



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROPIYONİK ASİTİN İYONİK SIVILARLA REAKTİF  
EKSTRAKSİYONU ve DENEYSEL TASARIMI



Emine AYAN

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 25.04.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

*7/18/18*

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi

*Ismail İnci*

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

*Nil Acarali*

Doç. Dr. Nil ACARALI  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalurji Fakültesi

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 öğrenimim ve tez sürecim boyunca tecrübeleri ve bilgileriyle bana yol gösteren, her türlü destek ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca her konuda bana yardım eden, her zaman yanımda olan, bilgisini ve zamanını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Nilay BAYLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sürecince bana her türlü konuda yardımcı olmaya çalışan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana karşı hiçbir yardımını esirgemeyen arkadaşlarıma ve bu süreçte her zaman en büyük destekçilerimden birisi olan biricik teyzeme teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi manevi tüm desteklerini hep yanımda hissettiğim, her zaman daha iyisi olmak için daha fazla çalışmam gerektiğinde, daha fazla mücadele ettiğimde, kırıldığımda ya da pes etmeye kalktığımda bana asla vazgeçmemem gerektiğini öğreten ve ne olursa olsun hep beni destekleyen aileme başta annem Gülşen AYAN olmak üzere, babam Erdoğan AYAN ve canım kardeşim Esra AYAN'a benim için yaptıkları fedakarlıklar için sonsuz teşekkürler ederim.

Mart 2019

Emine AYAN

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>3</b>
2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ VE REAKTİF AYIRMA .....	3
2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON .....	4
2.3. İYONİK SIVILAR.....	6
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>9</b>
3.1. PROPİYONİK ASİT.....	9
3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İYONİK SIVILAR .....	10
3.2.1. 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat .....	10
3.2.2. 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil) imid .....	11
3.3. TAŞIYICI REAKTİF.....	12
3.3.1. Tribütil Fosfat.....	12
3.4. DENEYSEL YÖNTEM .....	13
3.5. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI .....	14
3.5.1. YANIT YÜZEY METODU .....	15
3.5.1.1. Merkezi Kompozit Tasarımı.....	16
3.5.1.2. Box-Behnken Tasarımı.....	17
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>19</b>
4.1. OPTİMUM SÜRENİN BELİRLENMESİ.....	19
4.2. AYIRMA ÜZERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ.....	19
4.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIMI .....	29
4.3.1. Propiyonik Asitin [HMIM][PF <sub>6</sub> ] ile Merkezi Kompozit Tasarımı.....	30
4.3.1.1. Deneysel Veriler .....	30

4.3.1.2. <i>Deneysel Tasarım Verileri</i> .....	30
4.3.2. Propiyonik Asitin [HMIM][Tf <sub>2</sub> N] ile Merkezi Kompozit Tasarımı .....	36
4.3.2.1. <i>Deneyisel Veriler</i> .....	36
4.3.2.2. <i>Deneysel Tasarım Verileri</i> .....	36
4.4. BOX-BEHNKEN TASARIMI.....	41
4.4.1. Propiyonik Asitin [HMIM][PF <sub>6</sub> ] ile Box-Behnken Tasarımı.....	41
4.4.1.1. <i>Deneyisel Veriler</i> .....	41
4.4.1.2. <i>Deneysel Tasarım Verileri</i> .....	42
4.4.2. Propiyonik Asitin [HMIM][Tf <sub>2</sub> N] ile Box-Behnken Tasarımı .....	47
4.4.2.1. <i>Deneyisel Veriler</i> .....	47
4.4.2.2. <i>Deneysel Tasarım Verileri</i> .....	47
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>63</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Reaktif ayırma işlemi şematik gösterimi. ....	3
Şekil 3.1: Propiyonik asit 2D ve 3D yapısal gösterim. ....	9
Şekil 3.2: Üç faktör için Merkezi Kompozit Tasarımı.....	17
Şekil 3.3: Üç faktör için Box-Behnken Tasarımı.....	18
Şekil 4.1: Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonunun zamanla değişimi. ....	19
Şekil 4.2: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi.....	21
Şekil 4.3: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi. ....	21
Şekil 4.4: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi. ....	21
Şekil 4.5: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi. ....	23
Şekil 4.6: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi. ....	23
Şekil 4.7: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi. ....	23
Şekil 4.8: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi.....	26
Şekil 4.9: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.....	26
Şekil 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi. ....	26
Şekil 4.11: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi.....	28
Şekil 4.12: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.....	28

<b>Şekil 4.13:</b> Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi. ....	28
<b>Şekil 4.14:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği. ....	34
<b>Şekil 4.15:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Merkezi Kompozit Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri. ....	35
<b>Şekil 4.16:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği. ....	39
<b>Şekil 4.17:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu ve su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Merkezi Kompozit Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri. ....	40
<b>Şekil 4.18:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemine ait Box-Behnken Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği. ....	44
<b>Şekil 4.19:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Box-Behnken Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri. ....	46
<b>Şekil 4.20:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemine ait Box-Behnken Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği. ....	50
<b>Şekil 4.21:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Box-Behnken Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri. ....	51
<b>Şekil 5.1:</b> Su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi. ....	52
<b>Şekil 5.2:</b> Başlangıç asit konsantrasyonu ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi. ....	53



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Propiyonik asitin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasına ilişkin literatür çalışmaları.....	6
<b>Tablo 2.2:</b> Karboksilik asitlerin iyonik sıvılarla ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyonu üzerine literatür çalışmaları. ....	8
<b>Tablo 3.1:</b> Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	9
<b>Tablo 3.2:</b> 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat özellikleri.....	11
<b>Tablo 3.3:</b> 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil) imid özellikleri.....	11
<b>Tablo 3.4:</b> Tribütil Fosfatın fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	12
<b>Tablo 4.1:</b> Propiyonik asitin farklı başlangıç asit konsantrasyonları için [HMIM][PF <sub>6</sub> ] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları (su/organik faz oranı:1).....	20
<b>Tablo 4.2:</b> Propiyonik asitin farklı başlangıç asit konsantrasyonları için [HMIM][Tf <sub>2</sub> N] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları (su/organik faz oranı:1).....	22
<b>Tablo 4.3:</b> Propiyonik asitin farklı su/organik faz oranları için [HMIM][PF <sub>6</sub> ] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları. ....	25
<b>Tablo 4.4:</b> Propiyonik asitin farklı su/organik faz oranları için [HMIM][Tf <sub>2</sub> N] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları. ....	27
<b>Tablo 4.5:</b> Merkezi Kompozit Tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri.....	29
<b>Tablo 4.6:</b> Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemleri. ....	29
<b>Tablo 4.7:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.....	30
<b>Tablo 4.8:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı verileri.....	31
<b>Tablo 4.9:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında ekstraksiyon etkinliği için ANOVA sonuçları. ....	31
<b>Tablo 4.10:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler. ....	32
<b>Tablo 4.11:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N ] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.....	36

<b>Tablo 4.12:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı verileri.....	37
<b>Tablo 4.13:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında ekstraksiyon etkinliği için ANOVA sonuçları. ....	37
<b>Tablo 4.14:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler. ....	38
<b>Tablo 4.15:</b> Box- Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemleri. ....	41
<b>Tablo 4.16:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.....	42
<b>Tablo 4.17:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemi için Box-Behnken Tasarımı verileri. ....	42
<b>Tablo 4.18:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sisteminin Box-Behnken Tasarımı ekstraksiyon etkinliği (Y) için ANOVA sonuçları.....	43
<b>Tablo 4.19:</b> Propiyonik asit-[HMIM][PF <sub>6</sub> ] sistemine ait Box-Behnken Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler. ....	43
<b>Tablo 4.20:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.....	47
<b>Tablo 4.21:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemi için Box-Behnken Tasarımı verileri.....	48
<b>Tablo 4.22:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sisteminin Box-Behnken Tasarımı ekstraksiyon etkinliği (Y) için ANOVA sonuçları. ....	48
<b>Tablo 4.23:</b> Propiyonik asit-[HMIM][Tf <sub>2</sub> N] sistemine ait Box-Behnken Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler. ....	49
<b>Tablo 5.1:</b> Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraksiyon etkinliği model denklemleri. ....	53
<b>Tablo 5.2:</b> Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu sonucu elde edilen optimizasyon sonuçları. ....	54

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>D</b>	: Dağılma katsayısı
<b>Z</b>	: Yükleme değeri
<b>C<sub>PA,org</sub></b>	: Organik fazdaki propiyonik asit konsantrasyonu
<b>C<sub>TBP,0</sub></b>	: Başlangıç TBP konsantrasyonu
<b>C<sub>PA,raf</sub></b>	: Rafinat fazdaki propiyonik asit konsantrasyonu
<b>C<sub>PA,0</sub></b>	: Başlangıç propiyonik asit konsantrasyonu
<b>C<sub>CA,0</sub></b>	: Başlangıç asit konsantrasyonu
<b>C<sub>CA,org</sub></b>	: Organik fazdaki asit konsantrasyonu
<b>C<sub>CA,raf</sub></b>	: Rafinat fazdaki asit konsantrasyonu
<b>C<sub>R,0</sub></b>	: Reaktanın başlangıç konsantrasyonu
<b>pH<sub>org</sub></b>	: Organik fazdaki pH değeri
<b>pH<sub>raf</sub></b>	: Rafinat fazdaki pH değeri
<b>E</b>	: Ekstraksiyon etkinliği
<b>R<sup>2</sup></b>	: Regresyon katsayısı
<b>R<sup>2</sup><sub>Adj</sub></b>	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
<b>R<sup>2</sup><sub>Pred</sub></b>	: Öngörülen regresyon katsayısı
<b>t</b>	: Saat

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>PA</b>	: Propiyonik asit
<b>TBP</b>	: Tribütil fosfat
<b>TOA</b>	: Trioktil amin
<b>TRPO</b>	: Trialkil fosfonik oksit
<b>TOPO</b>	: Trioktil fosfonik oksit
<b>MIBK</b>	: Metil izobütil keton
<b>NaOH</b>	: Sodyum hidroksit
<b>[HMIM][PF<sub>6</sub>]</b>	: 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat
<b>[HMIM][Tf<sub>2</sub>N]</b>	: 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil) imid

**AP** : Yeterli hassasiyet  
**CV** : Varyasyon katsayısı



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### PROPIYONİK ASİTİN İYONİK SIVILARLA REAKTİF EKSTRAKSİYONU ve DENEYSEL TASARIMI

**Emine AYAN**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ**

Gıda, kozmetik, ilaç ve polimer endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan karboksilik asitlerden biri olan propiyonik asit değerli bir ticari üründür. Bu denli yaygın kullanımı propiyonik asitin sulu çözeltilerden ve endüstriyel atık sulardan geri kazanımı gerekliliğini kaçınılmaz kılmıştır.

Propiyonik asitin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılmasında farklı ayırma yöntemleri kullanılmakla birlikte reaktif ekstraksiyon da alternatif bir yöntem olarak geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu çalışmada, propiyonik asitin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonu incelenmiştir. 1-hekzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat ([HMIM][PF<sub>6</sub>]) ve 1-hekzil-3-metil imidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid ([HMIM][Tf<sub>2</sub>N]) iyonik sıvıları seyreltici, tributil fosfat (TBP) ise reaktan olarak kullanılmıştır. Farklı başlangıç asit konsantrasyonu (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10), farklı başlangıç TBP konsantrasyonu (0; 1; 1,5; 2 ve 3 mol/L) ve su/organik faz oranının (0,5, 1 ve 1,5) ayırma etkinliği üzerine etkisi deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde başlangıç asit konsantrasyonunun reaktif ekstraksiyon etkinliği üzerinde etkin bir parametre olmadığı sonucuna varılmıştır. Su/organik faz oranının artmasıyla birlikte dağılma katsayısı (d), yükleme (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç TBP konsantrasyonunun artmasıyla birlikte dağılma katsayısı (d) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri artarken, yükleme (Z) değeri azalmaktadır.

Reaktif ekstraksiyon sistemini optimize etmek amacıyla Merkezi Kompozit ve Box-Behnken Tasarım yöntemleri uygulanmıştır. Model denklemlerden her iki iyonik sıvı içinde başlangıç TBP konsantrasyonunun ( $X_2$ ) ekstraksiyon etkinliği üzerinde en etkili parametre olduğu belirlenmiştir.

Mart 2019, 79 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Propiyonik asit, iyonik sıvılar, tribütil fosfat, reaktif ekstraksiyon, yanıt yüzey metodu



## **SUMMARY**

### **M.Sc. THESIS**

#### **REACTIVE EXTRACTION of PROPIONIC ACID with IONIC LIQUIDS and EXPERIMENTAL DESIGN**

**Emine AYAN**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ**

Propionic acid, one of the widely used carboxylic acids in food, cosmetic, pharmaceutical and polymer industries, is a valuable commercial product. Such a common use, the recovery of propionic acid from aqueous solutions and industrial waste waters had made inevitable.

Among many different methods reactive extraction is used to be alternative technique to the recovery of propionic acid from its aqueous solutions. In this study, reactive extraction of propionic acid from aqueous solutions was investigated. 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([HMIM][PF<sub>6</sub>]) and 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ([HMIM][Tf<sub>2</sub>N]) were used as diluents, tributyl phosphate (TBP) was used as a reactant. The effect of different initial acid concentration (5%, 7.5%, and 10% w/w), initial TBP concentration (0; 1; 1.5; 2; and 3 mol / L), and water/organic phase ratio (0.5; 1; and 1.5) on the separation efficiency was determined experimentally. From the experimental results, it was concluded that the initial acid concentration was not a significant parameter on the extraction efficiency. As the water / organic phase ratio increased, distribution coefficient (d), loading (Z) and extraction efficiency (%E) values decreased. As the concentration of TBP increased in the ionic liquid, the distribution coefficient (d) and the extraction efficiency (% E) values increase, while the loading value (Z) decreased.

Central Composite and Box-Behnken Design methods were applied to optimize the reactive extraction systems. It was determined from the model equations that the most effective parameter on the extraction efficiency was initial TBP concentration ( $X_2$ ) for each ionic liquids.

March 2019, 79 pages.

**Keywords:** Propionic acid, ionic liquids, tributyl phosphate, reactive extraction, response surface method





## 1. GİRİŞ

Karboksilik asitler, yiyecek, içecek, ilaç, boya, kozmetik ve deterjan gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılırlar [1-4]. Bu sektörlerde yüksek kullanım oranına sahip olmaları nedeniyle karboksilik asitlere olan talep bir hayli fazladır. Karboksilik asitler doğal yollarla üretilebildikleri gibi, kimyasal ve biyolojik prosesler yardımıyla da üretilebilirler. Gıda sektöründe kullanılan karboksilik asitler yaygın olarak fermantasyon yöntemiyle üretilmekte ve artan talep karşılanmaya çalışılmaktadır. Günümüzün en büyük problemlerinden birisi olan hava ve su kirliliği gibi çevresel faktörler de karboksilik asitlerin atık sulardan ve sulu çözeltilerinden ayrılmasını amaçlayan araştırmaların gerçekleştirilmesine neden olmuştur [5-13]. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi, elektrodializ, ultrafiltrasyon, ters osmoz, kimyasal çökeltme, reaktif ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler sıklıkla kullanılır [14-17]. Diğer ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında reaktif ekstraksiyon karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden geri kazanılması için geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Yapılan çalışmalarda reaktif ekstraksiyon yönteminin diğer ayırma işlemlerine bir alternatif olabileceği görülmüştür [18].

Propiyonik asit hayvan yemi ve gıdalarda koruyucu olarak tüketilen bir katkı maddesidir. Gıda katkı maddesi kodu E280 olup, sodyum, kalsiyum ve potasyum tuzları da sırasıyla E281, E282 ve E283 kodlu gıda katkı maddeleridir ve bunlar da koruyucu gıda katkı maddeleri sınıfındadır. Propiyonik asit ayrıca plastik, kozmetik, tekstil ve eczacılık endüstrisinde, esterleri ise aroma ve tatlandırıcı üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. 2017 yılında açıklanan raporla dünyada yıllık propiyonik asit üretiminin yaklaşık %27'lik bir artışla 450000 ton olduğu belirtilmiştir [19]. Gittikçe artan üretim ve tüketimi propiyonik asitin hem üretim ortamlarından hem de atık sulardan ve yan ürünlerden etkin bir şekilde ayrılma ve saflaştırılma çalışmalarına önem kazandırmıştır.

Reaktif ekstraksiyon, bir reaktan-seyreltici sisteminin birlikte kullanılmasını içerir ve reaktan ve ekstrakte edilen madde arasında oluşan reaksiyonlar yoluyla gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda oluşan kompleks bileşenler daha sonra organik fazda çözünerek ayırma işlemi gerçekleşir [20].

Geleneksel çözücüler toksik, yanıcı, uçucu vb. özelliklere sahiptirler. Geleneksel çözücülerin zararlı olan bu özelliklerinden dolayı yeni çözücü arayışlarına ihtiyaç duyulmuştur. Son yıllarda “iyonik sıvılar” alternatif çözücüler olarak karşımıza çıkmaktadır. İyonik sıvılar, belirli anyonlardan ve katyonlardan oluşan yeni bir çözücü grubudur. Yanmaz, uçucu olmayan ve geri dönüştürülebilir olma özelliklerinden dolayı, yeşil çözücüler olarak sınıflandırılırlar. İyonik sıvılar bu özelliklerinden dolayı farklı alanlarda kullanılmaya başlanmış ve gittikçe artan bir şekilde literatürde araştırma konusu olarak incelenmektedirler [21-23].

Bu çalışmada, imidazolyum bazlı iyonik sıvılar seyreltici, tribütil fosfat (TBP) ise reaktan olarak kullanılarak propiyonik asitin sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyonla ayrılması incelenmiştir. Başlangıç propiyonik asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi araştırılmıştır.

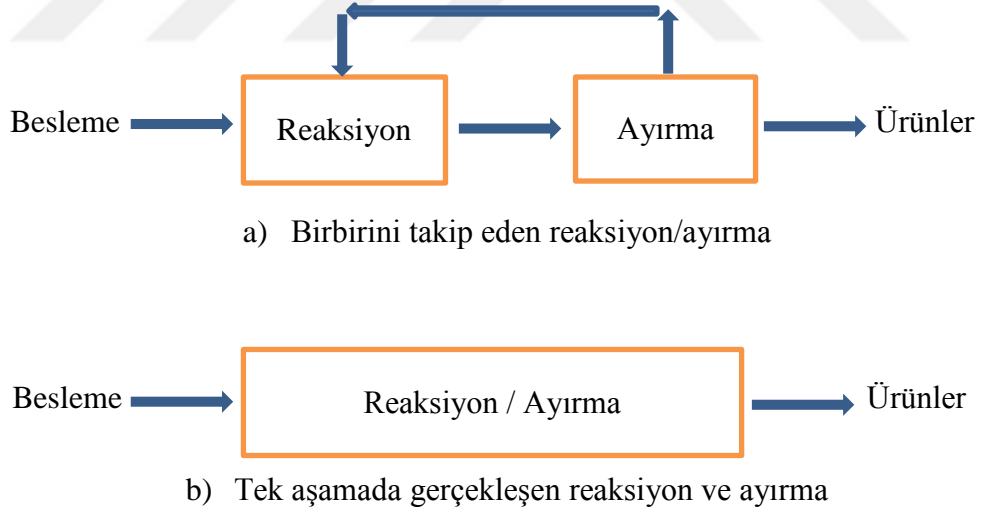
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. AYIRMA İŞLEMLERİ VE REAKTİF AYIRMA

Ayırma işlemleri bir madde karışımını belli ürün karışımına veya tamamen saf bileşenlere ayıran kütle transfer olaylarıdır. Cevherlerden metal, çiçeklerden parfüm, bitkilerden boyar madde ayrılması erken dönemlerde gerçekleştirilen ayırma işlemlerine örnek olarak sıralanabilir. Ayırma işlemi ayrılacak bileşenlerin moleküler, termodinamik ve taşınım özellikleri farkına dayanarak gerçekleşir. Bu özellikleri şu şekilde sınıflandırabiliriz [24]:

- Moleküler özellikler: molekül ağırlığı, polarite, dielektrik sabiti, dipol moment,
- Termodinamik ve taşınım özellikleri: buhar basıncı, çözünürlük, difüzyon hızı

Reaktif ayırma ise bir kimyasal reaksiyonun seçilen bir ayırma işlemi ile birlikte tek bir adımda gerçekleştirdiği çok işlevli işlemdir [25]. Bir reaktif ayırma işlemi şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir [26].



