



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF  
EKSTRAKSİYON ile AYRILMASINDA İYONİK SIVILARIN  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal METE

DANIŞMAN  
Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 13.12.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Yavuz Selim AŞCI  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



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



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



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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 24856 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Kıymetli kimyasalların geri kazanımı; sürdürülebilirliğe artan ilgi ile niteliksel, maliyet yönünden ise niceliksel açıdan önem arz etmektedir.

Bu hususta karboksilik asitlerin, fermantasyon ile elde edilişi sonucu oluşan %10 ve daha az konsantrasyonlu sulu çözeltilerinden, geri kazanımı hedeflenmiştir. Geri kazanım yöntemi belirlemede ise verim arttırıcı olması yanı sıra geleneksel yöntemlerden farklı olarak daha çevreci olması ilkeleri göz önünde tutulmuştur. Belirlenen proses sonucunda gerçekleştirilen analizler, amacımızı uygulanabilir kılmıştır.

Bu çalışmanın konusunun belirlenmesinde ve hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyerek her fırsatta çalışmamla ilgilenen danışman hocam Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Sadece lisans, yüksek lisans veya akademik kadroda yer alma sürecim değil; beni ben yapan öze sahip olmamda ki her evrede yanımda destekçim olan ve her zaman benimle gururlanan değerli annem Emine Mete, babam Ali Mete ve kardeşlerim Muhammed Hakan Mete, Hande Nisa Mete'ye en içten sevgilerimi sunarım.

İnsani özlerimizden uzaklaşmadan, birlikte, emek ederek nasip olacak pek çok başarımızın olacağını bildiğim, motivasyon kaynağım, başarılı nişanlım Av. Selman Günaydın ve destekçim olan güzel ailesine bugün ve yarınlar için teşekkür ederim.

Aralık 2018

Hilal METE

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xiii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>5</b>
2.1. EKSTRAKSİYON .....	5
2.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon.....	5
2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon .....	6
2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON .....	8
2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA REAKTİF SEÇİMİ .....	9
2.3.1. Fosfor Bağlı-Oksijen İçeren Reaktifler .....	10
2.3.2. Yüksek Molekül Ağırlıklı Alifatik Amin Yapıda Reaktifler .....	10
2.4. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ .....	12
2.4.1. Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar .....	13
2.4.1.1. Seçicilik.....	13
2.4.1.2. Çözücü Çözünürlüğü .....	13
2.4.1.3. Dağılma Katsayısı .....	14
2.4.1.4. Geri Kazanılabilirlik.....	14
2.4.1.5. Rejenerasyon.....	14
2.4.1.6. Kapasite .....	15
2.4.1.7. Toksikite .....	15
2.5. REAKTİK EKSTRAKSİYONUN TEORİK TEMELLERİ .....	15
2.5.1. Dağılma Katsayısı .....	15
2.5.2. Yükleme Değeri.....	16
2.5.3. Ekstraksiyon Verimliliği .....	16
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>17</b>

3.1. ASETİK ASİT.....	17
3.1.1. Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	17
3.1.2. Asetik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri .....	18
3.2. FORMİK ASİT .....	20
3.2.1. Formik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	21
3.2.2. Formik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri.....	22
3.3. MALİK ASİT .....	22
3.3.1. Malik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	23
3.3.2. Malik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri .....	24
3.4. TPA (TRİPROPİL AMİN).....	24
3.4.1. TPA' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	25
3.5. TOPO (TRİ-N-OKTİL FOSFİN OKSİT) .....	26
3.5.1. TOPO' nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	26
3.6. MIBK (METİL İZO BÜTİL KETON) .....	27
3.6.1. MIBK' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	27
3.7. 1-DEKANOL .....	28
3.7.1. 1-Dekanolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	29
3.8. CHA (SİKLO HEKZİL ASETAT) .....	29
3.8.1. CHA' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	30
3.9. DMP (Dİ-METİL FTALAT) .....	30
3.9.1. DMP' nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	31
3.10. TOLUEN.....	32
3.10.1. Toluenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	32
3.11. İYONİK SIVILAR.....	33
3.11.1. 1-Bütül-3-Metilimidazolium Hekzaflorofosfat .....	34
3.11.1.1. <i>BMIM-PF<sub>6</sub>' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri</i> .....	34
3.12. DENEY PROSEDÜRÜ .....	35
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>38</b>
4.1. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİ İÇİN BULGULAR .....	38
4.1.1. Asetik Aside Ait S <sub>1V1</sub> -S <sub>1V1</sub> Ekstraksiyon Verileri.....	38
4.1.2. Malik Aside Ait S <sub>1V1</sub> -S <sub>1V1</sub> Ekstraksiyon Verileri.....	38
4.1.3. Formik Aside Ait S <sub>1V1</sub> -S <sub>1V1</sub> Ekstraksiyon Verileri .....	39
4.2. REAKTİF EKSTAKSİYON SİSTEMLERİ İÇİN BULGULAR.....	40
4.2.1. TPA Varlığında Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K .....	40

4.2.2. TPA-Çözücü Sisteminin Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri.....	41
4.2.3. TPA Varlığında Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K.....	43
4.2.4. TPA-Çözücü Sisteminin Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri.....	44
4.2.5. TPA Varlığında Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K.....	47
4.2.6. TPA-Çözücü Sisteminin Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri.....	48
4.2.7. TOPO Varlığında Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K .....	51
4.2.8. TOPO-Çözücü Sisteminin Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri .....	52
4.2.9. TOPO Varlığında Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K .....	55
4.2.10. TOPO-Çözücü Sisteminin Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri .....	56
4.2.11. TOPO Varlığında Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K.....	59
4.2.12. TOPO-Çözücü Sisteminin Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri.....	60
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>64</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>74</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Temel ekstraksiyon şeması [33]. .....	7
Şekil 2.2: Reaktif ekstraksiyon ile karboksilik asit ayrılma mekanizması. ....	12
Şekil 3.1: Asetik asidin molekül formülü [44]......	17
Şekil 3.2: Formik asidin molekül formülü [49]. ....	21
Şekil 3.3: Malik asidin molekül formülü [53]......	23
Şekil 3.4: Tripropil aminin molekül formülü [57]. ....	25
Şekil 3.5: Tri-n-oktil fosfin oksidin molekül formülü [63]......	26
Şekil 3.6: Metil izo bütül ketonun molekül formülü [68]......	28
Şekil 3.7: 1-Dekanolün molekül formülü [70]......	29
Şekil 3.8: Siklo hekzil asetatın molekül formülü [72]. ....	30
Şekil 3.9: Dimetil ftalatın molekül formülü [73]. ....	31
Şekil 3.10: Toluenin molekül formülü [75]. ....	32
Şekil 3.11: 1-Bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın molekül formülü [82]. ....	34
Şekil 4.1: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	41
Şekil 4.2: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	42
Şekil 4.3: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	43
Şekil 4.4: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	45
Şekil 4.5: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	46
Şekil 4.6: TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	47



<b>Şekil 4.7:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	49
<b>Şekil 4.8:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	50
<b>Şekil 4.9:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	51
<b>Şekil 4.10:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	53
<b>Şekil 4.11:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	54
<b>Şekil 4.12:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	55
<b>Şekil 4.13:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	57
<b>Şekil 4.14:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	58
<b>Şekil 4.15:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	59
<b>Şekil 4.16:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	61
<b>Şekil 4.17:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	62
<b>Şekil 4.18:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	63

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 1.1:</b> Fermantasyon veya yenilenebilir kaynakların biyotransformasyonu ile üretilen karboksilik asitlerin yer aldığı ticari alanlar [4].	1
<b>Tablo 1.2:</b> Fermantasyon işlemi ile elde edilen çeşitli karboksilik asitler ve uygulama alanları [15].	2
<b>Tablo 2.1:</b> Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin endüstriyel uygulamaları [34].	8
<b>Tablo 2.2:</b> 25 °C' de su ve organik çözücüler arasında bazı karboksilik asitlerin dağılım katsayıları [15, 22].	14
<b>Tablo 3.1:</b> Asetik asidin fiziksel özellikleri [46].	18
<b>Tablo 3.2:</b> Formik asidin fiziksel özellikleri [50].	21
<b>Tablo 3.3:</b> Malik asidin fiziksel özellikleri [54].	23
<b>Tablo 3.4:</b> Tripropil aminin fiziksel özellikleri [57].	25
<b>Tablo 3.5:</b> Tri-n-oktil fosfin oksidin fiziksel özellikleri [64].	27
<b>Tablo 3.6:</b> Metil izo bütül ketonun fiziksel özellikleri [69].	28
<b>Tablo 3.7:</b> 1-Dekanolün fiziksel özellikleri [70].	29
<b>Tablo 3.8:</b> Siklo heksil asetatın fiziksel özellikleri [72].	30
<b>Tablo 3.9:</b> Dimetil ftalatın fiziksel özellikleri [73, 74].	31
<b>Tablo 3.10:</b> Toluenin fiziksel özellikleri [75].	32
<b>Tablo 3.11:</b> 1-Bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın fiziksel özellikleri [82].	34
<b>Tablo 3.12:</b> Deney prosedüründe kullanılan kimyasalların bazı özellikleri.	35
<b>Tablo 4.1:</b> Asetik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.	38
<b>Tablo 4.2:</b> Malik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.	39
<b>Tablo 4.3:</b> Formik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.	39
<b>Tablo 4.4:</b> TPA varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.	40

<b>Tablo 4.5:</b> TPA varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.....	40
<b>Tablo 4.6:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	41
<b>Tablo 4.7:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.....	42
<b>Tablo 4.8:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.....	43
<b>Tablo 4.9:</b> TPA varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri. ....	44
<b>Tablo 4.10:</b> TPA varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri. ....	44
<b>Tablo 4.11:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	45
<b>Tablo 4.12:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.....	46
<b>Tablo 4.13:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.....	47
<b>Tablo 4.14:</b> TPA varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.....	48
<b>Tablo 4.15:</b> TPA varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri. ....	48
<b>Tablo 4.16:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	49
<b>Tablo 4.17:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.....	50
<b>Tablo 4.18:</b> TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.....	51
<b>Tablo 4.19:</b> TOPO varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.....	52
<b>Tablo 4.20:</b> TOPO varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri. ....	52
<b>Tablo 4.21:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	53

<b>Tablo 4.22:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	54
<b>Tablo 4.23:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	55
<b>Tablo 4.24:</b> TOPO varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri. ....	56
<b>Tablo 4.25:</b> TOPO varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri. ....	56
<b>Tablo 4.26:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	57
<b>Tablo 4.27:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	58
<b>Tablo 4.28:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	59
<b>Tablo 4.29:</b> TOPO varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri. ....	60
<b>Tablo 4.30:</b> TOPO varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri. ....	60
<b>Tablo 4.31:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları. ....	61
<b>Tablo 4.32:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri. ....	62
<b>Tablo 4.33:</b> TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği. ....	63

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
0	: Başlangıç şartları
$\alpha$	: Çözücü seçiciliği
A	: Ayrılması istenen ortam
B	: Çözücü
C	: Ayrılması istenen madde (asit)
°C	: Santigrat derece
$C_{HA}$	: Karboksilik asit konsantrasyonu
$C_R$	: Reaktif madde konsantrasyonu
-COOH	: Karboksil grubu
$d_{\text{çöz.}}$	: Çözücü yoğunluğu
$d_{\text{su}}$	: Su yoğunluğu
e	: Denge durumunda
$H^+$	: Proton (Hidrojen iyonu)
HA	: Karboksilik asit
°K	: Kelvin derece
$\log P_{o/su}$	: Organik faz ve su fazı arasında dağılım katsayısı
mN	: mili Newton
R <sup>-</sup>	: Alkil zinciri
RCOO <sup>-</sup>	: Karboksilat anyonu
R <sub>3</sub> N	: Tersiyer amin
XRA	: Rafinat fazda ayrılması istenen ortam (su) fraksiyonu
XRC	: Rafinat fazda ayrılması istenen madde (asit) fraksiyonu
YEA	: Ekstrakt fazda ayrılması istenen ortam (su) fraksiyonu
YEC	: Ekstrakt fazda ayrılması istenen madde (asit) fraksiyonu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>atm</b>	: Atmosfer basıncı
<b>BMIM-PF<sub>6</sub></b>	: 1-Butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
<b>CHA</b>	: Siklo heksil asetat
<b>D</b>	: Dağılma katsayısı
<b>DMP</b>	: Di-metil ftalat
<b>DSP</b>	: Down stream process
<b>E</b>	: Ekstrakt faz
<b>%E</b>	: Ekstraksiyon verimliliği
<b>HI</b>	: Hidrojen iyodür
<b>IL</b>	: İyonik sıvı
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>MA</b>	: Molekül ağırlığı
<b>MIBK</b>	: Metil izo bütil keton
<b>o</b>	: Organik faz
<b>R</b>	: Rafinat faz (su fazı)
<b>RTIL</b>	: Room temperature ionic liquids
<b>Su</b>	: Su fazı
<b>TOPO</b>	: Tri-n-oktil fosfin oksit
<b>TPA</b>	: Tri-propil amin
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>Z</b>	: Yükleme değeri

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF EKSTRAKSİYON ile AYRILMASINDA İYONİK SIVILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

**Hilal METE**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇI**

Karboksilik asitler, kimyasal maddeler arasında önemli bir grup oluştururlar. Kimya endüstrisi için başlangıç maddeleri olarak da son derece kullanışlıdır. Doğal yöntemler üzerinden gerçekleşen üretim metotlarına artan ilgi, karboksilik asitlerin fermantasyon ile elde edilmiş yöntemine olan ilgiyi de arttırmıştır.

Fermantasyon sonucu karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltileri formunda elde edilebildiği bilinmektedir. Ayrıca doğada buldukları ortamlardan elde edildiği proseslerde de asitlerin düşük konsantrasyon değerlerinde sulu çözeltileri oluşmaktadır. Bu nedenle karboksilik asitlerin sulu ortamdan uzaklaştırılması üzerine pek çok çalışma yürütülmüştür ve halen devam etmektedir. Seyreltik asitlerin sulu ortamlarından uzaklaştırılması konusunda farklı metotlar denense de bunlar arasında yaygın kullanılanlardan birisinin reaktif ekstraksiyon yöntemi olduğu görülmektedir.

Tez çalışması kapsamında karboksilik asitlerin klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon ile sulu çözeltilerinden ayrılması için geleneksel çözücülere karşılık, iyonik sıvının etkinliğinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Tasarlanan deneysel süreçte, sulu ortamlarından ayrılmaları gerçekleştirilmek üzere, karboksilik asitler içerisinde asetik asit, formik asit ve malik asit seçilmiştir. Seçilen

karboksilik asitlerin ayrılmasını sağlamak için ise metil izo bütül keton (MIBK), toluen, siklo heksil asetat (CHA), 1-dekanol, di-metil ftalat (DMP) organik çözücülerine karşılık; yeşil çözücü olarak uygulama alanı bulan iyonik sıvılar arasından seçilen imidazolyum esaslı 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIM-PF6)' ın etkinliği karşılaştırılmıştır. Kompleks yapıcı ajan olarak amin esaslı reaktiflerden tripropil amin (TPA) ve fosfor bağlı oksijen içeren reaktiflerden ise tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) kullanılmıştır.

