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.	27
Tablo 3.4: Etil nonanoat fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.	28
Tablo 3.5: 1-Oktanöl fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.	29
Tablo 4.1: Su-AA-(TOA+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.	33
Tablo 4.2: AA-OC+TOA-Su sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,7688$ mol/L).....	34
Tablo 4.3: AA-OC+TOA-2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,7688$ mol/L).....	37
Tablo 4.4: AA-OC+TOA-4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,7688$ mol/L).....	40
Tablo 4.5: AA-EN+TOA-Su sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,8344$ mol/L)	43
Tablo 4.6: AA-EN+TOA-2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,7571$ mol/L).....	46
Tablo 4.7: AA-EN+TOA-4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,8344$ mol/L).....	49
Tablo 4.8: AA-DİBK+TOA-Su sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,8344$ mol/L).	53
Tablo 4.9: AA-DİBK+TOA-2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,6831$ mol/L).....	57
Tablo 4.10: AA-DİBK+TOA-4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlese) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,6831$ mol/L).....	61

Tablo 4.11: Asetik asidin yığın (kütlesel) sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içinden ayrılmasına ait dağılma kat sayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (E%) değerleri.....	64
Tablo 5.1: İncelenen sistemler için reaktif ekstraksiyon ve yığın (kütlesel) sıvı membran denemelerine ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri.....	74



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$C_{Asit, 0}$: Besleme fazındaki başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Amin, org}$: Organik fazdaki amin konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Asit, B}$: Besleme fazındaki anlık asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Asit, Bo}$: Besleme fazı başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Asit, Bd}$: Besleme fazı denge asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Asit, org}$: Ekstrakt (organik) fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{Asit, raf}$: Rafinat fazdaki asit konsantrasyonu
$C_{AA, 0}$: Asetik asit başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
$C_{AA, d}$: Asetik asit denge konsantrasyonu (mol/L)
$C_{AA, B}$: Besleme fazındaki asetik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{AA, M}$: Membran fazındaki asetik asit konsantrasyonu (mol/L)
$C_{AA, S}$: Sıyırma fazındaki asetik asit konsantrasyonu (mol/L)
C_{TOA}	: Trioktilamin konsantrasyonu (mol/L)
$C_{TOA, 0}$: Trioktilamin başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
C_{TR}	: Taşıyıcı reaktan konsantrasyonu (mol/L)
d	: Dağılım katsayısı
E	: Ekstraksiyon etkinliği (%)
Z	: Reaktif ekstraksiyon denemelerine ait yükleme faktörü
Z_K	: Yığın sıvı membran denemelerine ait yükleme faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
AA	: Asetik Asit
BILM	: Yıgın İyonik Sıvı Membran (Bulk Ionic Liquid Membrane)
BLM	: Yıgın Sıvı Membran (Bulk Liquid Membrane)
B:M:S	: Besleme : Membran : Sıyırma
DEHPA	: Dietilhekzil fosforik asit
DİBK	: Diizobutil Keton
ELM	: Emülsiyon Sıvı Membran (Emulsion Liquid membrane)
EN	: Etil Nonanoat
HCA	: Heterosiklik Karboksilik Asit
ILM	: Sabit Sıvı Membran (Immobilised Liquid Membrane)
LM	: Sıvı Membran (Liquid Membrane)
NaOH	: Sodyum Hidroksit
OC	: 1-Oktanol
PET	: Polipropilen Tereftalat
PV	: Pervaporasyon
PVMR	: Pervaporasyon Membran Reaktörü
SLM	: Destekli Sıvı Membran (Supported Liquid Membrane)
SLM-PV	: Destekli Sıvı Membran – Pervaporasyon (Supported Liquid Membrane-Pervaporation)
TBA	: Tributülin
TBP	: Tributülfosfat
TFA	: Tetraftalik Asit
TLA	: Trilauril Amin
TOA	: Trioktilamin
TOPO	: Tri-n-oktil Fosfin Oksit
VAM	: Vinil Asetat Monomeri

ÖZET

ASETİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN SIVI MEMBRANLARLA AYRILMASINDA MEMBRAN FAZ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilara ERDEMLİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

Karboksilik asit olan asetik asidin (etanoik asit, $C_2H_4O_2$) endüstride kullanım alanları çok geniş olup, endüstride fermantasyon yöntemiyle üretimi işlemin doğal olması nedeniyle tercih sebebidir. Bu nedenle, üretilen asidin sulu fermantasyon ortamından ayrılmasının yanı sıra asetik asidin endüstrideki kullanımını sonunda oluşan seyreltik çözelti, yan ürün veya atık suların saflaştırılması işlemi ekonomik açıdan büyük önem taşır. Bu çalışmada, asetik asidin sulu ortamlardan ayrılmasında, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif olarak yığın (kütlesel) sıvı membranların kullanımını incelenmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için ayrıca reaktif ekstraksiyon denemeleri de gerçekleştirilmiştir. Reaktif ekstraksiyon denemelerinde reaktan olarak trioktilamin, çözücü olarak da 1-oktanol, etil nonanoat ve diizobutil keton kullanılmıştır. Reaktif ekstraksiyon denemelerimde farklı reaktan konsantrasyonları ve farklı çözücülerin ayırma etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yığın (kütlesel) sıvı membran denemelerinde ise sıyırma fazı türü ve konsantrasyonu ile farklı çözücü türlerinin ayırma işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Her iki yöntem için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Haziran 2019, 81 sayfa.

Anahtar kelimeler: Asetik asit, yđın (kütlesel) sıvı membran, reaktif ekstraksiyon, |



SUMMARY

INVESTIGATION OF MEMBRANE PHASE EFFECT ON THE SEPARATION OF ACETIC ACID FROM ITS AQUEOUS SOLUTION BY LIQUID MEMBRANES

M.Sc. THESIS

Dilara ERDEMLİ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

Acetic acid (ethanoic acid, $C_2H_4O_2$), which is carboxylic acid, produced by fermentation process is preferred and widely used in industry. Therefore, besides separating the produced acid from the aqueous fermentation medium, the process of purification of dilute solution and wastewater formed after the use of acetic acid in the industry is of great economic importance. In this study, the use of bulk (mass) liquid membranes as an alternative to classical liquid-liquid extraction in the separation of acetic acid from aqueous media was investigated. For comparison the bulk (mass) liquid membrane result, reactive extraction of aqueous acetic acid was also investigated. In reactive extraction experiments, trioctylamine was used as the reactant, and 1-octanol, ethyl nonanoate, and diisobutyl ketone were used as solvent. The effect of different reactant concentration and different solvent on separation efficiency for reactive extraction was investigated. In bulk (mass) liquid membrane experiments, the effects of stripping phase type and concentration, and different solvent types on separation process were examined. Results of both processes were compared.

June 2019, 81 pages.

Keywords: Acetic acid, bulk (mass) liquid membrane, reactive extraction.

1. GİRİŞ

Kimyasal üretim proseslerinde enerji ve zaman tasarrufu, düşük işletme maliyeti, insan ve çevre koruma duyarlılığı, verimlilik gibi konular proseslerin araştırma alanlarını oluşturur ve bu sayede kimyasal proseslerin geliştirilmesi ve yeni analizlerin yapılması söz konusu olur.

Proseslerde kullanılan ayırma yöntemleri ile analiz basamaklarının az olması ve yüksek verimli olması maliyetin düşük olmasını sağlayacaktır. Genel olarak biyoteknolojik karboksilli asitler üretim tesislerinde kullanılan ayırma yöntemleri destilasyon, iyon değiştirici ve ekstraksiyondur. Destilasyonla ayırma işlemi, yüksek enerji harcayarak üretim maliyetini artırır ve bazen ürünlerin dekompoze olmasına neden olabilir [1,2]. İyon değiştirici ayırma işlemi, analizlerdeki farklı anyonlar ile etkileşmesinden dolayı tercih edilmez. Ekstraksiyon işlemi ise, analiz maliyetini düşürdüğü için genellikle tercih edilmektedir.

Kimyasal reaksiyon ve biyoteknoloji gibi alanlarda membran prosesleri; enerji depolamada, karışım ayırmada ve dönüşüm sistemlerinde tercih edilmektedir [3]. Membran ayırma prosesleri itici güce göre uygulama alanlarında farklılık göstermektedir. Örneğin pervaporasyon (PV), reaksiyon sonucu ortaya çıkan organik bileşenleri yüksek verim ve düşük maliyet ile ayıran, itici gücün konsantrasyon farkı olduğu membran ayırma prosesidir. Ayırma işleminde faz değişiminin olması pervaporasyonu diğer membran proseslerinden ayırmaktadır [4,5]. Pervaporasyon Membran Reaktörü (PVMR) ise eş zamanlı olarak reaksiyonun ve ayrılmanın oluşturduğu sistemlerdir. PVMR sisteminde reaksiyon oluşurken, oluşan ürünlerden biri ayrıldığında, reaksiyon süresi kısalmış, verimi artar ve kademe sayısı azaldığından düşük maliyetli reaksiyon gerçekleşir.

Yapılan analizler sonucunda karboksilik asitlerin sulu ortamdan ayrılmasında kullanılan ekstraksiyon işleminde verimin zaman zaman düşük olması nedeniyle alternatif ayırma işlemi olarak reaktif ekstraksiyon işlemi önerilmiştir. Reaktif ekstraksiyon işleminde, sulu ortamda bulunan karboksilik asit ile aktif reaktan içeren homojen çözücü karışımı reaksiyona girerek, ikinci fazdaki çözücü içerisine asidin geçmesi sağlanır. Alıcı faz içinde aktif reaktanın bulunması ekstraksiyon verimini artırır [6].

Ancak reaktif ekstraksiyon proseslerinde asidi içeren ikinci fazdan ikinci bir ayırma işlemi yapılarak asidin organik çözücü ortamından uzaklaştırılması gerekir. Bu iki işlemin tek bir proseste ve kontinü olarak uygulanması süreçleri incelendiğinde karşımıza sıvı membran ayırma sistemleri çıkmaktadır. Ayırma ve saflaştırma işlemlerinin kontinü olarak tek bir proseste gerçekleşmesi nedeniyle membran ayırma prosesleri yüksek verim ve enerji tasarrufu açısından büyük avantaj sağlamaktadırlar.

Bu çalışmada reaktan madde içeren sıvı membran olarak trioktilaminin (TOA) farklı çözücüler (etil nonanoat, diizobutil keton ve 1-oktanol) içerisindeki çözeltileri kullanılmıştır. Membran prosesinde sıyırıcı faz olarak ise su ve farklı konsantrasyonlarda (2N ve 4N) NaOH kullanılmıştır. Sonuç olarak; yığın (kütlesel) sıvı membran denemelerinde sıyırma fazı türü ve konsantrasyonu, membran faz hacim oranları, farklı membran ve çözücü türlerinin ayırma işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. AYIRMA SÜREÇLERİ

Kimya, gıda ve biyolojik süreçlerde prosese giren besleme maddelerinin değişime uğraması veya süreç sonunda kimyasal ve biyolojik ürünlerin işlenmesi temel işlemler olarak adlandırılır. Petrol endüstrisinde hidrokarbonların saflaştırılması, kimya endüstrisinde çözelti içerisindeki tuzun veya gıda endüstrisinde çözelti içerisindeki şekerin buharlaştırma yoluyla derişiklendirilmesi temel işlemlere ait en genel örneklerdir.

Ayırma işlemleri ise genel olarak kimyasal proseslerde kullanılan hammaddelerin ve kimyasal proses sonucunda oluşan ürünlerin, tepkime sonucu istenmeyen yan ürünlerden uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerdir. Ayırma işlemleri momentum aktarımı, ısı aktarımı ve kütle aktarımı süreçlerini içerir. Momentum aktarımı, ayırma süreçlerinde akışkan akısı, karışma ve süzme gibi olaylarda meydana gelir. Isı aktarımı, ısının bir yerden başka bir yere aktarıldığı kurutma, destilasyon ve buharlaştırma gibi işlemlerde meydana gelir. Kütle aktarımı ise, bir fazdan diğer faza gaz, sıvı veya katı halde madde aktarımıyla, örneğin destilasyon, absorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, membran ayırma, katı-sıvı ekstraksiyonu gibi işlemlerde meydana gelir. Endüstride kimyasal üretim yapan tesislerde işletme maliyetinin büyük bir çoğunluğunu ayırma işlemlerini oluşturduğu için kimya mühendisliğinde önemi büyüktür [7].

Ayırma işleminde ayrılmak istenen ham maddenin çözünürlük farkı, partikül boyutu, yoğunluğu gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri yöntem seçiminde önemli parametrelerdendir [8].

2.2. EKSTRAKSİYON

Farklı çözünürlük özellikleri kullanılarak sabit sıcaklık ve basınçta katı veya sıvı fazda bulunan bir komponenti bir çözücü ya da çözücü karışımıyla farklı faza alarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon denir.

Ekstraksiyon işleminde, ayrılması istenen bileşenin içinde bulunduğu katı veya sıvı madde karışımı ile çözücü ya da çözücü karışımının birbiriyle reaksiyona girmemesi gerekir. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasalların donma ve kaynama noktaları büyük önem arz eder. Eğer ekstraksiyon işlemi sıcak ortamda yapılacaksa kullanılan çözücülerin kaynama noktaları yüksek olacak şekilde seçilmelidir. Soğuk ortamda yapılacaksa da kristalizasyon oluşmayacak şekilde sıcaklık seçimi yapılmalıdır.

Ekstraksiyon ayırma işleminde fazlardan biri katı madde diğeri sıvı madde olduğu gibi fazların her ikisi de sıvı madde olabilir. Ekstraksiyon ayırma işlemi altın sektörü, kozmetik sektörü, petrol sektörü, gıda sektörü gibi endüstriyel alanda kullanılır.

Ekstraksiyon ayırma işlemi iki ana grup başlığı altında incelenmektedir:

- Katı – sıvı ekstraksiyon
- Sıvı – sıvı ekstraksiyon

2.2.1.Katı-Sıvı Ekstraksiyon

Katı – sıvı ekstraksiyon, katı içerisinde bulunan bir bileşenin uygun ayırma işlemi seçilerek sıvı çözücü yardımı ile sıvı faza alınması işlemidir. Katı-sıvı ekstraksiyon işleminin en yaygın kullanım alanlarından biri eterik yağ elde edilmesidir [9].

Katı-sıvı ekstraksiyonda en geleneksel yöntem olan Soxhlet Ekstraktörü cihazı, bitkilerden essansiyel yağ elde etmek için kullanılır.

Katı-sıvı ekstraksiyonu, ekstrakt fazın katı fazla teması ve ekstrakt fazın katı ortamdan mekaniksel ayrımı aşamalarından oluşmaktadır. Ekstraksiyon verimini artırmak için böyle bir ekstraksiyon öncesinde, katı fazın çözücü ile olan temas yüzeyini artırmak üzere katı faz fiziksel olarak mümkün olduğunca küçük parçacıklara/partiküllere ayrılır.

Katı-sıvı ekstraksiyon işleminde katı içinde difüzyon sıvı içindeki difüzyondan yavaş olduğundan dengeye ulaşması daha zordur [10]. Katı-sıvı ekstraksiyonuna etki eden faktörler; sıcaklık, çözücü seçimi ve çözücü ile madde temasıdır.

Endüstride katı-sıvı ekstraksiyon ayırma işleminin kullanım alanları aşağıdaki gibidir [11].

- Gıda sektöründe; şeker pancarından şeker elde edilmesi, yeşil kahve çekirdeğinden kafein elde edilmesi ve balıktan balık yağının elde edilmesi,
- Eczacılık sektöründe bitkilerden özüt elde edilmesi,
- Metalurji sektöründe; sülfirik asit ile cevherden bakırın ayrılması işlemidir.

2.2.2.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı – sıvı ekstraksiyonu, birinci fazda sıvı çözelti içerisinde bulunan ve ayrılacak olan çözünmüş bir maddeyi, bu sıvı çözelti ile reaksiyona girmeyen ve karışmayan bir çözücü yardımı ile ikinci faza aktarma işlemidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi dört basamakta yapılmaktadır [12].

- Birinci basamak: Karışımdan alınmak istenen maddeyi çözecek çözücü ile teması,
- İkinci basamak: İki ayrı faz oluşturulması,
- Üçüncü basamak: Alınmak istenen maddenin organik fazdan ayrılması,
- Dördüncü basamak: Destilasyon ayırma işlemi kullanılarak fazlardan çözücünün alınmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde denemelerin yapıldığı sıcaklığın ayarlanması çözeltilerin, çözücünün ve bileşenin, kaynama noktaları ve donma noktaları değerlerine göre değişmektedir. İşlemin verimli olması için sistemi oluşturan çözücü ve çözeltilerin birbiriyle karışmaması, reaksiyona girmemesi ve çözünen maddenin çözücü lehine olmak üzere fazlar arasında dağılım farkı oluşturmasıdır [13].

2.2.3.Nernst Dağılım Yasası

Nernst Dağılım Yasası, birbirleriyle çözünmeyen iki sıvı içerisine, bunlarda çözünebilen üçüncü bir madde ilave edilip karıştırıldığında, çözünebilen üçüncü maddenin her iki sıvı içerisinde dağıldığını ifade eder ve her iki fazın konsantrasyonları oranının sabit sıcaklıktaki denge durumunda sabit olacağını belirtir. Bu durum, aşağıdaki denklem ile gösterilir [14].

$$d = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Asit,raf}} \quad (2.1)$$

Örnek olarak, su-eter ve su-kloroform gibi hemen hemen birbiri ile hiç karışmayan iki sıvıdan oluşan bir heterojen sistemi, ideal bir karışımla hiçbir ilgisi olmamasına karşın amonyak, bromür ve iyodür gibi maddeler her iki fazda da ideal olarak çözünmektedir. Birbiriyle karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilir üçüncü bir madde eklenip iyice çalkalandıktan sonra kendi haline bırakıldığında fazlar birbirinden ayrılır. Sistem dengede iken sistemde çözülmüş olan üçüncü bir maddesinin fazlardaki derişimleri birbirinden farklıdır. Dağılma yasasını ilk kez Alman Fizikokimyacı *Walter Nernst* ortaya koymuştur. Bu yasaya göre çözünen maddenin fazlardaki derişimleri oranları sabit kalacak şekilde değişmektedir [15].

2.2.4. Ekstraksiyonda Çözücü Çeşitleri

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu için kullanılan organik çözücüler, Kertes ve King (1986) tarafından yapılan bir çalışmada amin yapılı çözücüler, fosfor yapılı çözücüler ve karbon yapılı çözücüler olmak üzere üç ayrı grupta sınıflandırılmıştır [16].

Karbon Yapılı Çözücüler: Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar karbon yapılı çözücüler sınıfında yer alır ve su ile reaksiyona girmezler. Çözünürlük özelliklerine bağlı olarak asit moleküllerinin sudan ayrılması fiziksel ekstraksiyon ile olur. Karboksilik asitler, apolar hidrokarbon ile polar su arasında Nernst Yasası uyarınca serbest dağılım yapar.

Amin Yapılı Çözücüler: Uzun zincirli yapıdaki alifatik aminler, amin yapılı çözücülerini oluştururlar. Ancak bunların özellikle viskozitelerinin ekstraksiyon işleminin verimli olması için uygun olmaması nedeniyle bir seyreltici ile birlikte kullanımı söz konusudur. Su ile karışmayan organik çözücüler içerisinde çözünen amin yapılı çözücüler sayesinde, proton aktarımı yoluyla organik ve inorganik asitlerin sulu ortamlardan ekstraksiyonu gerçekleşir. Amin yapılı çözücüler balık kokusuna sahiptirler. Su ile H-bağı oluşturduklarından, düşük molekül kütlesine sahip olanların çözünürlükleri yüksektir.