**Şekil 2.1:** Reaktif ayırma işlemi şematik gösterimi.

Reaktif ayırma işlemleri altı temel sınıfa ayrılabilirler, bunlar; reaktif destilasyon, reaktif ekstraksiyon, reaktif absorpsiyon, reaktif adsorpsiyon, reaktif kristalizasyon ve reaktör membranlardır.

## 2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON

Reaktif ekstraksiyon, ekstrakte edilecek maddenin reaktif (reaktan) içeren bir çözücü (seyreltici) ile reaksiyona girmesi temeline dayanarak gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir [20,27]. Reaktif ekstraksiyon ve çözücü ekstraksiyonu arasındaki temel fark, organik fazda reaktif (reaktan) ve çözünen madde arasındaki reaksiyondur. Alifatik aminler ve fosfor içerikli bileşikler literatür çalışmalarında etkili reaktanlar olarak önerilmişlerdir [28]. Reaktanlar, reaksiyonda önemli bir rol oynarken, çözücüler (seyrelticiler) de ekstraksiyon düzeyinde önemli bir etkiye sahiptirler [29]. Çözücüler, çözücü fazın fiziksel özelliklerini kontrol eder ve ayrıca reaktan ve çözünen faz arasında oluşan kompleks yapının stabilitesini etkiler.

Bir ayırma yöntemi olarak reaktif ekstraksiyon şu avantajlara sahiptir:

- a) Kullanılan asit yeniden ekstrakte edilebilir ve çözücü (solvent) tekrar kullanılabilir.
- b) Biyoreaktörde pH kontrolü daha iyidir.
- c) Yüksek saflıkta asit geri kazanımı sağlar.
- d) Reaktanlar nispeten karışmazlar.
- e) Ayrılacak olan reaksiyon ürünleri, reaksiyon fazıyla karışmaz.
- f) Faz dengesi olumlu yönde etkilenebilir.

Haurer ve Marr tarafından 1994 yılında yapılmış olan çalışmalar neticesinde reaktif ekstraksiyon reaksiyonları aşağıdaki şekilde özetlenebilir [30].

- 1) Karboksilik asitin ayrışması,



- 2) Aminin proton transferi



- 3) Asit-amin kompleks oluşumu



- 4) Toplam reaksiyon



Reaktif ekstraksiyonda kullanılan reaktanlar Kertes ve King [28] tarafından 3 ana başlıkta sınıflandırılmıştır:

- i) Karbon bağlı oksijen taşıyıcı reaktanlar,
- ii) Fosfor bağlı oksijen taşıyıcı reaktanlar,
- iii) Yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler.

Reaktif ekstraksiyonda verim hesaplamaları dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri üzerinden yapılır [31].

Dağılma katsayısı (d), denge durumunda ekstrakt (organik) fazda bulunan ekstrakte edilecek madde (solute) konsantrasyonunun, rafinat (sulu) fazda kalan ekstrakte edilecek madde (solute) konsantrasyonuna oranıdır ve şu şekilde ifade edilir:

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

Yükleme değeri (Z), ekstrakt (organik) fazdaki ekstrakte edilecek madde ( $C_{CA,org}$ ) konsantrasyonunun, ekstrakt (organik) fazdaki reaktan konsantrasyonuna ( $C_{R,0}$ ) oranıdır:

$$Z = \frac{C_{CA,org}}{C_{R,0}} \quad (2.6)$$

Ekstraksiyon etkinliği değeri (E) ise (2.7) nolu eşitlik yardımıyla hesaplanır [32].

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

$C_{CA,0}$ : başlangıç asit konsantrasyonu

Reaktif ekstraksiyon, karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden geri kazanılması için etkin bir yöntem olarak nitelendirilmektedir. Propiyonik asitin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonu üzerine literatürde mevcut çalışmalar Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.1:** Propiyonik asitin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasına ilişkin literatür çalışmaları.

Reaktan	Seyreltici (çözücü)	İncelenen parametreler	Referans
Aliquat 336	Sikloheksan, Hekzan, Toluen, MIBK, Etilasetat, Hekzan+MIBK, Hekzan+Toluen ve MIBK+Toluen	Çözücü ve çözücü karışımları etkisi, asit ve amin konsantrasyonları	[33]
TBP, TOA ve Aliquat 336	1-oktanol	Asit ve çözücü konsantrasyonu	[12]
TBP	Kerosen ve 1- dekanol	Sulu ve organik faz bileşenleri ve sıcaklık	[34]
TBP	Sikloheksan, Sülfonatlı Kerosen ve 1-oktanol	Denge süresi, sıcaklık ve faz oranı	[35]
N1923	n-oktanol, Bütil asetat, Hekzan	Ekstraksiyon etkinliği, ekstraksiyon denge sabitleri	[36]
TOA	Hekzanol, Bütil asetat ve Petrol eteri	Denge üzerine çözücü(seyreltici) etkisi	[37]
Aliquat 336	MIBK	Ekstraksiyon kinetiği	[38]
TOPO	Hekzan	Ekstraksiyon kinetiği	[39]
Aliquat 336	2-oktanol	Ekstraksiyon kinetiği	[40]
Amberlite LA-2	Siklo heksan, 2-oktanol, Toluen, MIBK, İzo-oktan, Hekzan ve 1-oktanol	Çözücü etkisi	[41]
Aliquat 336	Oleil alkol	Denge ve sıcaklık etkisi	[42]
TRPO	Kerosen	Ekstraksiyon denge sabiti	[43]
TBP ve TOA	Hekzan	Ekstraksiyon denge sabiti	[44]

### 2.3. İYONİK SIVILAR

Günümüzde teknolojiye hızlı gelişme aynı zamanda çevre kirliliğine de neden olabilmektedir. Bu durum hem sanayi hem de akademik araştırmaların çevreyi daha az kirleten yöntem ve malzemelerin incelemeleri gerekliliğini ortaya çıkarmıştır [45].

İyonik sıvılar geleneksel çözücülere alternatif ve “yeşil çözücü” olarak adlandırılan çözücü grubu olup, son yıllarda gittikçe artan bir şekilde bilimsel araştırmaların odak noktası olmuştur. Günümüzde iyonik sıvı (IL) terimi, 100 °C'nin altında eriyen tuzlar için kullanılmaktadır ve belirli katyon ve anyon gruplarının birleşmesinden oluşurlar. Erime noktası oda sıcaklığının altında (~25 °C) ise, IL oda sıcaklığı iyonik sıvısı (RTIL) olarak adlandırılır [46].

İyonik sıvıların ilk örneği, 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen, erime noktası 12 °C olan etil amonyum nitrat  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  bileşimidir [47]. Erime noktası 100 °C veya bunun altında sıvı olarak bulunan bu tuzlar ilk olarak pillerde elektrolit olarak kullanılmış ve daha sonra kimyasal reaksiyonlarda çözücü ortamı olarak denenmeye başlanmıştır. Bu tuzların çözücü özelliklerinin gelişmiş olması ve çok düşük buhar basıncına sahip olmaları birçok reaksiyonda çözücü olarak kullanılmalılarını kaçınılmaz kılmıştır [48].

İyonik sıvılar sahip oldukları önemli özellikler dolayısıyla çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Reaksiyonlar için çözücü ve katalizör yardımcısı [49], elektrokimya alanında batarya [50], yakıt [51] ve güneş pilleri için elektrolit [52], enzimlerin bağlanması için destek madde [53], ekstraksiyon işlemleri için çözücü [54,55], kaydırıcı madde [56], nano materyallerin sentezi için kalıp yapıcı madde [57], kromatografide farklı amaçlar için kullanım, gaz kromatografisinde duran faz bileşeni [58], likid kromatografisinde hareketli faz bileşeni [59], kapiler elektroforezde hareket eden elektrolit [60] ve ayrıca surfaktant, dispers edici madde gibi çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır [61].

İyonik sıvıların önemli özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- a. Buhar basınçlarının düşük olması nedeniyle uçucu değildir ve yüksek sıcaklıklarda çalışıldıklarında bile klasik çözücüler gibi atmosfere zehirli buharlar salmazlar [62].
- b. Termal kararlılığa sahiptirler ve 300 °C'ye kadar çıkartılan reaksiyon şartlarında bozunmadan kullanılabilirler [62].
- c. Reaksiyon sonucunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir ve tekrar tekrar kullanılabilirler [63].
- d. Yanıcı değildir bu nedenle kullanımları güvenlidir.
- e. İyonik karakterlerinden dolayı birçok reaksiyonun hızını arttırırlar. Birçok iyonik sıvı uzun süre bozunmaksızın depolanabilir.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{O}_2$  gibi gazları çözmek için iyi bir ortam sunarlar. İyonik sıvı ve süper kritik  $\text{CO}_2$  kullanılarak birçok reaksiyon gerçekleştirilir [49,64].

Karboksilik asitlerin iyonik sıvılarla ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyonu konusunda literatürde mevcut çalışmalar Tablo 2.2'de sunulmuştur.

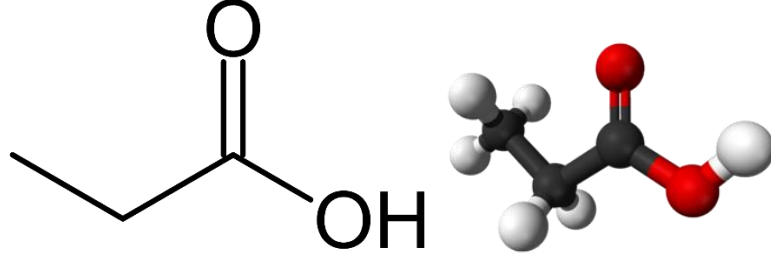
**Tablo 2.2:** Karboksilik asitlerin iyonik sıvılarla ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyonu üzerine literatür çalışmaları.

Asit	İyonik sıvı	Referans
Laktik asit	Bis 2,4,4-trimetilpentilfosfinik anyon (Cyphos IL-104)	[65]
Bütirik asit	Trialkilmetilamonyum bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfinat	[66]
l-laktik, l-malik ve süksinik asit	Fosfonyum bazlı	[67]
Bütirik asit	Trihekzil-(tetradesil)fosfonyum bis 2,4,4-trimetilpentilfosfinat (Cyphos IL-104),	[68]
Bütirik asit	Trialkilmetilamonyum bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinat	[69]
Glikolik asit	1-Bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat	[70]
Laktik asit	Tetrabütilfosfonyum klorür [P4444] Cl, tribütültetradesilfosfonyum klorür [P444,14] Cl , ve trihekziltetradesil fosfonyum klorür [P666,14]Cl	[71]
Asetik asit	Fosfonyum bazlı	[72]



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. PROPİYONİK ASİT



Şekil 3.1: Propiyonik asit 2D ve 3D yapısal gösterimi.

Propiyonik asit,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  moleküler formülü ve 4,88'lik bir pKa değeri olan renksiz, berrak, hafif keskin kokulu bir sıvıdır ve Tablo 3.1'de fiziksel ve kimyasal özellikleri özetlenmiştir. Propiyonik asit ve ürünleri gıda, ilaç ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [39]. Propiyonik asit gıdalarda; tahıl muhafazasında, silaj ve samanlarda küf önleyici maddeler olarak ve ekmek ve diğer gıdalarda mantar öldürücü ajanlar olarak, farmasötikte; anti-artritik ilaçların üretiminde ve kimya endüstrilerinde; selüloz plastikleri, böcek öldürücü imalatı, parfümler ve aromalar, plastikleştiriciler ve çözücü olarak kullanılır [73].

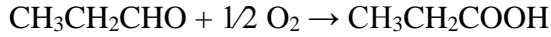
Tablo 3.1: Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

<b>Kimyasal formülü</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
<b>Kapalı formülü</b>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	74,08 g/mol
<b>Yoğunluk</b>	0,992 g/cm <sup>3</sup> (20 °C'de)
<b>Erime Noktası</b>	-21 °C
<b>Kaynama Noktası</b>	141 °C
<b>Parlama Noktası</b>	54 °C
<b>Suda Çözünürlük</b>	Çözünür
<b>Kırılma İndisi</b>	1,3843 (20 °C'de)
<b>Viskozite</b>	1,02 cP (25 °C)
<b>Asidite (pKa)</b>	4,88 (25 °C'de)

Propiyonik asit endüstriyel olarak petrokimyasal yollarla üretilir [74]. Üretim temel olarak propan, propanaldehit ve propanolün oksidasyonunu ve etilen karbonilasyonunu ile nikel katalizörlüğünde gerçekleştirilir [73,74].



Ayrıca, propanaldehitin aerobik oksidasyonu ile de üretilir. Kobalt veya manganez iyonlarının varlığında, bu reaksiyon 40-50 °C gibi hafif sıcaklıklarda hızla ilerler.



Propiyonik asit ayrıca asetik asit üretiminde bir yan ürün olarak elde edilir.

Petrokimya ürünlerinin artan maliyetiyle, araştırmalar artık fermantasyon teknolojisi ile üretime odaklanmıştır [75]. Bu nedenle, propiyonik asidin fermantasyon çözeltilerinden geri kazanılması büyük önem taşımaktadır.

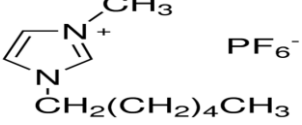
Solvent ekstraksiyonu, membran biyoreaktörler, sıvı yüzey aktif ekstraksiyonu, adsorpsiyon, direkt destilasyon, elektrodializ, reaktif ekstraksiyon, ters osmoz ve anyon değişimi, propiyonik asit geri kazanımı için kullanılacak tekniklerden bazılarıdır [37]. Bu işlemlerin hepsinin kendi avantajları ve dezavantajları vardır. Reaktif ekstraksiyon, atık sularda ve fermantasyon ortamında bulunan seyreltik çözeltilerden geri kazanım için başarıyla uygulandığından avantajlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [37,75,76].

## 3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İYONİK SIVILAR

### 3.2.1. 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat

1-Hekzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfatın ([HMIM][PF<sub>6</sub>]), yapısı ve önemli özellikleri Tablo 3.2'de sunulmuştur [77].

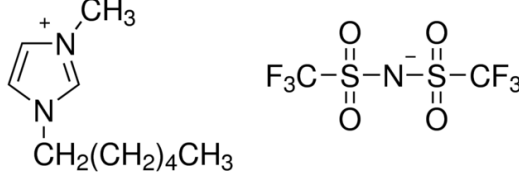
**Tablo 3.2:** 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat özellikleri.

Yapısı	
Kimyasal formülü	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Görünümü	Sarı renkli sıvı
Molekül ağırlığı	312,24 g/mol
Yoğunluk	1,304 g/cm <sup>3</sup> (25 °C'de)
Erime Noktası	-61 °C
Viskozite	465 cP (25 °C'de)
Sudaki çözünürlük	Çözünmez

### 3.2.2. 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil) imid

1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil)imidin ([HMIM][Tf<sub>2</sub>N]), yapısı ve önemli özellikleri Tablo 3.3'de sunulmuştur [78].

**Tablo 3.3:** 1-Hekzil-3-Metil İmidazolyum Bis(triflorometilsülfonil) imid özellikleri.

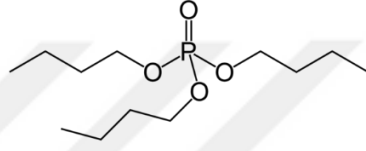
Yapısı	
Kimyasal formülü	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Görünümü	Sarı renkli sıvı
Molekül ağırlığı	447,42 g/mol
Yoğunluk	1,370 g/cm <sup>3</sup> (25 °C'de)
Erime Noktası	-7 °C
Viskozite	88 cP (20 °C'de)
Sudaki çözünürlük	Çözünmez

### 3.3. TAŞIYICI REAKTİF

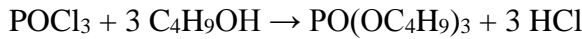
#### 3.3.1. Tribütil Fosfat

Karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılması için kullanılan reaktanlardan biri olan tribütil fosfat (TBP), yapısında bulunan fosfor bağları dolayısıyla fosfor bağlı oksijen taşıyıcı reaktanlar kategorisinde bulunur [18]. TBP'nin yapısı ve önemli özellikleri Tablo 3.4'te sunulmuştur.

**Tablo 3.4:** Tribütil Fosfatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Yapısı	
<b>Kimyasal formülü</b>	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$
<b>Kapalı formülü</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$
<b>Rengi</b>	Renksiz-soluk sarı
<b>Molekül Ağırlığı</b>	266,318 g/mol
<b>Yoğunluk</b>	0,978 g /cm <sup>3</sup> (20 °C' de)
<b>Erime Noktası</b>	≤ -80 °C
<b>Kaynama Noktası</b>	289 °C
<b>Parlama Noktası</b>	146 °C
<b>Suda Çözünürlük</b>	Zayıf
<b>Viskozite</b>	3,39 cP (25 °C' de)

Tribütil fosfat, n-bütanol ile fosforil klorürün kimyasal reaksiyonları ile üretilir [79]:



Fosfor bağlı reaktanlar, karbon bağlı reaktanlardan daha güçlü bir Lewis bazı olan fosforil grubu içerir ve bu durum suya daha az karışmalarına ve kolay ekstrakte edilebilmelerine neden olur. Özellikle propiyonik asit için TOPO ve TBP ile reaktif ekstraksiyonun dağılım katsayısının yüksek olduğu bilinmektedir [80].

TBP'nin diğerk kullanım alanları ise şu şekilde sıralanabilir [81]:

- Plastik sektöründe alev geciktirici ve plastikleştirici olarak,
- Uçak sektöründe hidrolik sıvıların üretiminde,
- Nükleer sektöründe reaktörden uranyum ve plütonyum tuzlarının ekstraksiyonunda,
- Polar çözücü göreviyle sentetik reçinelerin ve doğal çözücülerin üretiminde,
- Böcek ilacı ve mantar öldürücü konsantrelerde,
- Boyalarda ve yapıştırmıcılarda köpük önleyici olarak,
- Taşıyıcı reaktif olarak ayırma proseslerinde,
- Gıdalarda indirekt katkı maddesi olarak kullanılır [82].

### 3.4. DENEYSEL YÖNTEM

Gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde amaçlanan, farklı başlangıç asit, başlangıç reaktan konsantrasyonları ile farklı faz oranlarının (su/organik) ayırma prosesi üzerindeki etkisini incelemektir. Başlangıç asit konsantrasyonlarının etkisini incelemek amacıyla %10, %7,5 ve %5'lik propiyonik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Reaktan olarak TBP kullanılırken seyreltici olarak da [HMIM][PF<sub>6</sub>] ve [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] iyonik sıvıları kullanılmıştır. TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla da başlangıç TBP konsantrasyonları 0; 1; 1,5; 2 ve 3 mol/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Aynı zamanda faz oranının ayırmaya etkisini incelemek amacıyla da su/organik faz oranı 0,5; 1,0 ve 1,5 olacak şekilde incelenmiştir.

Denemelerde 2 ml asit çözeltisi ve 2 ml (TBP+seyreltici) erlenlere alınarak çalkalamalı su banyosunda (Nüve ST 30), oda sıcaklığında önceden belirlenmiş olan optimum dengeye ulaşma süresi boyunca (1 saat) karıştırmıştır. Ardından santrifüj tüplerine koyulan numuneler Nüve NS 200 markalı santrifüj cihazında 3000 rpm'de 10 dk boyunca santrifüj edilmiş ve fazlarına ayrılması gerçekteşmiştir. Rafinat (sulu) fazdaki asit konsantrasyonu volumetrik olarak tespit etmek için alınan numunelerin 0,1 N NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde TitroLine 5000 titratör cihazı kullanılarak titrasyonu gerçekteştirilmiştir. Organik fazdaki asit konsantrasyonu ise kütle balansı kullanılarak hesaplanmıştır. Ardından aşağıdaki eşitler kullanılarak dağılma katsayısı (d), yükleme faktörü (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (E) değerleri hesaplanmıştır [83].

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

$$Z = \frac{C_{CA,org}}{C_{R,0}} \quad (3.2)$$

$$E = \left(1 - \frac{C_{CA,raf}}{C_{CA,0}}\right) * 100 \quad (3.3)$$

$C_{CA,0}$ : başlangıç asit konsantrasyonunu (mol/L),  $C_{CA,org}$ : organik fazdaki asit konsantrasyonunu (mol/L),  $C_{CA,raf}$ : rafinat fazdaki asit konsantrasyonunu (mol/L),  $C_{R,0}$ : reaktanın (TBP) iyonik sıvı içerisindeki konsantrasyonunu (mol/L) ifade etmektedir.