Denemelerde seçilen asitlerin %10' luk sulu çözeltileri hazırlanarak 298,15 °K sıcaklıkta ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması için öncelikle, reaktif içermeyen çözücü-karboksilik asit sistemi ile sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulanmıştır. Reaktif ekstraksiyon denemeleri için, çözücü-karboksilik asit sistemine dahil edilecek reaktiflerden TPA ve TOPO' nun organik faz konsantrasyonları 0.36, 0.71, 1.07, 1.42, 1.78 mol/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon, reaktif ekstraksiyon işlemi ve sonrasındaki tasarımlar için önem arz eden dağılma katsayısı (D), ekstraksiyon verimliliği (%E) ve yükleme değeri (Z) parametreleri hesaplanmıştır.

Uygulanan iki farklı ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde asitlerin neredeyse tamamının sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyon yöntemiyle ayrılabilirdiği ve seçilen çevreci nitelikteki iyonik sıvının son derece uyumlu bir çözücü olduğu görülmektedir.

Aralık 2018, 92 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** İyonik sıvı, karboksilik asit, organik çözücü, reaktif ekstraksiyon



## **SUMMARY**

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

#### **INVESTIGATION of THE EFFECTS of IONIC LIQUIDS on THE SEPERATION of CARBOXYLIC ACIDS by REACTIVE EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

**Hilal METE**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz Selim AŞCI**

Carboxylic acids represent an important group among the building blocks of chemicals. They are extremely useful as starting materials for the chemical industry. In the new period, the increasing interest in the production methods through the natural process also increased the interest in the method of obtaining the carboxylic acids by fermentation.

As a result of fermentation, it is known that carboxylic acids can be obtained in the form of dilute aqueous solutions. In addition, aqueous solutions of acids are formed at low concentration values in the processes where they are obtained from their environment. Therefore, a number of studies have been carried out on the removal of carboxylic acids from the aqueous medium and are still ongoing. Although different methods of removing dilute acids from aqueous media have been tried, it is seen that one of the most widely used among them is the reactive extraction method.

The aim of this thesis is to investigate the effectiveness of ionic liquid in response to conventional solvents for the separation of carboxylic acids from aqueous solutions by liquid-liquid extraction and reactive extraction.

In the experimental process acetic acid, formic acid and malic acid were selected from the carboxylic acids to separate them from aqueous media. To provide the extraction of selected carboxylic acids, the effectiveness of imidazolium-based 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM-PF6) selected from among the ionic liquids found as a green solvent was compared with methyl iso-butyl ketone (MIBK), toluene, cyclohexyl acetate (CHA), decanol and di-methyl phthalate (DMP) which is selected from commonly used organic solvents. As the complexing agent, tri-propyl amine (TPA) from amine-based reagents and tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) were used for phosphorus-bound reagents.

In the experiments, 10% aqueous solutions of the selected acids were prepared and extracted at 298,15 °K. In order to separate the carboxylic acids from aqueous solutions, liquid-liquid extraction was applied with the reagent-free solvent-carboxylic acid system. For reactive extraction experiments, the organic phase concentrations of TPA and TOPO from the reagents to be included in the solvent-carboxylic acid system were determined as 0.36, 0.71, 1.07, 1.42, 1.78 mol / L. By using the obtained data, the parameters of dispersion coefficient (D), extraction efficiency (% E) and loading value (Z) were calculated for liquid-liquid extraction, reactive extraction process and subsequent designs.

When the two different extraction results are examined, it can be seen that almost all of the acids can be separated from the aqueous solutions by reactive extraction method and the selected environmental friendly ionic fluid is a highly compatible solvent.

December 2018, 92 pages.

**Keywords:** Carboxylic acid, ionic liquid, organic solvent, reactive extraction.

## 1. GİRİŞ

Tarihsel olarak organik asitler, hayvansal ve bitkisel yağ kaynaklarından veya esas olarak sulu olmayan sistemlerde petrol kaynaklarından üretilmiştir. Daha yakın zamanlarda ise, organik asitlerin fermantasyon ile üretimi yaygınlaşmıştır [1].

Karboksilik asitler, organik asitlerin en iyi bilinen türüdür. Kapalı formülleri  $C_nH_{2n+1}COOH$  şeklinde gösterilmektedir. Organik bileşiklerin  $-COOH$  (karboksil) grubu ihtiva eden sınıfına aittir. Yapılarında bir ya da daha çok miktarda bulunabilen karboksil grubu sayısına göre karakterize edilirler. Alkil zinciri ( $R^-$ )' ye bağlı karboksil fonksiyonel grubu ( $-COOH$ )' ı içeren bileşiklerdir. ( $R^-$ ) radikal grup; hidrojen atomu veya alkil grubunu temsil edebilir. Karboksilik asitler,  $H^+$  katyonu (proton) ve  $RCOO^-$  karboksilat anyonuna ayrıştıklarından, zayıf asitler sınıfındadır.  $C_1-C_4$  arası düşük sayıda karbon bulunduran karboksilik asitler, suyla karışabilen keskin kokulu korozif sıvılardır.  $C_5-C_9$  arası sayıda karbon ihtiva eden karboksilik asitler, kısmen suda çözünen yağlı sıvılardır.  $C_{10}$  ve üstü sayıda karbon içerenler ise suda çözünmezler [2, 3].

Karboksilik asitler; gıda, kozmetik, polimer ve ilaç sektörü başta olmak üzere, yüzey aktif maddeler, deterjanlar ve yeşil çözücü üreten endüstrilerde de çeşitli uygulamalara sahiptir ve geniş çapta kullanılmaktadır. Günümüzde karboksilik asitler, biyobozunur polimerlerin üretimi için ham madde olarak kullanımı ile ilgi çekici hale gelmiştir. Fermantasyon ile elde edilen karboksilik asitlerin geniş uygulama alanlarına örnekler Tablo 1.1 ve 1.2' de yer almaktadır.

**Tablo 1.1:** Fermantasyon veya yenilenebilir kaynakların biyotransformasyonu ile üretilen karboksilik asitlerin yer aldığı ticari alanlar [4].

Kimyasal Formül	Karboksilik Asit	Üretim Nedeni	Kullanım Alanı	Literatür Girişi
$C_2H_4O_2$	Asetik	Endüstriyel	Sirke üretimi	Xu ve diğ. [5]
$C_3H_6O_2$	Pürivik	Akademik	Kimyasallar	Van Maris ve diğ. [6]
$C_3H_4O_2$	Akrilik	Akademik	Polimerler	Straathof ve diğ. [7]
$C_3H_6O_3$	D-L Laktik	Endüstriyel	Gıda-Polimer	Miller ve diğ. [8]
$C_4H_6O_4$	Süksinik	Endüstriyel	Polimer-Kimyasal	McKinlay ve diğ. [9]

**Tablo 1.1 (devam):** Fermantasyon veya yenilenebilir kaynakların biyotransformasyonu ile üretilen karboksilik asitlerin yer aldığı ticari alanlar [13].

C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Fumarik	Endüstriyel	Gıda - Polimer	Straathof ve Van Gulik [10]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Glutarik	Akademik	Polimer	Otto ve diğ. [11]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	L-Malik	Akademik	Kimyasal	Zelle ve diğ. [12]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Sitrik	Endüstriyel	Gıda	Soccol ve diğ. [13]

Çalışmalar [4, 14, 15]; birçok karboksilik asidin, karbonhidratlardan veya diğer yenilenebilir ham maddelerden fermantasyon ya da saf kültürler kullanılarak tüm hücre biyotransformasyonu ile uygun şekilde üretilebildiği bilgisi yanında, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları bilgisini de vermektedir. Karboksilik asitlerin doğal yol ile üretildiği fermantasyon işlemi sonunda karboksilik asitler seyreltik sulu çözeltileri halinde elde edilmektedir.

**Tablo 1.2:** Fermantasyon işlemi ile elde edilen çeşitli karboksilik asitler ve uygulama alanları [15].

Asit Adı	Kaynak	Kullanım Alanları
Laktik asit	Peynir suyu, patates, mısır nişastası, pekmez	Gıda katkı maddesi olarak tatlılarda, biyopolimerlerde
Tartarik asit	Bitkiler, özellikle üzüm	Gıda endüstrisinde ve antioksidan olarak kullanım
Propiyonik asit	Süt	Koruyucu olarak- Böcek ilacı yapımında, ilaçlarda
Sitrik asit	Sebze ve meyveler	Biyokimyada, koruyucu ve antioksidan olarak
Bütanoik asit	Yağ	Plastik üretiminde, tarım kimyasalları ve ilaçlarında
İtakonik asit	Karbonhidratlar, şeker	Kaplama, boya, polimerler, ilaç ve kozmetik sektöründe
Aspartik asit	Bitki proteinleri, filizlenmiş tohum, süt	Biyokimyasalların üretiminde
Glukonik asit	Meyveler ve diğerler gıda maddeleri, bal	Deterjan, temizlik endüstrisinde kullanımı mevcuttur.

Fermantasyon işlemiyle karboksilik asitlerin üretimi, ürün asidi konsantrasyonları genellikle ağırlıkça %10 g/g ve çoğunlukla daha az olan, çok bileşenli sulu solüsyonları şeklinde gerçekleşir. Tamada ve King [16] karboksilik asitlerin ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalarında, karboksilik asitler hidrofilik yapıda olduklarından, derişimlerinin ayarlanması ve su ortamından uzaklaştırılmalarının güç olduğunu belirtmişlerdir.

Fermantasyon koşullarına ve fiziksel özelliklerine göre karboksilik asitler arasındaki farklar, oldukça farklı endüstriyel geri kazanım süreçlerine yol açmaktadır.

Kimya mühendisliği çalışma alanlarında bir üretimi gerçekleştirmek yanında, ürün safsızlıklarını minimize etmek, arzu edilen veya edilmeyen bileşenlerin ayırma proseslerini tasarlamak da bir o kadar önemlidir. Endüstriyel ölçekte iyi bir iyileştirme için gerekli koşullara Lopez-Garzon ve Straathof [13] çalışmalarında yer vermişlerdir. Edinilen bilgiler ışığında gerekli koşullar aşağıdaki maddeler ile özetlenmiştir.

- İyi derecede geri kazanım için, geri alma ve saflaştırma kısımlarından oluşan DSP<sup>1</sup> (downstream processes) aşamasında, %90-100 verimliliğe ulaşmak.
- Ayırma prosesi ekipmanlarının sahip olması gereken verimli kütle ve ısı transferi özellikleri yanında, makul yatırım maliyetlerini de göz önünde bulundurmak.
- Ürün geri kazanımı sırasında az miktarda kimyasal ve enerji tüketimi, yanında mümkün olan en düşük miktarda atık üretimi.

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında geçmişten-günümüze uygulanan yöntemler, [16-19] çalışmaları içinde yer alan bilgiler ışığında, aşağıda sıralanmıştır.

1. Karboksilik asitlerin, çözünmeyen kalsiyum tuzunun  $\text{Ca(OH)}_2$  veya  $\text{CaCO}_3$  ile çökeltilmesine takiben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile yeniden asitlendirilmesine dayanan yöntemin literatürde 1980-1990 yıllarında sıkça kullanıldığına rastlanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı fazla miktarda bulamaç ve katı işlenmesinin yanında, üretimde eşit miktarda kalsiyum sülfat atığı ortaya çıkıyor olmasıdır. Atık oluşumunu engellemek için çözücü ekstraksiyonu ve elektrodializ gibi ekstra ayırma proseslerine gereksinim duyulmaktadır.
2. Geniş yüzey alanlı gözenekli katı emiciler (adsorban) örn; aktif karbonlar, fonksiyonel gruplu polimerik reçineler vb. karboksilik asitlerin geri kazanılmasında kullanılabilir. Sorpsiyon işlemi etkili olmasına rağmen katı yüzeydeki sınırlı kapasite ve adsorbanların kirlenmeye eğilimli olması, karboksilik asit geri kazanım verimliliği için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Adsorbanlar; kullanılacak ekipman, proses kayıpları, maliyet,

<sup>1</sup> Biyosentetik ürünlerin (özellikle farmasötiklerin) hayvan veya bitki dokusu veya fermantasyon ortamı gibi doğal kaynaklardan geri kazanımı ve saflaştırılmalarında, geri kazanılabilir bileşenlerin geri dönüşümü ile atıkların uygun şekilde arıtılması ve bertaraf edilmesi süreçlerini kapsar.

adsorplanan madde birikimi, kirlenme eğilimi gibi unsurlar ile özütleyici olarak görev alan reaktiflerden çok farklı özelliklere sahiptir.

3. Elektrodializ, nanofiltrasyon ve ters ozmos gibi membran prosesleri de karboksilik asitlerin geri kazanılması için önerilen alternatifler arasındadır. Fakat bu yöntemlerin kullanımı henüz sıklaşmamıştır.
4. Bir diğer geleneksel yöntem ise sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Birbiriyle karışmayan iki fazın fiziki temasına dayanan, sulu ve suyla karışmayan bir organik faz arasına bir çözücü maddenin aktarıldığı özütleme yöntemidir. Daha sonra fazlar ayrılır ve çözeltinin zengin olduğu fazdan ürünün tekrar kazanılması işlemi yapılır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi organik asitlerin suya olan güçlü yakınlığından dolayı, seyreltik atık su ve fermantasyon ortamlarından asitlerin etkili ayrıştırma proseslerinin tasarlanması zor bir adımdır. Özütleyici faz, adsorban faz, bir çökelti fazı veya bir zarın arkasındaki bir sulu faza seçici şekilde aktararak uzaklaştırma gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ayrıştırmanın yanı sıra asidin son saflaştırılması ile birlikte proses maliyeti, toplam üretim maliyetinin %50' sini oluşturabildiğinden en verimli yöntemin araştırılmasına devam edilmektedir [13]. Maliyet ve verimlilik dışında, tercih edilenlerden daha çevreci bir yöntemle etkin geri kazanım yolunun belirlenmesi önemlidir [14].

[14-16, 20-28, 30, 31, 33-38, 40-45] çalışmaları, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon yönteminin seyreltik fermantasyon ortamından karboksilik asitlerin uzaklaştırılmasında etkili sonuçlar verdiğine dair kaynaklardan bazılarıdır.

Karboksilik asitlerin suda yüksek oranda çözünürlüğü, ekstraksiyon ile ayrılmaları için geleneksel organik çözücü maddelerin kullanımını başarılı kılan bir özelliktir. Organik çözücülerin kullanılması toksisite, uçuculuk ve sızdırmazlık gibi problemler ortaya çıkarabilmekte ve bu durum çevresel tehlikelere işaret etmektedir [26].

Bu nedenle çalışma içerisinde, ekstraksiyon işleminde kullanımları yaygın olan çözücüler yanında daha çevreci bir alternatif olan iyonik sıvıların çözücü olarak reaktif ekstraksiyon potansiyeli gözlenmiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. EKSTRAKSİYON

Ayrı fazlar teşkil eden iki ya da daha fazla maddeden oluşan karışımda, ayrılmak istenen maddenin etkileşime girebileceği formda uygun çözücü ile ayrılması işlemine ekstraksiyon denir. Sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir [2, 27]. Ekstraksiyonun çeşitli doğal kaynaklardan elde edilen ürünleri geri kazanmak için uygulanması M.Ö. 3500' e dayanmaktadır. Orta çağda ekstraksiyon etanol ile yapılmış ve mineral asitler kullanılarak hidrometalurji alanında uygulanmıştır. Termodinamik alanındaki buluşlar, özellikle 1891 Nernst Eşitliğinin bulunması ve ekstraksiyon için bir cihaz tasarımı ile 19. yüzyılın sonlarında önemli ölçüde ilerleme sağlamıştır. Günümüzde gıda başta olmak üzere, ilaç, kuyum, petrol, kozmetik, gibi alanlarda kullanılan etkili bir ayırma işlemidir.