Aminlerle karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda bir tür asit-baz reaksiyonu söz konusudur ve bu nedenle meydana gelen ekstraksiyon işlemi de reaktif ekstraksiyon olarak adlandırılır.

Asit (HA) ve aminin (R₃N) oluşturduğu asit-baz reaksiyonu ve bu reaksiyona ait denge eşitliği şu şekildedir:



$$K_{Denge} = \frac{[R_3NHA]_{(Org)}}{[HA]_{(Su)} [R_3N]_{(Org)}} \quad (2.3)$$

Fosfor Yapılı Çözücüler: Bünyesinde fosfor içeren organik çözücüler bu sınıfta yer alır ve bunlar asitlerle oluşturdukları kuvvetli koordinat bağları nedeniyle hidrokarbon yapılı çözücülere nazaran daha yüksek dağılma katsayıları verirler. Bu tür çözücülerin ekstraksiyon mekanizması da çözünürlüğün yanı sıra reaktif ekstraksiyon yoluyla açıklanır ve ekstrakte edilen asit miktarı içerisinde çözünen molekül sayısı değeri deneysel analiz sonucu ile hesaplanabilir [17]. Tribütil fosfat (TBP) ve tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) çok yaygın bilinen fosfor yapılı çözücüler olup, reaktif metal iyonları ile karboksilik asitlerin ve bu asitlerin türevlerinin ekstraksiyonunda kullanılırlar [18-19].

2.2.5. Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücülerin seçiminde “benzer benzeri çözer” prensibi geçerlidir. Genel olarak maddeler polar ve apolar olarak ayrıldığında, polar maddeleri polar çözücüler ve apolar maddeleri apolar çözücüler çözer.

Çözücü seçiminde göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametreler dağılma katsayısı, yoğunluk, yüzey gerilimi, çözücünün çözünürlüğü, geri kazanılabilirlik ve kimyasal tepkime eğilimleridir. Ayrıca bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile düşük maliyet, düşük yanıcılık, düşük korrozivite, düşük viskozite, düşük spesifik ısı, düşük buharlaşma ısısı, düşük donma noktası, çevresel etki ve yüksek verimlilik değerleri de dikkate alınması gereken diğer önemli unsurlardır [20].

Ekstraksiyon ayırma işlemindeki çözücü seçiminde, bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile düşük maliyet ve yüksek verimlilik değerleri hesaplanarak seçilir.

Dağılma Katsayısı: Nernst Dağılım Yasasına göre tanımlanan parametredir. Solutenin ekstrakt ve rafinat fazlar arasındaki dağılımını ifade eder ve ekstrakt faza geçen solute miktarının rafinat fazda kalan solute miktarına göre daha fazla olması istenir.

Böylece yüksek dağılma katsayıları arzulanır. Yüksek dağılma katsayıları durumunda, çözücü ihtiyacı ve düşük tekrar sayısı dolayısıyla ekstraksiyon ekipmanı az kullanılacağından işlem maliyetleri azalır.

Yoğunluk: Fazları oluşturan organik ve sulu maddeler arasındaki yoğunluk değerlerinin farklı olması istenir. Böylece ekstraksiyon işlemi esnasında fazların daha kolay ayrılması sağlanır.

Yüzey Gerilimi: Fazlar arasındaki yüzey geriliminin az olması emülsiyon oluşumunu sağlayacağından bir fazın diğeri içerisinde dağılması zorlaşacaktır.

Çözücünün Çözünürlüğü: Çözücü ve ekstrakte edilecek çözelti birbirinde mümkün olduğunca az çözünmelidir. Bu durum ekstraksiyon işlemi sonunda çözücünün geri kazanımını kolaylaştıracaktır.

Geri Kazanılabilmek: Ekstraksiyon işlemi sonunda çözücünün geri kazanılarak tekrar sürece taze çözücü olarak dâhil edilmesi ekonomik açıdan önemlidir. Bunun için genellikle fraksiyonlu destilasyon yöntemi veya destilasyon yöntemi kullanılır. Dolayısıyla, sistemden ayrılması beklenen bileşenin ve çözücünün uçuculuklarının benzer olmaması, bileşen ile çözücünün azeotrop meydana getirmemesi ve bunların diğer fiziksel veya kimyasal yollarla birbirinden ayrılmasını imkânsız kılacak süreçlerin gerçekleşmemesi gerekmektedir.

Kimyasal Reaksiyon Eğilimleri: Kullanılan çözücü kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olmalıdır. Sistemdeki diğer komponentlere ve kullanılan malzemelere karşı inert davranmalıdır. Ekstrakte edilecek çözelti ve çözücünün kimyasal reaksiyon oluşturması ürün miktarının azalmasına, kalitenin düşmesine ve çözelti azalmasına neden olacaktır.

2.2.6.Reaktif Ekstraksiyon

Karboksilik asitlerin çözücü ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan ayırma işlemine reaktif ekstraksiyon denir. Reaktif ekstraksiyonda çözücü olarak genellikle amin veya fosfor yapılı çözücüler, karbon yapılı çözücüler içinde seyreltilmiş halde kullanılır. Bu aşamada genellikle proton aktarımı ve hidrojen bağı oluşumu söz konusu olur. Örneğin aminler, organik faz reaksiyonları sonucu asit-amin kompleksi oluştururlar [21].

Reaktif ekstraksiyon işleminde çözücü olarak aminin yanında organik bir seyreltici kullanılması, hem viskozitenin düşürülmesi ve çözme performansını artırma hem de mikroorganizma açısından toksik etkiyi azalmak için önemlidir [22].

Reaktif ekstraksiyon ayırma işleminin organik asitlerin saflaştırılması fiziksel sıvı-sıvı ekstraksiyon ayırma işlemi ile yapılırken, kuvvetli ve zayıf asitlerin ekstraksiyonunu yüksek yöntem ile gerçekleştirmesi reaktif ekstraksiyon ayırma işlemini avantajlı hale getirmiştir [23].

Reaktif ekstraksiyon amin (R_2NH) ve asit (HA) arasındaki asit-baz kompleks reaksiyon denklemi;



Reaktif ekstraksiyon ayırma işleminde, ekstrakt (organik) fazdaki çözülmüş madde konsantrasyonunun, rafinat fazdaki çözülmüş madde konsantrasyonuna oranı sistem dengeye geldiğinde dağılma katsayısı (d)'nı verir.

$$d = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Asit,raf}} \quad (2.5)$$

Reaktif ekstraksiyon sonucu denge halinde organik faz içinde bulunan kompleks haldeki asidin yine organik fazdaki amin konsantrasyonuna oranı yükleme faktörü (Z) değerini verir. Birim aminin kaç adet asidi bağladığının bir göstergesi olan yükleme değeri, aslında ekstraksiyon verimini analiz etmede kullanılır [24]. Organik maddede amin olduğu durumda yükleme değeri eşitliği 2.8'deki formül ile hesaplanmaktadır.

$$Z = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Amin,org}} \quad (2.6)$$

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde ekstraksiyon etkinliği (E) değeri 2.9'daki formül ile hesaplanmaktadır.

$$E = \left[1 - \left(\frac{C_{Asit,raf}}{C_{Asit,0}} \right) \right] \cdot 100 \quad (2.7)$$

2.3.MEMBRAN

Doğada kendiliğinden bulunan ya da yapay olarak laboratuvar ortamında farklı maddelerden üretilmiş olup sıvı, gaz veya akışkan karışımlarını seçimli geçirebilen bariyer görevi yapan organik veya inorganik yapıdaki maddelere membran denir. Membranlar homojen ya da heterojen yapıda olup; katı, sıvı ve gaz formda olabilir.

Membranlar genellikle moleküler karışımların ayrılması için kullanılan bir ayırma prosesi olarak iki faz arasında seçicilik yapan bariyerlerdir. Her bir membran prosesi özel bir ayırma işlemini gerçekleştirecek spesifik bir membranın kullanılmasıyla gerçekleşir.

Membran, kendisi ile bileşenler arasındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklanan farklılıklar nedeniyle bir bileşeni diğer tarafa aktarma özelliğine sahip yapıdır. Membran faz, boşluksuz katı ya da mikroporoz veya makroporoz katılar ile sıvı ya da gaz bir akışkanın kombinasyonundan oluşabilir ve diğer fazlar arasındaki kütle değişimini kontrol eder [25]. Farklı fiziksel yapıdaki sistemler için aşağıdaki gibi farklı membran kombinasyonları oluşturulabilir:

Gaz ayırma sistemleri için: Gaz / katı membran / gaz,

Pervaporasyon sistemleri için: Sıvı / katı membran / gaz (buhar),

Dializ, Elektrodializ, Tersosmoz, Ultrafiltrasyon, Mikrofiltrasyon sistemleri için:

Sıvı / katı membran / karışabilir sıvı

Sıvı membran sistemleri için: Gaz / sıvı membran / gaz

Gaz / sıvı membran / sıvı

Sıvı / sıvı membran / gaz

Sıvı / sıvı membran / sıvı

Kimya endüstrisinde membran prosesleri destilasyon, ekstraksiyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi ayırma işlemlerine alternatif olarak önerilmiş ve enerji tasarrufu, maliyet azalması, modüler yapıda olmaları, metallerin geri kazanılmasında kullanımları, kaliteli ham madde seçimi, verimliliğin artması, hibrid sistemler gibi avantajlar sağladığından farklı proseslerde kullanımı yaygınlaşmıştır [26].

Membranlar yapıları, özellikleri ve kullandıkları reaksiyonları itibariyle doğada kendiliğinden olan ve laboratuvar ortamında yapay olarak farklı maddelerden üretilmelerine göre ayrılırlar [27,28]. Membran sistemleri, kimyevi maddelerin geri dönüşümü, su şartlandırma, sterilizasyon, renk verici pigment madde üretimi, yiyecek ve içecek üretimi, ilaç ve medikal ürünler sektöründe, metal geri kazanımı, deniz suyundan tuz elde edilmesi, kâğıt üretimi, otomotiv yan sanayi üretimi ve benzeri proseslerde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [29].

Membranlar özelliklerine göre, yapılarına göre ve uygulandığı ortam bakımından sınıflandırılmaktadır:

- Özelliklerine göre; Doğal membran ve sentetik membran,
- Yapılarına göre; Elektriksel yüklü, mikro gözenekli, asimetric ve homojen membran,
- Uygulandığı ortam bakımından; Sıvı-sıvı fazların ayrılması, sıvı-gaz fazların ayrılması ve gaz-gaz fazların ayrılmasıdır.

Membran prosesleri, kimyasal süreçler ve fiziksel süreçler olarak ayrılmaktadır.

1) Kimyasal süreçlerdeki membran prosesleri;

- Aktif Taşınım
- Kolaylaştırılmış Taşınım
- Destekli Membranlar
- Hemodiyaliz
- Sıvı Membranlar

2) Fiziksel süreçlerdeki membran prosesleri;

a) Elektriksel Prosesler:

- Elektrodializ sıvı membranlar
- Elektrostatik sıvı membranlar

b) Difüzyonel Prosesler:

- Diyaliz, pervaporasyon
- Membran adsorpsiyonu
- Pertraksiyon membran ekstraksiyonu

c) Isıtma Prosesler:

- Vakumlu membran destilasyonu
- Membran destilasyonu

d) Basınca Dayalı Prosesler:

- Ters osmoz
- Gaz ayırımı
- Ultrafikasyon
- Nanofiltrasyon
- Mikrofiltrasyon [30].

2.3.1.Sıvı Membranlar

İki farklı faz (sıvı veya gaz olabilir) arasında yer alan, bu fazlarla karışmayan özellikte olan ve bu fazlardan birinde bulunan komponenti seçimli olarak diğerine aktaran sıvı bariyerlere “sıvı membranlar” denir. Sıvı membran sistemlerinde üç fazın ayrı bir fonksiyonu ve adı vardır. Bunlar membran faz, besleme faz ve sıyırma faz olarak adlandırılır. Membran faz; besleme ve sıyırma fazları ile karışmayarak, bu fazlarla temas halindedir [31].

Sıvı membran ayırma işlemleri yüksek madde aktarımı verimi ve seçicilik özellikleriyle biyomedikal, biyoteknoloji, atık su arıtımı, kimya mühendisliği, hidrometalurji gibi endüstriyel alanlarda tercih edilmektedir [32,33]. Sıvı membranların avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibidir:

- Düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyona ayırması,
- Yüksek ayırma faktörü değeri olması,
- Yüksek seçici geçirgenlik ve yüksek difüzyon kat sayısı,
- Membranlara göre yüksek kütle alanının olması,
- Enerji tasarrufu sağlayarak düşük işletme maliyeti olması,
- Sistemin denge halinde olması,
- Farklı ayırma işlemlerinin kullanılmasıdır.

Membran sistemlerinin incelenmesinde, besleme ve sıyırma fazlarından alınan sıvı analiz numunelerinin miktarı aynı olmadığı durumda, sistemin dengesi bozulur. Keza besleme ve sıyırma fazlarının manyetik balıklar ile karıştırılması sırasında hız değişiminden oluşan türbülans da sistemin dengesini olumsuz yönde etkilemektedir [34,35]. Bu durumları bertaraf etmek için fazlardan alınan numunelerin mümkün olduğunca az miktarda olması ve karıştırmanın türbülans oluşturmayacak şekilde yapılmasına özen gösterilmelidir.

Sıvı membranlar da kendi aralarında yığın (kütlesel) sıvı membranlar (BLM), destekli sıvı membranlar (SLM) ve emülsiyon sıvı membranlar (ELM) olarak sınıflandırılabilir [35-36]. Ancak farklı araştırmacılar çeşitli denemeler yaparak farklı grup başlıkları altında sınıflama da yapmışlardır.

Örneğin Stern ve Noble faz dispersiyonuna göre, Way ve Bartsch konfigürasyonlara göre sıvı membranları aşağıdaki şekilde sınıflandırmışlardır [37];

Taşıyıcı Cinslerine Göre: Nötral Taşıyıcılar, Suda Çözünen Polimerler, Suda Çözünmeyen Organik Taşıyıcılar, İyon Değiştiriciler

Membran Destek Tiplerine Göre: Kapiler Gözenekli Membranlar, Nötral Hidrofobik-Hidrofilik Membranlar, İyon Değiştirici Membranlar, Gözenekli Membranlar, Düz/Spiral Yapılı Membranlar

Tasarlanma Şekillerine Göre: Yığın (Kütlesel) Sıvı Membranlar, Emülsiyon Sıvı Membranlar, Destekli Sıvı Membranlar

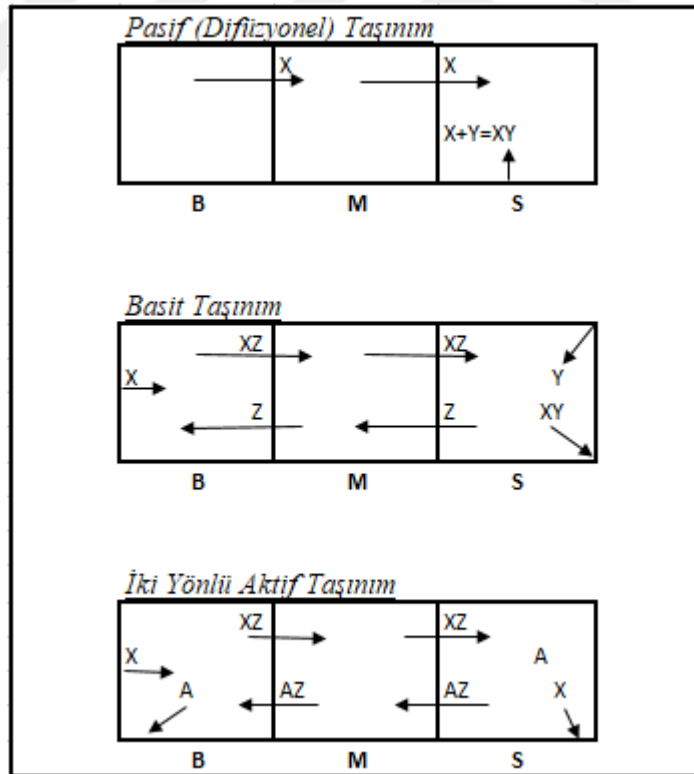
Kullanım Sahalarına Göre: Metallerin Ayrılması, Organik Bileşiklerin Ayrımı-Geri Kazanımı, Analitik Uygulamalar, Atık Su Arıtımı, Gaz Ayrımı, Farmasötik Ürün Ayrımı-Geri Kazanımı, Bioteknolojik Ürün Ayrımı-Geri Kazanımı, Fermantasyon ve Biyoreaktörler

Taşıma Mekanizmalarına Göre: Basit Taşınım, Pasif (Difüzyonel) Taşınım, İki Yönlü Karşılıklı Taşınım, Kolaylaştırılmış Taşınım

2.3.2.Sıvı Membranların Taşıma Mekanizmaları

Sıvı membranlarda membran içinde soluteyi besleme faz sınırından alıp membran boyunca taşıyan sıyırma faz sınırına taşıyacak olan bir taşıyıcı madde mevcuttur. Taşıyıcı madde kullanımındaki avantajlar; yüksek akı, difüzyon katsayısının artışı ile birlikte taşıyıcının taşıma kapasitesinin artması, çok seçici bir ayırma işlemi ve çift yönlü taşınım gerçekleşmesidir [38]. Taşıyıcı maddeler hem emülsiyon hem de destekli membranlarda kullanılabilir. Bu nedenle taşıyıcı içeren membranlar; hareketli (mobil) taşıyıcılı membranlar ve sabit taşıyıcılı membranlar olarak da ifade edilmektedir.

Sıvı membran sistemlerinde besleme fazda ve sıyırma fazda çözünen maddelerin kimyasal potansiyel farkına bağlı olarak taşıma mekanizmaları vardır. Taşıma mekanizmaları; pasif (difüzyonel) taşınım, basit taşınım ve iki yönlü karşılıklı taşınım olarak üçe ayrılmaktadır.



Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerinin taşıma mekanizmaları.

Pasif (Difüzyonel) Taşınım: : Sıvı membran taşıma sisteminde difüzyon yolu ile taşıyıcı madde kullanmadan madde taşınımının gerçekleştirilmesidir. Şekil 2.1'deki ilk görsel pasif taşıma sisteminin mekanizmasıdır. Difüzyon yolu ile aktarılan X maddesi öncelikle besleme fazından membran faza, sonra membran fazdan sıyırma fazına geçerek sıyırma fazındaki Y maddesi ile reaksiyona girerek XY bileşiğini oluşturur. Reaksiyon sonucu oluşan XY bileşiği membran fazda çözünemeyeceğinden tekrar sıyırma fazından membran fazına difüzyon yolu ile aktarılamayacaktır. Reaksiyon sonucunda membran fazındaki konsantrasyon dengede olacaktır. Reaksiyon geri dönüşümsüzdür. Pasif (Difüzyonel) taşınım, genellikle fenoller, aminler yada antibiyotiklerin ayrılmasında kullanılır.

Basit Taşınım: Membran fazda çözülmüş halde bulunan Z taşıyıcı maddesi, besleme fazı ve sıyırma fazı arasında basit taşınım uygulanmaktadır. Besleme fazındaki X maddesi ile membran fazında çözülmüş halde bulunan Z taşıyıcı maddesi reaksiyona girerek XZ bileşiği oluşturur. Oluşan XZ bileşiği difüzyon yolu ile membran fazı ve besleme fazı ara yüzeyinden membran faza aktarılır. XZ bileşiği membran fazda çözünmez ve sıyırma fazın ara yüzeyinde Z taşıyıcı maddesi X maddesinden ayrılır. Ayrılan Z taşıyıcı maddesi besleme fazına tekrar geçerek diğer X maddesiyle reaksiyon oluşturur. X maddesi sıyırma fazındaki Y maddesi ile reaksiyona girerek XY bileşiğini oluşturur. Özetle, basit taşınım sisteminde besleme fazındaki maddenin, membran fazındaki taşıyıcı madde ile reaksiyonu sonucu oluşan kompleks bileşiğin, sıyırma fazın ara yüzeyinde taşıyıcı maddeden ayrılıp sıyırma fazına transportu söz konusudur. Şekil 2.1'de ikinci görsel basit taşınım sisteminin mekanizmasıdır.