Organik ve sulu faz pH ölçümü içinde TitroLine 5000 titratör cihazına bağlı pH metre kullanılmıştır.

### 3.5. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI

İstatistiksel analiz, deney tasarımının ilk ve en önemli adımlarından birini oluşturmaktadır. Deneysel tasarım yöntemleri farklı çalışma alanlarında sistemlerin yapısını anlamak, etkin parametreleri belirlemek ve performans iyileştirmesini gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Kullanılan istatistiksel deney tasarımı tekniğinin amacı minimum veri yardımıyla maksimum bilgiye ulaşmaktır. Böylece araştırmacının proses davranışı hakkında bilgi sahibi olmasını sağlarken, aynı zamanda proseste yapılması gereken herhangi bir değişiklik de tespit edilebilir. [84].

20. yüzyılın en çok kullanılan ve güçlü istatistiksel araçlarından biri olan deney tasarımı, mühendislik uygulamalarında deneysel çalışmalar için vazgeçilmez, bilimsel ve sistematik araçlarından birisi olarak kabul edilmektedir. Tasarım sürecinde izlenen yol ise sonucun güçlü ve objektif olmasını etkilemekle birlikte deneyin de minimum maliyet ile gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır [85].

Çok sayıda girdinin sonucu etkilediği sistemler için parametrelerin birbirleri üzerindeki etkilerinin açıklamak üzere geliştirilmiş olan istatistiksel yöntemler, deneysel tasarımda ve sonuçların mantıklı bir şekilde yorumlanmasında da kullanılmaktadır. Yanıt yüzey metotları ise istatistiksel temellere dayalı deneysel tasarım yöntemlerinin başında gelmektedir [86].

### 3.5.1. YANIT YÜZEY METODU

Yanıt Yüzeyi Metodu, (Response Surface Methodology) değişik biçimdeki endüstriyel oluşumlardan geliştiren, iyileştiren ve optimize eden istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir bütünüdür [87]. Kolay optimizasyon imkânı, az sayıda deneysel veri ile maksimum bilgi elde edilmesi, etkin parametrelerin eş zamanlı olarak değiştirilebilmesi, parametreler arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi ve önemli olmayan parametrelerin tasarımdan çıkarılması gibi sayısız avantajlara sahip olan yanıt yüzey metotları son yıllarda birçok mühendislik ve uygulamalı bilim dallarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yanıt yüzey metodu kullanılarak iki veya daha fazla faktörün sonuç üzerindeki etkileri araştırılarak optimum değerleri bulunabilir ve çıkan sonuçlar üç boyutlu grafikler olarak ifade edilebilir. En büyük avantajlarından biri de oldukça az sayıda deneysel kombinasyon kullanılarak gerçekte test edilmeyen veriler ve bunların kombinasyonları hakkında tahmin yapmayı sağlıyor olmasıdır [88,89].

İlk kez 1951 yılında Box ve Wilson'un yapmış olduğu denemelerde minimum gözlem verisi ile sonuç değişkende maksimum değerine ulaşmak amaçlanmıştır ve bu konuda çalışmalar ortaya koyulmuştur. Tüm bu çabaların neticesinde ise Box ve Wilson yanıt yüzey metodunu ilk kez tanımlayan ve geliştiren kişiler olarak tarihe geçmişlerdir. Bu iki bilim insanı bu amaç doğrultusunda çeşitli deneme düzenlerini karşılaştırmışlar ve kompozit denemeleri tanıtmışlardır [90].

Yanıt yüzeyi metodu oluşturmak için gerekli adımlardan birisi model regresyon analizidir. Regresyon katsayıları da modeldeki faktörün etkisine ve bu faktörün diğer faktörlerle aralarındaki etkileşimlerin yanıt üzerindeki etkisine karar vermede kullanılır. Çok sayıdaki parametreden oluşan tasarım düzeninde belirli özellikleri içeren özel bir bölgeyi ve optimum noktayı tahmin edebilmek için, deneysel verileri temsil eden fonksiyonlar ve model uyumunun fazla olması büyük bir önem arz etmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda;

$$Y=f(X_1,X_2,\dots,X_n)+\varepsilon \quad (3.4)$$

eşitliği kullanılmaktadır. Bu denklemde Y bağımlı yanıt değişkeni, f bağımsız değişkenler olan  $X_1, X_2, \dots, X_n$ 'in fonksiyonunu ve  $\varepsilon$  ise hatayı temsil etmektedir [86].

Günümüzde deneysel çalışmaların tasarlanması ve optimizasyonu aşamasında kullanılan deneysel tasarımların büyük bir çoğunluğu paket programlar sayesinde oldukça anlaşılır ve

kolay kullanım özelliklerine sahiptir. Deneysel tasarımda kullanılan söz konusu bu yazılımlar her türlü ihtiyaca göre düzenlenmiş çok fazla yazılım uygulamasından oluşan yanıt yüzey metotlarını içermektedir. Bu yöntemlerden en çok uygulama bulanların bazıları ise şu şekildedir; Faktöriyel Tasarım, Merkezi Kompozit Tasarım, Box-Behnken Tasarımı, 3 Düzeyli Tasarım, Hibrid Tasarım, Pentagonal Tasarım, D-optimal Tasarım vb. [85,91,92].

### 3.5.1.1. Merkezi Kompozit Tasarımı

Merkezi kompozit tasarımı (Central Composite Design) yöntemi ana tasarım noktaları dışında da deneysel çalışma imkânı sağlaması sebebiyle en çok tercih edilen deneysel tasarım yöntemlerinden biridir. Merkezi kompozit tasarımı aynı zamanda grafik oluşturmaya elverişli, genişletilmiş merkez noktalarına sahip bir yöntemdir.

Bu tasarım modeli yapılan bir araştırmada matematiksel olarak doğrusal modellerin yetersiz kaldığı durumlar için ikinci dereceden model denklemlerin açıklanmasında ve tasarımında kullanılmaktadır. Bu tasarımın kullanılması halinde model denklem ikinci dereceden bir polinom haline dönüşmüş olur ve yanıt değerleri de doğrusal ve ikinci dereceden modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak hesaplanır. Yanıt değerleri;

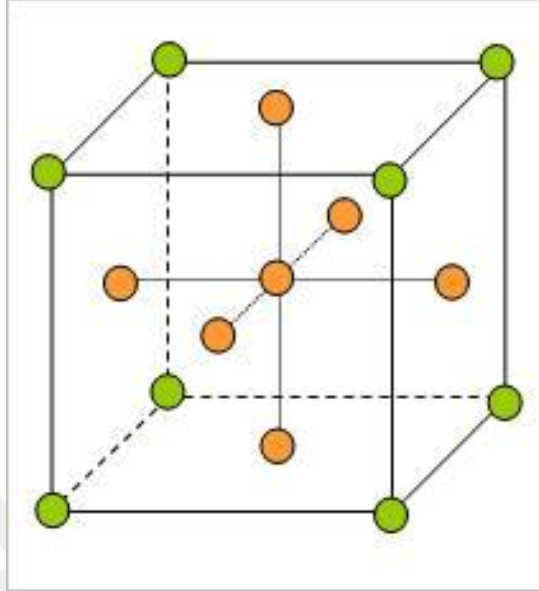
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.5)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Denklemden, Y bağımlı yanıt değişkeni, X<sub>i</sub> bağımsız değişkeni, ε hatayı, β<sub>0</sub> model sabitini, β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub>, β<sub>ij</sub> her bir değişkenin katsayısını, k ise faktör sayısını temsil etmektedir [86].

Kompozit Tasarımı yöntemi Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş olup aslında yapısında gömülü faktöriyel ve kesirli faktöriyel tasarım içerir. Bu tasarım merkez noktaları ve birkaç yıldız noktası ile eğim değerinin tahmin edilmesini sağlar. Eğer tasarımın merkez noktasından faktöriyel bir noktaya her faktör için uzaklık ±1 birim ise tasarımın merkez noktasından bir yıldız noktaya uzaklık ±α dır (|α| > 1). Bu tasarımlar için α tasarım tarafından istenen özelliklere ve faktör sayısına bağlıdır. Aynı şekilde merkez nokta deneylerinin sayısı da tasarıma bağlıdır. Benzer olarak merkez nokta deneylerinin sayısı da tasarım için istenen özelliklere bağlıdır [93].



Şekil 3.2’de görüldüğü gibi deneyin oluşturulacağı noktalar  $2k$  tane eksende,  $2^k$  tane çok etkenli deneye ait noktalarda ve  $n_c$  tane merkezde gerçekleşmektedir [94,95].



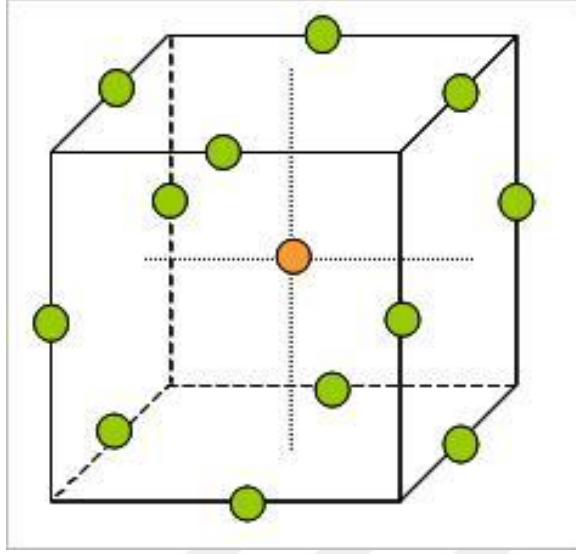
Şekil 3.2: Üç faktör için Merkezi Kompozit Tasarımı.

### 3.5.1.2. Box-Behnken Tasarımı

Box ve Behnken tarafından 1980 yılında geliştirilen Box-Behnken Tasarımı, ikinci dereceden yüzey modelleri geliştirmek için kullanışlı bir yöntem olmasıyla birlikte bağımsız kuadratik bir tasarım modelidir. İçerisine gizlenmiş herhangi bir faktöriyel tasarımlarını içermez. Tasarımda deneme noktaları kenarların orta noktalarında ve merkezde konumlandırılmıştır. Bu tasarım dengeli tamamlanmamış blok tasarımların yapılmasına dayanır ve her bir faktörün üç seviyeye ihtiyacı vardır. Bu faktörlerden birinin seviyesi merkez düzeyinde sabitlenir ve diğer faktörlerin tüm seviyeleri için kombinasyonlar uygulanır [96].

Box-Behnken Tasarımı, aynı faktör sayısında dahi daha az tasarım noktası içermesinden dolayı Merkezi Kompozit Tasarımına göre daha az maliyetlidir. Ayrıca bu tasarımlar, Merkezi Kompozit tasarımlara kıyasla ortogonal bloklama için sınırlı kapasiteye de sahiptir.

Bu tasarımın bir diğer avantajı ise, tüm faktörlerin aynı anda en yüksek veya en düşük seviyelerde olduğu kombinasyonları içermemesidir. Bu nedenle bu tasarımlar, aşırı koşullar altında gerçekleştirilebilecek deneylerden kaçınmak için faydalıdır [97].

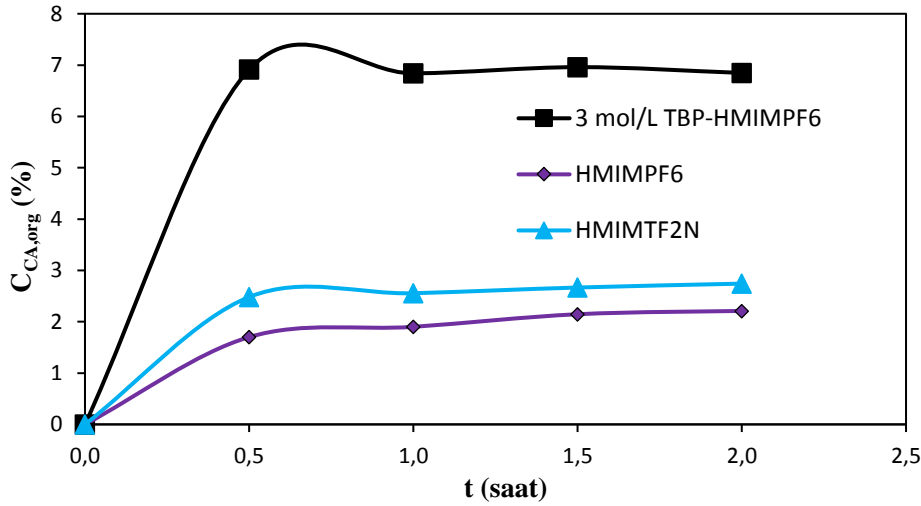


Şekil 3.3: Üç faktör için Box-Behnken Tasarımı.

## 4. BULGULAR

### 4.1. OPTİMUM SÜRENİN BELİRLENMESİ

Optimum ekstraksiyon süresini belirlemek amacıyla çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, ağırlıkça %10'luk propiyonik asit ve iki farklı iyonik sıvı ([HMIM][PF<sub>6</sub>] ve [HMIM][Tf<sub>2</sub>N]) kullanılmıştır. Ayrıca, TBP ilavesinin ekstraksiyon süresine etkisini incelemek amacıyla, iyonik sıvı içerisinde TBP konsantrasyonu 3 mol/L olacak şekilde TBP ilave edilerek, optimum süre denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonunun zamanla değişimi.

Şekil 4.1 incelendiğinde, propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu için optimum ekstraksiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

### 4.2. AYIRMA ÜZERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

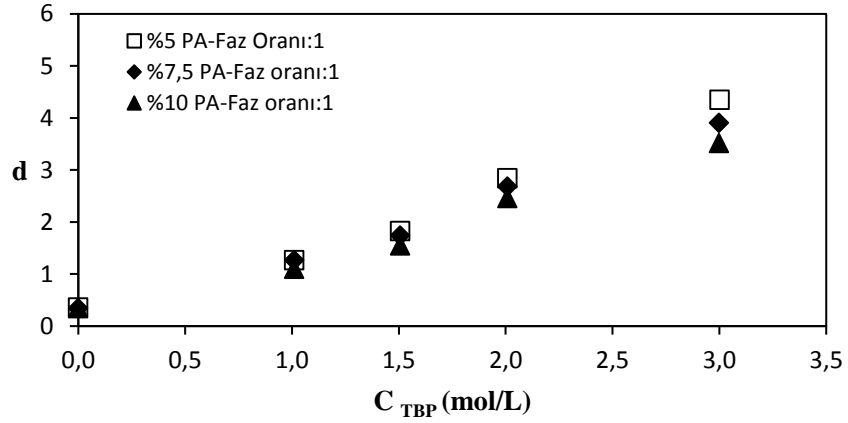
Propiyonik asitin iyonik sıvılarla, [HMIM][PF<sub>6</sub>] ve [HMIM][Tf<sub>2</sub>N], reaktif ekstraksiyonunda ayırma üzerine etki eden parametreleri (su/organik faz oranı, başlangıç asit konsantrasyonu ve başlangıç TBP konsantrasyonu) belirlemek amacıyla denemeler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonunun ayırma etkinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla %5, %7,5 ve %10 başlangıç asit konsantrasyonları ve su/organik faz oranı 1 olacak şekilde her iki iyonik sıvı için denemeler gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki denge asit konsantrasyonu ( $C_{PA,org}$ ), sulu fazdaki denge asit konsantrasyonu ( $C_{PA,raf}$ ) deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerden

yararlanılarak dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z), % ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri 3.1-3.3 no'lu bağıntılar kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1 ve 4.2'de farklı başlangıç asit konsantrasyonları (%5, %7,5 ve %10) için her iki iyonik sıvıya ait reaktif ekstraksiyon bulguları sunulmuştur.

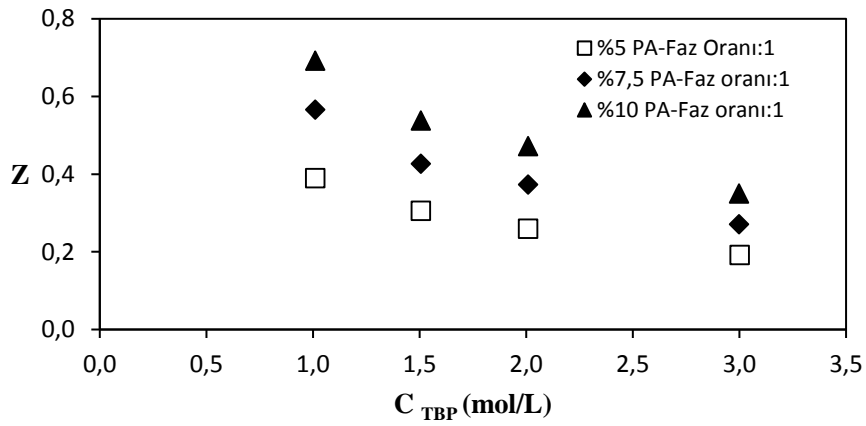
**Tablo 4.1:** Propiyonik asitin farklı başlangıç asit konsantrasyonları için [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları (su/organik faz oranı:1).

$C_{PA,0}$	Su/organik Faz Oranı	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{PA,org}$ mol/L	$C_{PA,raf}$ mol/L	d	Z	% E	pH <sub>org</sub>	pH <sub>raf</sub>
%10	1	0,0	0,3409	0,99	0,34	-	25,56	2,15	2,55
		1,0	0,6994	0,63	1,10	0,69	52,44	2,26	2,41
		1,5	0,8101	0,52	1,55	0,54	60,74	2,09	2,38
		2,0	0,9481	0,39	2,46	0,47	71,09	2,31	2,47
		3,0	1,0389	0,29	3,52	0,35	77,90	2,33	2,90
%7,5	1	0,0	0,2637	0,76	0,35	-	25,81	2,05	2,41
		1,0	0,5717	0,45	1,27	0,57	55,94	2,06	2,46
		1,5	0,6472	0,37	1,74	0,43	63,34	2,08	2,65
		2,0	0,7443	0,28	2,68	0,37	72,84	2,80	2,48
		3,0	0,8136	0,21	3,91	0,27	79,62	2,28	2,94
%5	1	0,0	0,1852	0,52	0,36	-	26,28	2,45	2,53
		1,0	0,3937	0,31	1,27	0,39	55,88	2,58	2,56
		1,5	0,4609	0,24	1,83	0,31	65,41	2,32	2,74
		2,0	0,5214	0,18	2,84	0,26	73,99	2,73	2,75
		3,0	0,5729	0,13	4,35	0,19	81,30	2,42	3,14

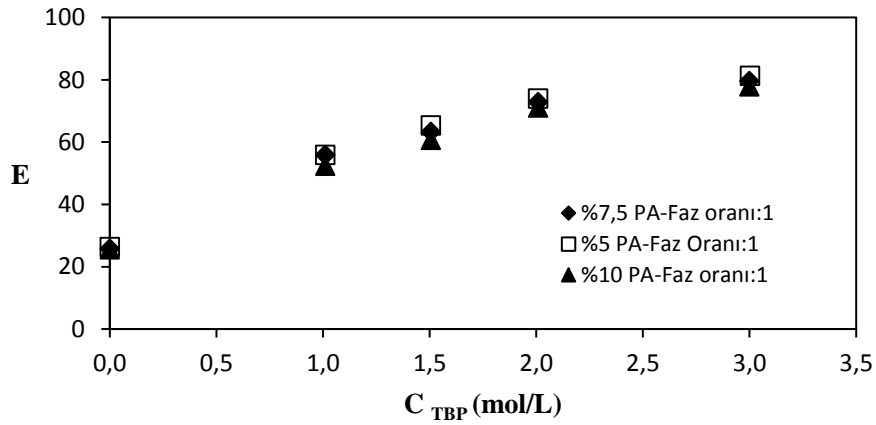
İyonik sıvı olarak [HMIM][PF<sub>6</sub>] kullanıldığında farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında (su/organik faz oranı 1) başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d, Z, ve %E değerlerinin değişimi Şekil 4.2-4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi.



Şekil 4.3: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.