Ekstraksiyon ile ayırma yöntemindeki çeşitlilik, faz ayrımını oluşturan gruplar tarafından sağlanmaktadır. Buna göre ekstraksiyon çeşitleri;

- Çözücülerle Ekstraksiyon
  - Katı-sıvı ekstraksiyon
  - Sıvı-sıvı ekstraksiyon
  - Reaktif ekstraksiyon
  - Süper kritik akışkan ekstraksiyonu
- Mikrodalga Ekstraksiyonu
- Ultrases Ekstraksiyonu olarak sınıflandırılmaktadır.

Çalışma konusunun temelinde yer alan ekstraksiyon işlemi ise bir çözücü ortamının varlığında gerçekleşmektedir.

#### 2.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon

Genel olarak, katı madde ile etkileşime girebilen bir çözücünün katı içerisindeki istenen maddeyi kendi bünyesine çekip ayırması ile gerçekleşmektedir. Katı-sıvı ekstraksiyon işleminde mevcut komponentler ise; ayrılması istenen maddeyi içeren ve bu maddeyi uzaklaştıracak çözücü bünyesinde tutabilen reaktif olmayan (inert) katı, ayrılması istenen ve çözünebilir madde, bu maddeyi çözebilen çözücüdür.

Kojic ve diğ. [28] tarafından üzüm tohumları üzerinde yaptıkları çalışmalar, organik kaynaklardan aktif bileşiklerin eldesi ve iyileştirilmesi yöntemleri, katı-sıvı ekstraksiyonuna örnek teşkil etmektedir. Özellikle farmasötik ve kozmetik endüstrilerince katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanmaktadır.

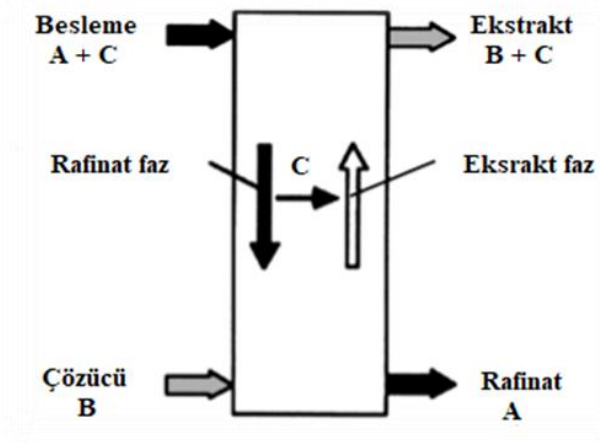
### 2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

İlk büyük ölçekli sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi 1930'ların başında gerçekleşmiştir. Lazar Edeleanu (Rumen Kimyacı: 1861-1941) aromatik ve kükürlü bileşikleri, likit kerosenden sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi ile, çözücü olarak sıvı kükürt dioksit varlığında,  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşük bir sıcaklıkta, ayırdı. Bu işlem sonucunda aydınlatma ve yakıt olarak kullanılmaya uygun temiz keroseni üretti. Günümüzde maden endüstrisinde ve çevre uygulamalarında neredeyse tüm metallerin ekstraksiyonunun yanı sıra organik ve inorganik asitlerin, organik kimya ara ürünlerinin ve farmasötik ürünlerin ayrıştırılması, saflaştırılması veya zenginleştirilmesi amacıyla ekstrakte ediciler yaygın olarak kullanılmaktadır [29-31]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya çözücü ekstraksiyonu, bir veya daha fazla bileşen içeren çözeltiyi uygun çözücü ile temas ettirme ve fazlar arası farklı dağılım sonucunda bileşenlerine ayırma işlemidir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda sırasıyla şu aşamalar takip eder. Ayrılacak karışım ve çözücünün temas ettirilmesi, iki fazın oluşumu, organik fazdan maddenin ayrılması, iki fazdan çözücü geri kazanımı işlemleri sırasıyla izlenir.

Çözeltide çözülmüş halde bulunan maddeyi ekstrakte edebilmek için, hedef maddeyi çözebilen ancak çözeltiyle karışmayan bir çözücü kullanılması gereklidir. Ayrılmak istenen bileşiğin bulunduğu fazdan karışmaz sıvı faza kütle transferi ile gerçekleşen, iki ayrı faz arasındaki aktarım sıvı-sıvı ekstraksiyon için temel prensip oluşturmaktadır [32].





Şekil 2.1: Temel ekstraksiyon şeması [33].

Şekil 2.1’ de belirtildiği gibi, C ayrılması istenen maddeyi temsil etmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için besleme, ayrılması gereken bileşenleri içeren karışımdır. A ise bu sıvı fazın ana bileşeni, çözünen C maddesinin ayrıldığı fazdır. B maddesi, reaktif olarak da adlandırılan ekstraksiyon için uygun çözücü olarak temsil etmektedir. B, saf çözücü olabileceği gibi genellikle geri kazanım sistemlerinde geri döndürüldüğünden az miktarda A ve C barındırabilmektedir. Aynı zamanda besleme akımından C maddesini ayırmak için sürece dahil edilmekte olan sıvı fazdır. Alınan ekstrakt faz, çoğunlukla ayrılması istenen C maddesi ile birlikte ekstraksiyon için uygun çözücü olan B maddesini de içermektedir. Bunun yanında az miktarda da olsa, etkileşimden ötürü A maddesi içerir. A maddesi reaktif ile temasın ardından, besleme sıvısı ile zengin olan rafinat fazı temsil etmektedir. Rafinat faz ise, organik fazın aksine; A’yı ağırlıkla içerirken, C ve B bileşenlerini az miktarlarda içerir [21, 33].

Tablo 2.1’ de örnekleri yer alan sıvı-sıvı ekstraksiyon, endüstride aşağıdaki amaçlar için kullanılır:

1. Benzer kaynama noktalarına sahip sistemlerin ayrılması (örn; aromatiklerin, alifatik hidrokarbonlardan ayrılması).
2. Düşük konsantrasyonlu çözünmüş maddelerin (örn; fenol) sulu çözeltilerden ayrılması.
3. Yüksek kaynama noktalı karışımların (örn; vitaminler) ayrılması.
4. Sıcaklığa duyarlı bileşiklerin (örn; akrilatlar, biyoteknolojik malzemeler) ayrılması.
5. Organik bileşiklerin tuz çözeltilerinden ekstraksiyonu (örn; kaprolaktam).
6. Polimer çözeltilerinden (örn; keton reçineleri, polioller) tuzların çıkarılması
7. Nükleer yakıtların geri kazanımı [29-34].

**Tablo 2.1:** Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin endüstriyel uygulamaları [34].

Çözünen	Taşıyıcı	Çözücü
Asetik asit	Su	Etil asetat
Aromatikler	Parafin	Di-etil glikol
Benzoik asit	Su	Benzen
Fenol klorobenzen	Su	Benzen
Formaldehit	Su	İzopropil eter
Vanilya	Likör	Toluen
E vitamini	Bitkisel yağ	Propan

## 2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON

Perry ve Green [32] kaleme aldıkları kitapta geçen “Çözünmüş bileşenin (çözünen madde) transferi, ekstraksiyon çözücüsüne ‘kompleks yapıcı’ ajanlar eklenerek artırılabilir.” ifadesi reaktif ekstraksiyonu güzel şekilde açıklamaktadır.

Reaktif ekstraksiyon içerisinde fiziksel ekstraksiyon, ekstraksiyon verimliliğini arttıran bir kimyasal reaksiyon ile üst üste getirilir [35]. Reaktif ekstraksiyon, reaktif ile ekstrakte edilen malzemeler arasındaki reaksiyonları kullanan bir ayırma işlemidir. Çözünen madde ve reaktif arasındaki reaksiyon ile sistem bileşenlerinin difüzyonu ve çözünürlüğü arasındaki bir bağlantıyı temsil eder. Organik fazdaki reaktif, sulu fazdaki malzeme ile reaksiyona girer ve oluşan tepkime kompleksleri daha sonra organik fazda çözünür hale getirilir. Hidrokarbon, fosfor ve alifatik amin gibi daha yüksek dağılım katsayısı veren reaktiflerin kullanımında, çoğunlukla karboksilik asitlerin geri kazanımı için umut verici bir teknik olarak reaktif ekstraksiyon kullanılır [15, 36].

Reaktif ekstraksiyon analitik kimyada, inorganik bileşiklerin ayrılması için kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel ölçekte reaktif ekstraksiyon uygulamaları, II. Dünya Savaşı’nı takip eden dönemde yoğunlaşan nükleer enerji araştırmaları sonucu, metal geri kazanımı ve radyoaktif atıklardan arıtılması için kayda değer ölçüde artırılmıştır. 1970’lerin başlarında ise reaktif ekstraksiyon üzerine çalışmalar gitgide artarak, yönünü organik bileşenlerin özellikle de biyosentetik ürünler (antibiyotikler), organik asitler, aminoasitlerin geri kazanımına çevirmiştir.

Bu ayırma tekniğine olan ilginin artması, bu konuda bilimsel çalışmaların sayısının artmasını da beraberinde getirmiştir [22]. Yapılan çalışmalarda [15-20], reaktif ekstraksiyonun fermantasyon ortamından karboksilik asitlerin geri kazanılması için etkili bir ayırma yöntemi olduğu konu edinilmiştir.

[15-20, 31, 36] çalışmalarından özetle, diğer yöntemlerin üzerine reaktif ekstraksiyonun avantajları şöyledir:

- Çözünen madde ve yüksek dağılım katsayısı veren reaktif arasında oluşan kompleks yapı, çözünen maddenin organik faza geçişini arttırabilmektedir.
- Düşük çözünme konsantrasyonlarında, kompleksleştirme ajanı olan reaktif madde ekstraksiyon için elverişli olan yüksek itici güç sağlar. Diğer ayrıştırma proseslerinin düşük çözünme konsantrasyonlarında bu avantajları bulunmamaktadır.
- Kompleksleşmenin beraberinde getirdiği çözünen maddenin düşük uçuculuğu, damıtmanın kullanılabilirliğini ortadan kaldırır.
- Çoğu sıvı reaktif, katı sorbentlerden daha kolaylıkla rejenere edilebilir. Yenilenme adımının maliyeti, ayırımın ekonomik uygulanabilirliği açısından önemli ve belirleyici bir faktördür.
- Çözücünün yeniden kullanılabilir olması olumlu etkilerindedir.
- Daha yüksek ürün saflığı ile asidin geri kazanımını sağlamaktadır.

Karboksilik asit ayırımı üzerine yapılan çalışmalarda, ekstraksiyon prosesinin farklı yönlerine vurgu yapan sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar;

- Asitler ile ekstrakte ediciler (reaktif) arasındaki kimyasal etkileşimler,
- Çözücüler,
- Reaksiyon mekanizmaları,
- Sulu ve organik fazlı kompozisyonların ekstraksiyon üzerine etkisidir [31].

### **2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA REAKTİF SEÇİMİ**

Reaktif ekstraksiyon, asidin reaktif ile kompleks oluşturarak organik çözücü ortamına geçmesi prensibine dayanan bir yöntem olduğundan reaktif seçimi oldukça önemlidir.

Ekstrakte edici karakteristiğini belirleyen en temel iki unsur; ürün (asit) için yüksek kapasite ve suyla kıyaslandığında asit için yüksek seçiciliktir. Bu iki unsur, dağılım katsayısı ve ayırma faktörü olarak da belirtilir [36].

Reaktif ve çözünen madde arasında istenen kompleksleşme, sulu fazda çözünen asidin aktivitesini yenmek için güçlü olmalıdır [37, 38].

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasında yaygın kullanılan reaktifler arasından, çalışma içeriği de göz önünde tutularak, fosfor bağlı oksijen içeren reaktifler ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik amin yapıda reaktifler seçilmiştir [13-15].

### **2.3.1. Fosfor Bağlı-Oksijen İçeren Reaktifler**

Birinci kategori olan karbon bağlı oksijen içeren reaktiflerin yapısından farklı olarak içerdikleri fosforil grubu ile daha güçlü Lewis bazıdır. Bu reaktiflere örnek olarak tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), tri-n-bütil fosfat vb. organofosforik türevler verilebilir. Fosfor bağlı oksijen içeren reaktifler varlığında gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi daha yüksek dağılım katsayısına sahiptir [35]. Fosfor bağlı oksijen içeren reaktif bulunduran sistemler için, ekstrakte edilebilirliğin ölçütü; sulu çözeltide ki asit kuvveti ve organik çözeltideki hidrojen bağlarıdır [36].

### **2.3.2. Yüksek Molekül Ağırlıklı Alifatik Amin Yapıda Reaktifler**

Üçüncü kategori olan yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler ile reaktif ekstraksiyon ise; amin yapısının, asit ile iyon çifti oluşturması veya proton transferi üzerinden gerçekleşir. Özellikle karboksilik asit ayrımı için, alifatik aminlerin etkili reaktifler oldukları literatürde yer almıştır [16].

Bu yapılara örnek olarak, özellikle ikincil ve üçüncül aminler olmak üzere; Amberlite LA-2 olarak bilinen lauril tri-alkil metil amin, Adogen 283 olarak bilinen di-tri-desil amin, tri-n-oktilamin, tri-propil amin, tri-n-oktil-desil amin, tri-n-oktil-metil amonyum klorit vb. bahsedilebilir [36].

Alifatik amin yapıda reaktifler, en az fosfor bağlı-oksijen içeren reaktifler kadar veya onlardan daha güçlü Lewis bazlarıdır. Alifatik aminler içerisinde birincil aminler, suda yüksek çözünürlük gösterirler. İkincil aminler ise, yüksek sıcaklık koşullarında asitler ile amit

oluşturduğu tersinmez reaksiyonlar verirler. Bu durum hem ürün hem de reaktif kaybına neden olur. Bu sebeplerden ötürü tersiyer aminler tercih edilmektedir [35]. Kertes ve King'in 1986'daki çalışmalarında [39], uzun zincirli tersiyer aminlerin karboksilik asitler için etkili reaktifler olduklarından bahsedilmiştir. Dayanağı ise, asit ve tersiyer amin grubu arasındaki etkileşimin kuvveti ile asit-amin komplekslerinin oluşmasıdır. Bu durum yüksek dağılım katsayıları sağlamaktadır. Lewis bazı olan aminin asit için gösterdiği ilgi neticesinde amin, ekstraksiyon ortamındaki diğer bileşenlere göre aside karşı daha fazla seçicilik sağlamaktadır [28].

Reaktif ekstraksiyon mekanizması, karboksilik asit ve reaktifin yapısına bağlıdır [22]. Buna göre reaktif ekstraksiyon için daha etkin bulunan tersiyer aminlerin reaktif olarak kullanımında, karboksilik asidin sulu ortamlarından ayrılma mekanizması denklem (2.1) - (2.3) arasında aşağıda verildiği gibidir [36].