İki Yönlü Aktif Taşınım: Besleme fazı içerisinde bulunan X maddesi, Z taşıyıcısı ile XZ kompleks bileşiğini oluşturur ve membran faz yardımıyla sıyırma fazına taşınır. XZ kompleks bileşiği membran içinde çözünmez ve sıyırma faz sınırında X maddesi sıyırma fazına geçerken, bu sefer sıyırma fazından A maddesi ile Z taşıyıcısı AZ kompleks bileşiğini oluştururlar ve bu kompleks bileşiği membran boyunca besleme fazına doğru yol alarak besleme fazı sınırına gelirler. AZ kompleks bileşiği de membran içinde çözünmez ve besleme faz sınırında A maddesi taşıyıcı Z'den ayrılırken, Z maddesi tekrar beslemede bulunan X maddesi ile XZ kompleks bileşiğini oluşturur ve sistem bu şekilde dengeye doğru gider. Böylelikle taşınım döngüsü oluşup, iki yönlü karşılıklı taşınım olur.

Şekil 2.1’de üçüncü görselde iki yönlü taşınım sisteminin mekanizmasıdır. İki yönlü taşınım mekanizması, iki farklı taşınım olarak aynı yönde symport (co-coupled) taşınım ve zıt yönlerde antiport (counter-coupled) taşınım olarak taşınmaktadır [32].

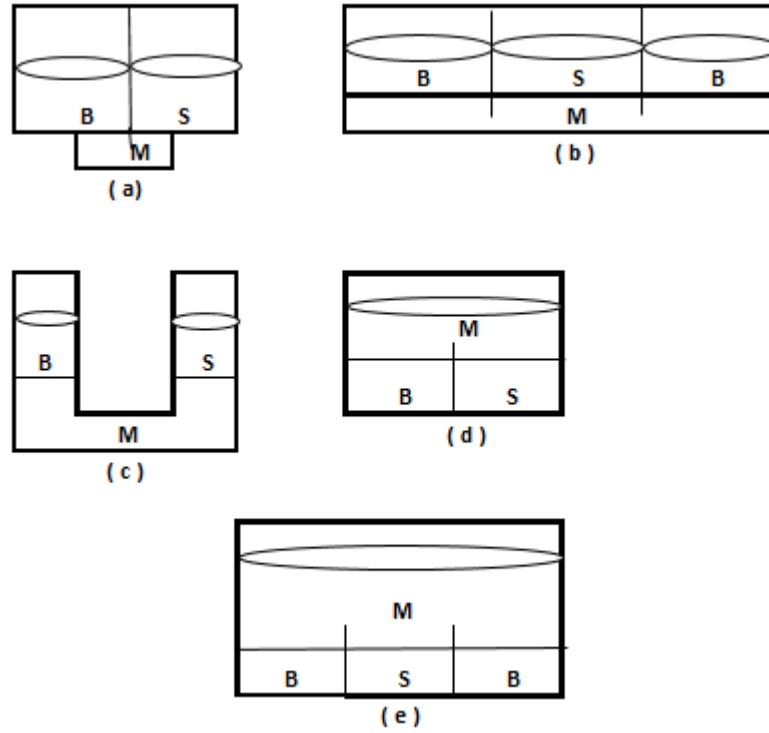
2.3.3.Sıvı Membranların Sınıflandırılması

Sıvı membranlar yığın (kütlesel) sıvı membran sistemleri, emülsiyon sıvı membran sistemleri ve destekli sıvı membran sistemleri olarak ayrılmıştır.

2.3.3.1.Yığın (Kütlesel) Sıvı Membran Sistemleri

Yığın (kütlesel) sıvı membranlar, farklı hücre tipleri içerisinde besleme fazı, membran fazı ve sıyırma fazı oluşturan sistemlerdir. Besleme fazın ve sıyırma fazın karışmasını engelleyen, besleme fazı ve sıyırma fazı ile temas halinde olarak her iki fazın arasında bariyer oluşturan bir membran mevcuttur. Membran faz içerisindeki membran sıvısı uygun çözücü ile seyreltilmiş homojen olarak karışmış taşıyıcı maddeden oluşmaktadır.

Kütlesel sıvı membran sistemlerinde madde taşınımı konsantrasyon farkına göre besleme fazı ve sıyırma fazları arasında bulunan membran faz ile gerçekleştirilirken, fazlar manyetik balıklar yardımıyla eşit hızlar ile karıştırılmalıdır. Yığın (kütlesel) sıvı membran sistemlerindeki fazlar manyetik balıklar yardımıyla eşit hızlar ile karıştırılır ise dalgalanmalar ve türbülans akımları oluşmamaktadır. Eğer eşit hızlar ile karıştırılmaz ise, dalgalanmalar ve türbülans akımları oluşturarak, besleme fazı ve sıyırma fazının birbirleriyle teması sonucu sistemin dengesi bozulur. Yığın (kütlesel) sıvı membran sistemlerinin fazlara ait yoğunluklarına göre U tipi ve H tipi hücreler kullanılır. U tipi hücrelerde, membran faz yoğunluğu sulu faz yoğunluğundan fazla iken, H tipi hücrelerde membran faz yoğunluğu sulu faz yoğunluğundan azdır. Bu hücre tiplerinden farklı olarak Şekil 2.2’de farklı hücre tipleri de gösterilmiştir [39].



Şekil 2.2: Yığın (kütlesel) sıvı membran hücre tipleri.

Şekil 2.2’de gösterilen örnek hücre tiplerinden a, b ve c deki hücreler sıvı membranın özkütlesinin, suyun özkütlesinden yüksek olduğu uygulamalarda kullanılırken; d ve e deki gösterilen hücreler ise membran faz yoğunluğunun suyun yoğunluğundan az olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır.

Yığın (kütlesel) sıvı membran tekniği madde aktarım yöntemi ile membran cinsi açılarından incelendiğinde, yöntemin avantajlı ve dezavantajları yönleri ortaya konulmuş ve yüksek miktarda kimyasal sarfiyatından dolayı endüstriyel sistemlerden ziyade küçük ölçekli araştırmalarda kullanılmasının uygun olacağı ifade edilmiştir [40,41].

Yığın (kütlesel) sıvı membran sistemlerinin avantajları;

- Besleme, sıyırma ve membran fazına ait konsantrasyon analizlerinin yapılabilir olması,
- Besleme, sıyırma ve membran fazlar içerisindeki maddelerin oluşturduğu ara yüzeylerin gözlemlenebilir olması,
- Farklı ayırma işlemlerine göre basit düzeneğe sahip olmasıdır.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sistemlerinin dezavantajları;

- Fazların manyetik karıştırıcılar ile karıştırılmaları sırasında oluşacak türbülans akımının sistemin dengesini bozabilir olması,
- Sistem stabilitesinin yüksek olmaması,
- Analiz süresinin farklı ayırma işlemlerine göre uzun olması,
- Membran fazın içerisindeki maddenin kalınlığına göre deneme sırasında oluşacak madde taşınımının azalabilir olmasıdır.

2.3.3.2.Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

Emülsiyon sıvı membranlar su(W)/yağ(O)/su(W) sistemleri veya yağ(O)/su(W)/yağ(O) sistemlerinden oluşan çift emülsiyonlardır. Su(W)/yağ(O)/su(W) sistemleri, iki su fazını ayıran yağ fazı sıvı membranlardır. Yağ(O)/su(W) /yağ(O) sistemleri, sıvı membran yağ fazları arasında bulunan su fazıdır.

Emülsiyon sıvı membranların (ELM) endüstride kullanılan prosesleri; metal iyonlarının ve bakır iyonlarının ayrılması, kimyasalların ayrılması, çözünen maddenin konsantrasyon haline gelmesi ve organik asitlerin ayrılmasıdır. Toksik maddeleri düşük seviyelere indirme potansiyeli olduğundan atık su arıtımında kullanılır.

Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) sisteminde, karıştırma hızı, ekstrakt konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, besleme konsantrasyonu ve besleme-iç fazların pH değerleri emülsiyonun stabilitesi açısından önemli parametrelerdendir.

Emülsiyon sıvı membranların (ELM) avantajları:

- Geniş membran yüzey alanına sahip olması,
- Membrandaki ekstraksiyon hızının yüksek olması,
- Membrandaki taşınma hızının yüksek olması,
- Membran yapısından dolayı kısa difüzyon mesafesi olması,
- Yüksek geri kazanımın olması,
- İşletme maliyetinin düşük olmasıdır.

Emülsiyon sıvı membranların (ELM) dezavantajları:

- Emülsiyon dengesinin bozulabilir olması,
- Membran emülsiyonu kırılması durumunda ayırma işleminin baştan yapılması,
- Emülsiyonun kırılması membran fazı yeniden kullanabilmek ve alıcı fazı geri kazanmak için yapıldığında, sistemin dengesinin bozulmasıdır.

Çevre mühendisliğinde, hidrometalurji, biyoloji ve ilaç mühendisliği ile ilgili mühendisliklerde kullanılır.

2.3.3.3. Destekli Sıvı Membran Sistemleri

Destekli sıvı membran sistemlerinde, katı ve gözenekli bir destek elemanının boşlukları içerisine sıvı film ile doldurulur. Katı destek elemanı aynı zamanda çerçeve görevi yapıp membranı hareketsizleştirerek destekli membran (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) haline getirir. Sıvı membranların destek maddeleri seçilirken, seçilen destek maddesinin kalınlığı, boşluk boyutu, boşluğun geçirgenliği, boşluğun kalınlığı ve yüzey kimyası parametreleri önemli etkenlerdir. Sıvı membranların destek maddeleri seçilirken, seçilen destek maddesinin aynı zamanda şişmeyen ve bozulmayan madde olması gerekmektedir.

Destekli sıvı membranlar, hidrofobik, mikro gözenekli bir katı destek maddesinin organik çözücü ile doyurulması suretiyle hazırlanır. Membran hazırlanırken en çok tercih edilen destek maddeleri polietilen, polipropilen ve mikro gözenekli teflondur [42].

Destekli sıvı membranlar emülsiyon sıvı membranlara göre emülsiyon hazırlanması ve emülsiyon parçalanması durumu söz konusu olmadığından tercih edilir.

Levha ve çerçeve, spiral sarımlı, borsal ve hallow fiberler olarak membran destekleri bulunmaktadır.

Destekli sıvı membranların avantajları:

- Esnek sisteme sahip olması,
- Seçici sisteme sahip olması,
- İşletme maliyetinin düşük olması,
- Tek basamakta gerçekleştirilebilir olmasıdır [43].

Destekli sıvı membranların dezavantajları:

- Membran yüzey alanının az olması,
- Çözücü kaybının olması,
- Membranın etkinliğinin kayıp olması,
- Taşıyıcının boşluktan geçebilir olmasıdır [44].

2.3.4.LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yığın (kütlesel) sıvı membran tekniğini kullanarak asetik ve propiyonik asitlerin ayrılmasında denemeler yapan Kaur ve Vohra, prosesin ayırma tekniğini incelemişlerdir [45]. Membran fazda trioktilaminin toluen içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Deney düzeneğinde asidin ekstraksiyonuna etki eden parametreler olarak, besleme fazının yapısı, sıyırma fazındaki NaOH konsantrasyonu ve membran fazdaki trioktilamin konsantrasyonu incelenmiştir. Membranın asitleri ekstrakte edebilmesi, ekstraksiyon yüzdesi ve zamana bağlı olarak kütle transfer kat sayısının artışı belirlenmiştir. Belirlenen hesaplamalarda asetik asit ile propiyonik asit karşılaştırıldığında, propiyonik asidin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Literatürde yapılan reaktif ekstraksiyon çalışma örnekleri Tablo2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Literatürde yapılan reaktif ekstraksiyon çalışma örnekleri.

Asit	Seyreltici	Reaktan	Referans
Formik Asit	Hekzan Ksilen 1-Oktanöl	Alamine 336	46
Bütirik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Valerik Asit	1-Oktanöl Kloroform Metil İzobutil Keton Tetraklorometan	Trioktil Amin	47
Formik Asit	1-Dekanol MIBK 2-Oktanön Siklohekzil Dimetil ftalat	Dibenzil Amin	48
Levulinic Asit	İonik Likit	TBP	49
Propiyonik Asit	Kerosen 1-Dekanol	TBP	50
Formik Asit	Etil Valerat Dietil Adipat Dietil Sebakat 1-Octanol Heptan	TDA TBP	51
Formik Asit Monokloroasetik Asit Dikloroasetik Asit Trikloroasetik Asit	1-Oktanöl Kloroform Hekzan Tetraklorometan	Trioktil Amin	52

Literatürde yapılan membran çalışma örnekleri Tablo2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Literatürde yapılan membran çalışma örnekleri.

Asit	Membran	Taşıyıcı Reaktan	Solvent	Referans
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Bütirik Asit	BLM	TBA	Oleil Alkol	53
Asetik Asit	BILM	TBP	İyonik Likit	54
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Valerik Asit	BLM ELM	Dibenzil amin Trioktil amin Tripropil amin	Dietil Sebakat Dietil Süksinat Dietil Malonat İzoamil Alkol Etil Kaprilat Etil Valerat	55
Asetik Asit Bütirik Asit	SLM-PV	TLA	Hekzakekan Oleil Alkol	56
Bütirik Asit İsobütirik Asit Propiyonik Asit	SLM-PV	Poli-dimetil- siloksan	Silikalit SA- 5	57
Bütirik Asit HCA Fenilalanin	BLM	TOA DEHPA	Dodekan Ksilen	58
Sitrik Asit Laktik Asit	SLM LM	TOA	Ksilen	59
Formik Asit Asetik Asit Propiyonik Asit Bütirik Asit	BLM	TBA	Oktil Asetat Oleil Alkol Diisobutil Keton	60

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.ASETİK ASİT

Asetik asit Latin kökenli sirke anlamına gelen asetumdan türetilmiş olup, kimya alanında etanoik asit olarak da adlandırılan, IUPAC tarafından tercih edilen isimdir. Metan karboksilik asit, hidrojen asetat ve asetil hidroksit olarak da adlandırılabilir. Asetik asit üretildiği ham maddeye göre sentetik asit, alkol sirkesi ve odun sirkesi olarak da adlandırılır. Asetik asit, karbonil grubuna bağlı alkil grubu içermeyen, çift karbonlu formülü $C_2H_4O_2$ 'dir. Zayıf asit olması sulu çözeltilerindeki ayrışma kısmına bağlı olarak değişmektedir. Keskin kokuya ve sirke asidinden kaynaklı ekşi tada sahiptir.

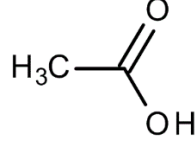
Asetik asidin korozif yapısından dolayı çalışmalar sırasında oluşturabileceği burun kanaması, burun yanması, gözde kaşınma, boğazda acı hissetmesi ve akciğer tıkanıklığı gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Asetik asit, basit karboksilli asit olup endüstriyel bir kimyasal ve kimyasal belirteç olduğu için endüstride aşağıdaki alanlarda geniş ölçüde kullanılır.

- Çözücü olarak içecek şişelerinde kullanılan polietilen tereftalat üretiminde,
- Ahşap tutkalı polivinil asetat üretiminde,
- Fotoğraf filmi selüloz asetat üretiminde,
- Sentetik elyaf ve kumaş üretiminde,
- Ev eşyalarındaki seyreltik asetik asit birikinti gidermede,
- Katkı maddesi olarak yiyecek sektöründe asitlik ayarlayıcı olarak kullanılır.

Asetik asidin yıl içerisinde ihtiyaç duyulan 6,5 milyon tonluk miktarın 1,5 milyon tonu geri dönüşüm ile geri kalan miktarı ise biyolojik kaynaklardan veya petrokimyasal besleme stoklarından üretilmektedir. Örnek olarak bira veya şarap mayalayan asetik asit üreten kültür bakterileri, mayalanan alkollü içeceklerin hava ile temas ederek oluşturdukları reaksiyondan sirkeyi oluşturmuşlardır [61].

Asetik asidin yapısal formülü Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Asetik asit yapısal formülü.

Asetik asidin kimyasal özellikleri ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Asetik asit fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.

<i>Molekül Ağırlığı</i>	60,053 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	1,049 g/cm ³
<i>Erime Noktası</i>	16,5 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	118,1 °C
<i>Parlama Noktası</i>	43 °C
<i>Suda Çözünürlük</i>	Çözünür
<i>Viskozite</i>	1,22 cP
<i>Kırılma İndisi</i>	1,37 (20 °C’ de)
<i>Asidite</i>	4,76

Asetik asit, kimyasal belirteç olduğundan dolayı en fazla kullanım alanı hammadde olarak vinil asetat monomerinin (VAM) üretimidir. Vinil asetat monomeri (VAM) etilen asidin ve asetik asidin katalizöründe oksijen ile girdiği reaksiyonda üretilir. Vinil asetat üretiminde polivinil asetat veya farklı polimerler oluşmaktadır. Oluşan polimerler kimya sektöründe boya ve yapıştırıcı olarak kullanılır.

Asetik asitten üretilen organik tuzlar ve inorganik tuzlar aşağıdaki gibidir:

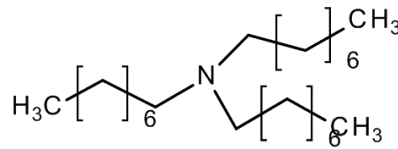
- Alüminyum asetat
- Demir (II) asetat
- Paladyum (II) asetat
- Bakır (II) asetat
- Sodyum asetat

Asetik asit saf erimiş halde tereftalik asit (TFA) üretiminde solvent olarak ve polietilen tereftalat (PET) üretiminde hammadde olarak kullanılır. Saf erimiş haldeki asetik asit Friedel Crafts Alkilasyon tepkimesinde solvent olarak kullanılmıştır [46].

3.2.TAŞIYICI REAKTİF

3.2.1.Trioktilamin

Trioktilamin sistematik ismi “N,N-Dioctyl-1-octanamine”dir. Tersiyer amin olan trioktilaminin yapısal formülü Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Trioktilamin yapısal formülü.

Trioktilaminin fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Trioktilamin fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.

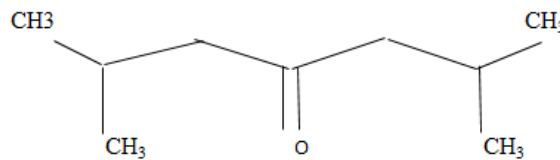
<i>Molekül Formülü</i>	$C_{24}H_{51}N$
<i>Görünüş</i>	<i>Açık sarı renkli sıvı</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	353,68 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	0,81 g/cm ³
<i>Erime Noktası</i>	-39 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	315 °C
<i>Parlama Noktası</i>	168 °C
<i>Suda Çözünürlük</i>	<i>Az çözünür</i>
<i>Kırılma İndisi</i>	0,808-0,813 (20 °C' de)

Endüstride çözücü olarak kullanılan trioktilaminin kullanım alanları boya sektörü, plastik sektörü, yağ sektörü gibi sektörlerdir.

3.3.SEYRELTİCİLER

3.3.1.Diizobutil keton

Diizobutil keton sistematik 2,6 dimetil-4-heptanon olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.3'de diizobutil keton yapısal formülü gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Diizobutil keton yapısal formülü.