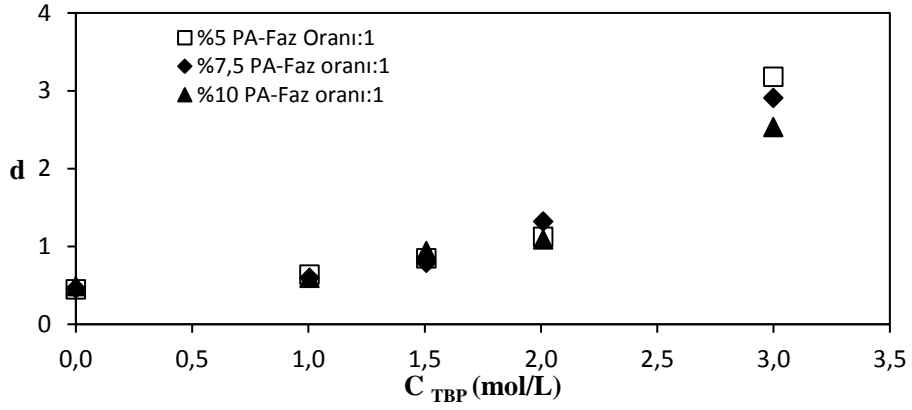


Şekil 4.4: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi.

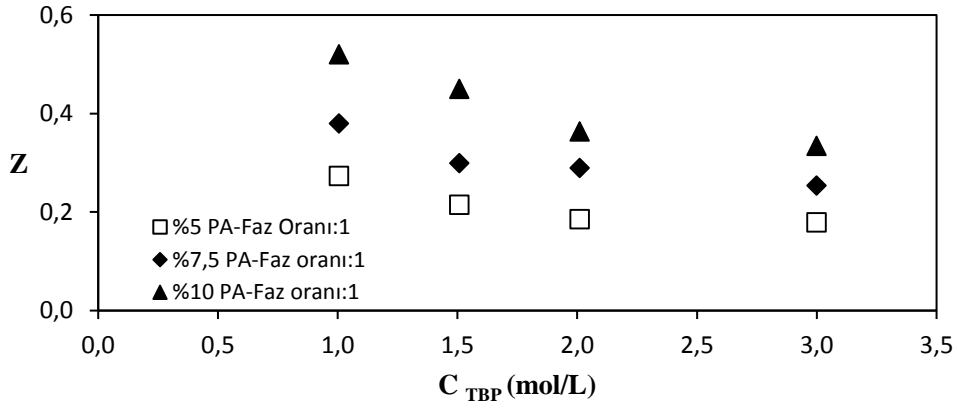
**Tablo 4.2:** Propiyonik asitin farklı başlangıç asit konsantrasyonları için [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları (su/organik faz oranı:1).

$C_{PA,0}$ (%)	Su/organik Faz Oranı	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{PA,org}$ mol/L	$C_{PA,raf}$ mol/L	d	Z	% E	pH <sub>org</sub>	pH <sub>raf</sub>
<b>%10</b>	<b>1</b>	0,0	0,4602	0,94	0,49	-	32,91	3,29	2,6
		1,0	0,5227	0,88	0,60	0,52	37,38	2,97	2,69
		1,5	0,6778	0,72	0,94	0,45	48,47	2,92	2,65
		2,0	0,7229	0,67	1,09	0,36	52,19	2,75	2,76
		3,0	1,0027	0,40	2,53	0,33	71,70	2,14	3,05
<b>%7,5</b>	<b>1</b>	0,0	0,3213	0,70	0,46	-	31,45	2,56	2,62
		1,0	0,3815	0,64	0,60	0,38	37,33	2,55	2,46
		1,5	0,4507	0,57	0,79	0,30	44,11	2,68	2,46
		2,0	0,5816	0,44	1,32	0,29	56,91	2,94	-
		3,0	0,7603	0,26	2,91	0,25	74,40	4,90	-
<b>%5</b>	<b>1</b>	0,0	0,2182	0,49	0,45	-	30,97	2,45	2,92
		1,0	0,2746	0,43	0,64	0,27	38,97	5,32	-
		1,5	0,3230	0,38	0,85	0,21	45,83	2,81	2,65
		2,0	0,3730	0,33	1,12	0,19	52,93	4,90	2,55
		3,0	0,5360	0,17	3,18	0,18	76,07	5,36	-

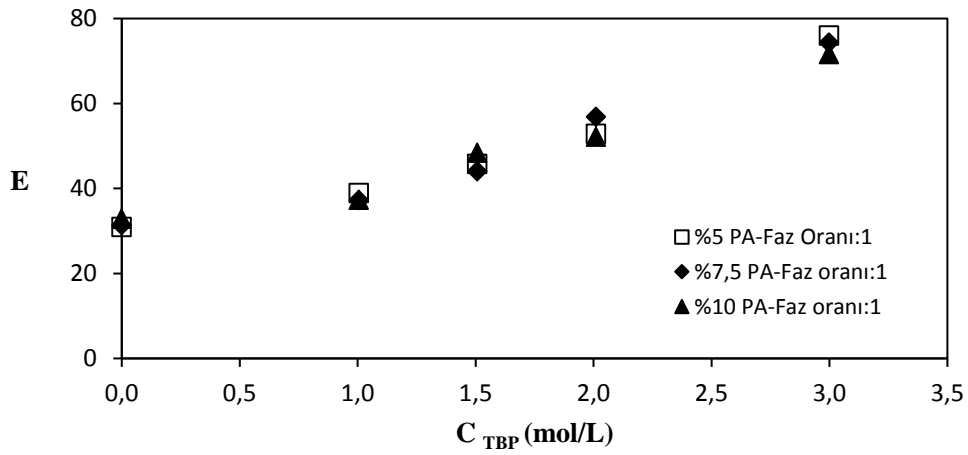
İyonik sıvı olarak [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] kullanıldığında farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında su/organik faz oranı (1) olacak şekilde başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d, Z, ve %E değerlerinin değişimi Şekil 4.5-4.7’de sunulmuştur.



Şekil 4.5: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılma katsayısı değerlerinin değişimi.



Şekil 4.6: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.



Şekil 4.7: Farklı başlangıç asit konsantrasyonlarında başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi.

Yapılan çalışmaların sonuçları irdelendiğinde başlangıç asit konsantrasyonunun reaktif ekstraksiyon etkinliği üzerine belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonra yapılmış olan denemelerde başlangıç asit konsantrasyonu %10 seçilmiş olup, reaktif ekstraksiyon üzerine etki eden diğer parametrelerin incelenmesine bu konsantrasyon değeri ile devam edilmiştir.

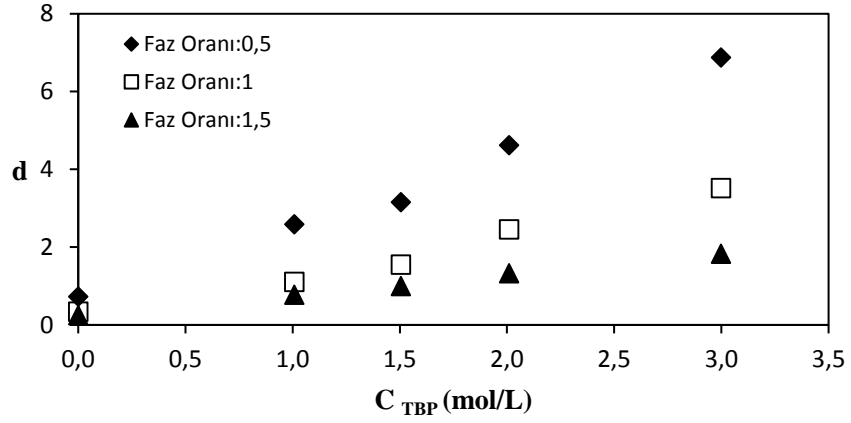
Reaktif ekstraksiyon etkinliği üzerine diğer parametrelerin etkisini incelemek amacıyla propiyonik asit konsantrasyonu %10, iyonik sıvı içerisinde TBP konsantrasyonu (0; 1; 1,5; 2 ve 3 mol/L) ve su/organik faz oranı (0,5; 1 ve 1,5) olacak şekilde denemeler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3 ve 4.4'te %10 başlangıç asit konsantrasyonu için her iki iyonik sıvıya ait reaktif ekstraksiyon bulguları sunulmuştur.



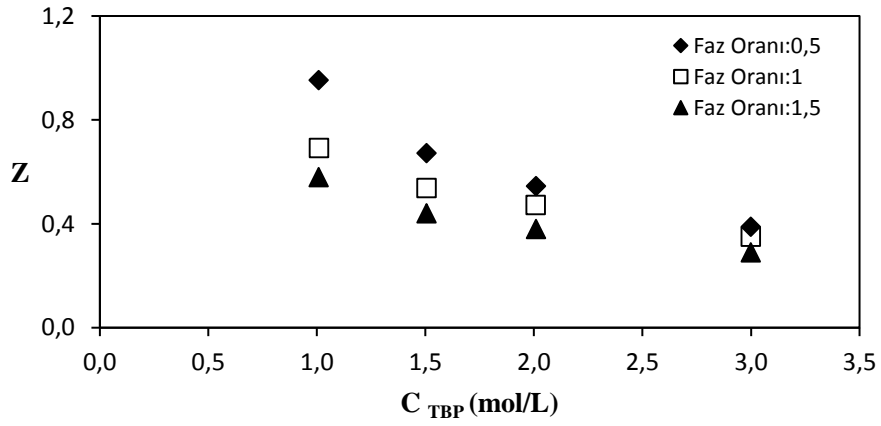
**Tablo 4.3:** Propiyonik asitin farklı su/organik faz oranları için [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları.

$C_{PA,0}$ (%)	Su/organik Faz Oranı	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{PA,org}$ mol/L	$C_{PA,raf}$ mol/L	d	Z	% E	pH <sub>org</sub>	pH <sub>raf</sub>
%10	0,5	0,0	0,5595	0,77	0,72		41,95	2,08	2,50
		1,0	0,9620	0,37	2,59	0,95	72,13	2,12	2,67
		1,5	1,0130	0,32	3,16	0,67	75,95	2,06	2,77
		2,0	1,0965	0,24	4,62	0,55	82,21	2,16	2,92
		3,0	1,1643	0,17	6,87	0,39	87,30	2,24	3,20
%10	1	0,0	0,3409	0,99	0,34		25,56	2,15	2,34
		1,0	0,6994	0,63	1,10	0,69	52,44	2,26	2,41
		1,5	0,8101	0,52	1,55	0,54	60,74	2,09	2,38
		2,0	0,9481	0,39	2,46	0,47	71,09	2,31	2,47
		3,0	1,0389	0,29	3,52	0,35	77,90	2,36	2,90
%10	1,5	0,0	0,2684	1,07	0,25		20,12	2,74	2,32
		1,0	0,5842	0,75	0,78	0,58	43,80	2,30	2,44
		1,5	0,6660	0,67	1,0	0,44	49,94	2,02	2,46
		2,0	0,7618	0,57	1,33	0,38	57,12	1,97	2,52
		3,0	0,8624	0,47	1,83	0,29	64,66	2,09	2,61

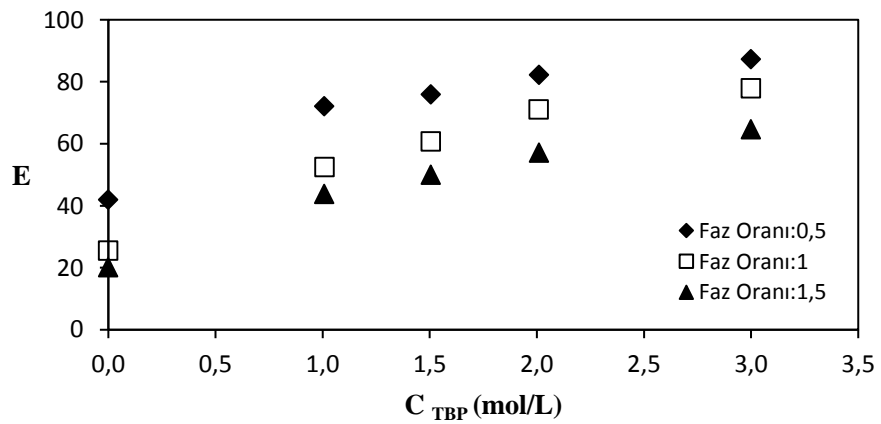
İyonik sıvı olarak [HMIM][PF<sub>6</sub>] kullanıldığında %10 başlangıç asit konsantrasyonunda su/organik faz oranı (0,5; 1 ve 1,5) olduğu durumlarda, başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d, Z, ve %E değerlerinin değişimi Şekil 4.8-4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.8: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılma katsayısı değerlerinin değişimi.



Şekil 4.9: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.

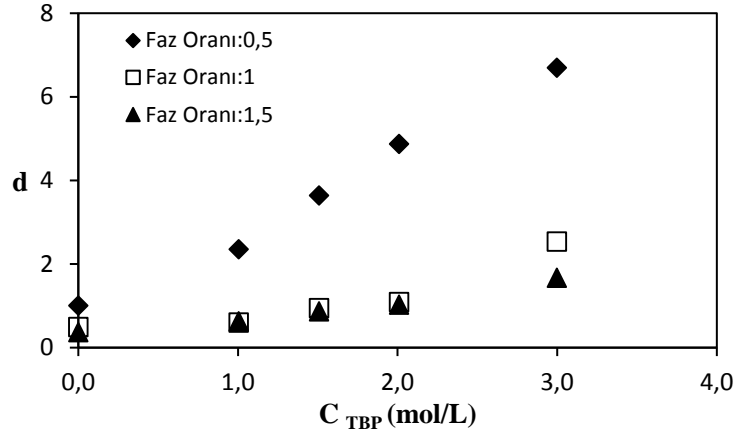


Şekil 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi.

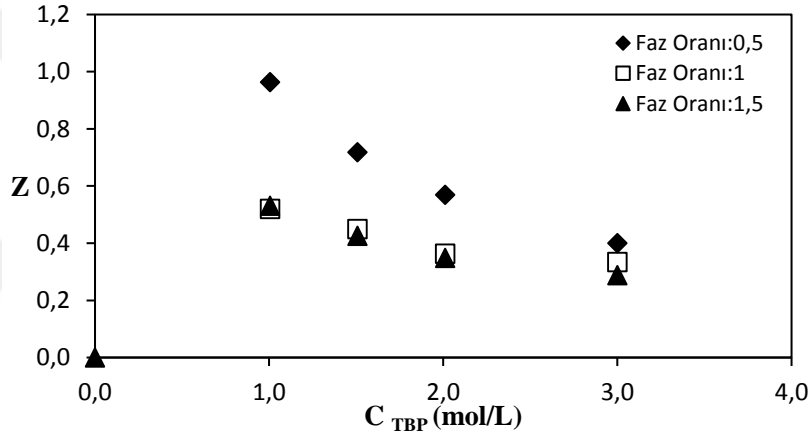
**Tablo 4.4:** Propiyonik asitin farklı su/organik faz oranları için [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile reaktif ekstraksiyon sonuçları.

$C_{PA,0}$ (%)	Su/organik Faz Oranı	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{PA,org}$ mol/L	$C_{PA,raf}$ mol/L	d	Z	% E	pH <sub>org</sub>	pH <sub>raf</sub>
%10	0,5	0,0	0,6925	0,69	1,01	-	50,72	3,07	2,85
		1,0	0,9680	0,41	2,35	0,96	70,16	2,74	2,79
		1,5	1,0821	0,30	3,64	0,72	78,44	2,44	3,14
		2,0	1,1446	0,23	4,87	0,57	82,97	2,23	3,17
		3,0	1,2003	0,18	6,69	0,40	87,00	2,26	3,37
%10	1	0,0	0,4602	0,94	0,49	-	32,91	3,29	2,6
		1,0	0,5227	0,88	0,60	0,52	37,38	2,97	2,69
		1,5	0,6778	0,72	0,94	0,45	48,47	2,92	2,65
		2,0	0,7229	0,67	1,09	0,36	52,19	2,75	2,76
		3,0	1,0027	0,40	2,53	0,33	71,70	2,14	3,05
%10	1,5	0,0	0,3729	1,01	0,37	-	27,03	3,19	3,07
		1,0	0,5334	0,85	0,63	0,53	38,66	4,25	3,02
		1,5	0,6410	0,74	0,87	0,43	46,46	1,72	2,58
		2,0	0,7006	0,68	1,03	0,35	50,78	1,04	2,64
		3,0	0,8630	0,52	1,67	0,29	62,55	1,63	2,83

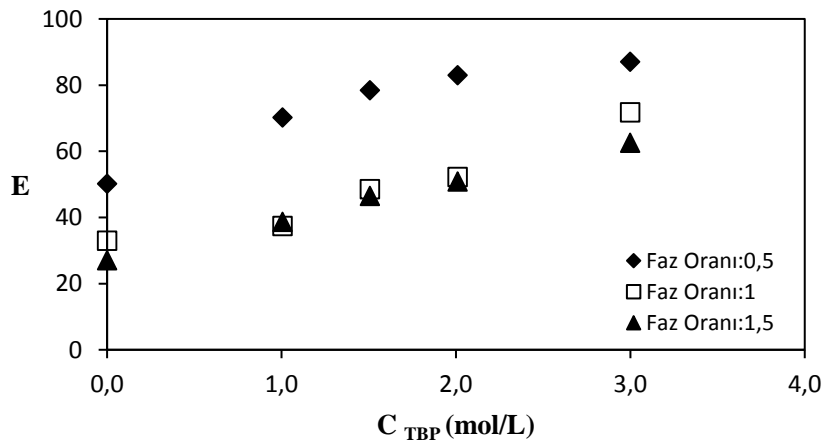
İyonik sıvı olarak [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] kullanıldığında %10 başlangıç asit konsantrasyonunda su/organik faz oranı (0,5; 1 ve 1,5) olduğu durumlarda, başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d, Z, ve %E değerlerinin değişimi Şekil 4.11-4.13’de sunulmuştur.



Şekil 4.11: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre dağılım katsayısı değerlerinin değişimi.



Şekil 4.12: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre yükleme değerlerinin değişimi.



Şekil 4.13: Başlangıç asit konsantrasyonunun %10 olduğu farklı faz oranlarında, başlangıç TBP konsantrasyonuna göre ekstraksiyon etkinliği değerlerinin değişimi.

### 4.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIMI

Reaktif ekstraksiyon prosesini optimize etmek ve modellemek amacıyla ayırma üzerine etki eden faktörler göz önüne alınarak propiyonik asit ve her bir iyonik sıvı için, [HMIM][PF<sub>6</sub>] ve [HMIM][Tf<sub>2</sub>N], Merkezi Kompozit Tasarımı uygulanmıştır. Bu tasarım çalışması esnasında bağımsız değişkenler olarak başlangıç asit konsantrasyonu ( $X_1$ ), başlangıç TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ve su/organik faz oranı ( $X_3$ ), bağımlı değişken olarak ise ekstraksiyon etkinliği ( $Y$ ) olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler, sembol ve seviyeleri ile birlikte Tablo 4.5'te sunulmuştur.

**Tablo 4.5:** Merkezi Kompozit Tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Sembolü	Seviyeler		
		-1	0	1
Asit Konsantrasyonu, $C_{PA,0}$ (%)	$X_1$	5	7,5	10
TBP Konsantrasyonu, $C_{TBP,0}$ (mol/L)	$X_2$	0	1,5	3
Su/organik faz oranı	$X_3$	0,5	1	1,5

Tablo 4.5'te verilen değişkenler ve seviyeleri Design Expert® (Trial version 11) programına girilmiş ve Tablo 4.6'da gösterilen 20 farklı deney sistemi elde edilmiştir. Belirlenen deneysel sistemler her bir iyonik sıvı için deneysel olarak çalışılmıştır.

**Tablo 4.6:** Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemleri.

Deney No	$C_{PA,0}$ (%)	$C_{TBP,0}$ (mol/L)	Su/organik Faz Oranı	Gösterimi
1	5	0	0,5	5-0-0,5
2	5	0	1,5	5-0-1,5
3	5	1,5	1	5-1,5-1
4	5	3	0,5	5-3-0,5
5	5	3	1,5	5-3-1,5
6	7,5	0	1	7,5-0-1
7	7,5	1,5	0,5	7,5-1,5-0,5
8	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
9	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
10	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
11	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
12	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
13	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
14	7,5	1,5	1,5	7,5-1,5-1,5
15	7,5	3	1	7,5-3-1
16	10	0	0,5	10-0-0,5
17	10	0	1,5	10-0-1,5
18	10	1,5	1	10-1,5-1
19	10	3	0,5	10-3-0,5
20	10	3	1,5	10-3-1,5

### 4.3.1. Propiyonik Asitin [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile Merkezi Kompozit Tasarımı

#### 4.3.1.1. Deneysel Veriler

Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımıyla belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler Tablo 4.7’de sunulmuştur.