1. Karboksilik asidin ayrışması



2. Amin reaktifine proton transferi



3. Amonyum tuzu oluşumu

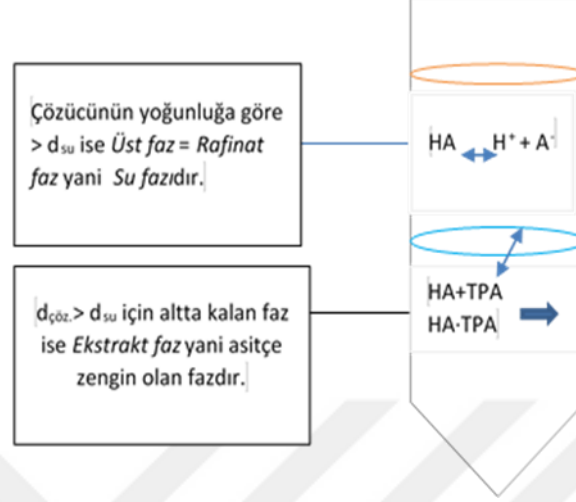


4. Reaksiyonlar neticesi



Gerçekleşen reaksiyonlar tersinirdir. Bu tersine çevrilebilirlik, asidin geri kazanılmasını ve çözücünün geri dönüştürülmesini sağlar. Karboksilik asitlerin sulu ortamlarından geri kazanım işlemleri için iki adım vardır. Birinci aşama, asidin yüklendiği ekstrakt faz ve nispeten asitsiz bir sulu faz üretmek için asidin ekstraksiyonu işlemidir. Bu basamak denklem (2.4)' te genel şekliyle ifade edilmiştir. Şekil 2.2' de ise reaktif ekstraksiyonda faz ayrımı aşaması resmedilmiştir. İkinci aşama, asidin çözücünden ayrılarak bir ürün fazına aktarılması ve sisteme

geri dönen reaktif karışımının rejenerasyonudur. Rejenerasyon aşaması ise reaktif ekstraksiyonun ekonomik olması için önemli bir adımdır [40].



Şekil 2.2: Reaktif ekstraksiyon ile karboksilik asit ayrılma mekanizması.

#### 2.4. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

TPA başta olmak üzere tersiyer amin yapısında ve TOPO başta olmak üzere fosfin oksit yapısında reaktifler yüksek dağılma katsayıları elde etmemizi sağlayan önemli ekstrakte edicilerdir.

Fakat saf halde kullanımları, korozif ve viskoz etkiler oluşturacağından ötürü tercih edilmez. Alkoller, ketonlar, esterler, alkanlar ve aromatik yapılar gibi çözücülerle oluşturdukları çözeltileri organik faz olarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmek üzere tercih edilmektedir [41]. Kullanılan organik çözücüler, reaktif ekstraksiyon yöntemiyle asit ayrılmasında önemli rolü olan reaktifler için seyreltici görevi üstlenirler [27].

Fonksiyonel gruplara sahip çözücüler, reaktif olarak kullanılan maddenin ekstraksiyon davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Gösterdikleri etkileri; reaktif maddenin yüklenmesi, oluşan asit-reaktif komplekslerinin stokiyometrisi ve üçüncü faz oluşumu şeklinde sıralamak mümkündür [36].

### 2.4.1. Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Çözücü, organik fazın fiziksel özelliklerini (viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi vb.) belirlemektedir. Ayrıca, çözünen madde ile reaktif arasında oluşan kompleks yapının kararlılığını da etkiler. Bu nedenle çözücü seçimi oldukça önemlidir.

Reaktif ekstraksiyon işleminde yüksek dağılım ve seçicilik elde edebilmek için; suyla karışmayan, yüksek kaynama noktalı, polar yapılı, aromatik olmayan seyrelticiler sisteme dahil edilmelidir [31].

Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar, çalışmalar [32 ve 39]' un içerdikleri bilgiler ışığında aşağıda belirtilmiştir.

#### 2.4.1.1. Seçicilik

Ekstraksiyon işleminin temelinde çözücünün, çözeltideki bir ya da birkaç bileşeni diğerlerine tercih ederek, arzu edilen bileşeni ekstrakte etmesi esastır. Çözücünün göreceli olarak ayrılması (seçiciliği)  $\alpha$ ; reaktif-çözücü fazındaki (ekstrakt faz, E) iki bileşenin, besleme fazındaki (rafinat faz, R) aynı bileşenlerin oranına bölünen orandır. Seyreltik çözelti konsantrasyonları genel olarak en yüksek seçiciliği verir.

Denklem 2.5' te gösterildiği üzere, ayrılması istenen maddeyi C (karboksilik asit) olarak ve ayrılması istenen ortamı A (su) olarak tanımlayacak olursak;

$$\alpha = \frac{y_{EC}/y_{EA}}{x_{RC}/x_{RA}} \quad (2.5)$$

Başka bir ifade ile seçicilik; ekstrakte edilmesi istenen asidin diğer bir deyişle ayrılması arzu edilen bileşenin dağılım katsayısının, ayırmak istenen ortam olan suyun dağılım katsayısına oranıdır [35].

#### 2.4.1.2. Çözücü Çözünürlüğü

Ekstraksiyon çözücüsünün rafinat faz içerisindeki düşük çözünürlüğü, rafinat fazın geri kazanımı için avantajlı bir durumdur. Dolayısıyla ekstrakt faz içerisinde suyun düşük çözünürlüğü, çözünen (karboksilik asit) için düşük geri kazanım maliyeti sağlar.

### 2.4.1.3. Dağılma Katsayısı

Seçiciliği etkileyen önemli bir parametredir. Uygun bir dağılma katsayısı, uygun bir seçicilik sağlayacaktır. Ekstraksiyon işleminin temeli iki faz arasında, ayrılmak istenen maddenin gösterdiği dağılıma dayanır. İstenen maddeyi ekstrakte edecek reaktifin, besleme fazıyla karışmaması ve iki faz oluşturması beklenir. Asidin bu iki faz arasındaki oranına göre işlemin verimliliğinden bahsedilebilir. Ekstraksiyon işleminde çözücü miktarının düşük oranda kullanılabilmesi için, dağılma oranının büyük olması gereklidir. Tablo 2.2' de farklı karboksilik asitler için, çözücü ortamlarında dağılma katsayılarına yer verilmiştir.

**Tablo 2.2:** 25 °C' de su ve organik çözücüler arasında bazı karboksilik asitlerin dağılma katsayıları [15, 22].

Karboksilik Asit	Çözücü	D
Asetik Asit	Eterler (C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> )	0.14
Malik Asit	Dietil eter	0.02
	Metil-izobütil keton	0.04
Propiyonik Asit	Toluen	0.034
	Metil-izobütil keton	2.15
Laktik Asit	n- Oktanol	0.32
	Metil-izobütil keton	0.14
	Dietil eter	0.10
Fumarik Asit	Dietil eter	1.50
	Metil-izobütil keton	1.40
Sitrik Asit	Dietil eter	0.009
	Metil-izobütil keton	0.09
Maleik Asit	Dietil eter	0.15
	Metil-izobütil keton	0.21

### 2.4.1.4. Geri Kazanılabilirlik

Ekstraksiyon prosesinde, kullanılan çözücü, seyreltici görevi üstlendiği organik fazdan geri kazanılmalıdır. Geri kazanım yöntemi olarak sıklıkla damıtma uygulanmaktadır. Ekstraksiyon çözücüsünün, diğer bileşenlere göre uçuculuğu önemli ölçüde daha büyük veya daha küçük olmalıdır. Düşük bir gizli buharlaşma ısısı da uçuculuğu arttıracığından tercih edilir.

### 2.4.1.5. Rejenerasyon

Reaktif ekstraksiyon prosesi, reaktif ile ekstrakte edilen madde arasında oluşan kompleks yapı üzerinden gerçekleşmektedir. Reaktif ekstraksiyon sonrası kompleks yapıcı reaktif maddenin



geri dönüşümü ve ürünün geri kazanılması için rejenerasyon gereklidir. Ayrılmak istenen maddece zengin, organik, fazın rejenerasyonu kolay olmalıdır.

#### **2.4.1.6. Kapasite**

Ekstraksiyon çözücüsünün ağırlığı başına, çözünen maddenin yüklenme değerini ifade eder.

#### **2.4.1.7. Toksisite**

Yararlı bileşenlerin atık olarak nitelendirilmesinin önüne geçmeyi de sağlayan, ayırma proseslerinden olan sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücülerin toksisitelerinin düşük olması istenmektedir. Aksi halde yararlı kılınan bir sorunun çözümü, zararlı çevresel etkiler oluşturacaktır.

### **2.5. REAKTİK EKSTRAKSİYONUN TEORİK TEMELLERİ**

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasının gerçekleşmesi çoğunlukla; dağılma katsayısı, ekstraksiyon derecesi, yükleme oranı, kompleksleşme denge sabiti, oluşan kompleks türleri, karboksilik asidin özellikleri, çözücü ve reaktifin türü ile asit konsantrasyonu gibi etkenlere bağlıdır [15, 42, 43].

Literatür incelendiğinde [31, 35, 36, 39-41] çalışmalarda, karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonuna ilişkin terminolojisi için sisteme dahil edilecek reaktifler ve çözücüler üzerine yaklaşımlar ortaya konulduğu gözlenmektedir.

Ekstrakte edilen asit, kullanılan çözücü, reaktifin fiziksel ve kimyasal özellikleri; gerçekleştirilen işleminin ne ölçüde başarılı olduğuna dair önemli parametreleri belirlememize olanak sağlamaktadır. Oluşturulan matematiksel ifadeler ile su fazı ve organik fazın arasındaki etkileşim mekanizması açıklanır.

#### **2.5.1. Dağılma Katsayısı**

Dağılma katsayısı denklem (2.6)' da olduğu gibidir [39].

$$D = \frac{[C_{HA}]_{O,e}}{[C_{HA}]_{Su,e}} = \frac{[HA]_O + 2[HA_2]_O}{[HA]_{Su} + [A^-]_{Su}} \quad (2.6)$$

Dağılma katsayısı, organik faz içerisindeki asit konsantrasyonu ve su fazı içerisindeki asit konsantrasyonunun dengedeki oranı ile bulunur.

Asidin bütün formlarının organik faz içindeki denge molar konsantrasyonunun, su fazındaki asidin denge molar konsantrasyonuna oranı şeklinde de ifade edilir [31, 35, 39, 40].

### 2.5.2. Yükleme Değeri

Asit ve reaktif arasında çeşitli tipte komplekslerin oluşumu için, yükleme değeri (Z) şeklinde bir model de tarif edilebilir.

Organik faz (reaktif + çözücü) içeriğinin asit ile ne kadar yüklenebileceği, yükleme oranı ile ifade edilir. Yükleme oranının matematiksel ifadesi ise; organik faza geçen asit konsantrasyonunun, başlangıç reaktif konsantrasyonuna oranıdır [39, 41]. Bu oran denklem (2.7)' de açıkça gösterilmiştir.

$$Z = \frac{[C_{HA}]_o}{[C_R]^0} \quad (2.7)$$

Organik faz, asit ile yüksek oranda konsantre olmadığı zaman, düşük yükleme oranlarında asit-reaktif kompleksi oluştuğu bulunmuştur.  $Z < 0.5$ , düşük yükleme değerini ifade eder [39].

### 2.5.3. Ekstraksiyon Verimliliği

Reaktif ekstraksiyonda oluşan asit-reaktif kompleksinin çözünürlüğü, çözücünün polaritesi ile artar. Bu nedenle, reaksiyon kompleksinin çözücü içindeki çözünürlüğü ve ayrıca reaktifin ekstrakte edebilirliği, asidin ekstraksiyonunda önemli bir faktördür. Ekstraksiyon Verimliliği E, denklem (2.8)' deki gibi tanımlanmıştır.

$$(\%)E = \frac{[C_{HA}]^0 - [C_{HA}]_{Su}}{[C_{HA}]^0} \times 100 \quad (2.8)$$

Bu denklemde  $[C_{HA}]^0$  başlangıç asit konsantrasyonunu ifade ederken,  $[C_{HA}]_{Su}$  ise su fazında kalan asit konsantrasyonu ifade etmektedir [35, 40].

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

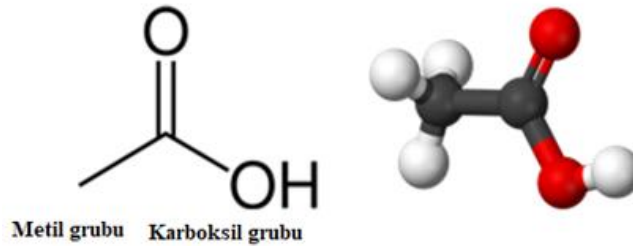
#### 3.1. ASETİK ASİT

Asetik asit mono karboksilik asitlerdendir. Karbonhidratların oksidasyonu ile oluşan asit grubudur. Kimyasal formülü  $\text{CH}_3\text{COOH}$  olan, bir organik asittir. Formik asitten sonra bilinen en basit ikinci karboksilik asit, asetik asittir. Yapısında iki karbon bulunuşundan ötürü, IUPAC sisteminde etanoik asit olarak da isimlendirilmektedir [44]. Asetik asidin tarihi 1845 yılına dayanmaktadır. Alman kimyager Hermann Kolbe, inorganik bileşiklerden ilk defa asetik asit üretimini 1845'te gerçekleştirmiştir [45].

Kimyasal reaksiyonlarda çok önemli bir ara üründür. Sıklıkla bilinen kullanımı, ortalama %10 civarında seyreltilmesiyle elde edilen sirke asididir. Gıda, ilaç, kimya sanayiinde geniş kullanıma sahiptir. Gıda sanayiinde koruyucu madde olarak, tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla bir katkı maddesi olarak, kullanılmaktadır. Asetik asit; polivinil asetat, selüloz-asetat, asetik anhidrit ve esterlerin üretiminde kullanılan önemli kimyasal bir reaktiftir. Deri ve ipek baskılarında, yapay ipek üretimi, lastik-plastik gibi polimerlerin üretiminde önemli rol oynamaktadır. Sıvı asetik asit, hidrofilik çözücüdür. Pek çok organik madde için sağladığı çözücülükten ötürü kimyasal proseslerde kullanılan oldukça önemli bir asittir [44-46].

##### 3.1.1. Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Asetik asidin molekül formülüne Şekil 3.1'de yer verilmiştir.



Şekil 3.1: Asetik asidin molekül formülü [44].



Denklem 3.1' de gösterildiği gibi tek H<sup>+</sup> salınımından ötürü zayıf monoprotik asittir [45]. Fiziksel özellikleri Tablo 3.1' de yer almaktadır.

**Tablo 3.1:** Asetik asidin fiziksel özellikleri [46].

Kimyasal Formülü	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> COOH
Molekül Ağırlığı (g/mol)	60.05
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Keskin
pH ( 60,5 g/l- 20° C)	2.4
Erime-Donma Noktası (°C)	16.2
Kaynama Aralığı (°C)	117-118
Parlama Noktası (°C)	40
Bağıl Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 25 °C)	1.049
Buhar Basıncı (kPa- 20 °C)	15.2
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	485
Suda Çözünürlük	Tamamen çözünür
Yüzey Gerilimi (mN/m - 10 °C)	28.8
Dağılma Katsayısı (n-oktanol/su), (log P o/su)	-0.17
Biyolojik Bozunma Potansiyeli	Kolaylıkla biyobozunur

### 3.1.2. Asetik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri



Asetik asit, sentetik yol üzerinden metanolün karbonile edilmesiyle elde edilir. Bu süreç, reaksiyon (3.2) ile reaksiyon (3.5) arasında ifade edilmiştir. Biyolojik süreçle üretim, sentetik yol üzerinden elde edilise kıyasla daha az paya sahiptir. Fakat, gıda endüstrisinde kullanılacak sirke üretimi için kanunname kapsamında elzem hale getirilmiştir.