Diizobutil ketonun kimyasal özellikleri ve fiziksel özellikleri Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

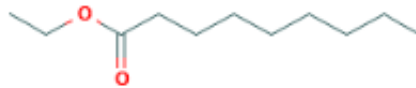
Tablo 3.3: Diizobutil keton fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_{10}H_{20}O_2$
<i>Görünüş</i>	Renksiz
<i>Molekül Ağırlığı</i>	172,26 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	0,87 g/cm ³
<i>Parlama Noktası</i>	83 °C
<i>Erime Noktası</i>	-38 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	211 °C
<i>Suda Çözünürlük</i>	Az çözünür
<i>Kırılma İndisi</i>	1,418-1,421

Diizobutil keton, endüstride vinil, akrilik, polyester gibi sentetik reçineler üretiminde, deri kaplama üretiminde ve baskı mürekkepleri üretiminde çözücü olarak kullanılır.

3.3.2.Etil nonanoat

Karboksilik ester türevi olan etil nonanoat formülü $C_{11}H_{22}O_2$ 'dir. Şekil 3.4'de etil nonanoat yapısal formülü gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Etil nonanoat yapısal formülü.

Etil nonanoat suda çözünmez ve alkol ve dietil eterler ile karışabilir özelliktedir. Muz, elma gibi meyvelerde bulunmaktadır.

Etil nonanoat fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri Tablo 3.4’de gösterilmiştir.

Tablo 3.4: Etil nonanoat fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_{11}H_{22}O_2$
<i>Görünüş</i>	
<i>Molekül Ağırlığı</i>	186,29 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	0,866 g/cm ³
<i>Erime Noktası</i>	-44,5 °C
<i>Kaynama Noktası</i>	119 °C
<i>Çözünürlük</i>	0,0142mg/ml (25 °C’ de)

3.3.3. 1-Oktanol

Düz zincir yapısına sahip olan 1-oktanol, alkoller sınıfında yer alır ve formülü $C_8H_{18}O$ ’dir. Şekil 3.5’de 1-oktanolün yapısal formülü verilmiştir.



Şekil 3.5: 1-Oktanol yapısal formülü.

1-oktanol endüstride solvent olarak koruyucu kaplamalarda, mum ve yağlarda, hammadde olarak plastikleştiricilerde, yakıt ve yakıt katkılarında, kâğıt sanayisinde, boya sanayisinde, plastik sanayisinde ve ara ürün olarak kullanılmaktadır. 1-oktanol esterlerin sentezi için parfüm ve aromalarda kullanılmak üzere de üretilmektedir. 1-oktanolün buharı havadan ağır olduğundan dolayı keskin kokusu ile burun, göz ve solunum yollarını tahriş eder.

Tablo 3.5’de 1-oktanol’ün fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.5: 1-Oktanöl fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri.

<i>Molekül Formülü</i>	$C_8H_{18}O$
<i>Görünüş</i>	<i>Renksiz</i>
<i>Molekül Ağırlığı</i>	<i>130,23 g/mol</i>
<i>Yoğunluk</i>	<i>0,824 g/cm³</i>
<i>Erime Noktası</i>	<i>-16 °C</i>
<i>Kaynama Noktası</i>	<i>195 °C</i>

3.4.REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

Asetik asit kullanılarak gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde organik faz olarak trioktilamin (TOA), çözücü olarak ise 1-oktanöl (OC), etil nonanoat (EN) ve diizobutil keton (DİBK) kullanılmıştır.

Trioktilaminin çözücüler içindeki konsantrasyonları 0,5 mol/L ve 1 mol/L değerinde olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Başlangıç asit konsantrasyonu ağırlıkça %10 olan 5 mL asetik asit ve 5 mL (amin + seyreltici) karışım çözeltisi NÜVE marka ST402 model çalkalayıcı su banyosunda 298.15 K'deki oda sıcaklığında dengeye ulaşmaya kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar santrifüj tüplerine alınıp, NÜVE marka NS200 model santrifüj cihazında 4000 rpm devirde 10 dakika sürede santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra NÜVE marka NS200 model santrifüj cihazından alınmış ve sulu fazdan enjektör yardımı ile numune alınarak tartılmıştır. Alınan numune fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilerek, sulu fazda kalan asit miktarı belirlenmiştir. Kütle balansı yoluyla organik fazdaki asit konsantrasyonu hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda hesaplama yoluyla dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri hesaplanmıştır.

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde dağılma kat sayısı, sistem dengeye ulaştığında organik fazdaki madde konsantrasyonunun, rafinant fazda kalan madde konsantrasyonuna oranıdır.

$$d = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Asit,raf}} \quad (3.1)$$

Yükleme faktörü, organik fazdaki toplam asit konsantrasyonunun, organik fazdaki ekstraktan konsantrasyonuna oranıdır.

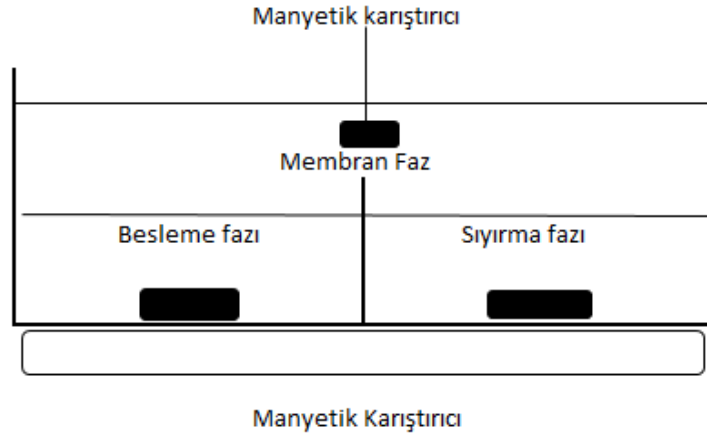
$$Z = \frac{C_{Asit,org}}{C_{Amin,org}} \quad (3.2)$$

Ekstraksiyon etkinliği değeri ise aşağıda verilen eşitlik ile bulunur.

$$E = \left[1 - \left(\frac{C_{Asit,raf}}{C_{Asit,0}} \right) \right] \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.5. YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRAN DENEMELERİ

Yığın (kütleli) sıvı membran denemeleri 298.15 K'de oda sıcaklığında ortadan bariyer ile ayrılmış cam hücre içerisinde yapılmıştır. Bariyer görevi gören cam hücrenin sol hücre tarafı besleme fazı ve sağ hücre tarafında sıyırma fazı bulunmaktadır. Besleme fazı ve sıyırma fazının birbirleri ile etkileşimini önlemek için cam bariyer kullanılmıştır. Cam hücrenin üst tarafındaki membran faz, besleme fazı ve sıyırma fazı ile temas halindedir. Besleme fazı ve sıyırma fazı içerisindeki manyetik balık karıştırıcılar ile karıştırılırken, membran faz ise üst taraftan cam uçlu çubuklar ile 250 devir/dk sabit hızla karıştırılmıştır. Yığın (kütleli) sıvı membran denemelerine ait cam hücre görseli Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Yığın (kütlesel) sıvı membran denemelerine ait cam hücre.

Yapılan denemelerde besleme fazı olarak ağırlıkça %10'luk asetik asit (AA, Riedel-de Haën %100) sıyırma fazı olarak su, 2N NaOH ve 4N NaOH kullanılmıştır. Membran fazında taşıyıcı reaktif trioktilamin (TOA) ile seyreltici olarak etil nonanoat (EN), diizobutil keton (DİBK) ve 1-oktanol (OC) kullanılmıştır.

Membran fazdaki taşıyıcı reaktif trioktilamin çözücüler içerisindeki konsantrasyonları 0,5 mol/L ve 1 mol/L değerlerinde seçilerek, hacimsel olarak faz oranları 1:1:1 olarak çalışılmış ve besleme fazı 10 mL, membran fazı 10 mL ve sıyırma fazı 10 mL olacak şekilde denemeler gerçekleştirilmiştir.

Denemelerde belirlenen aralıklarda besleme fazından ve sıyırma fazından numuneler alınarak analiz edilmiştir. Besleme fazından alınan numuneler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilerek kalan besleme fazındaki asit miktarı bulunur. Sıyırma fazında su kullanılan denemelerde sıyırma fazından alınan numuneler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile titre edilirken, sıyırma fazı olarak 2N NaOH ve 4N NaOH kullanılan denemeler metiloranj indikatörlüğünde 0,1N HCl ile titre edilerek sıyırma fazına geçen asit miktarı bulunmuştur. Membran fazdaki asit miktarı kütle balansından hesaplanmıştır.

Deneysel verilerden, dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri aşağıdaki denklemler ile hesaplama yapılmıştır [53].

$$d = \frac{C_{Asit,Bo} - C_{Asit,Bd}}{C_{Asit,Bd}} \quad (3.4)$$

$$Z_k = \frac{C_{Asit,Bo} - C_{Asit,B}}{C_{TR}} \quad (3.5)$$

$$E = \left(1 - \frac{C_{Asit,B}}{C_{Asit,Bo}}\right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

4. BULGULAR

4.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER

4.1.1. Su-Asetik Asit-Trioktilamin+Çözücü Sistemleri

Başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk asetik asit kullanılarak yapılan denemelerde reaktan olarak trioktilamin, seyreltici olarak etil nonanoat, diizobutil keton ve 1-oktanol kullanılmış olup, organik fazda başlangıç amin konsantrasyonu ($C_{TOA,0}$), denge halinde rafinat fazda bulunan asit konsantrasyonu ($C_{AA,raf}$), denge halinde organik fazda bulunan asit konsantrasyonu ($C_{AA,org}$) olmak üzere deneysel verilerden elde edilen dağılım katsayıları (d), yükleme değerleri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Su-AA-(TOA+çözücü) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon deneme sonuçları.

Çözücü	C_{TOA}	d	Z	%E
1-Oktanol	-	0,62	-	27,60
	0,5	1,60	2,45	54,90
	1	3,41	1,56	72,50
Etil Nonanoat	-	0,13	-	5,24
	0,5	1,15	2,16	43,82
	1	1,67	1,24	56,08
Diizobutil Keton	-	0,24	-	7,12
	0,5	1,58	2,57	51,63
	1	2,54	1,55	63,80

4.2. YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER

Yığın (kütleli) sıvı membran sistemlerine ait denemeler sabit karıştırma hızında (250devir/dk) gerçekleştirilerek, membran fazdaki taşıyıcı türü (trioktilamin), çözücü türü (diizobutil keton, etil nonanoat, 1-oktanol), sıyırma fazı türü ve konsantrasyonu (su, 2N NaOH, 4N NaOH), B (besleme): M (membran): S (sıyırma) hacim oranı (1:1:1) olacak şekilde incelenen parametrelerin ayırma üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

4.2.1. Asetik Asit-Trioktilamin-1-Oktanöl Sistemleri

Yığın (kütleli) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak 1-oktanöl kullanıldığı, sıyırıcı fazın su olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

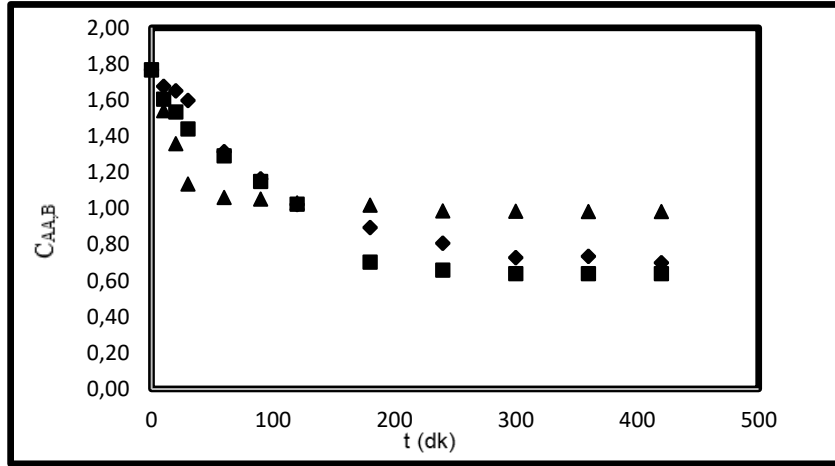
Tablo 4.2: AA-OC+TOA-Su sistemlerine ait yığın (kütleli) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,7688$ mol/L).

Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
OC	-	1:1:1	SU	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,5415	0,1294	0,0979
				20	1,3599	0,2472	0,1617
				30	1,1351	0,4029	0,2308
				60	1,0616	0,4542	0,2530
				90	1,0519	0,4602	0,2567
				120	1,0319	0,4690	0,2679
				180	1,0187	0,4850	0,2651
				240	0,9873	0,4979	0,2836
				300	0,9856	0,5010	0,2822
				360	0,9840	0,5150	0,2698
				420	0,9838	0,5483	0,2367
				OC+TOA	0,5	1:1:1	SU
10	1,6766	0,0188	0,0734				
20	1,6522	0,0205	0,0961				
30	1,5986	0,0366	0,1336				
60	1,3154	0,0382	0,4152				
90	1,1644	0,0749	0,5295				
120	1,0220	0,1301	0,6167				
180	0,8940	0,1876	0,6872				
240	0,8080	0,2717	0,6891				
300	0,7280	0,2834	0,7574				
360	0,7349	0,3412	0,6927				
420	0,7006	0,3427	0,7255				
OC+TOA	1	1:1:1	SU				
				10	1,6063	0,0113	0,1512
				20	1,5353	0,0200	0,2135
				30	1,4403	0,0255	0,3030
				60	1,2915	0,0396	0,4377
				90	1,1500	0,0663	0,5525
				120	1,0237	0,1010	0,6441
				180	0,7041	0,1061	0,9586
				240	0,6594	0,1089	1,0005
				300	0,6404	0,1083	1,0201
				360	0,6404	0,1505	0,9779
				420	0,6397	0,1538	0,9753

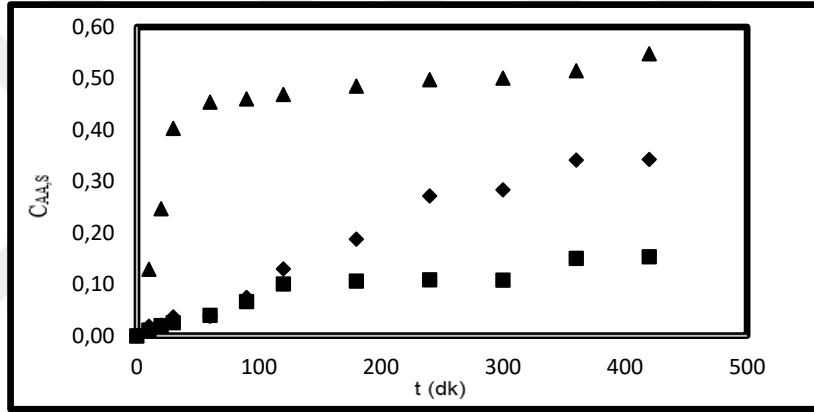
Tablo 4.2’de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

Tablo 4.2’de verilen denemelere ait sonuçlar, Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

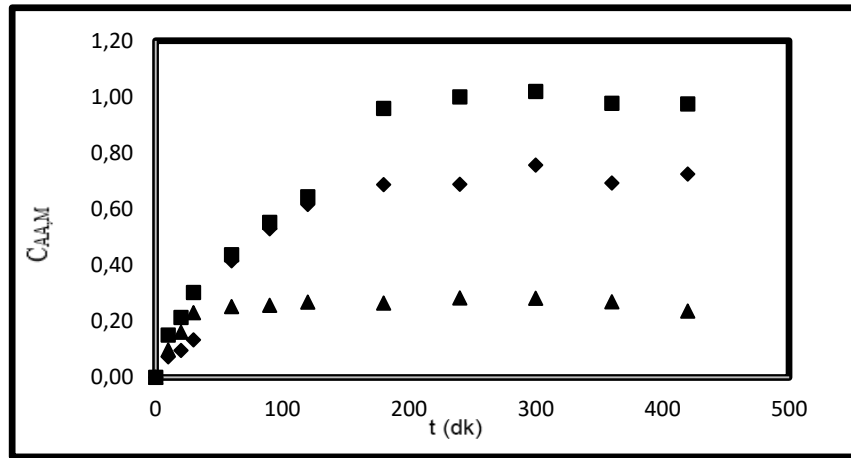
Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının azaldığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.2: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.3: Asetik asit-OC+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak 1-oktanol kullanıldığı, sıyırıcı fazın 2N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 4.3: AA-OC+TOA-2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlesel) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,7688 \text{ mol/L}$).

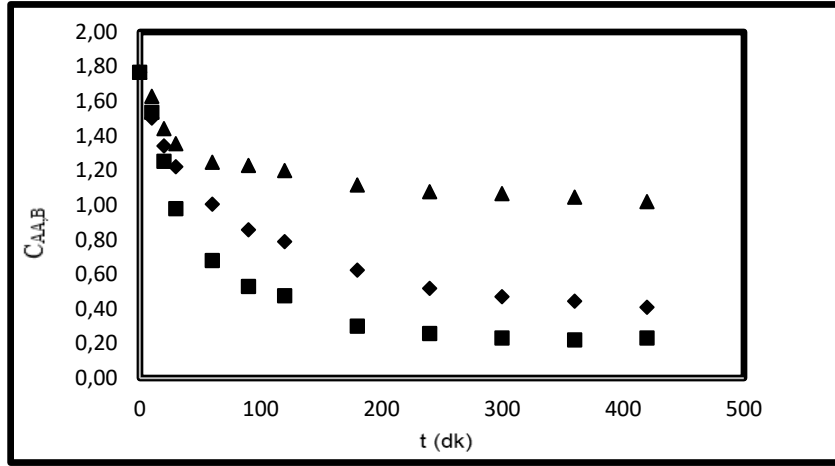
Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
OC		1:1:1	2N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,6292	0,0015	0,1381
				20	1,4418	0,0458	0,2812
				30	1,3552	0,0471	0,3665
				60	1,2483	0,0636	0,4569
				90	1,2290	0,0844	0,4554
				120	1,2000	0,1094	0,4594
				180	1,1172	0,1707	0,4809
				240	1,0780	0,2696	0,4212
				300	1,0665	0,2797	0,4226
				360	1,0468	0,3003	0,4217
420	1,0204	0,3557	0,3927				
OC+TOA	0,5	1:1:1	2N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,5043	0,0396	0,2249
				20	1,3425	0,0601	0,3662
				30	1,2226	0,0717	0,4745
				60	1,0060	0,1097	0,6531
				90	0,8570	0,1400	0,7718
				120	0,7894	0,1809	0,7985
				180	0,6248	0,2140	0,9300
				240	0,5185	0,2213	1,0290
				300	0,4711	0,2289	1,0688
				360	0,4446	0,2798	1,0444
420	0,4109	0,2965	1,0614				
OC+TOA	1	1:1:1	2N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,5369	0,0075	0,2244
				20	1,2531	0,0113	0,5044
				30	0,9790	0,1107	0,6791
				60	0,6800	0,1807	0,9081
				90	0,5308	0,2255	1,0125
				120	0,4764	0,2509	1,0415
				180	0,3019	0,2617	1,2052
				240	0,2587	0,2936	1,2165
				300	0,2333	0,3574	0,1781
				360	0,2224	0,3699	1,1765
420	0,2324	0,3716	1,1648				

Tablo 4.3’de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

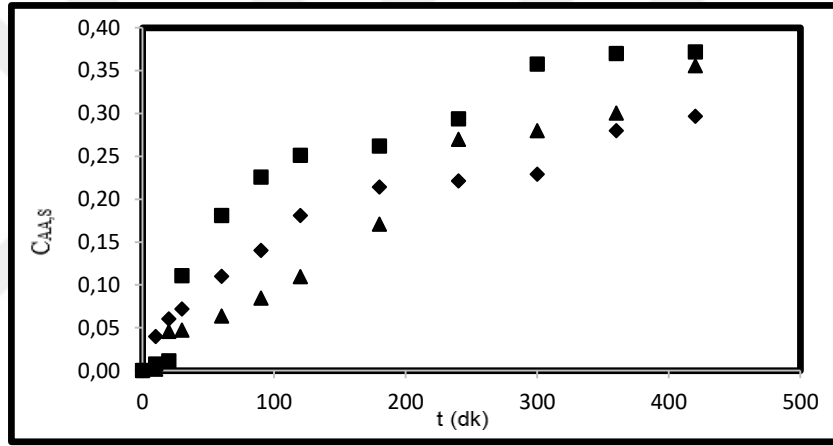
Tablo 4.3’de verilen denemelere ait veri değerleri, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 incelendiğinde; sıyırma fazının 2N NaOH olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

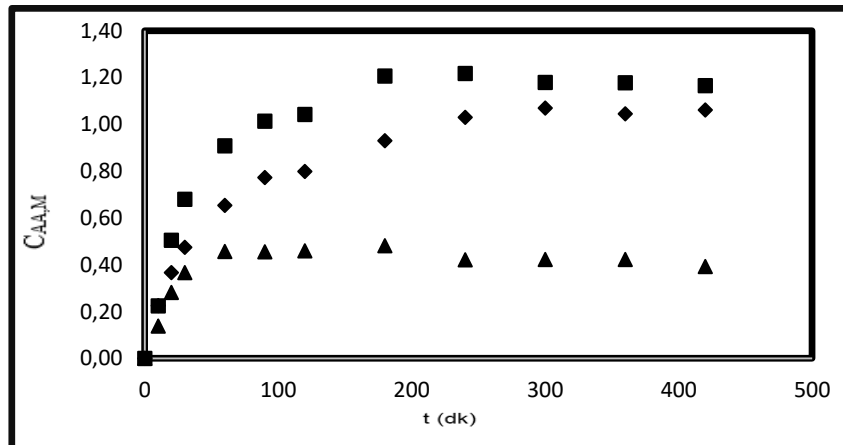




Şekil 4.4: Asetik asit-OC+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.5: Asetik asit-OC+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.6: Asetik asit-OC+TOA -2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak 1-oktanol kullanıldığı, sıyırıcı fazın 4N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 4.4: AA-OC+TOA-4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlesel) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,7688$ mol/L).