**Tablo 4.7:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>PA,0</sub> (mol/L)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Faz Oranı	C <sub>PA,org.</sub> (%)	C <sub>PA,org.</sub> (mol/L)	C <sub>PA,raf.</sub> (%)	C <sub>PA,raf.</sub> (mol/L)	d	Z	E
1	5,22	0,7046	0,0000	0,50	0,76	0,2669	3,24	0,4378	0,61	-	37,87
2	5,22	0,7046	0,0000	1,50	1,16	0,1375	4,20	0,5671	0,24	-	19,51
3	5,22	0,7046	1,5058	1,00	2,84	0,4600	1,81	0,2446	1,88	0,31	65,29
4	5,22	0,7046	3,0018	0,50	2,18	0,6170	0,65	0,0876	7,04	0,21	87,56
5	5,22	0,7046	3,0018	1,50	4,96	0,4815	1,65	0,2232	2,16	0,16	68,33
6	7,57	1,022	0,0000	1,00	1,50	0,2637	5,62	0,7581	0,35	-	25,81
7	7,57	1,022	1,5058	0,50	2,47	0,7967	1,71	0,2312	3,42	0,53	77,38
8-9-10-11- 12-13*	7,57	1,022	1,5058	1,00	3,98	0,6472	2,78	0,3746	1,73	0,43	63,34
14	7,57	1,022	1,5072	1,50	4,03	0,4637	4,31	0,5581	0,83	0,31	45,38
15	7,57	1,022	2,9990	1,00	5,53	0,8136	1,54	0,2082	3,91	0,27	79,62
16	9,88	1,3337	0,0000	0,50	1,62	0,5595	5,74	0,7742	0,72	-	41,95
17	9,88	1,3337	0,0000	1,50	2,29	0,2684	7,89	1,0653	0,25	-	20,12
18	9,88	1,3337	1,5058	1,00	4,94	0,8101	3,88	0,5236	1,55	0,54	60,74
19	9,88	1,3337	2,9990	0,50	4,09	1,1643	1,26	0,1694	6,87	0,39	87,30
20	9,88	1,3337	2,9990	1,50	8,58	0,8624	3,49	0,4713	1,83	0,29	64,66

\*Tekrarlanan denemeler olup, ortalamaları alınarak tabloda sunulmuştur.

#### 4.3.1.2. Deneysel Tasarım Verileri

Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerinin ekstraksiyon etkinliği (%) değerleri (Tablo 4.8) Design Expert programına girilerek ekstraksiyon etkinliği (Y) için elde edilen ANOVA (varyans analizi) sonuçları Tablo 4.9’da sunulmuştur.

**Tablo 4.8:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı verileri.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%) X <sub>1</sub>	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L) X <sub>2</sub>	Su/Organik Faz Oranı X <sub>3</sub>	E (%) Y
1	5	0	0,5	37,87
2	5	0	1,5	19,51
3	5	1,5	1	65,29
4	5	3	0,5	87,56
5	5	3	1,5	68,33
6	7,5	0	1	25,81
7	7,5	1,5	0,5	77,38
8	7,5	1,5	1	63,54
9	7,5	1,5	1	62,81
10	7,5	1,5	1	63,79
11	7,5	1,5	1	63,30
12	7,5	1,5	1	63,32
13	7,5	1,5	1	64,28
14	7,5	1,5	1,5	45,38
15	7,5	3	1	79,62
16	10	0	0,5	41,95
17	10	0	1,5	20,12
18	10	1,5	1	60,74
19	10	3	0,5	87,30
20	10	3	1,5	64,66

**Tablo 4.9:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında ekstraksiyon etkinliği için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri Prob>F	
Model	7648,99	9	849,89	98,72	< 0,0001	Önemli
X <sub>1</sub>	1,44	1	1,44	0,1669	0,6915	
X <sub>2</sub>	5866,57	1	5866,57	681,45	< 0,0001	
X <sub>3</sub>	1300,97	1	1300,97	151,12	< 0,0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	9,29	1	9,29	1,08	0,3234	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	5,92	1	5,92	0,6873	0,4264	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,3528	1	0,3528	0,0410	0,8436	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1,59	1	1,59	0,1843	0,6768	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	250,31	1	250,31	29,07	0,0003	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2,11	1	2,11	0,2448	0,6314	
Artık	86,09	10	8,61			
Uyum Eksikliği	83,67	5	16,73	34,15	0,0007	Önemli
Hata	2,45	5	0,4898			
Toplam	7735,08	19				

ANOVA sonuçlarında modelin F-değeri ve p-değeri modelin önemli olup olmadığı hakkında bilgi verir [98]. Tablo 4.9'da modelin F-değeri (98,72) ve p-değeri (<0,0001) incelendiğinde modelin bağımlı değişken için önemli olduğu görülmektedir. Model terimlerinin önemi ise p-

değeri ile analiz edilmektedir. Model terimlerinin p-değeri  $<0,05$  olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu ve yanıt üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterir [99]. Tablo 4.9'daki p-değerlerine göre, TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ), su/organik faz oranı ( $X_3$ ) ve TBP konsantrasyonu etkileşiminin karesi ( $X_2^2$ ) terimleri anlamlı model terimleridir ve ekstraksiyon etkinliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Diğer bir deyişle, ekstraksiyon etkinliğini temsil eden model denklemi bu terimlerden oluşmaktadır. Model denklemini elde etmek için model terimlerinin  $R^2$  değerleri karşılaştırılmış ve en yüksek  $R^2$  değerine sahip model uygulanmıştır. Sonuç olarak, propiyonik asitin [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile reaktif ekstraksiyonu için ekstraksiyon etkinliğini (Y) temsil eden 2. dereceden model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y=62,91 + 24,22 X_2 - 11,41 X_3 - 9,54 X_2^2 \quad (4.1)$$

Model denklem incelendiğinde (4.1) ekstraksiyon etkinliğini etkileyen parametrelerin TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ve faz oranı ( $X_3$ ) olduğu açıkça görülmektedir. Başlangıç TBP konsantrasyonunun artışıyla birlikte ekstraksiyon etkinliği de artmakta, su/organik faz oranının artmasıyla ise ekstraksiyon etkinliği azalmaktadır. Modeldeki en yüksek katsayıya sahip olması nedeniyle, TBP konsantrasyonun ( $X_2$ ) ekstraksiyon etkinliği üzerinde en etkili parametre olduğu söylenebilir.

**Tablo 4.10:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler.

Parametreler			
Standart Sapma	2,93	$R^2$	0,9889
AP	34,7092	$R^2_{Adj}$	0,9789
CV%	5,05	$R^2_{Pred}$	0,9175

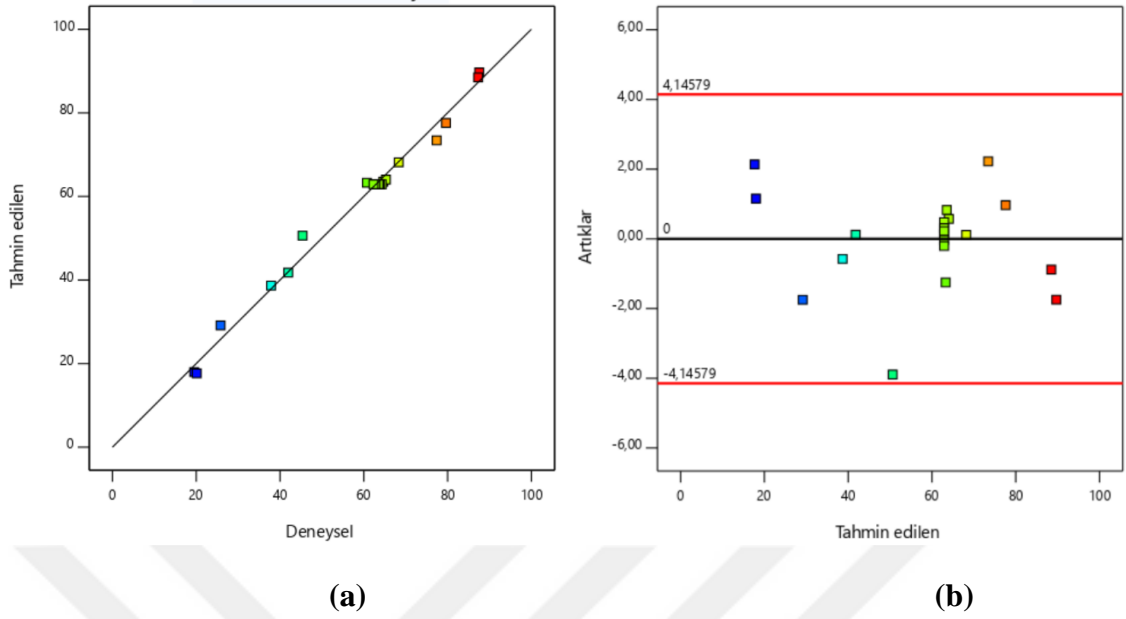
Tablo 4.10'da Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımına ait model denklemin yeterliliğini ve doğruluğunu kontrol etmek için kullanılan istatistiksel parametreler sunulmuştur. Korelasyon katsayısı,  $R^2$ , uyum derecesinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu değer 1'e yaklaştıkça, öngörülen model, deneysel verilere daha iyi uyar ve öngörülen değerlerle ile deneysel veriler arasındaki fark azdır [98]. Bu tasarım çalışmasında,  $R^2$  değeri (0,9889) oldukça yüksek bulunmuştur. Bu da deneysel verilerle model denklemin uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır. Düzeltilmiş  $R^2$  ( $R^2_{Adj}$ ), ortalamadaki değişme miktarının bir ölçüsü olarak tanımlanır [98].  $R^2$  (0,9889) ve  $R^2_{Adj}$  (0,9789) değerlerinin birbirine yakın olması,



modelin deneysel sonuçları yeterince temsil ettiğini gösterir. Öngörülen  $R^2$  ( $R^2_{Pred}$ ) ile  $R^2_{Adj}$  arasındaki farkın 0,2'den az olması bu değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir. AP, sinyalin gürültüye oranının bir ölçüsüdür ve 4'ten büyük olması arzu edilir. CV, standart sapmanın ortalamaya oranının bir ölçüsüdür ve oldukça düşük olması istenir [99]. AP ve CV değerleri sırasıyla 34,7092 ve %5,05 bulunmuştur ve bu sonuçlar, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Deneysel sonuçların doğrulanması için diğer kontrol noktaları, deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği (predicted vs. actual plot) ile artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiğinin (residuals vs. predicted plot) analiz edilmesidir. Deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği noktaların düz bir çizgi ile hizalanması gerektiğini gösterir [100]. Artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği ise noktaların normal dağılımda olup olmadığını gösterir [101].

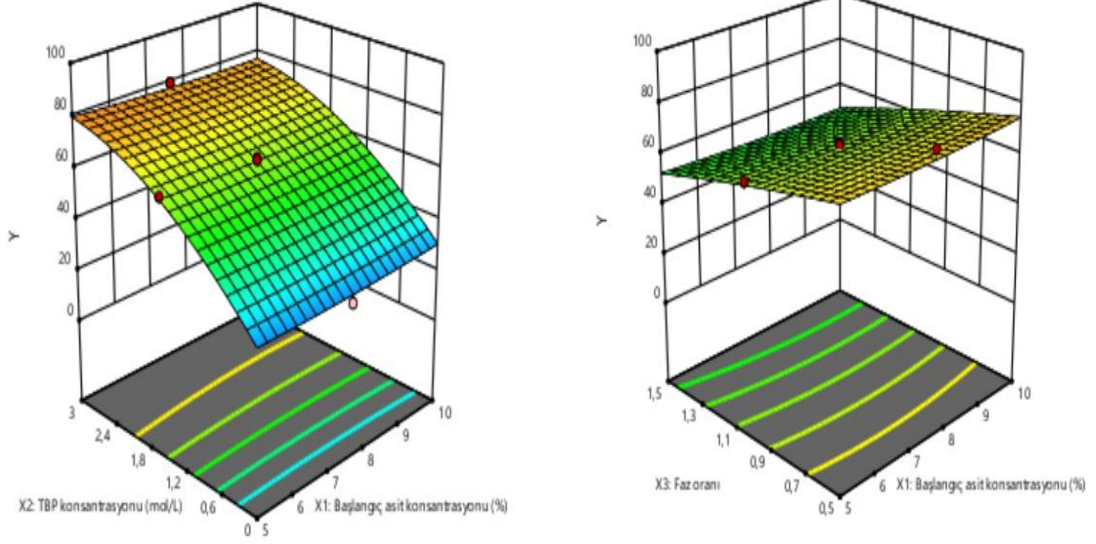
Şekil 4.14, propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği ile artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Şekil 4.14 (a)'da görülebileceği gibi, deneysel değerler düz bir çizgi olarak sıralanmaktadır. Model tarafından tahmin edilen değerlerin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu gösterir. Şekil 4.14 (b)'de görülebileceği gibi tüm noktalar aralık içinde ve normal dağılım göstermektedir.



**Şekil 4.14:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği.

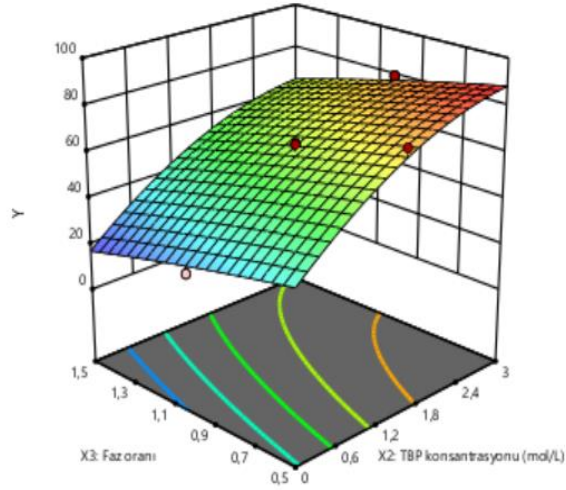
Design Expert programı ile yapılan Merkezi Kompozit Tasarımı sonucu elde edilen optimizasyon çalışmasında [HMIM][PF<sub>6</sub>] iyonik sıvısı için en yüksek istenebilirlik değerinde (1,000) optimum koşullar asit konsantrasyonu ( $X_1$ ) %5, TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) 3 mol/L ve su/organik faz oranı 0,5 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda modelin önerdiği maksimum ekstraksiyon etkinliği (Y) değeri %89,68'dir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada da ekstraksiyon etkinliği değeri %87,56 olarak bulunmuş olup, tasarım sonucunda elde edilen model değerler ile gerçekleştirilen deneysel çalışma verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon etkinliğine etkisini açıklamak için model denkleminin üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri çizilmiştir. Model denkleminin yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



(a)

(b)



(c)

**Şekil 4.15:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Merkezi Kompozit Tasarıma ait yanıt yüzey grafikleri.

### 4.3.2. Propiyonik Asitin [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile Merkezi Kompozit Tasarımı

#### 4.3.2.1. Deneysel Veriler

Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımıyla belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler Tablo 4.11’de sunulmuştur.

**Tablo 4.11:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>PA,0</sub> (mol/L)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Faz Oranı	C <sub>PA,org.</sub> (%)	C <sub>PA,org.</sub> (mol/L)	C <sub>PA,raf.</sub> (%)	C <sub>PA,raf.</sub> (mol/L)	d	Z	E
1	5,16	0,6965	0,0000	0,50	0,88	0,3303	2,71	0,3662	0,90	-	47,42
2	5,16	0,6965	0,0000	1,50	1,46	0,1803	3,82	0,5162	0,35	-	25,88
3	5,22	0,6965	1,5072	1,00	1,95	0,3230	2,83	0,3817	0,85	0,21	45,83
4	5,16	0,6965	2,9988	0,50	2,15	0,6141	0,61	0,0824	7,45	0,20	88,16
5	5,16	0,6965	2,9988	1,50	5,07	0,5035	1,43	0,1930	2,61	0,17	72,29
6	7,57	1,022	0,0000	1,00	1,64	0,3213	5,19	0,7005	0,46	-	31,45
7	7,86	1,061	1,5072	0,50	2,52	0,8346	1,68	0,2264	3,69	0,55	78,66
8-9-10-11-12-13*	7,57	1,022	1,5072	1,00	2,71	0,4507	4,23	0,5712	0,79	0,30	44,11
14	7,86	1,061	1,5072	1,50	4,89	0,5583	3,72	0,5027	1,11	0,37	52,62
15	7,57	1,022	2,9988	1,00	5,10	0,7603	1,94	0,2616	2,91	0,25	74,40
16	10,22	1,3796	0,0000	0,50	1,86	0,6925	5,09	0,6871	1,01	-	50,20
17	10,22	1,3796	0,0000	1,50	2,99	0,3729	7,46	1,0066	0,37	-	27,03
18	10,36	1,3985	1,5072	1,00	3,85	0,6778	5,35	0,7206	0,94	0,45	48,47
19	10,22	1,3796	2,9988	0,50	4,14	1,2003	1,33	0,1793	6,69	0,40	87,00
20	10,22	1,3796	2,9988	1,50	8,52	0,8630	3,83	0,5166	1,67	0,29	62,55

\*Tekrarlanan denemeler olup, ortalamaları alınarak tabloda sunulmuştur.

#### 4.3.2.2. Deneysel Tasarım Verileri

Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerinin ekstraksiyon etkinliği (%) değerleri (Tablo 4.12) Design Expert programına girilerek ekstraksiyon etkinliği (Y) için elde edilen ANOVA (varyans analizi) sonuçları Tablo 4.13’te sunulmuştur.

**Tablo 4.12:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımı verileri.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%) X <sub>1</sub>	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L) X <sub>2</sub>	Su/Organik Faz Oranı X <sub>3</sub>	E (%) Y
1	5	0	0,5	47,42
2	5	0	1,5	25,88
3	5	1,5	1	45,83
4	5	3	0,5	88,16
5	5	3	1,5	72,29
6	7,5	0	1	31,45
7	7,5	1,5	0,5	78,66
8	7,5	1,5	1	44,11
9	7,5	1,5	1	42,98
10	7,5	1,5	1	43,27
11	7,5	1,5	1	44,75
12	7,5	1,5	1	44,41
13	7,5	1,5	1	45,14
14	7,5	1,5	1,5	52,62
15	7,5	3	1	74,40
16	10	0	0,5	50,20
17	10	0	1,5	27,03
18	10	1,5	1	48,47
19	10	3	0,5	87,00
20	10	3	1,5	62,55

**Tablo 4.13:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında ekstraksiyon etkinliği için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri Prob>F	
Model	6230,96	9	692,23	34,02	< 0,0001	Önemli
X <sub>1</sub>	1,87	1	1,87	0,0921	0,7677	
X <sub>2</sub>	4097,39	1	4097,39	201,33	< 0,0001	
X <sub>3</sub>	1233,65	1	1233,65	60,62	< 0,0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	27,49	1	27,49	1,35	0,2721	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	13,03	1	13,03	0,6403	0,4422	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,41	1	2,41	0,1184	0,7376	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	48,67	1	48,67	2,39	0,1530	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	6,76	1	6,76	0,3323	0,5771	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	561,03	1	561,03	27,57	0,0004	
Artık	203,52	10	20,35			
Uyum Eksikliği	199,97	5	39,99	56,44	0,0002	Önemli
Hata	3,54	5	0,7086			
Toplam	6434,48	19				

Tablo 4.13'teki ANOVA sonuçları incelendiğinde ekstraksiyon etkinliği (Y) için modelin F-değerinden (34,02) modelin önemli olduğu görülmektedir. Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için model terimlerinin p-değerleri incelendiğinde ise başlangıç TBP konsantrasyonu

( $X_2$ ), su/organik faz oranı ( $X_3$ ) ve su/organik faz oranı etkileşiminin karesi ( $X_3^2$ ) modeldeki önemli terimlerdir.

Propiyonik asitin [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile reaktif ekstraksiyonu için ekstraksiyon etkinliğini (Y) temsil eden 2. dereceden model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y=47,01 + 20,24 X_2 - 11,11 X_3 + 14,28 X_3^2 \quad (4.2)$$

Model denklemin incelenmesiyle ekstraksiyon etkinliğini etkileyen parametrelerin TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ve faz oranı ( $X_3$ ) olduğu görülmektedir. Başlangıç TBP konsantrasyonunun artışıyla ekstraksiyon etkinliği de artarken, su/organik faz oranının artmasıyla birlikte ekstraksiyon etkinliği azalmaktadır. Modeldeki en yüksek katsayıya sahip olması sebebiyle, TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ekstraksiyon etkinliği üzerinde en etkili parametredir.