- **Metanol karbonilasyonu**



Reaksiyon (3.2), HI katalizörlüğünde gerçekleşmektedir.

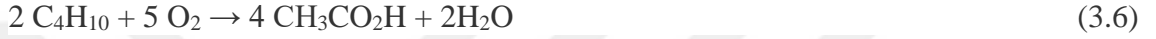




Sürecin reaksiyonlar üzerinden en genel ifadesi, reaksiyon (3.5)' te yer almaktadır.

- **Asetaldehit oksidasyonu**

Hafif nafta bileşikleri hava ya da doğrudan oksijenle oksitlenerek peroksitleri oluşturmaktadır. Reaksiyon (3.6) vb. reaksiyonlar kobalt, krom gibi metal katalizörleri gerektirir. Bu reaksiyon neticesinde formik asit, metil etil keton, asetik asit gibi yan ürünler de oluşabilmektedir. Ticari olarak kıymetli olmaları ve reaksiyon sonucu yan ürün olarak asetik asit ayrılması, sürecin maliyetini arttırmaktadır.



Reaksiyon 150 °C - 55 atm koşullarında gerçekleşmektedir



Denklem (3.7) ise; asetik asit eldesinin benzer ortam koşullarında asetaldehitin oksitlenmesi ile gerçekleşmesine örnek teşkil etmektedir.

- **Etilen oksidasyonu**

Etilenin asetik aside oksidasyonu için, Reaksiyon (3.8)' de yer verildiği gibi fotokatalitik oksidasyon teknolojisi kullanılmaktadır. Geleneksel yöntemlerin aksine oksidasyon işleminde UV ışığı kullanır [45].



- **Oksidatif fermantasyon**



Asetik asit fermantasyonu oksidasyon olayıdır, reaksiyon (3.9)'da belirtilmiştir. Birçok fermantatif bakteri, asetik asit üretimi gerçekleştirebilmektedir. Asetik asit üretimi için kullanılan bakteriler iki gruptur:

- Glukonobakteriler: Etanolü yalnızca asetik aside yükseltger ve bu durum tamamlanmamış oksidasyon olarak da ifade edilir.
- Asetobakteriler: Etanolü önce asetik aside daha sonra da  $\text{O}_2$  varlığında  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ' ya indirger.

İdeal üreme için gerekli optimum koşullar; pH: 5.4- 6.3 ve sıcaklık ise 25-30°C' dir [48].

- **Anaerobik fermantasyon**



Reaksiyon (3.10)' da etil alkol oluşumu gözlenmeden, asetobakteriler varlığında asetik asit eldesi verilmiştir. İkinci basamakta ifade edilen reaksiyon (3.11)' de ise asetojenik bakteriler varlığında karbon içerikli bileşiklerden hidrojen ile asetik asit eldesine yer verilmiştir [45, 47].

### 3.2. FORMİK ASİT

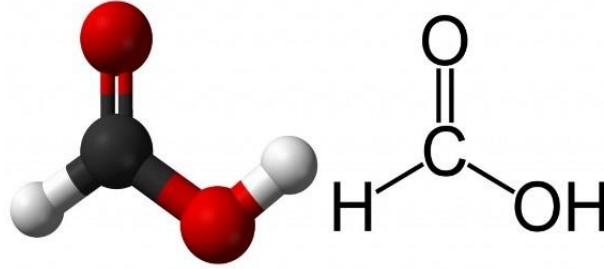
Şekil 3.2' de görülen formülasyonunda tek karbonlu olmasından ötürü, karboksilik asitlerin en düşük molekül ağırlıklı üyesidir. HCOOH kimyasal formülüne sahiptir. Formülde de görüldüğü gibi, karbonil grubuna bağlı bir alkil grubu içermediğinden en basit karboksilik asit özelliğindedir. Metanoik asit ve karınca asidi olarak da bilinmektedir. Bunun nedeni ise formik asidin ilk eldesinin, ilk defa rastlanılan yer olan, karınca salgılarından izole edilmesiyle gerçekleşmesidir. Yüksek asitlik derecesi sebebiyle alkollerle etkileşime girerek, esterleşme reaksiyonu meydana gelir. Formik asit aynı zamanda iyi indirgeyici özelliklere sahiptir.

Gıda, ilaç, plastik, kâğıt, tekstil, deri ve çelik sanayii gibi çoğu sektörde; metal temizleyici, koruyucu ajan, indirgeyici, ağartıcı ve boyama maddesi olarak kullanılır. Dezenfektan özellikleri dolayısıyla da kullanımı oldukça önemlidir. Bunlara ek olarak, arıcılıkta varroa<sup>2</sup> ile mücadele için kullanılmaktadır. Formik asit; metanol, eter, su, aseton gibi ürünlerde çok iyi çözünürlük göstermektedir [14].

<sup>2</sup> Varroa; arılarda kanat ve bacaklarda deformasyon, kısa bacaklılık gibi vücut anormallikleri ve yetişkin arılarda verim düşüklüğüne neden olan, hatta kovanın tamamen sönmesine bile sebep olabilecek, bir kovandan diğer kovana kolayca bulaşabilecek tehlikeli bir hastalıktır [50].

### 3.2.1. Formik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Şekil 3.2' de molekül formülü verilen formik asidin fiziksel özelliklerine Tablo 3.2'den ulaşılabilir.



Şekil 3.2: Formik asidin molekül formülü [49].

Tablo 3.2: Formik asidin fiziksel özellikleri [50].

Kimyasal Formülü	$\text{CH}_2\text{O}_2 - \text{HCOOH}$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	46.03
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Keskin
pH ( 60,5 g/l- 20 °C)	1.5
Erime-Donma Noktası (°C)	< -20
Kaynama Noktası (°C)	107
Parlama Noktası (°C)	62
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 25 °C)	1.19
Buhar Basıncı (kPa- 20 °C)	5.7
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	> 500
Suda Çözünürlük	Bilgi mevcut değil
Dinamik Viskozite (mPas)	1.6
Dağılma Katsayısı (n-oktanol/su) (log P o/su)	-0.6

### 3.2.2. Formik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri

Kimyasal reaksiyonlarda önemli bir kısmı, yan ürün şeklinde oluşmaktadır. Asetik asit üretimi sırasında formik aside, yan ürün olarak eldesiyle ulaşılabilir [14].

- **Metil formatın hidrolizi ile eldesi**



Reaksiyon (3.12), 80 °C' de ve 40 atm basınçta, kuvvetli bir baz olan sodyum metoksit varlığında, formik asit türevi olan metil formamit eldesini göstermektedir. Reaksiyon (3.13) ise elde edilen bileşiğin hidrolizi üzerinden formik asidin elde edilmesini ifade etmektedir [14].



### 3.3. MALİK ASİT

Malik asit, 1785 yılında ilk defa Carl Wilhelm Scheele tarafından elmadan izole edilerek elde edilmiştir. 1787 senesinde ise Antoine Lavoisier, Latince' de elma anlamına geldiğinden 'malik asit' olarak isimlendirmiştir.

Malik asidin kapalı formda kimyasal formülü, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> olarak gösterilmektedir. Bilinen kimyasal adlandırmaları; IUPAC adlandırılmasıyla kullanılan hidroksi bütandioik asit ve yine geçerli olan 1-hidroksi-1,2-etandikarboksilik asittir. Doğada meyve asidi olarak bulunan organik bir bileşiktir.

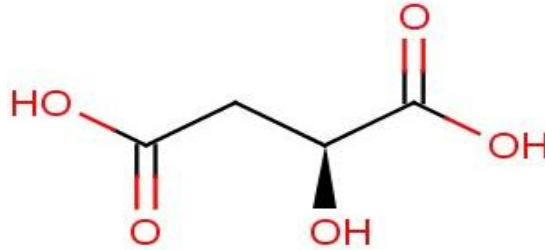
Malik asit molekül yapısını oluşturan iki karboksil grubu, korozif etkiye neden olabilirken; molekül yapısında bulunan hidroksil grubu, çözünürlük ve reaksiyon verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir. Korozif etkinin giderilmesi, asitlerin alkollerle verdiği esterleşme tepkimeleriyle mümkündür.

Mono esterleri ilaç, kozmetik ve yiyecek sanayinde malik asit yerine kullanılabilir. Gıda asidi olarak kullanımda malik asit, sitrik asitten sonra en önemli organik asittir. Asit ve aroma düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Yeşil elmaların ekşi tadı malik asitten kaynaklıdır. Olgunlaşmamış meyvelerde daha fazla miktarda yer alırken, olgunlaşma ile malik asit miktarı azalır. İlaç ve kozmetik sektöründe de onarıcı ve koruyucu etkileriyle, içerik olarak önemli paya sahiptir [14, 51, 52].



### 3.3.1. Malik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Şekil 3.3 ile malik aside ait molekül formülü aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.3:** Malik asidin molekül formülü [53].

Yukarıda bahsedilen özelliklerine ilave olarak, Tablo 3.3' te malik asidin diğer fiziksel özelliklerine yer verilmiştir.

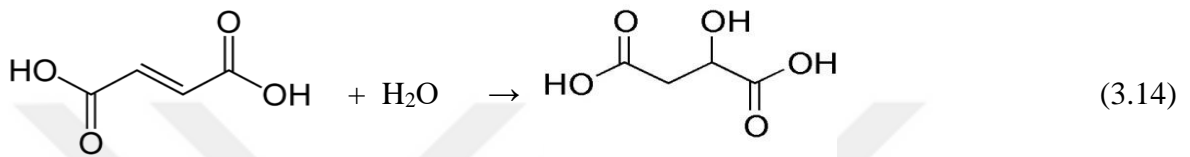
**Tablo 3.3:** Malik asidin fiziksel özellikleri [54].

Kimyasal Formülü	$C_4H_6O_5$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	134.09
Görünüm	Katı-kristal toz
Renk	Renksiz
Koku	Kokusuz
pH ( 60,5 g/l- 20 °C)	Bilgi mevcut değil
Erime-Donma Noktası (°C)	131
Kaynama Noktası (°C)	150
Çözünürlük	Su, aseton ve metanolde çözünürlük gösterir
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 25 °C)	1.601
Koroziflik	Cam varlığında korozif değildir.
Suda Çözünürlük (g katı /g çözelti)	22.70/100

### 3.3.2. Malik Asidin Elde Ediliş Yöntemleri

Fermantasyon yolu ve enzimatik dönüşüm üzerinden malik asit eldesi gerçekleştirilebilir. L-Malik asit (hidroksi süksinik asit), fumarik asit (trans-etilen- 1,2-dikarboksilik asit) üzerinden fermantasyon ya da enzimatik dönüşümle elde edilebilmektedir. L-Malik asit üretimi ile ilgili, genellikle mikroorganizmalar üzerinden gerçekleştirildiği bilgisine ulaşılabilmektedir.

- **Enzimatik dönüşüm ile**



Su molekülünün, reaksiyon (3.14)' te olduğu gibi, malik asit yapısındaki çift bağa katılmasıyla gerçekleşen reaksiyonu fumaraz enzimi katalizlemektedir. Mevcut endüstriyel enzimatik proseste fumarik asit, fumaraz enzim içeren *Leuconostoc* ve *Brevi* bakteri türlerinin hareketsiz hale getirilmiş hücreleri tarafından L-malik aside dönüştürülür. Bu dönüşüm %70 civarlarında gerçekleşmektedir.

- **Kimyasal sentez yolu ile**

Malik asidin hidrasyonuna dayanan bir metottur. Kimyasal sentez sonucu oluşan yan ürünler ve tepkimenin yavaş ilerlemesi nedeniyle biyosentetik yöntem kadar tercih edilmemektedir [49].

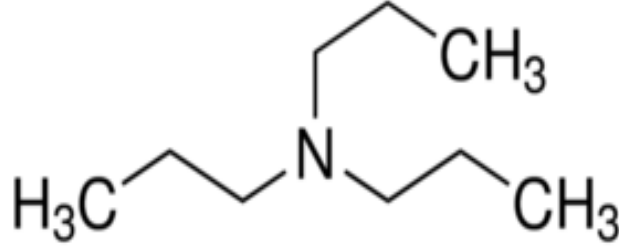
### 3.4. TPA (TRİPROPİL AMİN)

Yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler grubundan olan TPA' nın kapalı formülü  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$  şeklindedir. IUPAC ismi N, N-dipropilpropan-1-amin' dir. Gıda katkı maddeleri ve bileşenleri olarak kullanımı yanında biyokimya sektöründe de kullanılmaktadır [55].

İçerdiği üç radikal grup ile tersiyer (üçüncül) aminlerden olan TPA, karboksilik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ayrılması için kullanılan etkili reaktiflerdendir. Bu amaç için kullanımı yaygındır [26, 36, 39, 56].

### 3.4.1. TPA' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tripropil amin, Şekil 3.4' te de görüldüğü gibi tri alkil amin grubuna ait bir tersiyer amindir [58]. Tablo 3.4 ise TPA özelliklerini içermektedir.



Şekil 3.4: Tripropil aminin molekül formülü [57].

Tablo 3.4: Tripropil aminin fiziksel özellikleri [57].

Kimyasal Formülü	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N
Molekül Ağırlığı (g/mol)	143.47
Görünüm	Sıvı
Renk	Açık sarı
Koku	Amin benzeri
pH ( 2,6 g/L – 20 °C)	11,4
Erime-Donma Noktası (°C)	-93.5 °C
Kaynama Noktası (°C)	155-158 °C
Parlama Noktası (°C)	34 °C
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 25 °C)	0.76
Buhar Basıncı (kPa- 20 °C)	0.39
Suda Çözünürlüğü (25 °C)	0.483 g/l

### 3.5. TOPO (TRİ-N-OKTİL FOSFİN OKSİT)

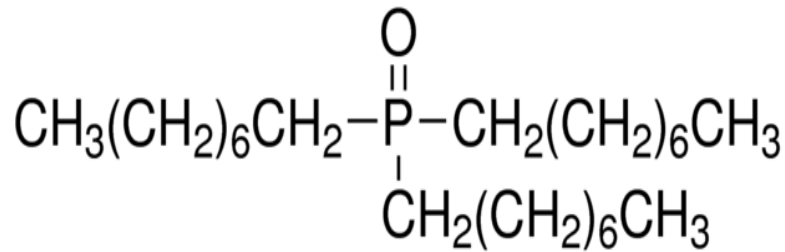
Kapalı formülü  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$  şeklinde olan TOPO, alkil fosfin oksitler sınıfına aittir. IUPAC adlandırılması 1-dioktil fosforil oktandır. Kompleks oluşturucu ajan olarak alifatik amin grubundan sonra etkili olan, fosfor bağlı oksijen içeren reaktiflerdendir. Tersiyer aminler gibi sahip oldukları proton alma eğiliminden ötürü, karboksilik asitlerle kompleks oluşturabilirler [2, 59, 60].

TOPO' nun reaktif olarak kullanımında kimyasal, ekonomik ve çevresel süreçler esas alınarak çalışmalar yapılmıştır. Ekonomik anlamda ele alınan yönüyle TOPO maliyeti, TPA 'dan on kat daha yüksektir. Bu durum, TOPO' nun herhangi bir önemli kaybının, asidin fermantasyon ortamından geri kazanım sürecinin ekonomisi üzerinde belirgin bir negatif etki oluşturacağını göstermektedir. Buna ilave olarak TOPO, yüksek kaynama noktasından ötürü zor geri kazanım sürecine dahildir. Tablo 3.5' ten TOPO' ya ait diğer özelliklere de ulaşılabilir.