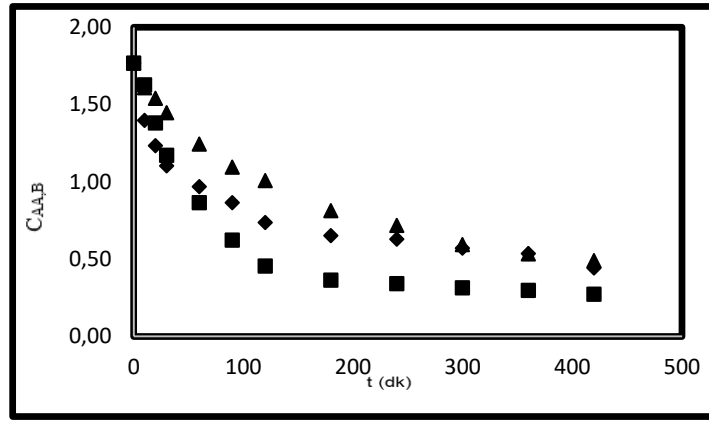
Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
OC		1:1:1	4N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,6101	0,0144	0,1443
				20	1,5424	0,0198	0,2066
				30	1,4490	0,1630	0,1568
				60	1,2461	0,2949	0,2278
				90	1,0955	0,3592	0,3141
				120	1,0100	0,5300	0,2288
				180	0,8136	0,6450	0,3102
				240	0,7191	0,6594	0,3903
				300	0,5950	0,6978	0,4760
				360	0,5358	0,7013	0,5317
420	0,4920	0,7255	0,5513				
OC+TOA	0,5	1:1:1	4N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,3989	0,0465	0,3234
				20	1,2357	0,0659	0,4672
				30	1,1055	0,0761	0,5872
				60	0,9693	0,1044	0,6951
				90	0,8671	0,1450	0,7567
				120	0,7386	0,1889	0,8413
				180	0,6526	0,2499	0,8663
				240	0,6305	0,2544	0,8839
				300	0,5723	0,2811	0,9154
				360	0,5381	0,3570	0,8737
420	0,4448	0,3678	0,9562				
OC+TOA	1	1:1:1	4N NaOH	0	1,7688	0,0000	0,0000
				10	1,6292	0,0856	0,0540
				20	1,3820	0,1430	0,2438
				30	1,1725	0,1434	0,4529
				60	0,8654	0,1539	0,7495
				90	0,6231	0,1997	0,9460
				120	0,4570	0,2544	1,0574
				180	0,3646	0,2767	1,1275
				240	0,3432	0,3147	1,1109
				300	0,3163	0,3558	1,0967
				360	0,2983	0,3905	1,0800
420	0,2749	0,3943	1,0996				

Tablo 4.4'de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

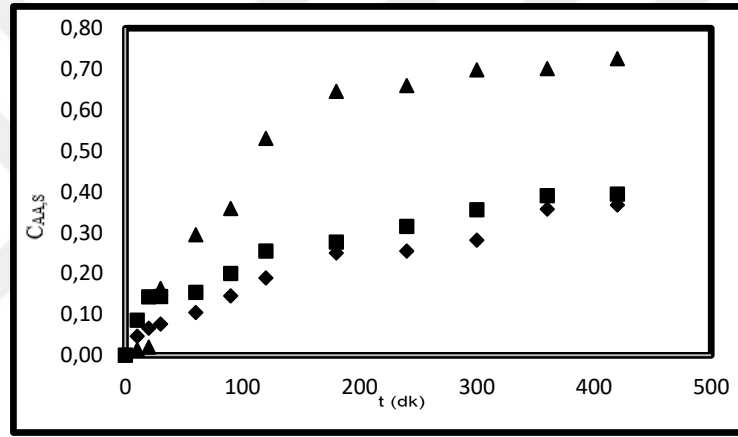
Tablo 4.4'de verilen denemelere ait veri değerleri, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 incelendiğinde; sıyırma fazının 4N NaOH olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının azaldığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

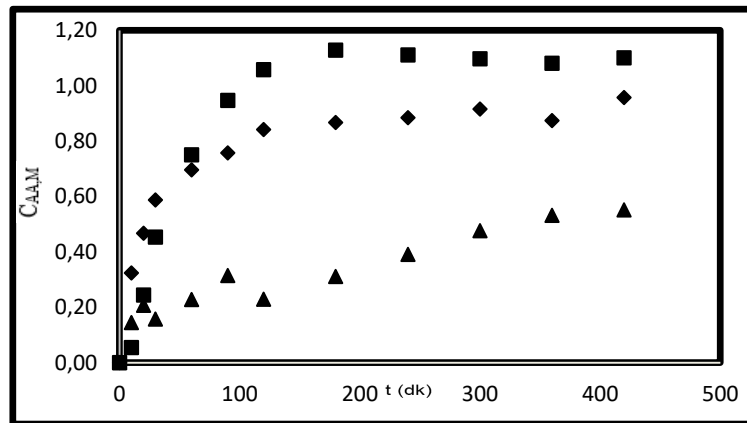




Şekil 4.7: Asetik asit-OC+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.8: Asetik asit-OC-TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.



Şekil 4.9: Asetik asit-OC-TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:OC, ◆:OC+0,5mol/L TOA, ■:OC+1mol/L TOA.

4.2.2. Asetik Asit-Trioktilamin-Etil Nonanoat Sistemleri

Yığın (kütleli) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak etil nonanoat kullanıldığı, sıyırıcı fazın su olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

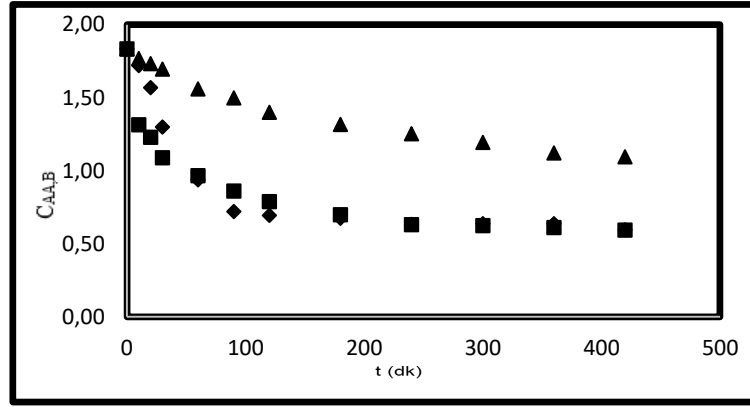
Tablo 4.5: AA-EN+TOA-Su sistemlerine ait yığın (kütleli) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,8344$ mol/L).

Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
EN		1:1:1	SU	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,7683	0,0547	0,0114
				20	1,7349	0,0800	0,0195
				30	1,6969	0,1065	0,0310
				60	1,5616	0,2174	0,0554
				90	1,4994	0,2916	0,0434
				120	1,4003	0,4263	0,0078
				180	1,3176	0,5109	0,0059
				240	1,2534	0,5570	0,0240
				300	1,1952	0,6321	0,0071
				360	1,1218	0,6942	0,0184
420	1,0955	0,7106	0,0283				
EN+TOA	0,5	1:1:1	SU	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,7213	0,0954	0,0177
				20	1,5694	0,2075	0,0575
				30	1,3000	0,2922	0,2422
				60	0,9396	0,4442	0,4506
				90	0,7208	0,5244	0,5892
				120	0,6950	0,5515	0,5879
				180	0,6760	0,5622	0,5962
				240	0,6535	0,5657	0,6352
				300	0,6396	0,5741	0,6207
				360	0,6379	0,5902	0,6063
420	0,5961	0,6080	0,6303				
EN+TOA	1	1:1:1	SU	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,3160	0,1100	0,4084
				20	1,2308	0,1466	0,4570
				30	1,0909	0,1726	0,5709
				60	0,9664	0,2577	0,6103
				90	0,8623	0,3390	0,6331
				120	0,7893	0,4106	0,6345
				180	0,6994	0,5078	0,6272
				240	0,6327	0,5231	0,6786
				300	0,6257	0,5511	0,6576
				360	0,6118	0,5524	0,6702
420	0,5958	0,5580	0,6806				

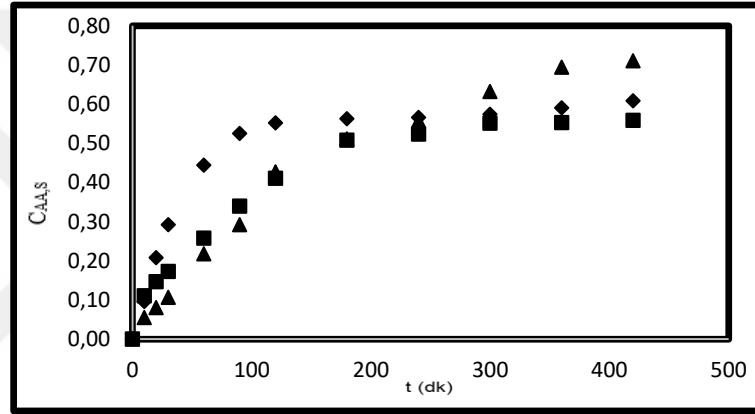
Tablo 4.5’de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

Tablo 4.5 ’de deneme sonuçlarından elde edilen veri değerleri, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir.

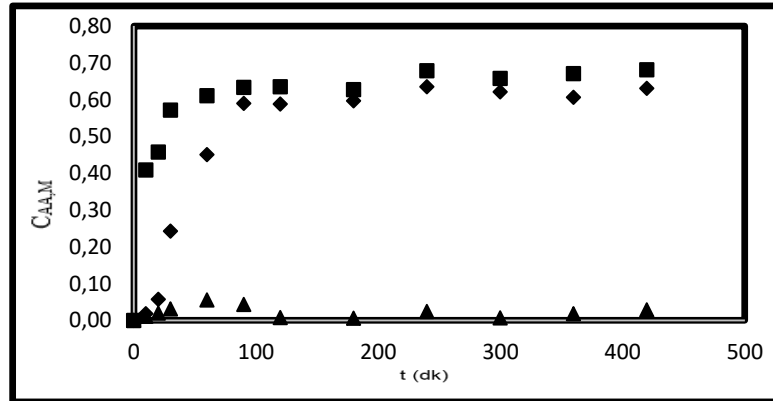
Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının azaldığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■:EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.11: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.12: Asetik asit-EN+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.

Yığın (kütleli) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak etil nonanoat kullanıldığı, sıyırıcı fazın 2N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

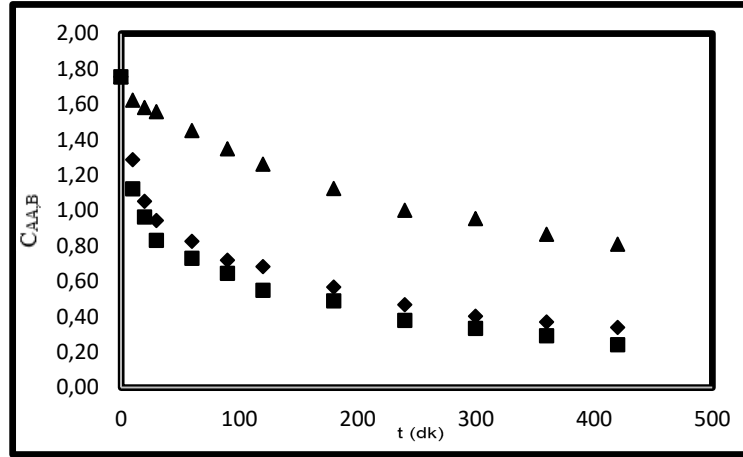
Tablo 4.6: AA-EN+TOA-2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütleli) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}=1,7571$ mol/L).

Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
EN		1:1:1	2N NaOH	0	1,7571	0,0000	0,0000
				10	1,6250	0,0182	0,1139
				20	1,5833	0,0553	0,1185
				30	1,5601	0,1033	0,0937
				60	1,4523	0,2742	0,0306
				90	1,3495	0,3394	0,0682
				120	1,2630	0,4210	0,0731
				180	1,1251	0,5105	0,1215
				240	1,0014	0,5354	0,2203
				300	0,9547	0,5481	0,2543
				360	0,8673	0,5663	0,3235
				420	0,8114	0,5792	0,3665
				EN+TOA	0,5	1:1:1	2N NaOH
10	1,2890	0,1557	0,3124				
20	1,0526	0,1674	0,5371				
30	0,9451	0,1760	0,6360				
60	0,8277	0,2155	0,7139				
90	0,7207	0,2152	0,7812				
120	0,6847	0,3250	0,7474				
180	0,5688	0,3839	0,8044				
240	0,4689	0,4705	0,8177				
300	0,4035	0,5789	0,7747				
360	0,3715	0,6081	0,7775				
420	0,3393	0,6584	0,7594				
EN+TOA	1	1:1:1	2N NaOH				
				10	1,1229	0,1760	0,4582
				20	0,9634	0,1835	0,6102
				30	0,8328	0,2188	0,7055
				60	0,7309	0,2834	0,7428
				90	0,6451	0,3788	0,7332
				120	0,5496	0,4611	0,7464
				180	0,4901	0,5432	0,7238
				240	0,3804	0,5512	0,8255
				300	0,3340	0,6351	0,7880
				360	0,2927	0,6624	0,8020
				420	0,2422	0,6677	0,8472

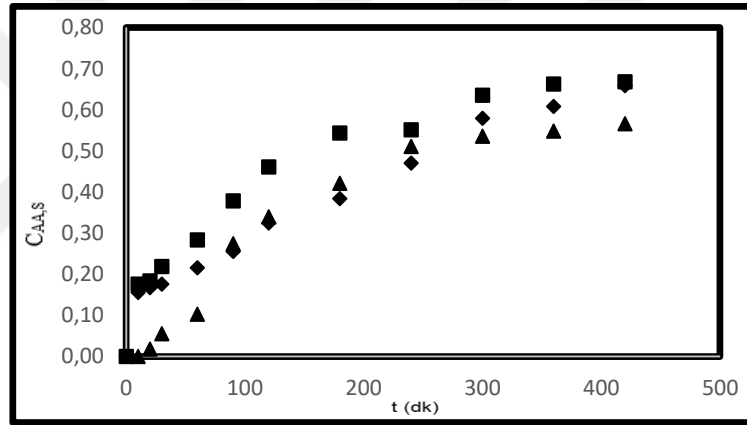
Tablo 4.6’da gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

Tablo 4.6 ’da deneme sonuçlarından elde edilen veri analiz değerleri, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

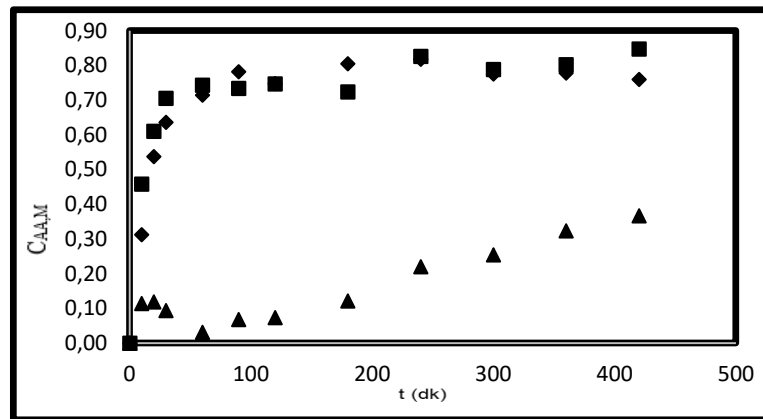
Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde; sıyırma fazının 2N NaOH olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.14: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.15: Asetik asit-EN+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak etil nonanoat kullanıldığı, sıyırıcı fazın 4N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

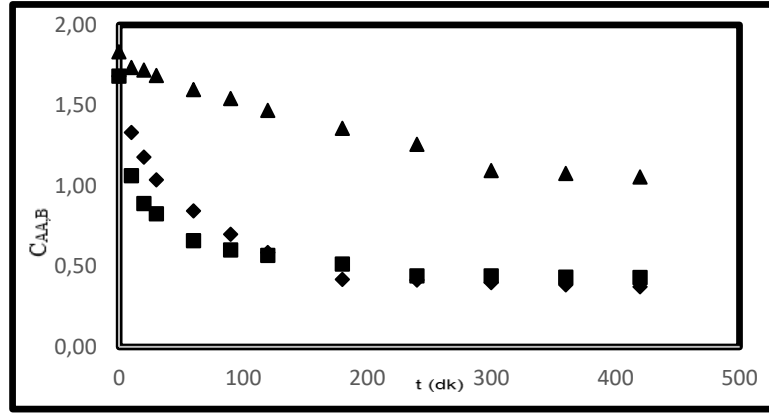
Tablo 4.7: AA-EN+TOA-4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlesel) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,8344$ mol/L).

Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
EN		1:1:1	4N NaOH	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,7171	0,0410	0,0763
				20	1,6569	0,0549	0,1226
				30	1,5717	0,0800	0,1827
				60	1,4325	0,0859	0,3160
				90	1,3427	0,1108	0,3809
				120	1,2773	0,1284	0,4287
				180	1,1914	0,1875	0,4555
				240	1,0219	0,2863	0,5262
				300	0,8446	0,3711	0,6187
				360	0,7843	0,4815	0,5686
420	0,7514	0,4834	0,5996				
EN+TOA	0,5	1:1:1	4N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	1,2989	0,0472	0,3370
				20	1,1378	0,0868	0,4585
				30	0,9925	0,1320	0,5586
				60	0,8000	0,2215	0,6616
				90	0,6563	0,3497	0,6771
				120	0,5467	0,4251	0,7113
				180	0,3883	0,5257	0,7691
				240	0,3484	0,5915	0,7432
				300	0,3030	0,6145	0,7656
				360	0,2832	0,7336	0,6663
420	0,2687	0,7380	0,6764				
EN+TOA	1	1:1:1	4N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	1,0191	0,0464	0,6176
				20	0,8449	0,0613	0,7769
				30	0,7810	0,0799	0,8222
				60	0,6186	0,2240	0,8405
				90	0,5632	0,3146	0,8053
				120	0,5298	0,3975	0,7558
				180	0,4784	0,5311	0,6736
				240	0,4075	0,7110	0,5646
				300	0,3257	0,7507	0,6067
				360	0,2672	0,7560	0,6599
420	0,2156	0,7550	0,7125				

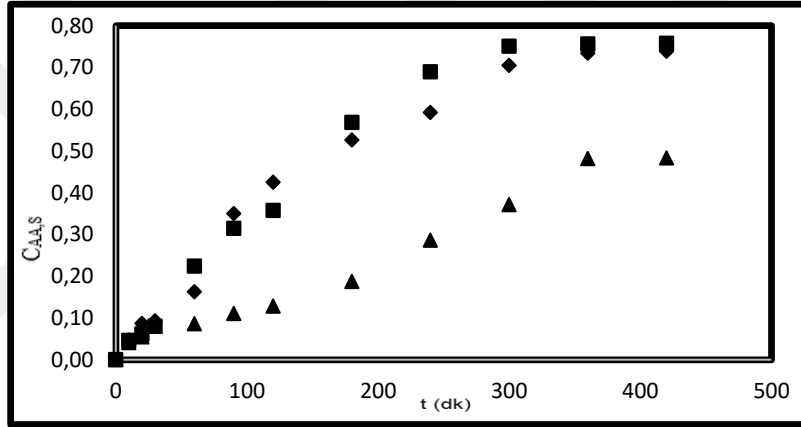
Tablo 4.7’de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

Tablo 4.7 ’de deneme sonuçlarından elde edilen veri analiz değerleri, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

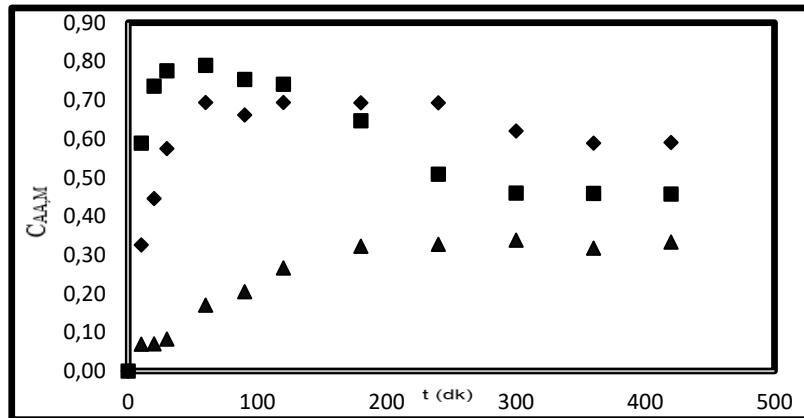
Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarının azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.17: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.



Şekil 4.18: Asetik asit-EN+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:EN, ◆: EN+0,5mol/L TOA, ■: EN+1mol/L TOA.

4.2.3.Asetik Asit-Trioktilamin-Diizobutil Keton Sistemleri

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak diizobutil keton kullanıldığı, sınırlı fazın su olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.



Tablo 4.8: AA-DİBK+TOA–Su sistemlerine ait yığın (kütle) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,8344$ mol/L).

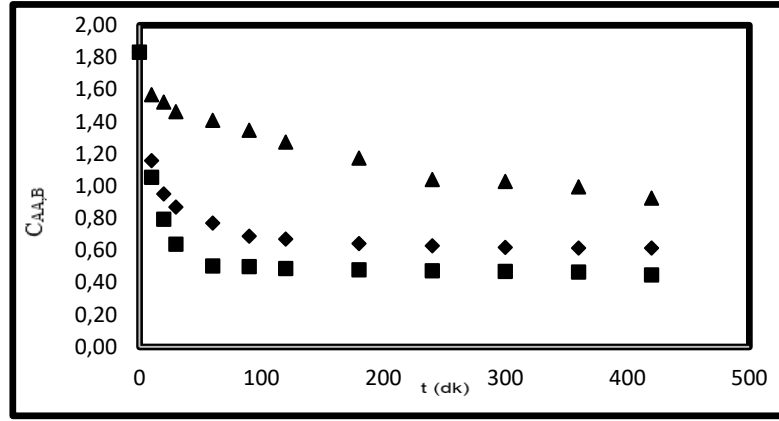
Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
DİBK		1:1:1	Su	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,5694	0,0642	0,2008
				20	1,5243	0,0799	0,2302
				30	1,4649	0,1170	0,2525
				60	1,4098	0,2009	0,2237
				90	1,3495	0,3438	0,1411
				120	1,2743	0,3905	0,1696
				180	1,1357	0,4595	0,2392
				240	1,0428	0,5752	0,2164
				300	1,0296	0,6313	0,1735
				360	0,9964	0,6610	0,1770
420	0,9900	0,6812	0,1632				
DİBK+TOA	0,5	1:1:1	Su	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,1594	0,0908	0,5842
				20	0,9530	0,1945	0,6869
				30	0,8707	0,2514	0,7123
				60	0,7407	0,3867	0,7070
				90	0,6898	0,4329	0,7117
				120	0,6708	0,4819	0,6817
				180	0,6431	0,5179	0,6734
				240	0,6292	0,5172	0,6880
				300	0,6205	0,5247	0,6892
				360	0,6153	0,5444	0,6747
420	0,6074	0,5552	0,6718				
DİBK+TOA	1	1:1:1	Su	0	1,8344	0,0000	0,0000
				10	1,0560	0,0812	0,6972
				20	0,7961	0,1818	0,8565
				30	0,6396	0,2456	0,9492
				60	0,5049	0,3203	1,0092
				90	0,5014	0,3662	0,9668
				120	0,4890	0,3787	0,9667
				180	0,4802	0,4022	0,9520
				240	0,4748	0,4201	0,9395
				300	0,4713	0,4213	0,9418
				360	0,4660	0,4318	0,9366
420	0,4483	0,4414	0,9447				

Tablo 4.8’de gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

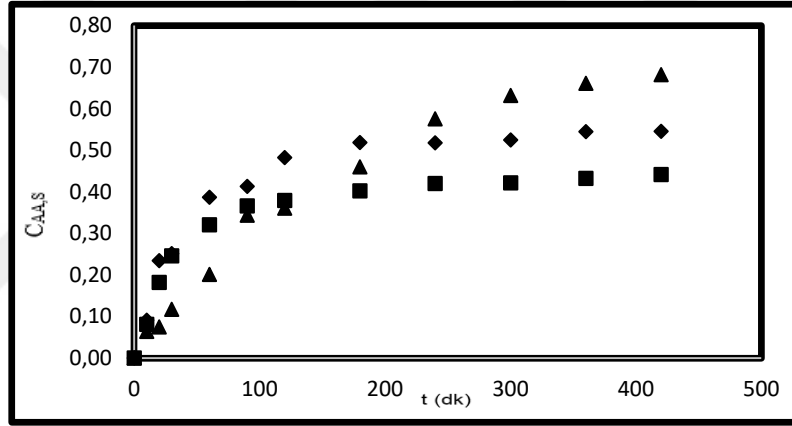
Tablo 4.8 ’de denemelerden elde edilen verilerin, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının azaldığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

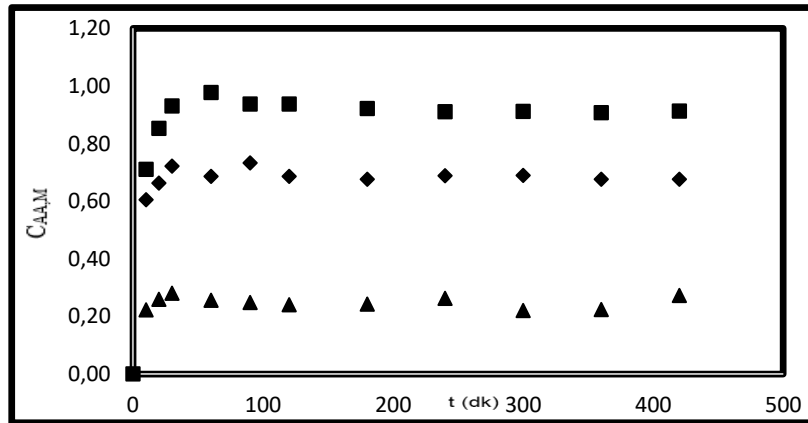




Şekil 4.19: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆: DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.20: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆: DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.21: Asetik asit-DİBK+TOA-Su sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak diizobutil keton kullanıldığı, sıyırıcı fazın 2N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.



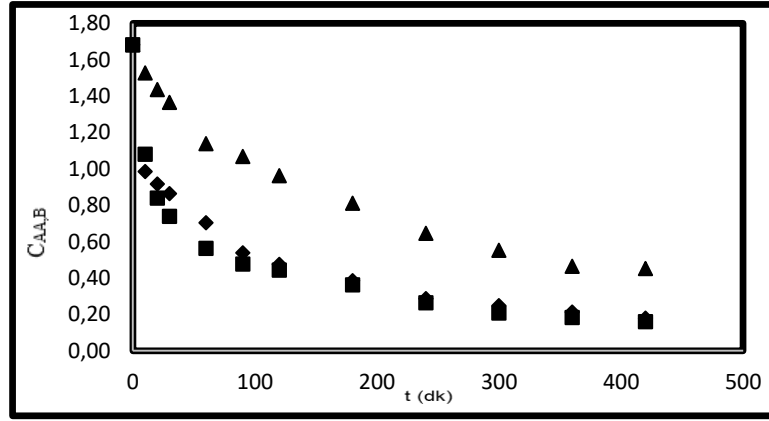
Tablo 4.9: AA-DİBK+TOA– 2N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlesel) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0}= 1,6831$ mol/L).

Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
DİBK		1:1:1	2N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	1,5289	0,0193	0,1349
				20	1,4374	0,0347	0,2110
				30	1,3670	0,0862	0,2299
				60	1,1804	0,1162	0,3865
				90	1,0690	0,1450	0,4691
				120	0,9639	0,1776	0,5416
				180	0,8121	0,2658	0,6052
				240	0,6472	0,3376	0,6983
				300	0,5540	0,3807	0,7484
				360	0,4650	0,4210	0,7971
420	0,4527	0,4480	0,7824				
DİBK+TOA	0,5	1:1:1	2N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	0,9870	0,0985	0,5976
				20	0,9175	0,1306	0,6350
				30	0,8658	0,1480	0,6693
				60	0,7053	0,2282	0,7496
				90	0,5401	0,2704	0,8726
				120	0,4755	0,2855	0,9221
				180	0,3857	0,3194	0,9780
				240	0,2877	0,3313	1,0641
				300	0,2482	0,3901	1,0448
				360	0,2140	0,3924	1,0767
420	0,1796	0,3995	1,1040				
DİBK+TOA	1	1:1:1	2N NaOH	0	1,6381	0,0000	0,0000
				10	1,0820	0,0099	0,5912
				20	0,8406	0,0424	0,8001
				30	0,7394	0,0639	0,8798
				60	0,5644	0,1299	0,9888
				90	0,4772	0,2332	0,9727
				120	0,4439	0,3395	0,8997
				180	0,3626	0,5285	0,7920
				240	0,2644	0,5857	0,8330
				300	0,2085	0,5973	0,8773
				360	0,1832	0,6372	0,8627
420	0,1614	0,6626	0,8591				

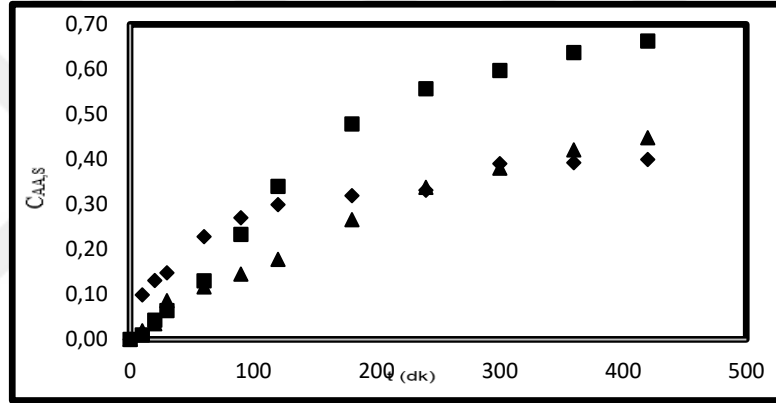
Tablo 4.9’da gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

Tablo 4.9 ’da denemelerden elde edilen verilerin, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazlarına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de gösterilmiştir.

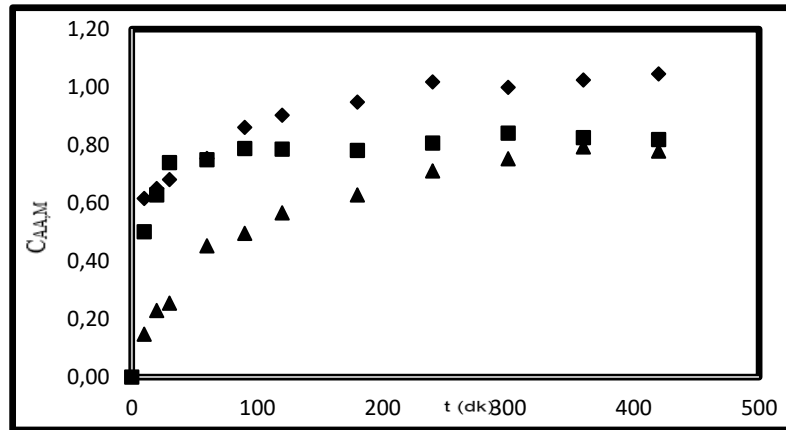
Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22: Asetik asit- DİBK+TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.23: Asetik asit- DİBK-TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:DİBK+0,5mol/L TOA, ■:DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.24: Asetik asit- DİBK-TOA-2N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲:DİBK, ◆:0,5mol/L TOA+DİBK, ■:1mol/L TOA+DİBK.

Yığın (kütlesel) sıvı membran sisteminde başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça %10'luk sulu asetik asit çözeltisi her bir fazın (250devir/dk) sabit karıştırma hızında, membran fazda taşıyıcısı olarak trioktilamin ve seyreltici olarak diizobutil keton kullanıldığı, sıyırıcı fazın 4N NaOH olduğu durumlardaki denemelere ait veriler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.



Tablo 4.10: AA-DİBK+TOA– 4N NaOH sistemlerine ait yığın (kütlesel) sıvı membran deneme sonuçları ($C_{AA,0} = 1,6831$ mol/L).

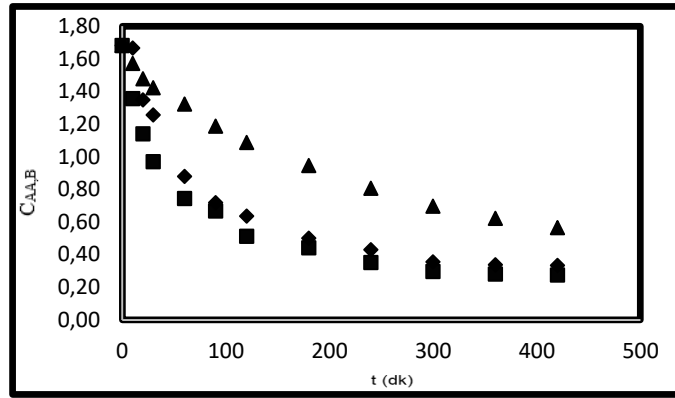
Membran Faz	C_{TOA} (mol/L)	B:M:S Hacim Oranı	Sıyırma Fazı Türü	t (dk)	$C_{AA,B}$ (mol/L)	$C_{AA,S}$ (mol/L)	$C_{AA,M}$ (mol/L)
DİBK	1:1:1	4N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000	
			10	1,5550	0,0275	0,1006	
			20	1,4539	0,0422	0,1870	
			30	1,3935	0,0500	0,2396	
			60	1,2878	0,0957	0,2996	
			90	1,1460	0,1465	0,3906	
			120	1,0432	0,1481	0,4918	
			180	0,8997	0,2780	0,5054	
			240	0,7624	0,3351	0,5856	
			300	0,6544	0,3398	0,6889	
			360	0,5806	0,3564	0,7461	
420	0,4310	0,3780	0,8741				
DİBK+TOA	0,5	1:1:1	4N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	1,6190	0,0174	0,0467
				20	1,2739	0,0346	0,3746
				30	1,1511	0,0689	0,4631
				60	0,7796	0,0873	0,8162
				90	0,6258	0,1651	0,8922
				120	0,5487	0,2484	0,8860
				180	0,4263	0,3704	0,8864
				240	0,3634	0,4234	0,8963
				300	0,2974	0,4257	0,9600
				360	0,1797	0,4289	1,0745
420	0,1429	0,4381	1,1021				
DİBK+TOA	1	1:1:1	4N NaOH	0	1,6831	0,0000	0,0000
				10	1,3224	0,0970	0,2637
				20	1,0999	0,1375	0,4457
				30	0,9245	0,1801	0,5785
				60	0,6989	0,2583	0,7259
				90	0,6239	0,2822	0,7770
				120	0,4755	0,3054	0,9022
				180	0,4074	0,3541	0,9216
				240	0,3226	0,4089	0,9516
				300	0,2268	0,4111	1,0452
				360	0,1639	0,4708	1,0484
420	0,1464	0,4981	1,0386				

Tablo 4.10’da gösterilen sonuçlar besleme ve sıyırma fazlarından belirli aralıklarla alınan numunelerin analizi neticesinde hesaplanıp, membran faz için ise kütle balansından hesaplanmıştır. Denemelere dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

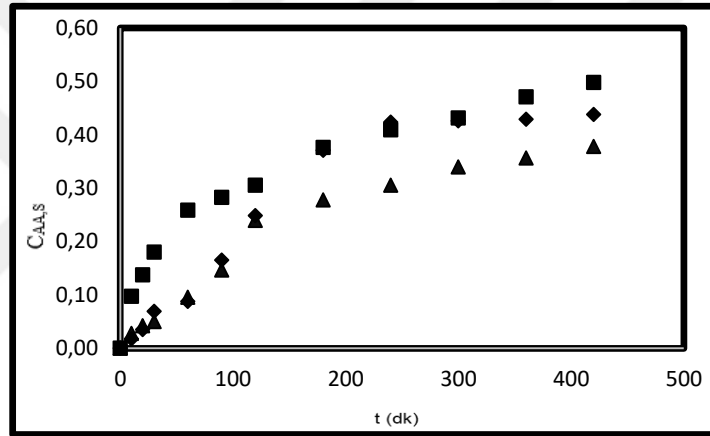
Tablo 4.10’da denemelerden elde edilen verilerin, besleme fazı, sıyırma fazı ve membran fazına ait değişimlerin grafiksel olarak Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmiştir.