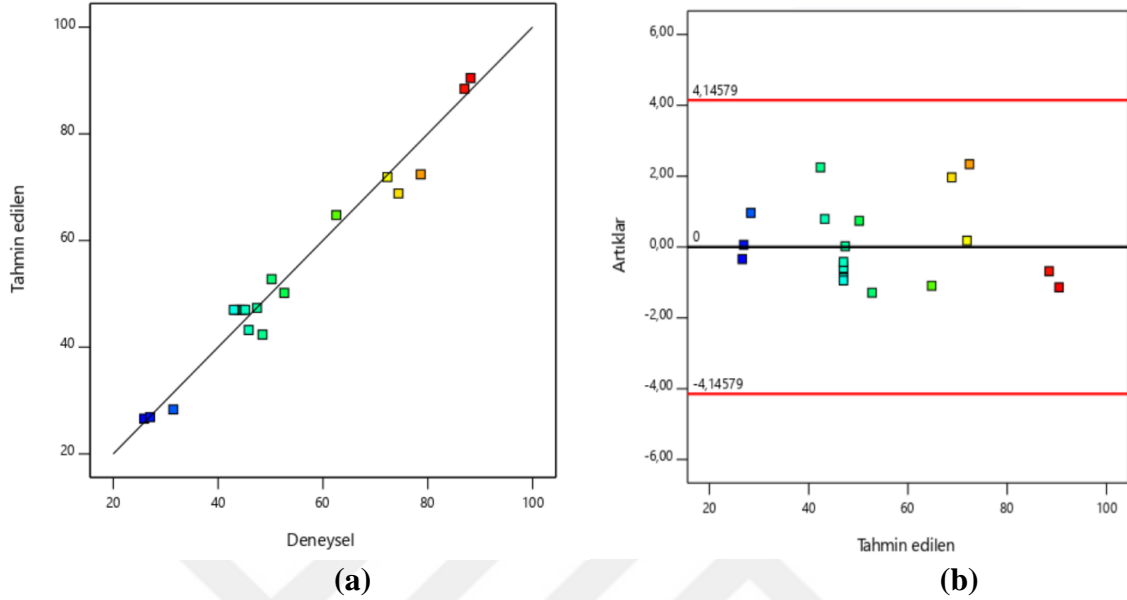
**Tablo 4.14:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler.

Parametreler			
Standart Sapma	4,51	$R^2$	0,9684
AP	20,0169	$R^2_{Adj}$	0,9399
CV%	8,54	$R^2_{Pred}$	0,8400

Tablo 4.14'te propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Merkezi Kompozit Tasarımına ait istatistiksel parametreler sunulmuştur. Bu tasarım çalışmasında,  $R^2$  değeri (0,9684) oldukça yüksek bulunmuş olup deneysel verilerle model denklemin uyumlu olduğunu göstermektedir.  $R^2$  (0,9684) ve  $R^2_{Adj}$  (0,9399) değerlerinin birbirine yakın olması, modelin deneysel sonuçları yeterince temsil ettiğini gösterir. AP ve CV değerleri sırasıyla 20,0169 ve %8,54 bulunmuştur ve bu sonuçlar, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır.

Şekil 4.16, propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği ile artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Şekil 4.16 (a)'da görülebileceği gibi, deneysel değerler düz bir çizgi olarak sıralanmakta olup model tarafından tahmin edilen değerlerin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu

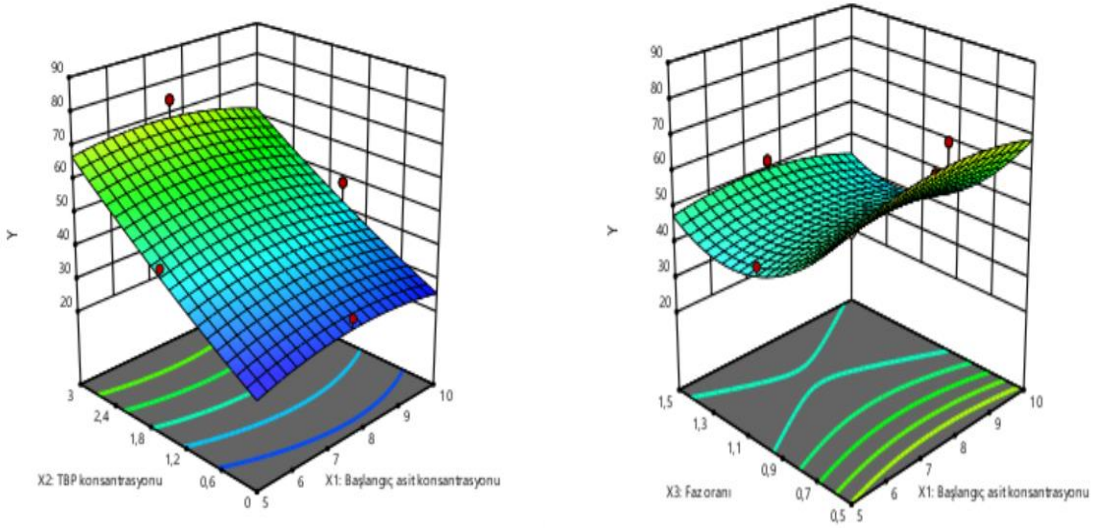
göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.16 (b)'de de görülebileceği gibi tüm noktalar aralık içinde ve normal dağılım gösterir.



**Şekil 4.16:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemine ait Merkezi Kompozit Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği.

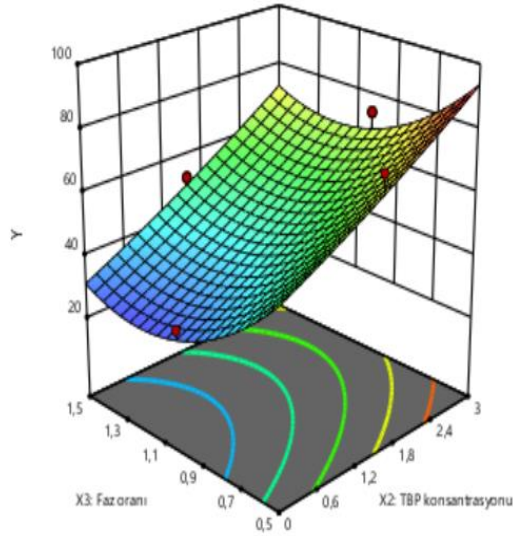
Design Expert programı ile yapılan Merkezi Kompozit Tasarımı sonucu elde edilen optimizasyon çalışmasında [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] iyonik sıvısı için en yüksek istenebilirlik değerinde (1,000) optimum koşullar asit konsantrasyonu (X<sub>1</sub>) %5 başlangıç TBP konsantrasyonu (X<sub>2</sub>) 3 mol/L ve su/organik faz oranı 0,5 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda modelin önerdiği maksimum ekstraksiyon etkinliği (Y) değeri %90,464'dur. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada da ekstraksiyon etkinliği değeri %88,16 olarak bulunmuş olup, tasarım sonucunda elde edilen model değerler ile gerçekleştirilen deneysel çalışma verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon etkinliğine etkisini açıklamak için model denkleminin üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri çizilmiştir. Model denkleminin yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



(a)

(b)



(c)

**Şekil 4.17:** Propiyonik asit-[HMIM][TF<sub>2</sub>N] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu ve su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Merkezi Kompozit Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri.



#### 4.4. BOX-BEHNKEN TASARIMI

Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu için Merkezi Kompozit Tasarımında olduğu gibi Box-Behnken Tasarımında da Design Expert paket programı kullanılmıştır. Bu iki farklı deney tasarımı içinde çalışma esnasında kullanılan bağımlı ve bağımsız değişkenlerin değer ve seviyeleri aynı olup, model ve deneysel verilerin karşılaştırılması amacıyla uygulanmıştır. Buna ek olarak her iki deney tasarımı da karşılaştırılarak sonuçların tutarlılığı incelenmiştir.

Tablo 4.5'te belirtilen bağımsız değişkenler ve değerleri Design Expert® (Trial version 11) programına girilmiş ve sonucunda Tablo 4.15'te gösterilen 17 farklı deney sistemi elde edilmiştir. Bu deneysel sistemler her bir iyonik sıvı için deneysel olarak çalışılmış olup, bu sistemlere ait Box-Behnken Tasarımı verileri bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

**Tablo 4.15:** Box- Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemleri.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Su / Organik Faz Oranı	Gösterimi
1	5	0	1	5-0-1
2	5	1,5	0,5	5-1,5-0,5
3	5	1,5	1,5	5-1,5-1,5
4	5	3	1	5-3-1
5	7,5	0	0,5	7,5-0-0,5
6	7,5	0	1,5	7,5-0-1,5
7	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
8	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
9	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
10	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
11	7,5	1,5	1	7,5-1,5-1
12	7,5	3	0,5	7,5-3-0,5
13	7,5	3	1,5	7,5-3-1,5
14	10	0	1	10-0-1
15	10	1,5	0,5	10-1,5-0,5
16	10	1,5	1,5	10-1,5-1,5
17	10	3	1	10-3-1

##### 4.4.1. Propiyonik Asitin [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile Box-Behnken Tasarımı

###### 4.4.1.1. Deneysel Veriler

Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Box-Behnken Tasarımıyla belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler Tablo 4.16'da sunulmuştur.

**Tablo 4.16:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>PA,0</sub> (mol/L)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Faz Oranı	C <sub>PA,org.</sub> (%)	C <sub>PA,org.</sub> (mol/L)	C <sub>PA,raf.</sub> (%)	C <sub>PA,raf.</sub> (mol/L)	d(mol/L)	Z	E
1	5,22	0,7046	0,0000	1	1,04	0,1852	3,85	0,5195	0,36	-	26,28
2	5,22	0,7046	1,5072	0,50	1,68	0,5300	1,29	0,1747	3,03	0,35	75,21
3	5,22	0,7046	1,5072	1,50	2,99	0,3232	2,83	0,3814	0,85	0,21	45,87
4	5,22	0,7046	3,0018	1,00	3,94	0,5729	0,98	0,1318	4,35	0,19	81,30
5	7,57	1,022	0,0000	0,50	1,10	0,3866	4,71	0,6353	0,61	-	37,83
6	7,57	1,022	0,0000	1,50	1,58	0,1858	6,19	0,8361	0,22	-	18,18
7-8-9-10-11*	7,57	1,022	1,5058	1,00	3,98	0,6472	2,78	0,3746	1,73	0,43	63,34
12	7,57	1,022	3,0018	0,50	3,13	0,8895	0,98	0,1324	6,72	0,30	87,04
13	7,57	1,022	3,0018	1,50	6,97	0,6935	2,43	0,3284	2,11	0,23	67,87
14	9,88	1,3337	0,0000	1,00	1,92	0,3409	7,35	0,9928	0,34	-	25,56
15	9,88	1,3337	1,5059	0,50	3,18	1,0137	2,37	0,3200	3,16	0,67	75,95
16	9,88	1,3337	1,5059	1,50	5,99	0,6660	4,95	0,6677	1,00	0,44	49,94
17	9,88	1,3337	2,9990	1,00	6,98	1,0389	2,18	0,2947	3,52	0,35	77,90

\*Tekrarlanan denemeler olup, ortalamaları alınarak tabloda sunulmuştur.

#### 4.4.1.2. Deneysel Tasarım Verileri

Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerinin ekstraksiyon etkinliği (%) değerleri (Tablo 4.17) Design Expert programına girilerek ekstraksiyon etkinliği (Y) için elde edilen ANOVA (varyans analizi) sonuçları Tablo 4.17’de sunulmuştur.

**Tablo 4.17:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Box-Behnken Tasarımı verileri.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%) X <sub>1</sub>	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L) X <sub>2</sub>	Su/Organik Faz Oranı X <sub>3</sub>	E (%) Y
1	5	0	1	26,28
2	5	1,5	0,5	75,21
3	5	1,5	1,5	45,87
4	5	3	1	81,30
5	7,5	0	0,5	37,83
6	7,5	0	1,5	18,18
7	7,5	1,5	1	63,34
8	7,5	1,5	1	63,45
9	7,5	1,5	1	63,22
10	7,5	1,5	1	63,54
11	7,5	1,5	1	63,13
12	7,5	3	0,5	87,04
13	7,5	3	1,5	67,87
14	10	0	1	25,56
15	10	1,5	0,5	75,95
16	10	1,5	1,5	49,94
17	10	3	1	77,90

**Tablo 4.18:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sisteminin Box-Behnken Tasarımı ekstraksiyon etkinliği (Y) için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri Prob>F	
Model	6850,38	9	761,15	100,19	< 0,0001	Önemli
X <sub>1</sub>	0,0595	1	0,0595	0,078	0,9320	
X <sub>2</sub>	5317,90	1	5317,90	699,98	< 0,0001	
X <sub>3</sub>	1108,50	1	1108,50	145,91	< 0,0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1,80	1	1,80	0,2364	0,6417	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	2,77	1	2,77	0,3649	0,5649	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,0576	1	0,0576	0,0076	0,9331	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2,57	1	2,57	0,3387	0,5788	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	403,90	1	403,90	53,17	0,0002	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2,77	1	2,77	0,3652	0,5647	
Artık	53,18	7	7,60			
Uyum Eksikliği	53,07	3	17,69	640,24	< 0,0001	Önemli
Hata	0,1105	4	0,0276			
Toplam	6903,56	16				

Tablo 4.18'deki ANOVA sonuçları incelendiğinde ekstraksiyon etkinliği (Y) için modelin F-değerine bakılarak modelin önemli olduğu görülmektedir. Model terimlerinin p-değerleri incelendiğinde ise propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için başlangıç TBP konsantrasyonu (X<sub>2</sub>), su/organik faz oranı (X<sub>3</sub>) ve başlangıç TBP konsantrasyonu etkileşiminin karesinin (X<sub>2</sub><sup>2</sup>) modeldeki önemli terimler olduğu görülmektedir.

Propiyonik asitin [HMIM][PF<sub>6</sub>] ile reaktif ekstraksiyonu için ekstraksiyon etkinliğini (Y) temsil eden 2. dereceden model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y = 63,34 + 25,78 X_2 - 11,77 X_3 - 9,79 X_2^2 \quad (4.3)$$

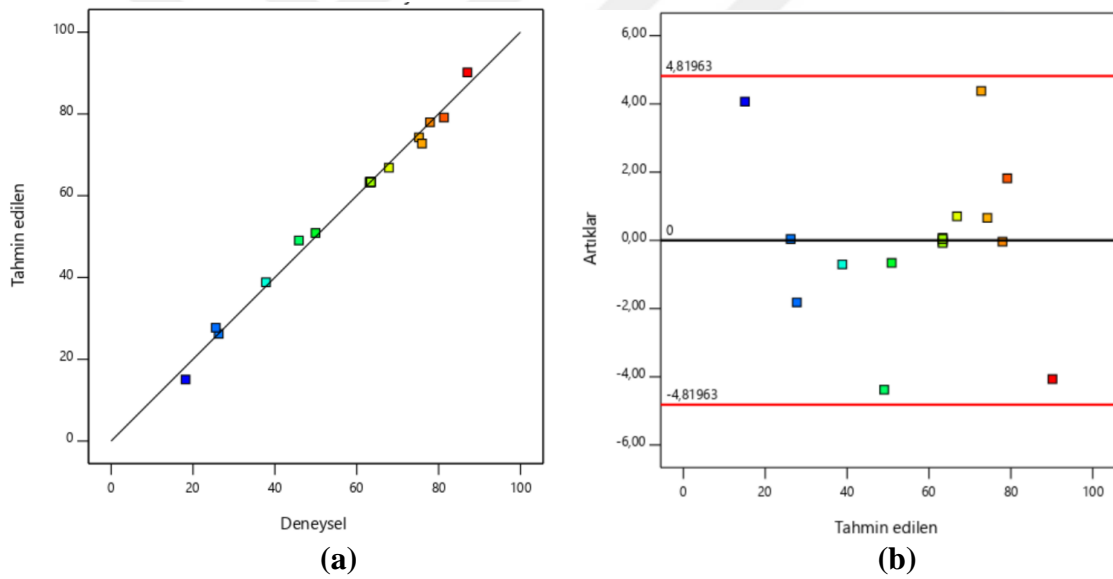
**Tablo 4.19:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemine ait Box-Behnken Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler.

Parametreler			
Standart Sapma	2,76	R <sup>2</sup>	0,9923
AP	35,5289	R <sup>2</sup> <sub>Adj</sub>	0,9824
CV%	4,75	R <sup>2</sup> <sub>Pred</sub>	0,8770

Tablo 4.19'da Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için Box-Behnken Tasarımına ait istatistiksel parametreler sunulmuştur. Bu tasarım çalışmasında, R<sup>2</sup> değerinin (0,9923) 1'e

oldukça yakın bulunması deneysel verilerle model denklemin uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır.  $R^2$  (0,9923) ve  $R^2_{Adj}$  (0,9824) değerlerinin birbirine yakın olması ise modelin deneysel sonuçları yeterince temsil ettiğini gösterir. AP ve CV değerleri sırasıyla 35,5289 ve %4,75 bulunmuştur ve bu sonuçlar, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.18, propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemi için deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği ile artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Şekil 4.18 (a)'da görülebileceği gibi, deneysel değerler düz bir çizgi olarak sıralanmaktadır. Model tarafından tahmin edilen değerlerin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu gösterir. Şekil 4.18 (b)'de görülebileceği gibi tüm noktalar aralık içinde ve normal dağılım göstermektedir.



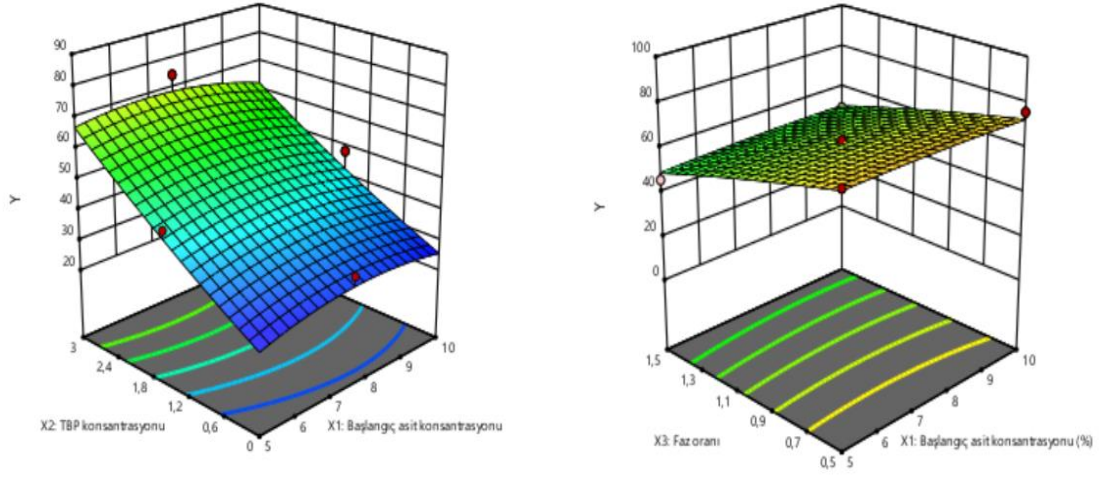
**Şekil 4.18:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sistemine ait Box-Behnken Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği.

Design Expert programı ile yapılan Box-Behnken Tasarımı sonucu elde edilen optimizasyon çalışmasında [HMIM][PF<sub>6</sub>] iyonik sıvısı için en yüksek istenebilirlik değerinde (1,000) optimum koşullar asit konsantrasyonu ( $X_1$ ) %5,028, başlangıç TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) 2,917 mol/L ve su/organik faz oranı 0,517 olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında modelin önerdiği maksimum ekstraksiyon etkinliği (Y) değeri %90,032'dir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada da ekstraksiyon etkinliği değeri %87,56 olarak bulunmuş olup, tasarım

sonucunda elde edilen model değerler ile gerçekleştirilen deneysel çalışma verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

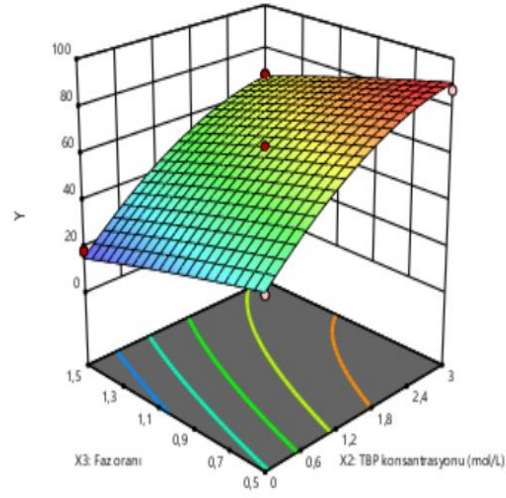
Bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon etkinliğine etkisini açıklamak için model denkleminin üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri çizilmiştir. Model denklemine ait yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.19'da gösterilmiştir.