Asit geri kazanım sürecinde takip edilen reaktif ekstraksiyon prosesi için temel oluşturan TOPO-asit kompleksi ve çözücü sisteminin getirdiği avantaj ise; korozif olmayan, çevreci bir reaktif olan TOPO sayesinde su fazının termal veya kimyasal arıtılmasına gerek duyulmamasıdır [61, 62].

#### 3.5.1. TOPO' nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TOPO' ya ait molekül formülü Şekil 3.5' te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Tri-n-oktil fosfin oksidin molekül formülü [63].

**Tablo 3.5:** Tri-n-oktil fosfin oksidin fiziksel özellikleri [64].

Kimyasal Formülü	OP(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	386.63
Görünüm	Beyaz toz
Renk	Hafif açık sarı
Koku	Hafif derecede
pH ( 20 °C)	Bilinmiyor
Erime-Donma Noktası (°C)	50-52
Kaynama Noktası (°C) -2mm Hg	201-202
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 25 °C)	0.88
Suda Çözünürlüğü	Sıcaklıkla orantılı artar

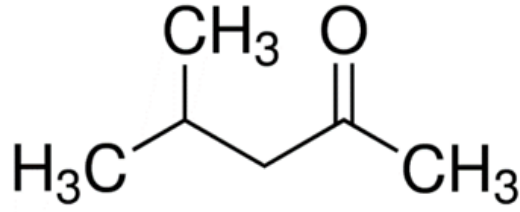
### 3.6. MIBK (METİL İZO BÜTİL KETON)

Kapalı formülü CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> şeklindedir. IUPAC ismi 4- metil 2- pentanon' dur. MIBK, endüstride sıklıkla kullanılan organik çözücülerdendir. Antibiyotik ve diğer ilaçlar için ekstraksiyon işlemlerinden, boyalara kadar geniş kullanıma sahiptir.

Maruz kalmış insanlarda MIBK' nın belirgin toksik etkileri (50-100 ppm' de), sinir sistemi üzerinde yaptığı tahrişle baş ağrısı olarak kendini gösterir. Miktar ve maruz kalınan zamana bağlı olarak hafıza zayıflığı, insan üzerinde yapılan deneme ile gözlenmiştir [65-67].

#### 3.6.1. MIBK' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

MIBK' nın açık şekilde gösterilişine Şekil 3.6' da yer verilmiştir. Fiziksel özelliklerine dair bilgiler Tablo 3.6' da bulunmaktadır.



**Şekil 3.6:** Metil izo bütül ketonun molekül formülü [68].

**Tablo 3.6:** Metil izo bütül ketonun fiziksel özellikleri [69].

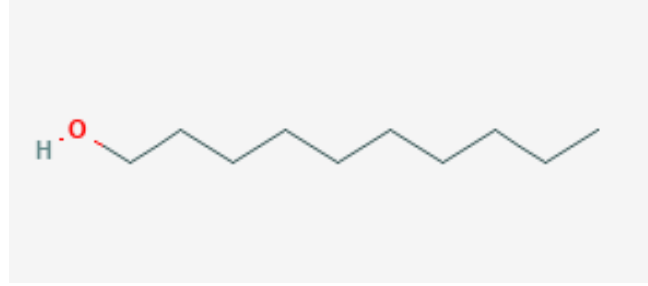
Kimyasal Formülü	$C_6H_{12}O$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	100.16
Görünüm	Berrak sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Hoş kokulu
Erime-Donma Noktası ( $^{\circ}C$ )	-84.7
Kaynama Noktası ( $^{\circ}C$ )	115-118
Yoğunluk ( $g/cm^3$ - 20 $^{\circ}C$ )	0.802

### 3.7. 1-DEKANOL

IUPAC adı 1-dekanol olan ve desil alkol olarak da adlandırılan, on karbon atomlu,  $CH_3(CH_2)_9OH$  moleküler formülüne sahip, düz zincirli bir yağ alkolüdür. Suda çözünmeyip,  $CCl_4$ ' te (karbon tetraklorür) çözünür. 1-Dekanol; yüzey aktif maddeler, plastikleştiriciler ve çözücülerin üretiminde kullanılır. 1-Dekanolün çözücü olarak sık kullanımına karşın, göz ve deri ile temasında hasarlara neden olabilmektedir [70].

### 3.7.1. 1-Dekanolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Molekül formülüne Şekil 3.7’ de yer verilmiştir. Diğer fiziksel özelliklerine ise Tablo 3.7’ den ulaşılabilir.



**Şekil 3.7:** 1-Dekanolün molekül formülü [70].

**Tablo 3.7:** 1-Dekanolün fiziksel özellikleri [70].

Kimyasal Formülü	$C_{10}H_{22}O$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	158.285
Görünüm	Berrak sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Tatlı, meyvemsi
Erime-Donma Noktası ( $^{\circ}C$ )	7
Kaynama Noktası ( $^{\circ}C$ )	230
Yoğunluk ( $g/cm^3 - 20^{\circ}C$ )	0.83
Suda Çözünürlük	Çözünmez

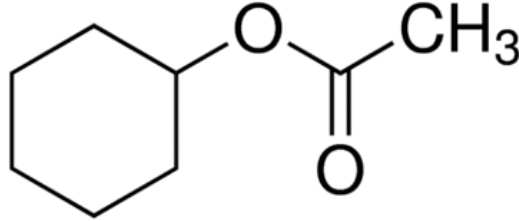
### 3.8. CHA (SİKLO HEKZİL ASETAT)

IUPAC ismi ile güncel kullanımı farklılık göstermeyen CHA, bir ester bileşiğidir. Kapalı halde,  $CH_3COOC_6H_{11}$  kimyasal formülü ile gösterilir. Siklo heksil asetat brassikalarda, lahana turşusu, soya fasülyesinde bulunur. Gıda sektöründe aroma ajanı olarak kullanılır. Tablo 3. 8’de

belirtildiği gibi suya göre daha az yoğun olup, suda çözünmez. Fakat buharları havadan daha ağırdır. Çözücü olarak ve kauçuk yapımında kullanılır [71, 72].

### 3.8.1. CHA' nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Şekil 3.8' de molekül formülüne yer verilmiştir.



**Şekil 3.8:** Siklo heksil asetatın molekül formülü [72].

**Tablo 3.8:** Siklo heksil asetatın fiziksel özellikleri [72].

Kimyasal Formülü	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	142.20
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Tatlı, meyvemsi
Erime-Donma Noktası (°C)	-65
Kaynama Noktası (°C)	173
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> – 20 °C)	0.97
Suda Çözünürlük	Çözünmez

### 3.9. DMP (Dİ-METİL FTALAT)

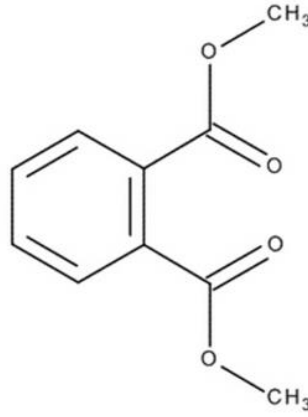
DMP, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kimyasal formülüne sahiptir. IUPAC adı ile di-metil benzen 1, 2-dikarboksilat olarak bilinmektedir. Tablo 3.9' da yer aldığı üzere, suya nazaran daha yoğundur ve suda çözünmez. Alkol ve eter formlarında çözünür. Bu durumdan ötürü su fazında bir maddeyi ekstrakte ederken çözücü olarak kullanıldığında, alt faz çözücü fazıdır.



Dimetil ftalat; yumuşak ve esnek polivinil klorür (PVC) yapımında kullanılan en yaygın plastikleştiricidir. Medikal cihazlar, oyuncaklar, kablo, döşeme, vb. uygulamalar için birincil öncelikle gerekli kimyasaldır. Böcek öldürücülerde de kullanımı yaygındır [73].

### 3.9.1. DMP' nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Molekül formülüne ait görsele Şekil 3.9' da yer verilmiştir.



Şekil 3.9: Dimetil ftalatın molekül formülü [73].

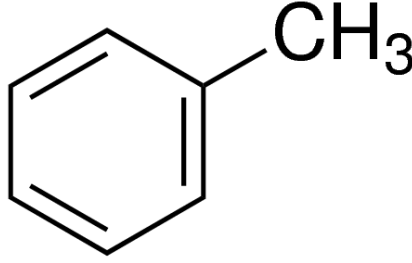
Tablo 3.9: Dimetil ftalatın fiziksel özellikleri [73, 74].

Kimyasal Formülü	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	194.19
Görünüm	Yağlı sıvı
Renk	Renksiz- Açık sarı
Koku	Aromatik
Erime-Donma Noktası (°C)	5.5°C
Kaynama Noktası (°C)	283.7 °C
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 20 °C)	1.194

### 3.10. TOLUEN

Aromatik hidrokarbonlar sınıfından olan toluen, önceden toluol olarak da bilinen ve  $C_6H_5CH_3$  formülüne sahip kimyasaldır. Şekil 3.10' da gösterildiği gibi bir fenil grubuna bağlı metil grubundan ( $-CH_3$ ) oluşan, düşük molekül ağırlığına sahip benzen türevidir. IUPAC sistematik isimlendirilişi de bundan ötürü metil benzendir. En iyi çözücüsü aseton olup, suda çok az çözünmektedir. Çözücü ve endüstriyel bir hammadde olarak yaygın kullanılan hidrokarbondur [75]. Toluen ile ilgili diğer özelliklere Tablo 3.10' dan ulaşılabilir.

#### 3.10.1. Toluenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 3.10: Toluenin molekül formülü [75].

Tablo 3.10: Toluenin fiziksel özellikleri [75].

Kimyasal Formülü	$C_7H_8$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	92.14
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Tatlı-keskin
Erime-Donma Noktası ( $^{\circ}C$ )	-95 $^{\circ}C$
Kaynama Noktası ( $^{\circ}C$ )	110.6 $^{\circ}C$
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 20 $^{\circ}C$ )	0.8636
Suda Çözünürlük	Di etil eter, asetonunda çözünür. Soğuk suda pratik olarak çözünmez.

### 3.11. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar, çoğu 25 °C' de sıvı halde bulunmakla birlikte, geniş sıcaklık aralıkları için (<100 °C) sıvı hallerini korurlar [76, 77]. Bu özellikleri dolayısıyla, uluslararası literatürde “Oda Sıcaklığında İyonik Sıvılar” (Room Temperature Ionic Liquids – RTIL's) olarak da adlandırılırlar. Neredeyse buhar basıncına sahip değildirler bu yüzden 200-300 °C aralığında sıvı halde kalabilirler [78].

İyonik sıvılar tamamen iyonik, tuz benzeri, gözde bir sınıftır. Tuz benzeri olarak nitelendirilmesinin nedeni ise yapıyı oluşturan anyonik ve katyonik iyon gruplarıdır. Pozitif ve negatif yüklerin birarada bulunmasından oluşan polar etki, anyonik ve katyonik kısımların muhtemel kombinasyon farklılıkları ile birleştiğinde; diğer çözücülere karşı fiziksel ve kimyasal yönden üstünlük sağlar [79].

Geniş sıcaklık aralıklarında çalışma olanağı sağlaması yanında, geleneksel organik çözücülere kıyasla birçok benzersiz avantaj sergilemektedir. Bunlar; yüksek termal kararlılık, geniş elektrokimyasal pencere, yanmazlık, yüksek elektrik iletkenliği ve moleküllerin oldukça iyi çözünürlüğü vb. olarak sıralanabilir.

İyonik sıvıları çekici kılan temel özellik ya katyon ya da anyonun dikkatle seçilmesi ya da her ikisi için de amit, nitril, amin, sülfonik asit, eter, alkol, karboksilik ve tiol gibi yeni fonksiyonel grupların eklenmesi ile herhangi bir özel uygulama için kolayca sentezlenebilmeleridir [80, 81].

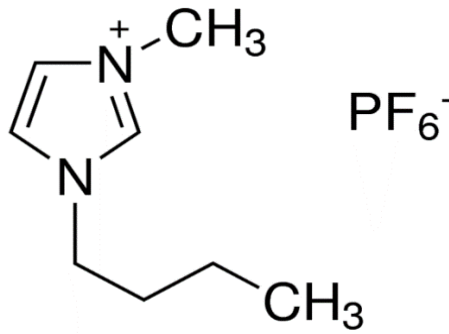
Sık rastlanan iyonik sıvılar, organik katyonlardan (çoğunlukla nitrojen veya fosfor içerikli) ve organik/inorganik anyonlardan oluşur. Yaygın kullanılan katyon bileşiklerine örnek olarak; tetra alkil fosfonyum, 1-alkilpridinyum, etil amonyum vb. verilebilir. Anyon bileşiklerine örnek olarak ise; tetrafloroborat, asetat, alkil sülfat, hekzaflorofosfat vb. verilebilir [80].

Sıkça kullanılan ve gelenekselleşmiş çözücülerin toksik etkilerine karşın, mevcut alternatif "yeşil" çözücüler olarak iyonik sıvılar geniş çapta araştırılmaktadır. Hekzaflorofosfat ve bis (triflat) amid tuzları su ile iki faz oluşturduğundan ekstraksiyon işlemleri için etkindir [78].

### 3.11.1. 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Hekzaflorofosfat

1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIM-PF<sub>6</sub>), imidazolyum esaslı, hidrofobik ve oda sıcaklığında iyonik sıvıdır. 1-metilimidazolü, hekzaflorofosfat ile reaksiyona sokarak hazırlanabilir [82]. İyonik sıvı olarak seçilen BMIM-PF<sub>6</sub>'nın yapısında bulunan anyon ve kation grupları, Şekil 3.11' de yer alan molekül formülü üzerinde görülebilmektedir. Özelliklerine ise Tablo 3.11' de yer verilmiştir.

#### 3.11.1.1. BMIM-PF<sub>6</sub>'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 3.11: 1-Bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın molekül formülü [82].

Tablo 3.11: 1-Bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın fiziksel özellikleri [82].

Kimyasal Formülü	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Molekül Ağırlığı (g/mol)	284.08
Görünüm	Sıvı
Renk	Sarı
Erime Aralığı (°C)	-112; 6.5
Kaynama Noktası (°C)	Bilgi mevcut değil
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> - 20°C)	1.37
Suda Çözünürlük	Suyla karışmaz

### 3.12. DENEY PROSEDÜRÜ

Fermantasyon yolu ile karboksilik asit elde edişisi sonucu, ürün olarak karboksilik asidin sulu çözeltisi oluşmaktadır. Tez kapsamında üzerine çalışılacak karboksilik asitler asetik asit, malik asit ve formik asit olarak belirlenmiştir.

Karboksilik asitleri sulu çözeltilerinden ayırma metodu geliştirmek için ise deneysel çalışmalara ilk olarak, asidin elde edildiği ortama çok yakın şartlara sahip bir ortam oluşturulması ile başlanmıştır. Belirlenen asitlerin, fermantasyon ortamında buldukları konsantrasyonlara benzer olarak, ağırlıkça %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmıştır.

Ayırma yöntemi olarak belirlenen, çözücü temelli ekstraksiyonlardan, sıvı-sıvı ve reaktif ekstraksiyon üzerinden deneysel süreç planlanmıştır.