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

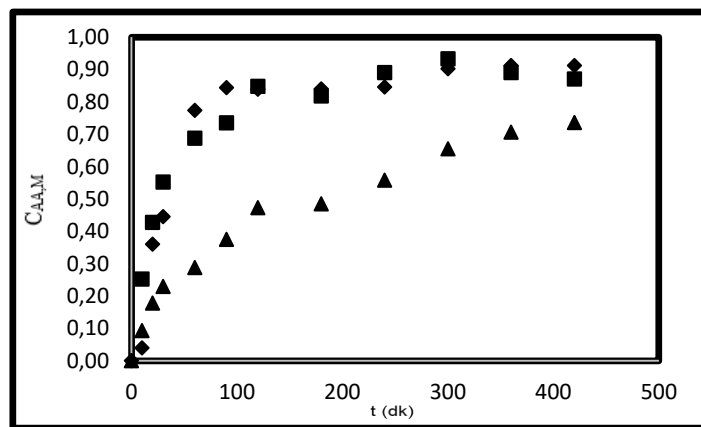




Şekil 4.25: Asetik asit-DİBK+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı besleme fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲: DİBK, ◆: DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.26: Asetik asit-DİBK+TOA-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı sıyırma fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲: DİBK, ◆: DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.



Şekil 4.27: Asetik asit-TOA+DİBK-4N NaOH sisteminde farklı TOA konsantrasyonlarında zamana bağlı membran fazındaki asit miktarları değişimleri: ▲: DİBK, ◆: DİBK+0,5mol/L TOA, ■: DİBK+1mol/L TOA.

Yukarıdaki tablolarda sunulan veriler yardımıyla katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) değerleri hesaplanmış olup sonuçlar Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Asetik asidin yağın (kütlesel) sıvı membran yöntemi ile sulu çözelti içerisinde ayrılmasına ait dağılım katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği yüzdesi (%E) değerleri.

Membran Sistemi	$C_{AA,0}$	$C_{AA,d}$	d	Z_k	%E
OC Su	1,7688	0,9838	0,80	-	44,38
OC+0,5mol/LTOA Su	1,7688	0,7006	1,52	2,14	60,39
OC+1mol/LTOA Su	1,7688	0,6404	1,76	1,13	63,83
OC 2N NaOH	1,7688	1,0204	0,73	-	42,31
OC+0,5 mol/LTOA 2N NaOH	1,7688	0,4109	3,30	2,72	76,77
OC+1mol/LTOA 2N NaOH	1,7688	0,2324	6,61	1,54	86,86
OC 4N NaOH	1,7688	0,4920	0,72	-	72,18
OC+0.5mol/LTOA 4N NaOH	1,7688	0,4448	2,98	2,65	74,85
OC+1mol/LTOA 4N NaOH	1,7688	0,2749	5,43	1,49	84,46
EN Su	1,8344	1,0955	0,67	-	40,28
EN+0.5mol/LTOA Su	1,8344	0,5961	2,08	2,48	67,50
EN+1mol/LTOA Su	1,8344	0,5960	2,08	1,24	67,52
EN 2N NaOH	1,7571	0,8114	1,17	-	53,82
EN+0.5mol/LTOA 2N NaOH	1,7571	0,3393	4,18	2,84	80,69
EN+1mol/LTOA 2N NaOH	1,7571	0,2422	6,25	1,52	86,22

Tablo 4.11 (devam):

Membran Sistemi	C_{AA,0}	C_{AA,d}	d	Z_k	%E
EN 4N NaOH	1,8344	0,7514	1,44	-	59,04
EN+0,5mol/LTOA 4N NaOH	1,6831	0,2687	5,26	2,83	84,03
EN+1mol/LTOA 4N NaOH	1,6831	0,2156	6,81	1,47	87,19
DİBK Su	1,8344	0,9900	0,85	-	46,03
DİBK+0.5mol/LTOA Su	1,8344	0,6074	2,02	2,45	66,89
DİBK+1mol/LTOA Su	1,8344	0,4483	3,09	1,39	75,56
DİBK 2N NaOH	1,6831	0,4527	2,72	-	73,10
DİBK+0,5mol/LTOA 2N NaOH	1,6831	0,1796	8,37	3,00	89,33
DİBK+1mol/LTOA 2N NaOH	1,6831	0,1614	9,43	1,52	90,41
DİBK 4N NaOH	1,6831	0,4310	2,90		74,39
DİBK+0.5mol/LTOA 4N NaOH	1,6831	0,1429	10,78	3,08	91,51
DİBK+1mol/LTOA 4N NaOH	1,6831	0,1464	10,49	1,54	91,30

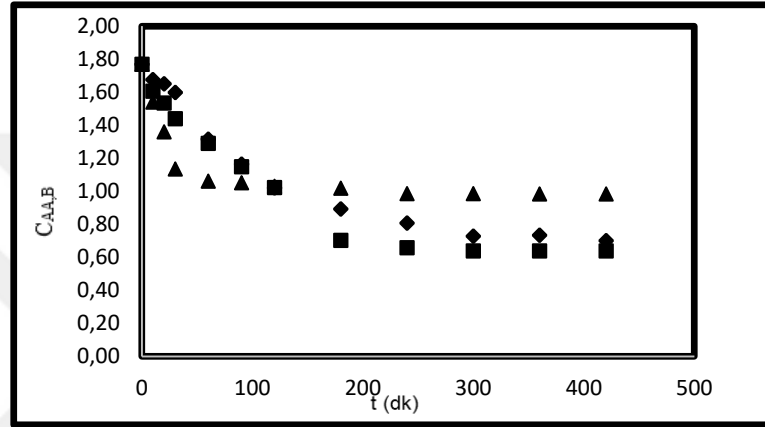
4.3. YIĞIN (KÜTLESEL) SIVI MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELER

Analiz sonucu yığın (kütleli) sıvı membranların ayırma performanslarını etkileyen parametreler;

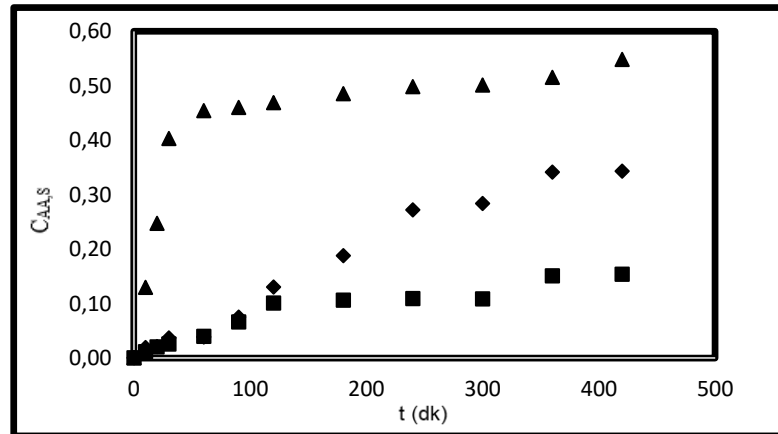
- Taşıyıcı Madde Etkisi,
- Çözücü Türü Etkisi,
- Sıyırıcı Faz Türü Etkisi dir.

4.3.1. Taşıyıcı Madde Etkisi

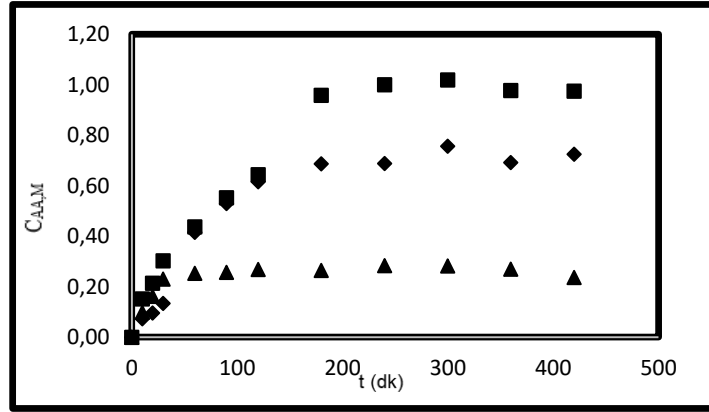
Taşıyıcı madde etkisini belirgin bir şekilde gözlemlemek amacıyla membran fazda çözücü olarak 1-oktanol, sıyırma fazda su-2N NaOH-4N NaOH bulunduğu ve membran fazda taşıyıcı olmadığı ve 0,5mol/L - 1mol/L konsantrasyonlarında TOA taşıyıcı bulunması durumlarına ait grafikler Şekil 4.28-Şekil 4.36'da gösterilmiştir.



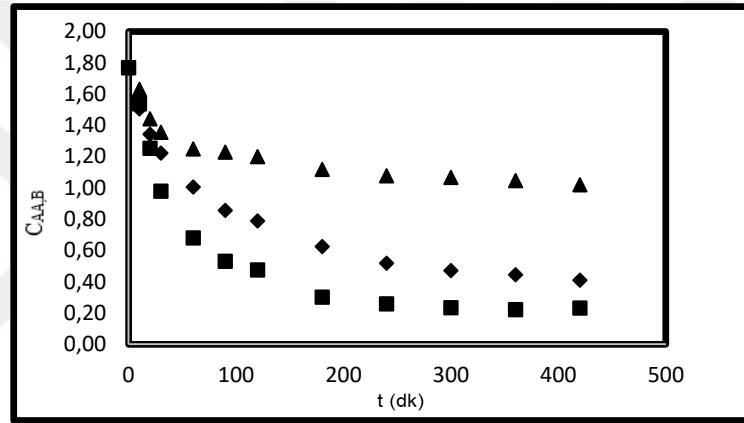
Şekil 4.28: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L TOA-Su.



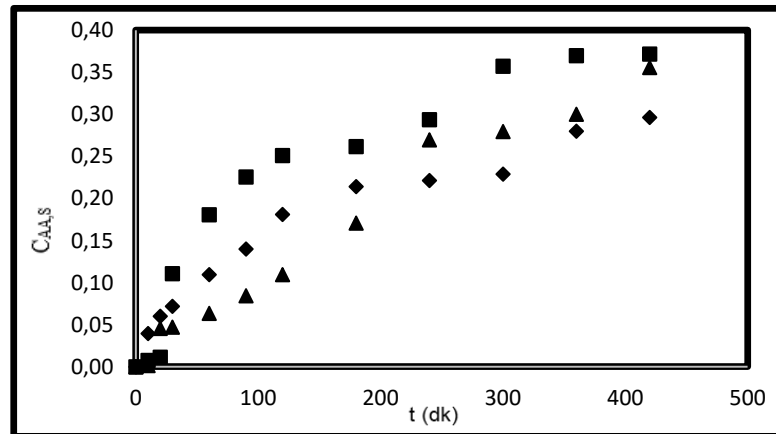
Şekil 4.29: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L TOA-Su.



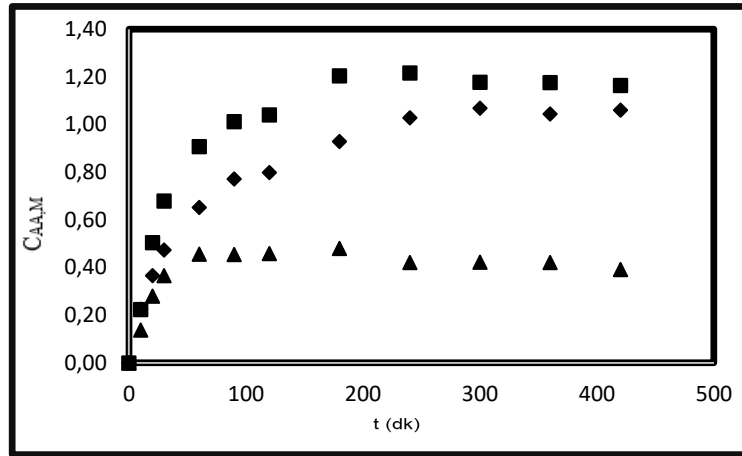
Şekil 4.30: AA-OC+TOA-Su sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-Su, ◆:OC+0,5mol/L TOA-Su, ■:OC+1mol/L T0A-Su.



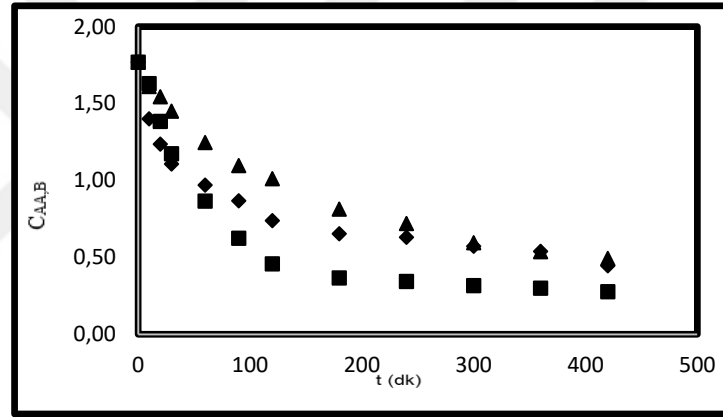
Şekil 4.31: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-2N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-2N NaOH.



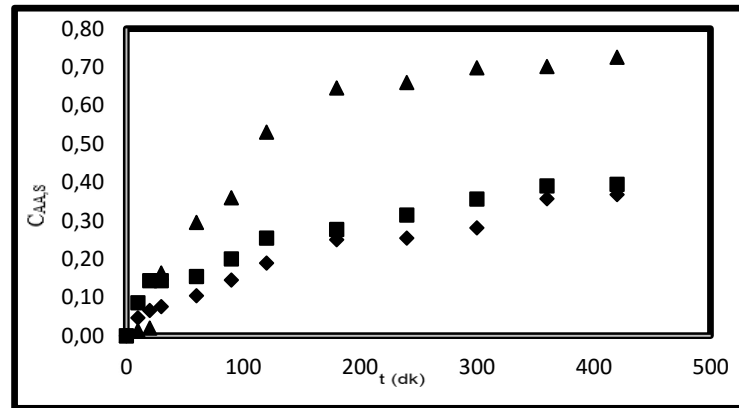
Şekil 4.32: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-2N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■:OC+1mol/L T0A-2N NaOH.



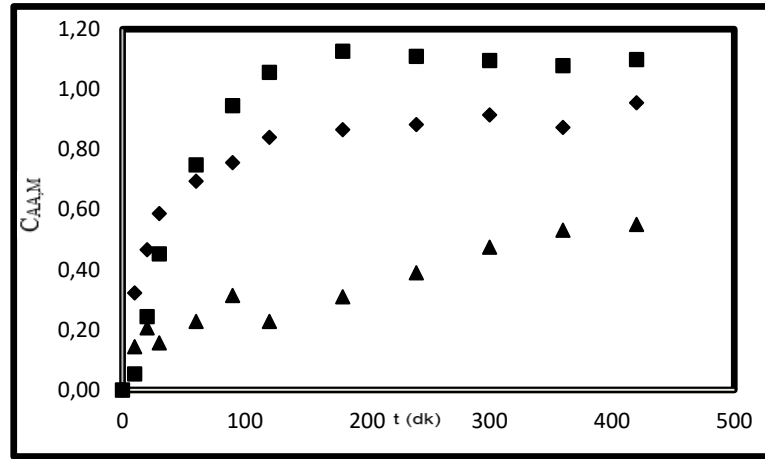
Şekil 4.33: AA-OC+TOA-2N NaOH sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: OC-2N NaOH, ◆: OC+0,5mol/L TOA-2N NaOH, ■: OC+1mol/L TOA-2N NaOH.



Şekil 4.34: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: OC-4N NaOH, ◆: OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■: OC+1mol/L TOA-4N NaOH.



Şekil 4.35: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: OC-4N NaOH, ◆: OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■: OC+1mol/L TOA-4N NaOH.

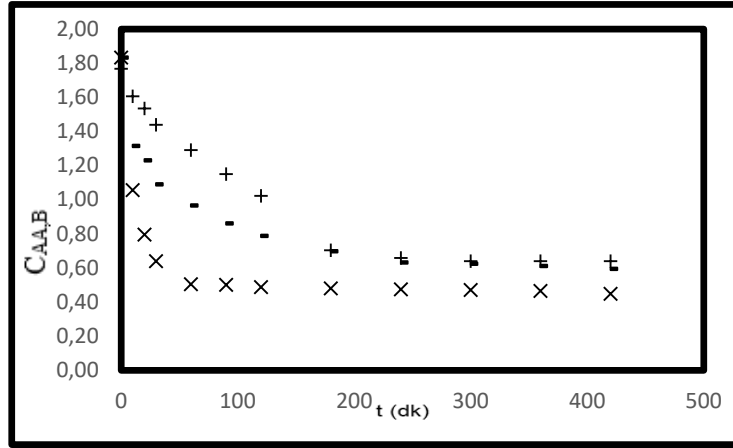


Şekil 4.36: AA-OC+TOA-4N NaOH sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲:OC-4N NaOH, ◆:OC+0,5mol/L TOA-4N NaOH, ■: OC+1mol/L TOA-4N NaOH.

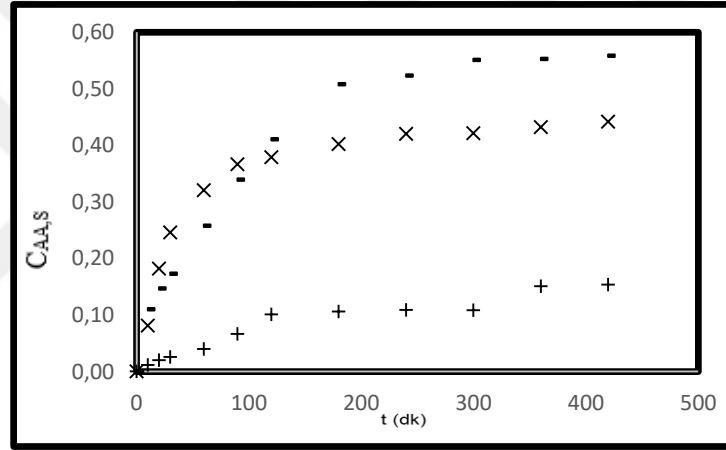
Şekil 4.28-Şekil4.36 incelendiğinde; sıyırma fazının 4N NaOH olduğu durumda membran fazda reaktan miktarı arttıkça sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, membran fazda kalan asit miktarı en fazla olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.2. Çözücü Türü Etkisi

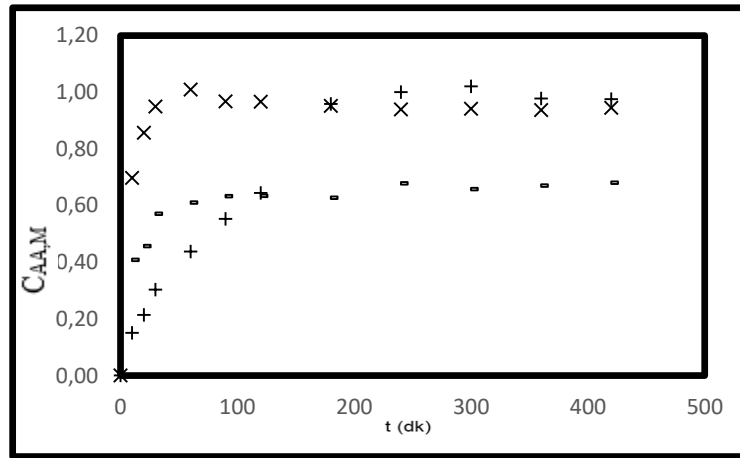
Farklı çözücü etkisini gözlemlemek amacıyla membran fazda 1mol/L taşıyıcı ve sıyırma fazın su olduğu durum için incelenen her bir çözücünün besleme, membran ve sıyırma fazda zamana bağlı asit konsantrasyonları değişimleri Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da sunulmuştur.



Şekil 4.37: AA-çözücü+1mol/LTOA-Su sisteminde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +: OC, -:EN, x:DİBK.



Şekil 4.38: AA-çözücü+1mol/LTOA-Su sisteminde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +: OC, -:EN, x:DİBK.