(a)

(b)



(c)

**Şekil 4.19:** Propiyonik asit-[HMIM][PF<sub>6</sub>] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Box-Behnken Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri.

#### 4.4.2. Propiyonik Asitin [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile Box-Behnken Tasarımı

##### 4.4.2.1. Deneysel Veriler

Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Box-Behnken Tasarımıyla belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler Tablo 4.20'de sunulmuştur.

**Tablo 4.20:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait deneysel veriler.

Deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>PA,0</sub> (mol/L)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Faz Oranı	C <sub>PA,org.</sub> (%)	C <sub>PA,org.</sub> (mol/L)	C <sub>PA,raf.</sub> (%)	C <sub>PA,raf.</sub> (mol/L)	d(mol/L)	Z	E
1	5,22	0,7046	0,0000	1	1,17	0,2182	3,60	0,4864	0,45	-	30,97
2	5,16	0,6965	1,5072	0,50	1,69	0,5539	1,06	0,1427	3,88	0,37	79,52
3	5,16	0,6965	1,5072	1,50	3,33	0,3709	2,41	0,3257	1,14	0,25	53,24
4	5,22	0,7046	2,9988	1,00	3,68	0,5360	1,25	0,1686	3,18	0,18	76,07
5	7,86	1,061	0,0000	0,50	1,42	0,5276	3,95	0,5334	0,99	-	49,73
6	7,86	1,061	0,0000	1,50	2,27	0,2838	5,76	0,7772	0,37	-	26,75
7-8-9-10-11*	7,57	1,022	1,5072	1,00	2,71	0,4507	4,23	0,5712	0,79	0,30	44,11
12	7,86	1,061	2,9988	0,50	3,29	0,9518	0,81	0,1092	8,71	0,32	89,70
13	7,86	1,061	2,9988	1,50	7,38	0,7472	2,32	0,3138	2,38	0,25	70,43
14	10,36	1,3985	0,0000	1,00	2,43	0,4602	6,95	0,9383	0,49	-	32,91
15	10,22	1,3796	1,5072	0,50	3,27	1,0821	2,20	0,2975	3,64	0,72	78,44
16	10,22	1,3796	1,5072	1,50	6,22	0,7207	4,88	0,6588	1,09	0,48	52,24
17	10,36	1,3985	2,9988	1,00	6,67	1,0027	2,93	0,3958	2,53	0,33	71,70

\*Tekrarlanan denemeler olup, ortalamaları alınarak tabloda sunulmuştur.

##### 4.4.2.2. Deneysel Tasarım Verileri

Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Box-Behnken Tasarımı ile belirlenen reaktif ekstraksiyon sistemlerinin ekstraksiyon etkinliği (%) değerleri (Tablo 4.21) Design Expert programına girilerek elde edilen ANOVA (varyans analizi) sonuçları Tablo 4.22'de sunulmuştur.

**Tablo 4.21:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için Box-Behnken Tasarımı verileri.

D deney No	C <sub>PA,0</sub> (%)	C <sub>TBP,0</sub> (mol/L)	Su/Organik Faz Oranı	E (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y
1	5	0	1	30,97
2	5	1,5	0,5	79,52
3	5	1,5	1,5	53,24
4	5	3	1	76,07
5	7,5	0	0,5	49,73
6	7,5	0	1,5	26,75
7	7,5	1,5	1	44,11
8	7,5	1,5	1	43,61
9	7,5	1,5	1	44,56
10	7,5	1,5	1	44,05
11	7,5	1,5	1	44,22
12	7,5	3	0,5	89,70
13	7,5	3	1,5	70,43
14	10	0	1	32,91
15	10	1,5	0,5	78,44
16	10	1,5	1,5	52,24
17	10	3	1	71,70

**Tablo 4.22:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sisteminin Box-Behnken Tasarımı ekstraksiyon etkinliği (Y) için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler ortalaması	Serbestlik derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-Değeri Prob>F		
Model	5797,04	9	644,12	332,21	< 0,0001	Önemli	
X <sub>1</sub>	2,54	1	2,54	1,31	0,2898		
X <sub>2</sub>	3508,71	1	3508,71	1809,63	< 0,0001		
X <sub>3</sub>	1121,72	1	1121,72	578,53	< 0,0001		
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	9,95	1	9,95	5,13	0,0578		
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0,0016	1	0,0016	0,0008	0,9779		
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	3,44	1	3,44	1,77	0,2245		
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	253,22	1	253,22	130,60	< 0,001		
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,62	1	4,62	2,38	0,1666		
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	824,67	1	824,67	425,33	< 0,0001		
Artık	13,57	7	1,94				
Uyum Eksikliği	13,10	3	4,37	37,32	0,0022		Önemli
Hata	0,4682	4	0,1171				
Toplam	5810,62	16					

Tablo 4.22'deki ANOVA sonuçları incelendiğinde ekstraksiyon etkinliği (Y) için modelin F-değerinden (332,21) modelin önemli olduğu görülmektedir. Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için model terimlerinin p-değerleri incelendiğinde başlangıç TBP konsantrasyonu (X<sub>2</sub>), su/organik faz oranı (X<sub>3</sub>), başlangıç asit konsantrasyonu etkileşiminin karesi (X<sub>1</sub><sup>2</sup>) ve su/organik faz oranı etkileşiminin karesi (X<sub>3</sub><sup>2</sup>) modeldeki önemli terimlerdir.



Propiyonik asitin [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] ile reaktif ekstraksiyonu için ekstraksiyon etkinliğini (Y) temsil eden 2. dereceden model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y = 44,11 + 20,94 X_2 - 11,84 X_3 + 7,75 X_1^2 + 14,00 X_3^2 \quad (4.4)$$

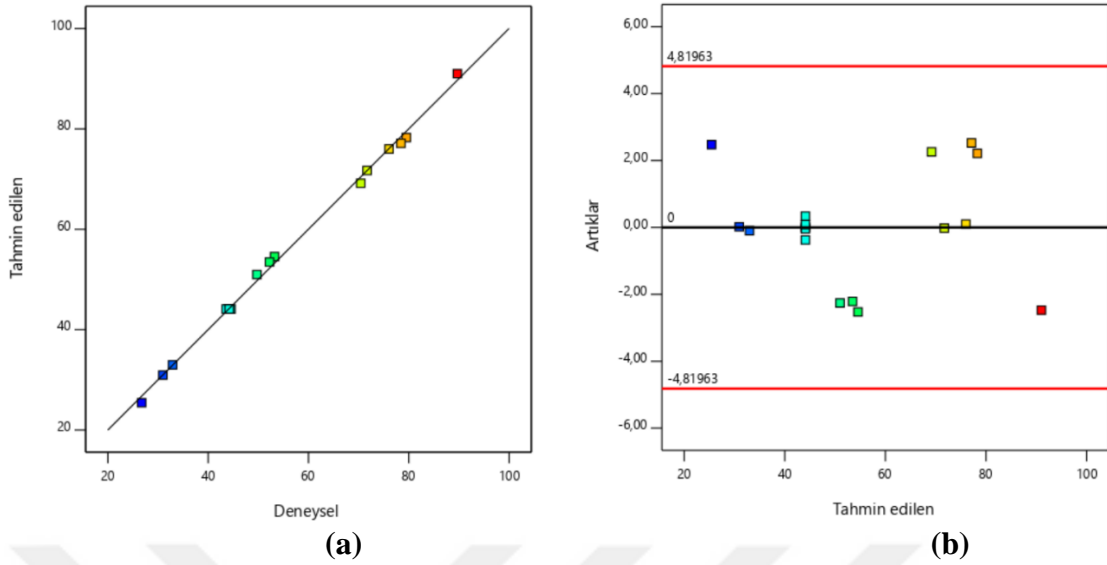
Model denklem incelendiğinde ekstraksiyon etkinliğini etkileyen parametrelerin başlangıç TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ve faz oranı ( $X_3$ ) olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon etkinliği değeri, başlangıç TBP konsantrasyonu arttıkça artmakta, su/organik faz oranının artması ile birlikte azalmaktadır. Modeldeki en yüksek katsayıya sahip olduğu için, başlangıç TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) ekstraksiyon etkinliği üzerinde en etkili parametredir.

**Tablo 4.23:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemine ait Box-Behnken Tasarımı ile elde edilen istatistiksel parametreler.

Parametreler			
Standart Sapma	1,39	R <sup>2</sup>	0,9977
AP	61,3953	R <sup>2</sup> <sub>Adj</sub>	0,9947
CV%	2,54	R <sup>2</sup> <sub>Pred</sub>	0,9638

Bu tasarım çalışmasında, R<sup>2</sup> değeri (0,9977) oldukça yüksek bulunmuş olup deneysel verilerle model denklemin uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır. R<sup>2</sup> (0,9977) ve R<sup>2</sup><sub>Adj</sub> (0,9947) değerlerinin birbirine yakın olması, modelin deneysel sonuçları yeterince temsil ettiğini gösterir. AP ve CV değerleri sırasıyla 61,3953 ve %2,54 bulunmuştur ve bu sonuçlar, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

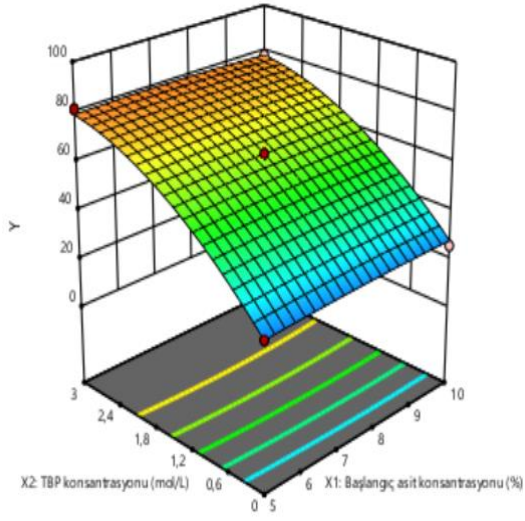
Şekil 4.20, propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemi için deneysel ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği ile artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiğini göstermektedir. Şekil 4.20 (a)'da görülebileceği gibi, deneysel değerler düz bir çizgi olarak sıralanmaktadır. Model tarafından tahmin edilen değerlerin deneysel değerlerle uyum içinde olduğunu gösterir. Şekil 4.20 (b)'de görülebileceği gibi tüm noktalar aralık içinde ve normal dağılım göstermektedir.



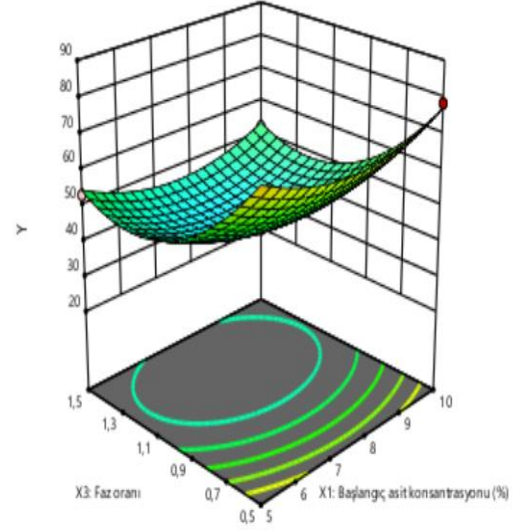
**Şekil 4.20:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sistemine ait Box-Behnken Tasarımında (a) deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği (b) artık ve tahmin edilen değerleri karşılaştırma grafiği.

Design Expert programı ile yapılan Box-Behnken Tasarımı sonucu elde edilen optimizasyon çalışmasında [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] iyonik sıvısı için en yüksek istenebilirlik değerinde (1,000) optimum koşullar asit konsantrasyonu ( $X_1$ ) %5,429, başlangıç TBP konsantrasyonu ( $X_2$ ) 2,854 mol/L ve su/organik faz oranı 0,558 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda modelin önerdiği maksimum ekstraksiyon etkinliği (Y) değeri %91,549'dur. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada da ekstraksiyon etkinliği değeri %88,16 olarak bulunmuş olup, tasarım sonucunda elde edilen model değerler ile gerçekleştirilen deneysel çalışma verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

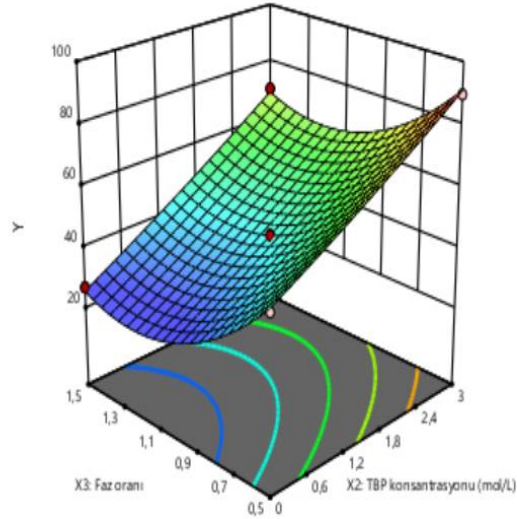
Bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon etkinliğine etkisini açıklamak için model denkleme göre üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri çizilmiştir. Model denklemine ait yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

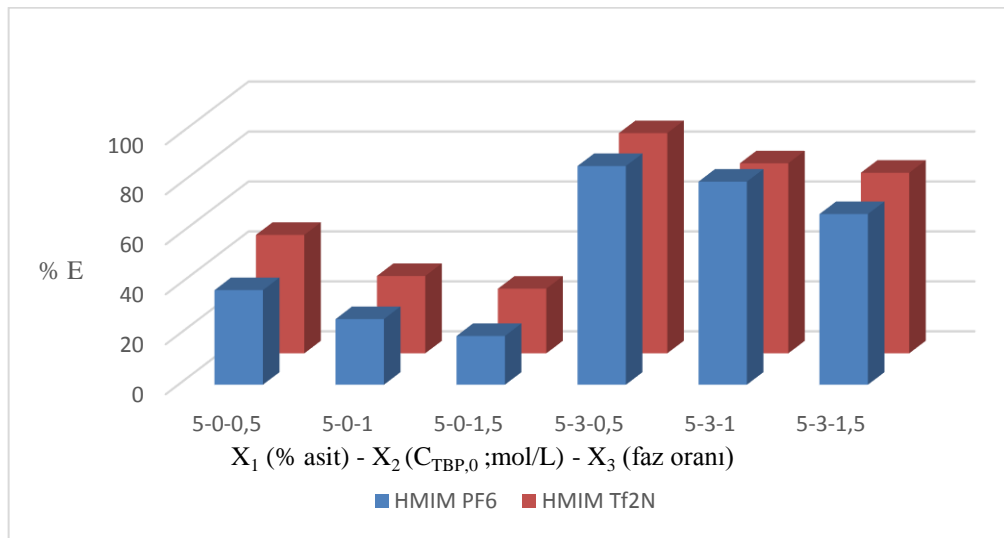
**Şekil 4.21:** Propiyonik asit-[HMIM][Tf<sub>2</sub>N] sisteminde başlangıç asit konsantrasyonu, su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği (Y) üzerine etkisini gösteren Box-Behnken Tasarımına ait yanıt yüzey grafikleri.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

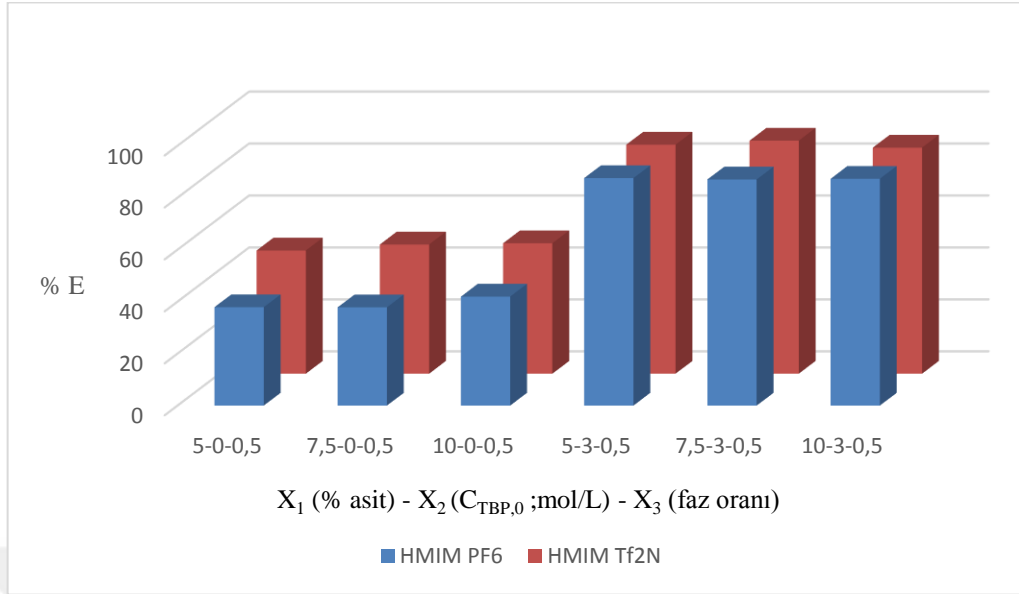
Bu çalışmada, propiyonik asitin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ayrılması incelenmiş ve TBP reaktan, [HMIM][PF<sub>6</sub>] ve [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] iyonik sıvıları ise seyreltici olarak kullanılmıştır. Farklı başlangıç asit konsantrasyonu, başlangıç TBP konsantrasyonu ve su/organik faz oranının ayırma üzerine etkisi deneysel olarak belirlenmiştir. Propiyonik asit için, başlangıç asit konsantrasyonu (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10), iyonik sıvılar içerisindeki TBP konsantrasyonu (0; 1; 1,5; 2 ve 3 mol/L) ve su/organik faz oranı ise (0,5; 1 ve 1,5) olacak şekilde denemeler gerçekleştirilmiştir.

Ayrırma üzerine etkisi incelenen parametrelerden biri su/organik faz oranıdır. Su/organik faz oranının artmasıyla birlikte ekstraksiyon etkinliği (%E) değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.1). Ayrırma üzerine etkisi incelenen diğer bir parametre başlangıç asit konsantrasyonu olup, bu parametrenin değişiminin reaktif ekstraksiyon etkinliği üzerinde etkin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.2).

Etkisi incelenen bir diğer parametre ise başlangıç TBP konsantrasyonu olup, farklı başlangıç asit konsantrasyonları için IL içinde TBP konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ekstraksiyon etkinliği (%E) değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2)



**Şekil 5.1:** Su/organik faz oranı ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi.



**Şekil 5.2:** Başlangıç asit konsantrasyonu ve başlangıç TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi.

Elde edilen deneysel verilerden reaktif ekstraksiyon sistemini optimize etmek amacıyla istatistiksel deneysel tasarım gerçekleştirilmiştir. Merkezi Kompozit Tasarımı ve Box-Behnken Tasarımı, optimizasyon prosesi için seçilen yanıt yüzey metodlarından iki tanesidir. Her iki tasarım çalışması için bağımlı ve bağımsız değişkenler belirlenmiştir. Bağımlı değişken ekstraksiyon etkinliğidir. Bağımsız değişkenler (nümerik faktörler) ise başlangıç asit konsantrasyonu, organik fazda TBP konsantrasyonu ve su/organik faz oranıdır. Tablo 5.1’de elde edilen ekstraksiyon etkinliği model denklemleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

**Tablo 5.1:** Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraksiyon etkinliği model denklemleri.

İyonik Sıvı	Tasarım Çeşidi	Model Denklemler	R <sup>2</sup>
[HMIM][PF <sub>6</sub> ]	Merkezi Kompozit	$Y = 62,91 + 24,22 X_2 - 11,41 X_3 - 9,54 X_2^2$	0,9889
	Box-Behnken	$Y = 63,34 + 25,78 X_2 - 11,77 X_3 - 9,79 X_2^2$	0,9923
[HMIM][Tf <sub>2</sub> N]	Merkezi Kompozit	$Y = 47,01 + 20,24 X_2 - 11,11 X_3 + 14,28 X_3^2$	0,9684
	Box-Behnken	$Y = 44,11 + 20,94 X_2 - 11,84 X_3 + 7,75 X_1^2 + 14,00 X_3^2$	0,9977

Her iki iyonik sıvı içinde model denklemler incelendiğinde başlangıç TBP konsantrasyonunun (X<sub>2</sub>) ekstraksiyon etkinliği üzerinde en etkili parametre olduğu görülmektedir.