Sıvı-sıvı ve reaktif ekstraksiyonun organik faz içerisinde ortak bileşeni olan çözücü için ise literatürde sıklıkla karşılaşılanlar arasından toluen, 1-dekanol, DMP, CHA, MIBK kullanılmak üzere seçilmiştir. Hem verimlilik hem de çevreci etkileri arttırmak amacı güden çalışmada belirlenen çözücüler yanında, yeşil çözücü sınıfına ait iyonik sıvıların reaktif ekstraksiyon içerisinde kullanımına yer verilmiştir. İyonik sıvılarından, imidazol kökenli bir iyonik sıvı olan, 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIM-PF6) kullanılmıştır. Denemeler sırasında kullanılan kimyasalların bazı özellikleri, Tablo 3.12' de gösterilmektedir. Tablo 3.12, daha önce bilgileri verilen kimyasallar için kullanılan kaynaklardan derlenerek oluşturulmuştur.

**Tablo 3.12:** Deneysel prosedüründe kullanılan kimyasalların bazı özellikleri.

Madde	Temin edilen firma	Safılık	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Su		Destile halde	997
Asetik Asit	Merck	%70'lik sulu çözelti	1049
Malik Asit	Merck		1061
Formik Asit	Merck		1220
TPA	Merck	> %98	1416
DMP	Merck	> %99	1191

**Tablo 3.12 (devam):** Deney prosedüründe kullanılan kimyasalların bazı özellikleri.

<b>MIBK</b>	Merck	> %99	802
<b>Toluen</b>	Carlo-Erba	> %99	867 ± 2
<b>1-Dekanol</b>	Sigma-aldrich	> %99	829-830
<b>CHA</b>	Sigma-aldrich	> %99	966
<b>IL</b>	Io-li-tec	> %99	1380

Denemeler için sırasıyla takip edilen yollar;

1. Yukarıda da belirtildiği gibi, seçilen 3 farklı karboksilik asidin destile su ile ağırlıkça %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmıştır.
2. Deneysel süreç öncelikli olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon üzerinden gerçekleştirilmiştir. 3 ml aside 3 ml çözücü ilave edilecek şekilde, her bir asit için altı farklı çözücü ile deney seti oluşturulmuştur.
3. Ekstraksiyon dengesi için kinetik çalışmalar sonucunda belirlenmiş optimum süre olan, 2 saat süreyle setler karıştırıcıda muamele görmüştür. Bu işlem Nuve Shaker ST30 termostatlı banyoda 298.15 °K' de gerçekleştirilmiştir.
4. Ekstraksiyon tamamlandıktan ve faz geçişleri dengelendikten sonra örnekler, fazların tamamen ayrılması için nüve NF200 santrifüj cihazı ile 2000 devir/dk' da 10 dakika santrifüj edilmiştir.
5. Su fazında kalan asit miktarını tayin etmek üzere, alınan numune Schoot marka Easymodul-2 model otomatik titrasyon cihazı kullanılarak 0.1N NaOH çözeltisi eşliğinde titre edilmiştir. Organik fazdaki asit konsantrasyonu ise kütle balansından çıkılarak hesaplanmıştır.
6. Su fazı ve organik fazdaki konsantrasyonlar ışığında ekstraksiyonun önemli parametrelerinden D (Dağılım Katsayısı) ve % E (Yüzde Ekstraksiyon Verimliliği) sırasıyla denklem (2.6) ve (2.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3' te yer alan sıvı-sıvı ekstraksiyona ait bulgulardan da görülebileceği gibi, bu yöntem hedeflenen ayırma verimliliği için yetersiz kalmıştır. Hedeflenen verimliliğe ulaşabilmek için, reaktif dahil bir sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu olarak da ifade edebileceğimiz, reaktif ekstraksiyon denemeleri tasarlanmıştır.

7. Reaktif olarak seçilen amin esaslı TPA ve alkil-fosfin oksit grubuna ait TOPO' nun konsantrasyonları 0.36, 0.71, 1.07, 1.42, 1.78 mol/L olacak şekilde hazırlanmıştır. 0-1 ml aralığında, kullanılan hacimleri %20 arttırarak ilave edilen reaktif üzerine 3 ml' ye tamamlanacak şekilde çözücü ve 3' er ml asit çözeltisi ilavesi yapılmıştır.
8. Reaktif ekstraksiyon için deney setlerinin hazırlığının ardından süreç, SIVİ-SIVİ ekstraksiyon ile aynı şekilde ilerlemiştir. Karıştırma, santrifüj ile faz ayrımının daha net şekilde sağlanması ve su fazından alınan örneklerin asit konsantrasyonunu belirlemek için titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Su fazında azalan asit konsantrasyonu üzerinden organik faza geçen asit konsantrasyonu hesaplanmıştır. Organik faz, su fazı verileri ve reaktif konsantrasyonundan yararlanılarak, D (Dağılma Katsayısı), Z (Yükleme Değeri) ve % E (Yüzde Ekstraksiyon Verimliliği) değerleri sırasıyla denklem (2.6), (2.7) ve (2.8)' de yer alan formüller kullanılarak hesaplanmış ve her bir karboksilik asit için sonuçlara bulgular başlığı altında yer verilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİ İÇİN BULGULAR

Asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması üzerine reaktif ekstraksiyon işleminin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla tüm asit-çözücü kombinasyonları kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların tablo ve grafik gösterimlerine aşağıda yer verilmiştir.

#### 4.1.1. Asetik Aside Ait Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Verileri

Karboksilik asitlerin %10' luk sulu çözeltileri içerisinde ayrılmasına ilişkin yöntem olarak reaktif ekstraksiyon uygulanmadan önce reaktif içermeyen, sadece çözücünün bulunduğu, ortamda sıvı-sıvı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

Seçilen çözücülerle 298.15°K sıcaklıkta gerçekleştirilen, asetik aside ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri Tablo 4.1' de sunulmuştur.

**Tablo 4.1:** Asetik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.

Çözücüler	% Su Fazı Asit Konsantrasyonu (mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonu (mol/L)	Dağılım Katsayısı (D)	Ekstraksiyon Verimliliği (E)
Toluen	1.579	0.071	0.045	4.31
1-Dekanol	1.193	0.457	0.383	27.70
DMP	1.432	0.218	0.152	13.21
CHA	0.973	0.677	0.696	41.05
MIBK	1.171	0.479	0.409	29.01
İyonik Sıvı (IL)	1.270	0.380	0.299	23.04

#### 4.1.2. Malik Aside Ait Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Verileri

Seçilen çözücülerle 298.15 °K sıcaklıkta gerçekleştirilen, malik aside ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri Tablo 4.2'de sunulmuştur.



**Tablo 4.2:** Malik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.

Çözücüler	% Su Fazı Asit Konsantrasyonu (mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonu (mol/L)	Dağılma Katsayısı (D)	Ekstraksiyon Verimliliği (E)
Toluen	0.825	0.705	0.854	46.05
1-Dekanol	0.837	0.693	0.828	45.30
DMP	0.837	0.693	0.828	45.29
CHA	0.830	0.700	0.843	45.75
MIBK	0.801	0.729	0.911	47.67
İyonik Sıvı	0.813	0.717	0.881	46.83

#### 4.1.3. Formik Aside Ait Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Verileri

Seçilen çözücülerle 298.15 °K sıcaklıkta gerçekleştirilen, formik aside ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri Tablo 4.3' te sunulmuştur.

**Tablo 4.3:** Formik asit-çözücü sistemine ait sıvı-sıvı ekstraksiyon verileri.

Çözücüler	% Su Fazı Asit Konsantrasyonu (mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonu (mol/L)	Dağılma Katsayısı (D)	Ekstraksiyon Verimliliği (E)
Toluen	2.148	0.032	0.015	1.48
1-Dekanol	1.984	0.196	0.099	8.99
DMP	1.614	0.566	0.351	25.97
CHA	1.998	0.182	0.091	8.37
MIBK	1.546	0.634	0.410	29.09
İyonik Sıvı	1.923	0.257	0.134	11.78

## 4.2. REAKTİF EKSTAKSİYON SİSTEMLERİ İÇİN BULGULAR

Sıvı-sıvı ekstraksiyon sonucunda elde edilen bulgular, tüm asit-çözücü sistemleri için değerlendirildiğinde, ayırma veriminin hedeflenen seviyelerde olmadığı görülmektedir. Bu nedenle, fiziksel ve kimyasal sürecin birlikte gerçekleşerek ayırma verimliliğini arttırdığı reaktif ekstraksiyon denemeleri yapılmış ve elde edilen bulgulara aşağıda yer verilmiştir.

### 4.2.1. TPA Varlığında Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Asetik asidin sulu çözeltilerinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TPA kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç asetik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen, çözücü-TPA birlikteliğinin oluşturduğu, organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te yer verilmiştir.

**Tablo 4.4:** TPA varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	1.396	1.181	1.417	1.379	1.334	1.471
0.36	1.025	0.956	1.096	1.099	1.069	1.181
0.71	0.782	0.709	0.826	0.829	0.815	0.816
1.07	0.545	0.492	0.672	0.539	0.554	0.546
1.42	0.263	0.268	0.406	0.301	0.395	0.276
1.78	0.052	0.076	0.082	0.079	0.068	0.026

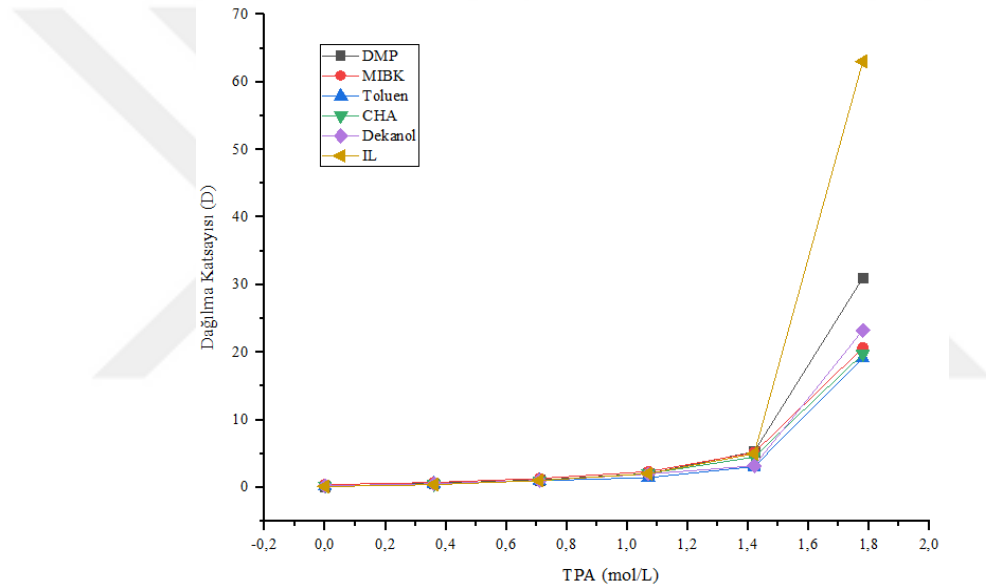
**Tablo 4.5:** TPA varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.254	0.469	0.233	0.271	0.316	0.179
0.36	0.625	0.694	0.554	0.551	0.581	0.469
0.71	0.868	0.941	0.824	0.821	0.835	0.834
1.07	1.105	1.158	0.978	1.111	1.096	1.104
1.42	1.387	1.382	1.244	1.349	1.255	1.374
1.78	1.598	1.574	1.568	1.571	1.582	1.624

#### 4.2.2. TPA-Çözücü Sisteminin Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' te sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

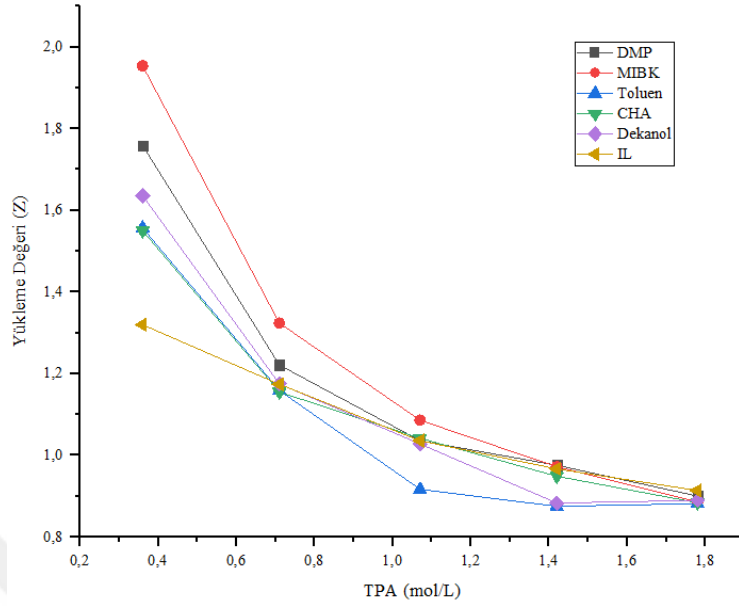
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TPA' nın değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.1 - Şekil 4.3 aralığında ve Tablo 4.6 - Tablo 4.8 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.1:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

**Tablo 4.6:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

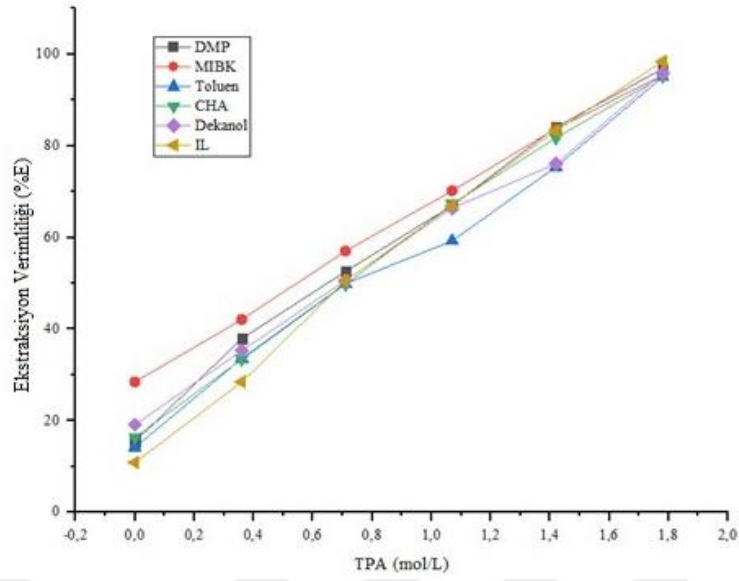
mol/L	Dağılma Katsayıları (D)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	0.182	0.397	0.165	0.196	0.236	0.122
0.36	0.610	0.727	0.505	0.501	0.544	0.397
0.71	1.109	1.327	0.997	0.991	1.025	1.022
1.07	2.028	2.353	1.454	2.059	1.977	2.024
1.42	5.285	5.159	3.066	4.484	3.182	4.984
1.78	31.014	20.667	19.120	19.770	23.261	63.045



**Şekil 4.2:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.7:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

mol/L	Yükleme Değerleri (Z)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	-	-	-	-	-	-
0.36	1.759	1.954	1.557	1.550	1.636	1.320
0.71	1.221	1.324	1.159	1.155	1.175	1.174
1.07	1.036	1.086	0.917	1.042	1.028	1.036
1.42	0.976	0.972	0.875	0.949	0.883	0.967
1.78	0.900	0.886	0.882	0.884	0.890	0.914



**Şekil 4.3:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.8:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

mol/L	Ekstraksiyon Verimliliği (% E)					
	TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol
0.00	15.40	28.44	14.14	16.39	19.12	10.84
0.36	37.90	42.08	33.55	33.38	35.24	28.44
0.71	52.59	57.03	49.92	49.77	50.63	50.55
1.07	66.98	70.17	59.25	67.30	66.40	66.93
1.42	84.09	83.76	75.41	81.76	76.09	83.29
1.78	96.88	95.38	95.03	95.19	95.88	98.44

#### 4.2.3. TPA Varlığında Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Malik asidin sulu çözeltisinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TPA kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç malik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.9 ve Tablo 4.10' da yer verilmiştir.