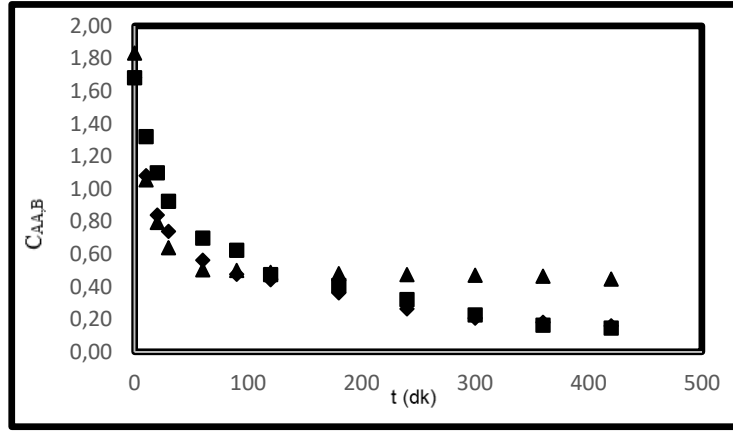


Şekil 4.39: AA-çözücü+1mol/LTOA-Su sisteminde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: +: OC, -:EN, x:DİBK.

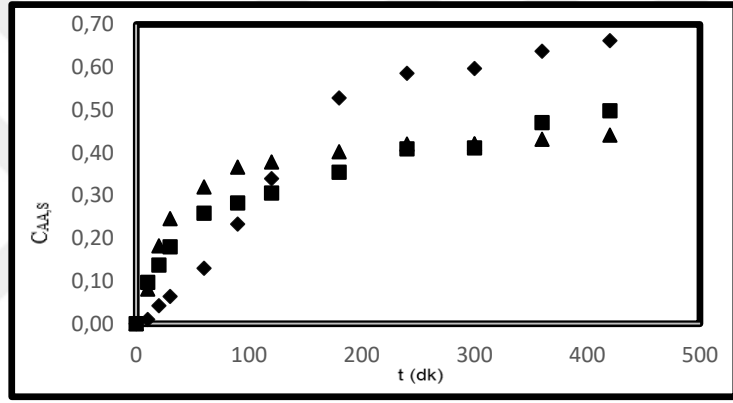
Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 incelendiğinde; membran fazında 1mol/L taşıyıcı ve sıyırma fazının su olduğu durumda sıyırma fazına geçen yüksek asit miktarı etil nonanoat kullanıldığında, membran fazda kalan yüksek asit miktarı 1-oktanol kullanıldığında gözlemlenmiştir.

4.3.3. Sıyırıcı Faz Türü Etkisi

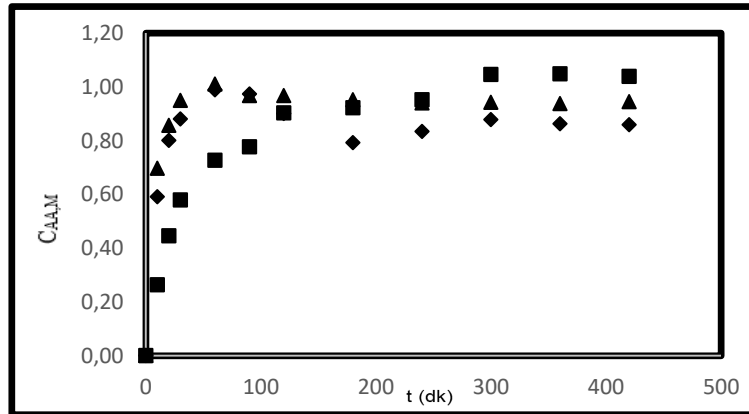
Sıyırıcı faz türü etkisini gözlemek amacıyla membran fazda çözücü olarak diizobutil keton ve 1mol/L taşıyıcı bulunduğu durumda sıyırıcı faz olarak su, 2N NaOH ve 4N NaOH bulunduğu durumlardaki besleme, membran ve sıyırıcı faz asit konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de sunulmuştur.



Şekil 4.40: AA-DİBK+1mol/L TOA-sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı besleme fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: Su, ◆: 2N NaOH, ■: 4N NaOH.



Şekil 4.41: AA-DİBK+1mol/L TOA-sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı sıyırma fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: Su, ◆: 2N NaOH, ■: 4N NaOH.



Şekil 4.42: AA-DİBK+1mol/L TOA-sıyırıcı faz sistemlerinde zamana bağlı membran fazında bulunan asit konsantrasyonu değişimi: ▲: Su, ◆: 2N NaOH, ■: 4N NaOH.

Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42 incelendiğinde; sıyırma fazının su olduğu durumda sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı, sıyırma fazının 4N NaOH olduğu durumda membran fazda kalan asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Asetik asidin sulu çözeltilerinden yağın (kütlesel) sıvı membranlarla ayrılmasının incelendiği bu çalışmada membran fazda çözücü türü, reaktan miktarı ve sıyırıcı faz türü ve konsantrasyonunun ayırma etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılması amacıyla membran denemelerinde incelenen çözücü ve reaktan konsantrasyonlarında reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 5.1’de sunulmuştur.

Tablo 5.1: İncelenen sistemler için reaktif ekstraksiyon ve yağın (kütlesel) sıvı membran denemelerine ait dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z_k) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri.

Çözücü	Reaktif Ekstraksiyon	d	Z	%E	BLM	d	Z_k	%E
	$C_{TOA,0} = 0 \text{ mol/L}$	0,62	-	27,60				
	$C_{TOA,0} = 0,5 \text{ mol/L}$	1,6	2,45	54,90				
	$C_{TOA,0} = 1 \text{ mol/L}$	3,41	1,56	72,50				
OC					AA: OC: Su	0,7979	-	44,3804
					AA: OC+0.5 TOA: Su	1,5247	2,1364	60,3912
					AA: OC+1 TOA: Su	1,7650	1,1291	63,8342
					AA: OC: 2N NaOH	0,7330	-	42,3112
					AA:OC+0.5 TOA:2N NaOH	3,3047	2,7158	76,7696
					AA: OC+1 TOA: 2N NaOH	6,6110	1,5364	86,8611
					AA: OC: 4N NaOH	0,7218	-	72,1752
					AA:OC+0.5 TOA:4N NaOH	2,9763	2,6479	74,8508
					AA: OC+1 TOA: 4N NaOH	5,4343	1,4939	84,4584

	$C_{TOA,0}=0\text{mol/L}$	0,13	-	5,24				
	$C_{TOA,0}=0,5\text{mol/L}$	1,15	2,16	43,82				
	$C_{TOA,0}=1\text{ mol/L}$	1,67	1,24	56,08				
EN					AA: EN: Su	0,6745	-	40,2802
					AA: EN+0.5 TOA: Su	2,0773	2,4766	67,5044
					AA: EN+1 TOA: Su	2,0789	1,2386	67,5207
					AA: EN: 2N NaOH	1,1655	-	53,8216
					AA:EN+0.5 TOA:2N NaOH	4,1786	2,8356	80,6898
					AA: EN+1 TOA: 2N NaOH	6,2547	1,5149	86,2159
					AA: EN: 4N NaOH	1,4413	-	59,0374
					AA:EN+0.5 TOA:4N NaOH	5,2635	2,8288	84,0346
					AA: EN+1 TOA: 4N NaOH	6,8070	1,4675	87,1910
		$C_{TOA,0}=0\text{ mol/L}$	0,24	-	7,12			
	$C_{TOA,0}=0,5\text{mol/L}$	1,58	2,57	51,63				
	$C_{TOA,0}=1\text{ mol/L}$	2,54	1,55	63,80				
DIBK					AA: DIBK: Su	0,8529	-	46,0314
					AA: DIBK+0.5 TOA: Su	2,0201	2,4540	66,8884
					AA: DIBK+1 TOA: Su	3,0919	1,3861	75,5615
					AA: DIBK: 2N NaOH	2,7179	-	73,1032
					AA:DIBK+0.5TOA:2NNaOH	8,3714	3,0070	89,3292
					AA:DIBK+1TOA:2N NaOH	9,4281	1,5217	90,4106
					AA: DIBK: 4N NaOH	2,9048	-	74,3904
					AA:DIBK+0.5TOA:4NNaOH	10,7817	3,0805	91,5123
					AA: DIBK+1 TOA: 4N NaOH	10,4932	1,5367	91,2992

Tablo 5.1 incelendiğinde reaktif ekstraksiyon denemelerinde organik fazda reaktan miktarı arttıkça ekstraksiyon etkinliğinin arttığı görülmektedir. İncelenen sistemlere ait sıvı membran denemeleri sonuçları incelendiğinde membran fazda reaktan ilavesi ve miktarının arttırılması ekstraksiyon etkinliği değerlerini arttırmıştır. Sıyırıcı fazda NaOH kullanımının da ekstraksiyon etkinliği değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan, incelenen çözücüler ve aynı reaktan miktarları için sıvı membranların daha yüksek dağılma katsayısı ve etkinlik değerlerine sahip olması ve kontinü kullanım olanağıyla alternatif bir ayırma işlemi olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.]



KAYNAKLAR

- [1]. Shin, Kim, Lee, Mohapatra, Ahn, Bae, A Solvent Extraction Approach to Recover Acetic Acid from Mixed Waste Acids Produced During Semiconductor Wafe Process, Journal of Hazardous Materials-8441 ; No. of Pages7 , 2008.
- [2]. M. Malveda, Acetic Acid, Ceh Report 602.5000, Sri International, 2007
(<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/602.5000>).
- [3]. H. Strathmann, (Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities' AIChE Journal, 2001.
- [4]. M. A. Pacheco, C.L. Marshall, ' ' Review of dimethy carbonate (DMC) manufacture and ist characteristics as a fuel addivite ' ', Energy Fuels 11 (1997) 2-29.
- [5]. R. Jiratananon, A. Chanachai, R. Y. M. Huang, D. Uttapap, ' ' Perveparation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxy ethylcellulose (CS/HEC) composite membranes I.Effect of operating conditions'', Journal of Membrane Science 195 (2002) 143-151.
- [6]. Kaya Doğan, T., Yiğın (Bulk) Sıvı Membranların Ayırma Performanslarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2017) 100.
- [7].Wankat, P.C., 2011, *Separation Process Engineering Includes Mass Transfer Analysis*,3rd Ed., Prentice Hall, ISBN:0-13-138227-6.
- [8]. Akdoğan, A.Y., 2015, Ayırma Prosesleri-Ekstraksiyon, *İnovatif Kimya Dergisi*, (18),19.
- [9]. Swaine, R. L., Swaine J., 1988, Citrus Oils: Processing, Technology, and Applications, *Perfume & Flavorist*, 13, 2-20.
- [10]. Gülbaran E. (1981) Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları Cilt – III Kütle İletimi ve Uygulamaları, İTÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları Sayı 137, İstanbul.
- [11]. Seader, J.D., Henley, E. J., Roper, D.K., 2015, *Separation Process Principles*, 3rd Ed., John Willey&Son's, Inc. United States of America, ISBN: 978-0-470-48183-7.
- [12]. Brown, G.G., 1955, *Unit Operations*, John Willey&Sons, Inc., New York,297.
- [13]. Treybal, R.E., 1951, *Liquid Extraction*, 1st Ed.,MacGraw-Hill Book Company,Inc., NewYork-Toronto-London.
- [14]. Madan, R.L., 2015, *Physical Chemistry*, MacGraw-Hill Education (India) Private Limited, New Delhi, ISBN: 12-5906-254-6.
- [15]. www.mhilmieren.com/fizikoll3.doc

- [16]. Kertes, A.S., King, C.J., 1986, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids, *Bioeng.*, 28,269-282
- [17]. Datta, D., Kumar, S., Uslu, H., 2015, Status of The Reactive Extraction As A Method of Separation, *Journal of Chemistry*, Vol2015,16,Article ID:853789.
- [18]. Bizek, V., Horacek, J., Kousova, A. Herberger, P., 1992, Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine, *Chemical Engineering Science*, vol.47,1433-1440.
- [19]. Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, T., Sasaki, K., Hori, F., 1990, Extracition Chemistry of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphine Oxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*,734-737.
- [20]. Bart, H.J., 2001, *Reactive Extraction*, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN:978-3-642-07430-1, Chapter 1,8-9.
- [21]. Hong, Y.K., Hong, W.H., Han, D.H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, (6)386-394.
- [22]. Tuyun, A.F., Uslu, H., Gökmen, S., Yorulmaz, Y.,2010, Pikolinik Asidin Tri-Oktil Amin (TOA) ile Reaktif Ekstraksiyonu, *UKMK9* , Ankara.
- [23]. Kahya, E., 2000, Laktik Asidin Fermantasyon Ortamından Reaktif Ekstraksiyon ile Ayırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24]. İnci, İ, Hasdemir, M., Bilgin, M., Aydın, A., 1998, *Laktik Asitin Alamin-336 ile Çeşitli Seyreltici Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonunun İncelenmesi*, Tr. J. Engin. Environ. Sci., 24(2000)45-51.
- [25]. Winston, H. W. S., Sirkar, K. K. 1992. Membran Handbook, Editör, H. W. S. Winston, K. K. Sirkar, First Edition, Chapman and Hall, USA.
- [26]. Bal, M.,2006, *Seyreltik Bakır Çözeltilerinden Destekli Sıvı Membran Prosesleri ilke Bakırın Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [27]. Salt, Y., Dinçer, S., 2006, Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, *Sigma Mühendislik ve Fen bilimleri Dergisi*, 4.
- [28]. Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2006, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, ISBN:978-8880800637.
- [29]. Baker, R. W.,2004, *Membrane Technology and Applications*, 2nd Ed., JohnWiley& Son's, England, ISBN:97870470854457.
- [30]. Drioli, E., Curcio, E., Fontananova, E., 2006, Mass Transfer Operations-Membrane Separations, *Chemical Engineering and Chemical Process Technology*, Italy.

- [31]. Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2006, İleri Arıtımda Sıvı Membranlar, *Journal of Engineering and Natural Science*, Sigma,2006/2.
- [32]. Acar, F.N., Malkoç, E., 2002, Sıvı Membranların Mekanizması ve uygulama Alanları, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2),255-263.
- [33]. Yıldız, Y., 2008, *Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Sıvı Membranla Ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34]. Pattlio, C., 1995, *Membranes Liquid Membranes in Particular*, Rensselaer Polytechnic Institute.
- [35]. Kışlık, V. S., 2010, *Liquid Membrane Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Amsterdam-The Netherlands, ISBN:978-0-444-53218-3.
- [36]. Bartsch, R. A., Way, J. D., 1996, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series American Chemical Society Washington DC, ISBN:9780841234475.
- [37]. Noble, R. D., Stern, S. A., 1995, *Membrane Separations Technology Principles and Applications*, Elsevier Science B. V., Amsterdam-The Netherlands, 0 444 81633 X.
- [38]. Mulder, M. 1991. *Basic Principles of Membrane Technology*, Chapman and Hall.
- [39]. Kamiński, W., Kwapiński, 2000 Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol9, (1)37-43.
- [40]. Schlosser, Š., Sabolová, E., 1999, Transport of Butyric Acid Through Layered Bulk Liquid Membranes, *Chemical Papers*,53(6),403-411.
- [41]. Cichy, W., Schlosser, Š., Szymanowski, J., 2005, Extraction and Pertraction of Phenol Through Bulk Liquid Membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(2),189-197.
- [42]. J.A. Jonsson, L. Mathiasson, Membrane extraction techniques for sample preparation, *Adv. Chromatogr.* 41(2001)53.
- [43]. Basu, R., Sirkar, K.K., 1991, Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Separation of Citric Acid, *AIChE Journal*, 37(3), 383-393.
- [44]. Wiencek J.M., Hu S-Y., Raghuraman B., ‘‘Use of Emulsions, Microemulsions, and Hollow Fiber Contactors as Liquid Membranes’’, 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 319-328.
- [45]. Kaur, A., Vohra, D.K., 2009, Study of Bulk Liquid Membrane as a Separation Technique to Recover Acetic and Propionic Acids from Dilute Solutions, *Indian Journal of Chemical Technology*, 66(1), 25-34.

- [46]. Martı, M. E., Oflaz, K., 2013, Formik Asidin Alamine-336 ve Çeşitli Çözücülerle Tepkimeli Özütlenmesi, *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 1,3.
- [47]. Li, Z., Qui, W., Dai, Y., 2002, Liquid-Liquid Equilibria of Acetic Propionic Butyric and Valeric Acids with Trioctylamine as Extractant , *Journal of Chemical Eng. Data*, 47, 843-848.
- [48]. Aşçı, Y. S., Dramur, U. M., Bilgin, M., 2010, Formik Asitin Sulu Ortamdan Reaktif Ekstraksiyon Yöntemi ile Ayrılmasının İncelenmesi, *9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, UKMK-IX, Ankara.
- [49]. Baylan, N., Çehreli, S., Özparlak, N., 2019, Ionic Liquids As Bulk Liquid Membranes on Levulinic Acid Removal:A Design Study, *Journal of Molecular Liquids*, Vol266, 229-308
- [50]. Kumar, S., Datta, D., Babu, B.V., 2011, Differential Evolution Approach for Reactive Extraction of Propionic Acid using Tri-n-Butyl Phosphate (TBP) in kerosene and 1-Dekanol, *Material and Manufacturing Processes*, 26, 1222-1228.
- [51]. Şahin, S., Bayazit, Ş.S., Bilgin, M., İnci, İ., 2010, Investigation of Formic Acid Separation from Aqueous Solutions by Reactive Extraction: Effects of Extractant and Diluent, *Journal of Chemical Eng. Data*, 55,1519-1522.
- [52]. Li, Z., Qui, W., Dai, Y., 2003, Liquid -Liquid Equilibria of Aueous Acetic Acid Darivatives with Trioctylamine and Select Organic Diluents, *Journal of Chemical Eng. Data China*,48, 1113-1119.
- [53]. Baylan, N., Çehreli, S., Özparlak, N., 2017, Transport and Separation of Carboxylic Acids Through Bulk Liquid Membranes Containing Tributylamine, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol38, no:6, 895-900.
- [54]. Baylan, N., Çehreli, S., Özparlak, N., 2019, Removal of Acetic Acid From Aqueous Solutions Using Bulk İonic Liquid Membranes: A transport and Experimental Design Study, *Separation and Purification Technology*, Vol224, 51-61
- [55]. Başlıoğlu, B., 2012, *Karboksilli Asitlerin Sulu Ortamlardan Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Ayrılmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56]. Qin, Y., Sheth, J.P., Sirkar, K.K., 2003, Pervaporation Membranes That Are Highly Selective for Acetic Acid over Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*New Jersey, 42,582-595.
- [57]. Kabra, M. M., Netke, S.A., Sowant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar, V.G., 1995, Pervaporative Separation of Carboxylic Acid-Water Mixtures, *Separation Technology India*,5,259-263.
- [58]. Schlosser, Š., Sabolová, E., Kertész, R., Kubısová, L., 2001, Factors İnfluencing Transport Through Liquid Membranes and Membrane Based Solvent Extraction, *Journal.Sep. Sci.* 24, 509-518.

- [59]. Juang, R.S., Huang, R. H., Wu, R.T., 1997, Separation of Citric and Lactic Acids in Aqueous Solutions by Solvent Extraction and Liquid Membrane Processes, *Journal of Membrane Science Taiwan*,136, 89-99.
- [60]. Özparlak, N., 2014, *Bazı Organik Asitlerin Sulu Çözeltilerinden Amin İçeren Yağın Sıvı Membranla Ayrılmasının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61]. Başlıoğlu, B., 2007, *Su-Karboksilik Asit Karışımı- Çözücü Dörtlü Sistemlerinin Sıvı-Sıvı Denge Verileri*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. |



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Dilara Erdemli
Doğum Yeri	Bahçelievler/İSTANBUL
Doğum Tarihi	12.02.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05396982886
E-Posta Adresi	erdemli-d@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Beykent Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Makale ve Bildiriler	