Her iki iyonik sıvı için uygulanan tasarım yöntemlerine ait optimizasyon sonuçları Tablo 5.2’de sunulmuştur.

**Tablo 5.2:** Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu sonucu elde edilen optimizasyon sonuçları.

İyonik Sıvı	Tasarım Çeşidi	$C_{PA,0}$ (%)	$C_{TBP,0}$ (mol/L)	Su/Organik Faz Oranı	% E Model	% E Deneysel	İstenebilirlik
[HMIM][PF <sub>6</sub> ]	Merkezi Kompozit	5,000	3,000	0,500	89,683	87,56	1,000
	Box-Behnken	5,028	2,917	0,517	90,032	87,56	1,000
[HMIM][Tf <sub>2</sub> N]	Merkezi Kompozit	5,00	3,000	0,500	90,464	88,16	1,000
	Box-Behnken	5,429	2,854	0,558	91,549	88,16	1,000

Uygulanan her iki tasarım yönteminde optimum nokta olarak başlangıç asit konsantrasyonu ağırlıkça %5, iyonik sıvı içinde TBP konsantrasyonu 3 mol/L ve faz oranı 0,5’tir (5-3-0,5). Tasarım sonuçları incelendiğinde program tarafından önerilen optimum noktalar ile deneysel olarak elde edilen ekstraksiyon etkinliği değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca uygulanan her iki tasarım yönteminin sistemimizin modellenmesi açısından başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

**KAYNAKLAR**

- [1]. Hong, Y. K., Hong, W. H. ve Han, D. H., 2001, *Biotechnology and bioprocess engineering*, 6, 39-54.
- [2]. Wódzki, R., Nowaczyk, J. ve Kujawski, M., 2000, *Separation purification technology*, 21, 39-54.
- [3]. Omar, F. N., Rahman, N. A., Hafid, H. S., Yee, P. L. ve Hassan, M. A., 2009, *African journal of biotechnology*, 21(8), 5807-5813.
- [4]. Kumar, S. Ve Babu, B. V., 2008, Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction, *Journal on future engineering & technology*, 3(3), 19-26.
- [5]. Wasewar, K. L. ve Yawalkar, V. G., 2006, Intensification of propionic acid production by reactive extraction: effect of diluents on equilibrium, *Chemical biochemical engineering quarterly*, 20(3), 325-332.
- [6]. Wasewar, K. L., Pangarkar, V. G., Yawalkar, A. A. ve Mouljin, J. A., 2004, Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: a review, *Industrial and chemistry research*, 43, 5969-5982.
- [7]. Uslu, H. ve İnci, I., 2007, (liquid+liquid) Equilibria of the (water + propionic acid + aliquat 336 + organic solvents) at T=298.15 K, *Journal of chemical thermodynamics*, 39, 804-809.
- [8]. İnci, I. ve Aydın, A., 2003, Extraction of hydroxycarboxylic acids with MIBK/Toluene solutions of amines, *Journal of scientific Industrial research*, 62, 926-930.
- [9]. Tamada, J. A. ve King, C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants 3. effect of temperature, water coextraction, and process considerations, *Industrial and engineering chemistry research*, 29(7), 1333-1338.
- [10]. King, C. J., Tamada, J. A. ve Kertes, A. S., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. (1) equilibria and law of mass action modelling, *Industrial and engineering chemistry research*, 29(7), 1319-1326,
- [11]. Yang, S. T., White, S. A. ve Hsu, S. T., 1991, Extraction of carboxylic acids with tertiary and quarternary amines: effect of pH, *Industrial and engineering chemistry research*, 30(6), 1335-1342.
- [12]. Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2008, Extraction of propionic acid using different extractants (tri-n-butylphosphate, tri-n-octylamine, aliquat 336), *Industrial and engineering chemistry research*, 47, 6192-9196.
- [13]. Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2008, Equilibrium studies for extraction of propionic acid using tri-n-butyl phosphate in different solvents, *Journal of chemical and engineering data*, 53(7), 1424-1430.

- [14]. Kurzrock, T. ve Weuster-Botz, D., 2010, *Biotechnology letters.*, 32(3), 331-339.
- [15]. Zeikus, J. G., Jain, M. K. ve Elankovan, P., 1999, *Applied microbiology and biotechnology*, 51, 545-552.
- [16]. Lee, E. G., Moon, S. H., Chang, Y. K., Yoo, I. K. ve Chang, H. N., 1998, *Journal of membrane science*, 145, 53-66.
- [17]. Pazouki, M. ve Panda, T., 1998, *Biotechnology and bioprocess engineering*, 19, 435-439.
- [18]. Kumar, S. ve Babu, B. V., 2008, Separation of carboxylic acids from waste water via reactive extraction, *In international proceedings of convention on water resources development and management (ICWRDM)*, 23-26 October, BITS Pilani, India, 1-9.
- [19]. Axayacatl Gonzales-Garcia, R., McCubbin, T., Navone, L., Stowers, C., Nielsen, L. ve Marcellin, E., 2017, Microbial propionic acid production, *Fermentation*, 3(2), 1-20.
- [20]. Hong, Y. K. ve Hong, W. H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, *Bioprocess and biosystems engineering*, 22, 282-284.
- [21]. Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. ve Brennecke, J. F., 2004, Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of chemical and engineering data*, 49, 954-964.
- [22]. Ghandi, K., 2004, A review of ionic liquids, their limits and applications, *Green sustain. chemistry*, 4, 44-53.
- [23]. Mikami, K., 2008, *Green reaction media in organic synthesis*, ISBN: 978-1-405-134026
- [24]. Seader, J. D., Henley, E. J. ve Roper, D. K., Separation process principles chemical and biochemical operations, *Separation process principles* (third edition), ISBN-13: 978-0470481837.
- [25]. Raghayan, K. V. ve Reddy, B. M., Industrial catalysis and separations: innovations for process intensification, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN:9781926895963-CAT# N11063.
- [26]. Kulprathipanja, S., 2001, Reactive separation processes, CRC Press-Taylor & Francis Group, ISBN: 9781560328254- CAT# GS965.
- [27]. Joglekar, H., Rahman, I., Babu, S., Kulkarni, B. ve Joshi, A., 2006, Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid, *Separation and purification technology*, 52, 1-17.
- [28]. King, A. S. ve Kertes, C. J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnology and bioengineering*, 28(2), 269-282.
- [29]. Holten, C. H., 1971, Lactic acid: Properties and chemistry of lactic acid and derivatives (1st edition), Springer, Berlin, ISBN: 3527253440.



- [30]. Hauer, E. ve Marr, R., 1994, Liquid extraction in biotechnology, *International chemical engineering*, 34, 178-187.
- [31]. Çetinkaya, D., 2012, *Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32]. Baker, R. W., 2004, Membrane technology and applications (Second Edition), John Wiley and Sons, England, ISBN: 0-470-85445-6.
- [33]. İnci, I. ve Uslu, H., 2007, (liquid+liquid) Equilibria of the (water+propionic acid+Aliquat 336+organic solvents) at T=298,15 K, *Journal of chemical thermodynamics*, 39(5), 804-809.
- [34]. Kumar, S., Datta, D. ve Babu, B., 2011, Differential evolution approach for reactive extraction of propionic acid using TBP in kerosene and 1-decanol, *Materials and manufacturing processes*, 26(9), 1222-1228.
- [35]. Ren, Y.-P., Wang, J.-J., Li, X.-F. ve Wang, X.-H., 2012, Reactive extraction of short-chain fatty acids from synthetic acidic fermentation broth of organic solid wastes and their stripping, *Journal of chemical and engineering data*, 57(1), 46-51.
- [36]. Wang, K., Chang, Z., Ma, Y., Lei, C., Jin, S., Wu, Y., Mahmood, I., Hua, C. ve Liu, H., 2009, Equilibrium study on reactive extraction of propionic acid with N1923 in different diluents, *Fluid phase equilibria*, 278, 103-108.
- [37]. Wasewar, K. L. ve Pangarkar, V. G., 2006, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 20(3), 1325.
- [38]. Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2009, Reactive extraction of propionic acid using Aliquat 336 in MIBK: Linear solvation energy relationship (LSER) modelling and kinetics study, *Journal of scientific and industrial research*, 68, 708-713.
- [39]. Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2008, Equilibrium and kinetics of the extraction of propionic acid using Tri-n-Octylphosphineoxide, *Chemical engineering and technology*, 31(9), 1290-1295.
- [40]. Keshav, A., Wasewar, K. L., Chand, S. ve Uslu, H., 2010, Reactive extraction of propionic acid using Aliquat 336 in 2-octanol: Linear solvation energy relationship (LSER) modelling and kinetics study, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 24(1), 67-73.
- [41]. İnci, I. ve Aşçı, Y., 2009, Extraction equilibria of propionic acid from aqueous solutions by Amberlite LA-2 in diluent solvents, *Chemical engineering journal*, 155, 784-788.
- [42]. Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2009, Extraction of acrylic, propionic and butyric acid using Aliquat 336 in oleyl alcohol: Equilibria and effect of temperature, *Industrial and engineering chemistry research*, 48, 888-893.

- [43]. Wang, Y., Li, Y., Wang, J., Li, Z. ve Dai, Y., 2001, Extraction equilibria of monocarboxylic acids with Trialkylphosphine Oxide, *Journal of chemical and engineering data*, 46, 831-837.
- [44]. Matsumoto, M., Otono, T. ve Kondo, K., 2001, Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate, *Separation and purification technology*, 24, 337-342.
- [45]. Zhao, D., Liao, Y. ve Zhang, Z., 2007, Toxicity of ionic liquids. *Clean*, 35(1), 42-48.
- [46]. Berthod, A.; Ruiz-Angel, M.J.; Carda-Broch, S., 2008, Ionic liquids in separation techniques, *Journal of chromatography a.*, 1184, 1-2, 6-18.
- [47]. Walden, P., 1914, Bull. Acad. Imper. Sci., St. Petersburg, 405-422.
- [48]. Marsh, K., Deev, A., Wu, A.-T., Tran, E. ve Klamt, A., 2002, Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents, *Korean journal of chemical engineering*, 19(3), 357-362.
- [40]. Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S. ve Chauhan, S. M. S., 2005, Chemical and biochemical transformations in ionic liquids, *Tetrahedron*, 61, 1015-1060.
- [50]. Guerfi, A., Dontigny, M., Charest, P., Petitclerc, M., Lagace, M., Vijh, A. ve Zaghbi, K., 2010, Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance, *Journal of power sources.*, 195, 845-852.
- [51]. Di-Noto, V., Negro, E., Sanchez, J. H. ve Iojoiu, C., 2010, Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high- temperature fuel cells, *Journal of the American chemical society*, 132(7), 2183-2195.
- [52]. Xue, B. F., Wang, H. X., Hu, Y. S., Li, H., Wang, Z. X., Meng, Q. B., Huang, X. J., Sato, O., Chen, L. Q. ve Fukushima, A., 2004, An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Photochemical and photobiological sciences*, 3, 918-919.
- [53]. Feher, E., Major, B., Belafi-Bako, K. ve Gubicza, L., 2009, Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol ionic liquid biphasic system, *Desalination*, 241, 8-13.
- [54]. Gonzales, E. J., Calvar, N., Gomez, E. ve Dominguez, A., 2010, Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons, *Journal of chemical thermodynamics*, 42, 104-109.
- [55]. Srencik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Korner, W., Krachler, R. ve Wallner, G., 2009, Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids, *Applied radiation and isotopes*, 67, 2146-2149.

- [56]. Jimenez, A. E. ve Bermudez, M. D., 2010, Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature, *Tribology letters*, 37(2), 431-443.
- [57]. Chunming, C., Jingwen, R. ve Qiunan, Y., 2009, Preparation of mesoporous titania particles using ionic liquid dissolving starch as templates, *Rare metals*, 28(5), 434-438.
- [58]. Armstrong, D. W., He, L. ve Liu, Y. S., 1999, Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography, *Analytical chemistry*, 71, 3873-3876.
- [59]. Xiaohua, X., Liang, Z., Xia, L. ve Shengxiang, J., 2004, Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids., *Analytica chimica acta*, 519, 207-211.
- [60]. Qiana, W. ve Li, S. F., 2004, Determination of ammonium and metal ions by capillary electrophoresis-potential gradient detection using ionic liquid as background electrolyte and covalent coating reagent, *Journal of chromatography A*, 1048, 253-256.
- [61]. Zhao, H., 2006, Innovative applications of ionic liquids as “Green” engineering liquids, *Chemical engineering communications*, 193,1660-1677.
- [62]. Keskin, S., 2006, *Cleaning of contaminated soils using ionic liquids and supercritical carbon dioxide*, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.
- [63]. Earle, M. J. ve Seddon, K. R., 2000, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure applied chemistry*, 72(7), 1391-1398.
- [64]. Seddon, K. R., 1997, Ionic liquids for clean technology, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 68, 351-356.
- [65]. Martak, J. ve Schlosser, S., 2007, Extraction of lactic acid by phosphonium ionic liquids, *Separation and purification technology*, 57(3), 483-484.
- [66]. Blahusiak, M. ve Martak, J., 2013, Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid, *Separation and purification technology*, 119(19), 102-111.
- [67]. Oliveira, F. S. ve Marrucho, I. M., 2012, Extraction of L-lactic, L-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids, *Separation and purification technology*, 85(2), 137-146.
- [68]. Martak, J. ve Schlosser, S., 2008, Liquid-liquid equilibria of butyric acid for solvents containing a phosphonium ionic liquid, *Chemical papers*, 62(1), 42-50.
- [69]. Blahusiak, M. ve Martak, J., 2011, Extraction of butyric acid by a solvent impregnated resin containing ionic liquid, *Reactive and functional polymers*, 71(7), 736-744.
- [70]. Aşçı, Y. S., 2017, Examination of the Efficiency of Ionic Liquids in Glycolic Acid Separation from Aqueous Solution by Using Reactive Extraction Method, *Journal of the Turkish chemical society*, 4(3), 981-992.

- [71]. Tonova, K., Svinyarov, I. ve Bogdanov, M. G., 2015, Biocompatible Ionic Liquids in Liquid – Liquid Extraction of Lactic Acid: A Comparative Study, *International journal of chemical and molecular engineering*, 9(4), 558-562.
- [72]. Mete, H., 2018, Using phosphonium based ionic liquids for recovery of acetic acid by reactive extraction, *7th Edition of international conference and exhibition on separation techniques*, 2018-Berlin.
- [73]. Gu, Z., Rickert, D. A., Glatz, B. A. ve Glatz, C. E., 1999, Feasibility of propionic acid production by extractive fermentation, *Lait*, 79, 137-148.
- [74]. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2003, Weinheim, Wiley-VCH.
- [75]. Lewis, V. P. ve Yang, S. T., 1994, *Applied microbiology and biotechnology*, 42, 22-27.
- [76]. Wasewar, K. L., 2005, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 19(2), 159-172.
- [77]. Io-li-tec, [https://iolitec.de/products/ionic\\_liquids/catalogue/imidazolium-based/il-0018-hp](https://iolitec.de/products/ionic_liquids/catalogue/imidazolium-based/il-0018-hp), [Ziyaret tarihi: 24 Aralık 2018].
- [78]. Io-li-tec, [https://iolitec.de/products/ionic\\_liquids/catalogue/imidazolium-based/il-0098-hp](https://iolitec.de/products/ionic_liquids/catalogue/imidazolium-based/il-0098-hp), [Ziyaret tarihi: 24 Aralık 2018].
- [79]. Pub. Chem, [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tributyl\\_phosphate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tributyl_phosphate#section=Top), [Ziyaret tarihi: 17 Aralık 2018].
- [80]. Hong, Y. K., Hong, W. H. ve Han, D. H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnology and bioprocess engineering*, 6, 386-394.
- [81]. Acar Chemical, <http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=12&id2=2354>, [Ziyaret tarihi: 17 Aralık 2018].
- [82]. Sheftel, V. O., 2000, *Indirect Food Additives and Polymers: Migrations and Toxicology*, CRC Press, ISBN: 9781566704991.
- [83]. İnci, I., 2007, Linear solvation energy relationship modeling and kinetic studies on reactive extraction of succinic acid by tridodecylamine dissolved in MIBK, *Biotechnology progress*, 23, 1171-1179.
- [84]. Açıkalın, K. ve Bolat, E., 2011, Modelling of Pyrolysis Yields of Pistachio Sheels by Using Various Experimental Design Methods, *Sigma journal of engineering and natural sciences*, 29, 52-64.
- [85]. Montgomery, D. C., 2001, *Design and Analysis of Experiment fifth edition*, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, ISBN: 0-471-31649-0.

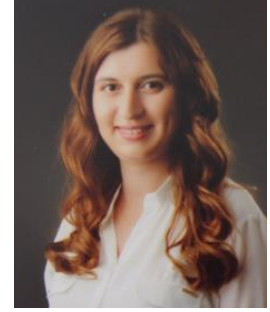
- [86]. Turan, M. D. ve Altundoğan, H. S., 2011, Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin Kullanımı, *Madencilik*, 50(3), 11-23.
- [87]. Özler, C., 1997, *Cevap Yüzey Yöntemlerinin Süreç İyileştirme Amacı ile Kullanılması Üzerine Bir Araştırma*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- [88]. Walker, C. E. ve Parkhurst, A. M., 1984, Response surface analysis of bake-jab data with a personal computer, *Cereal foods world*, 29(10), 662.
- [89]. Joglekar, A. M. ve May, A. T., 1987, Product excellence trough design of experiments, *Cereal foods world*, 12(32), 857-860.
- [90]. Mead, R. ve Pike, D. J., 1975, A Biometrics Invited Paper: A rewiev of Response Surface Methodology from a biometric viewpoint, *Biometrics*, 4(31), 803-851.
- [91]. Antony, J., 2003, *Design of experiments for engineers and scientist 1st edition*, Elsevier Science & Technology Books, ISBN: 9780750647090.
- [92]. Lazic, Z. R., 2004, *Design of experiments in chemical engineering*, Wilvy-VCH Verlag GmbH-Co.KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31142-4, 157-162.
- [93]. Türkanoğlu, D., 2012, *Deney tasarımı ve Taguchi Metodu*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [94]. Meyers, R. H., Montgomery, D. C. ve Anderson-Cook, C. M., 2009, *Response surface methodology: process and product optimization using design experiments 3rd edition*, John Wiley & Sons, Inc, United States of America, ISBN: 978-0-470-17446-3.
- [95]. Baş, C., 2010, *Cevap yüzeyi tasarımları ve sinir ağları yaklaşımı*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [96]. Myers, R. H. ve Montgomery, D. C., 2002, *Response surface methodology: product and process optimization using design experiment 2nd edition*, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 978-0-470-17446-3
- [97]. 2007, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods- Review, *Analytica Chimia Acta*, 597, 179-186.
- [98]. Chen, C.-C., Chiang, K.-T., Chou, C.-C., & Liao, Y.-C., 2011, The use of D-optimal design for modeling and analyzing the vibration and surface roughness in the precision turning with a diamond cutting tool, *The international journal of advanced manufacturing technology*, 54(5-8), 465-478.
- [99]. Baylan, N. ve Çehreli, S., 2018, Ionic liquids as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study, *Journal of molecular liquids*, 266, 299-308.
- [100]. Asghar, A., Abdul-Raman, A. A. ve Wan-Daud, W. M. A., 2014, A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process, *The scientific world journal*, 1-14.

- [101]. Rajmohan, T. ve Palanikumar, K., 2013, Modeling and analysis of performances in drilling hybrid metal matrix composites using D-optimal design, *The international journal of advanced manufacturing technology*, 64(9-12), 1249-1261.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Emine AYAN
Doğum Yeri	Tekirdağ
Doğum Tarihi	23.04.1994
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05362055958
E-Posta Adresi	ayan2314@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	17.01.2017

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

Doktora	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	

Makale ve Bildiriler
<p><b>Bildiriler:</b></p> <p>Ayan E., Çehrelı S. and Baylan N., 2018, Reactive extraction of propionic acid by using tributyl phosphate in a room- temperature ionic liquid, <i>1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation (ISGRS 2018)</i> October 4-6, 2018, Istanbul.</p> <p>Ayan E., Çehrelı S. and Baylan N., 2018, Optimization of reactive extraction of propionic acid using Box-Behnken Design, <i>1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation (ISGRS 2018)</i> October 4-6, 2018, Istanbul.</p>