**Tablo 4.9:** TPA varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.804	0.818	0.822	0.819	0.816	0.825
0.36	0.605	0.608	0.584	0.608	0.634	0.635
0.71	0.411	0.397	0.390	0.423	0.446	0.406
1.07	0.232	0.234	0.224	0.257	0.281	0.253
1.42	0.072	0.076	0.079	0.107	0.115	0.109
1.78	0.014	0.014	0.019	0.017	0.017	0.007

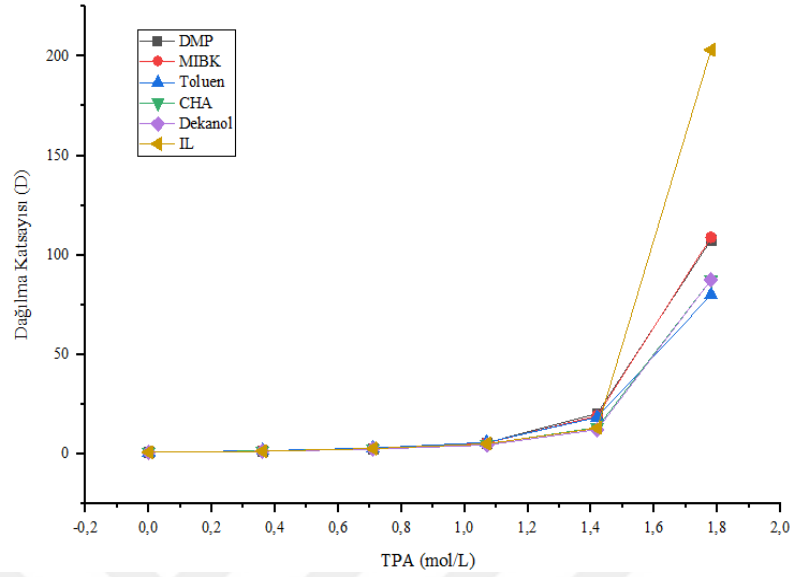
**Tablo 4.10:** TPA varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.726	0.712	0.708	0.711	0.714	0.705
0.36	0.925	0.922	0.946	0.922	0.896	0.895
0.71	1.119	1.133	1.140	1.107	1.084	1.124
1.07	1.298	1.296	1.306	1.273	1.249	1.277
1.42	1.458	1.454	1.451	1.423	1.415	1.421
1.78	1.516	1.516	1.511	1.513	1.513	1.523

#### 4.2.4. TPA-Çözücü Sisteminin Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10' da sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

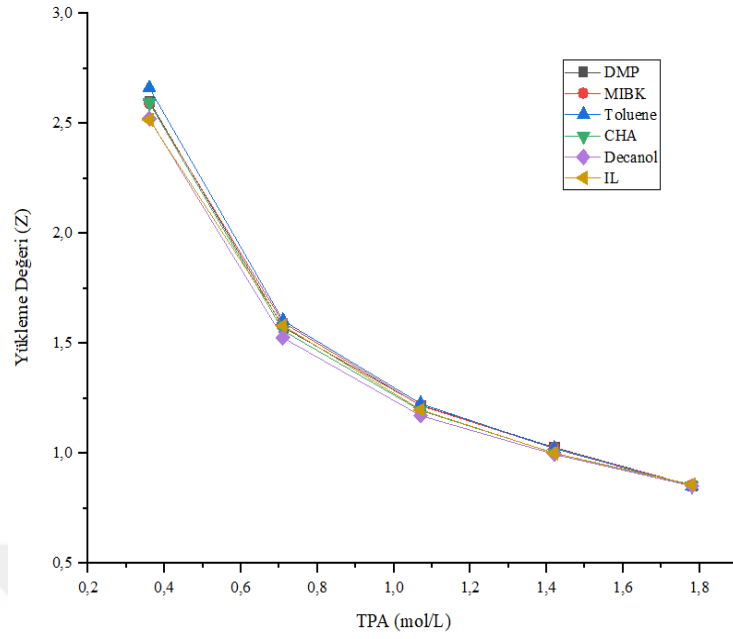
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TPA' nın değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.4 - Şekil 4.6 aralığında ve Tablo 4.11 - Tablo 4.13 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.4:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

**Tablo 4.11:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

mol/L	Dağılma Katsayıları (D)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	0.904	0.871	0.862	0.867	0.875	0.854
0.36	1.528	1.517	1.621	1.516	1.414	1.408
0.71	2.722	2.858	2.926	2.620	2.433	2.765
1.07	5.607	5.540	5.845	4.957	4.436	5.042
1.42	20.368	19.144	18.451	13.313	12.320	13.024
1.78	107.644	108.853	80.038	87.491	87.448	203.101

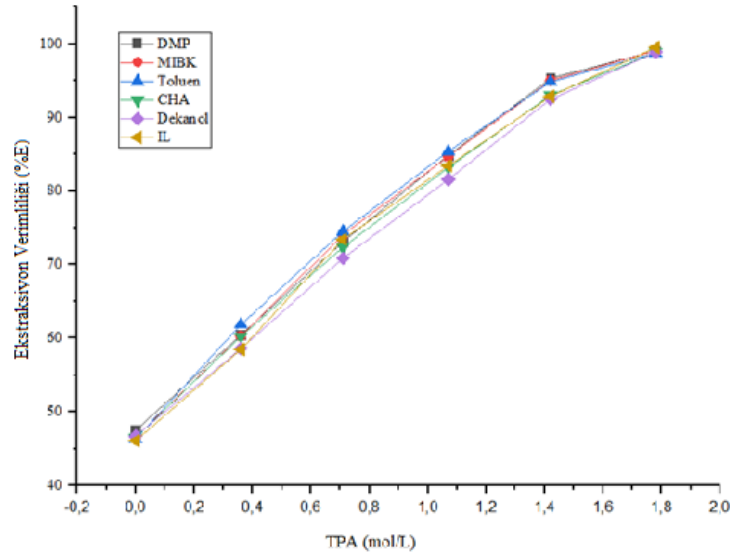


**Şekil 4.5:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.12:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

mol/L	Yükleme Değerleri (Z)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	-	-	-	-	-	-
0.36	2.602	2.594	2.662	2.594	2.522	2.517
0.71	1.574	1.595	1.604	1.558	1.526	1.581
1.07	1.218	1.216	1.225	1.194	1.171	1.198
1.42	1.026	1.023	1.021	1.001	0.995	1.000
1.78	0.853	0.853	0.850	0.851	0.851	0.857





**Şekil 4.6:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.13:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

mol/L	Ekstraksiyon Verimliliği (% E)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	47.48	46.55	46.31	46.45	46.67	46.06
0.36	60.44	60.27	61.84	60.25	58.58	58.47
0.71	73.13	74.08	74.53	72.38	70.87	73.44
1.07	84.86	84.71	85.39	83.21	81.60	83.45
1.42	95.32	95.04	94.86	93.01	92.49	92.87
1.78	99.08	99.09	98.77	98.87	98.87	99.51

#### 4.2.5. TPA Varlığında Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Formik asidin sulu çözeltisinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TPA kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç formik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.14 ve Tablo 4.15' te yer verilmiştir.

**Tablo 4.14:** TPA varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

mol/L	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	1.997	1.614	2.140	1.767	1.813	1.995
0.36	1.644	1.368	1.859	1.541	1.591	1.672
0.71	1.301	1.135	1.593	1.308	1.243	1.303
1.07	0.991	0.850	1.073	1.006	0.944	0.987
1.42	0.721	0.635	0.821	0.739	0.667	0.688
1.78	0.439	0.397	0.437	0.458	0.421	0.393

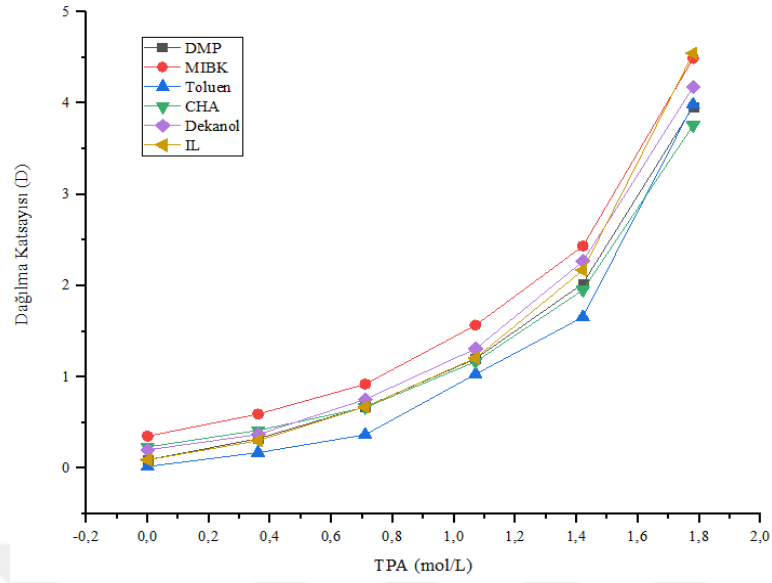
**Tablo 4.15:** TPA varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

mol/L	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TPA	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.183	0.566	0.040	0.413	0.367	0.185
0.36	0.536	0.812	0.321	0.639	0.589	0.508
0.71	0.879	1.045	0.587	0.872	0.937	0.877
1.07	1.189	1.330	1.107	1.174	1.236	1.193
1.42	1.459	1.545	1.359	1.441	1.513	1.492
1.78	1.741	1.783	1.743	1.722	1.759	1.787

#### 4.2.6. TPA-Çözücü Sisteminin Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.14 ve Tablo 4.15' te sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

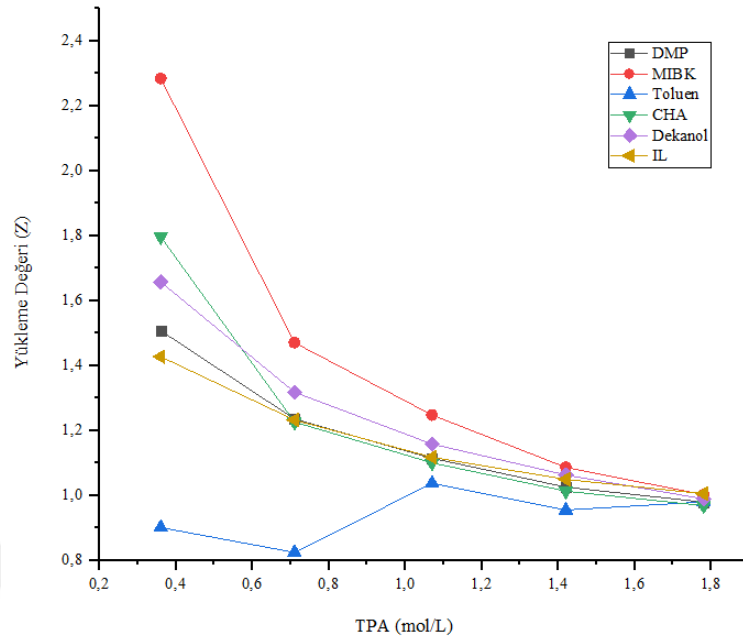
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TPA' nın değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.7 - Şekil 4.9 aralığında ve Tablo 4.16 - Tablo 4.18 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.7:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılım katsayıları.

**Tablo 4.16:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılım katsayıları.

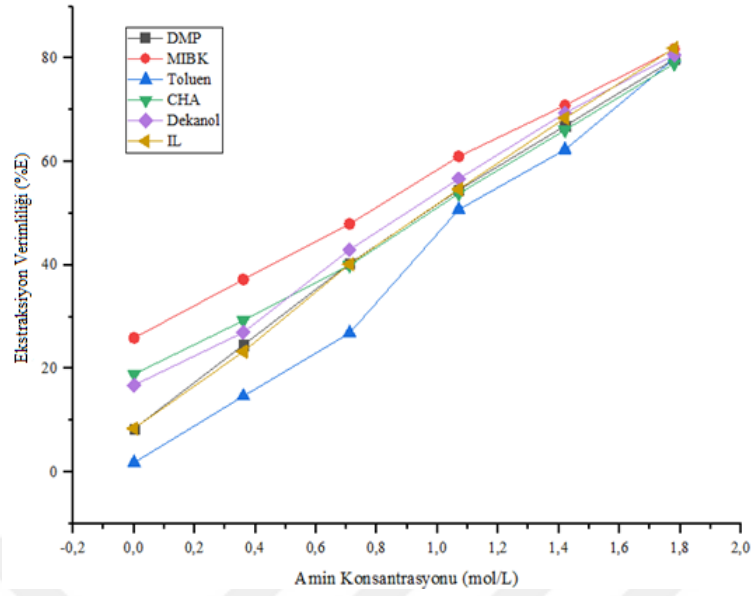
mol/L	Dağılım Katsayıları (D)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Deanol	IL
0.00	0.092	0.351	0.019	0.234	0.202	0.093
0.36	0.326	0.594	0.172	0.414	0.370	0.304
0.71	0.675	0.921	0.368	0.667	0.755	0.673
1.07	1.200	1.566	1.032	1.167	1.309	1.208
1.42	2.022	2.434	1.655	1.952	2.269	2.170
1.78	3.961	4.490	3.983	3.757	4.177	4.546



**Şekil 4.8:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.17:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

mol/L	Yükleme Değerleri (Z)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	-	-	-	-	-	-
0.36	1.508	2.285	0.902	1.797	1.658	1.428
0.71	1.236	1.471	0.825	1.227	1.319	1.233
1.07	1.115	1.248	1.038	1.101	1.159	1.118
1.42	1.026	1.087	0.956	1.014	1.064	1.050
1.78	0.980	1.003	0.981	0.969	0.990	1.006



**Şekil 4.9:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.18:** TPA' nın farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

mol/L	Ekstraksiyon Verimliliği (%E)					
TPA	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	8.39	25.96	1.85	18.96	16.83	8.48
0.36	24.59	37.25	14.71	29.30	27.03	23.29
0.71	40.31	47.95	26.90	40.00	43.00	40.22
1.07	54.54	61.03	50.78	53.85	56.69	54.70
1.42	66.91	70.88	62.33	66.12	69.41	68.45
1.78	79.84	81.79	79.93	78.98	80.68	81.97

#### 4.2.7. TOPO Varlığında Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Asetik asidin sulu çözeltilerinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TOPO kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç asetik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen, çözücü-TOPO birlikteliğinin oluşturduğu, organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.19 ve Tablo 4.20' de yer verilmiştir.

**Tablo 4.19:** TOPO varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	1.432	1.171	1.579	0.973	1.193	1.270
0.36	1.056	0.942	1.169	0.736	1.118	1.135
0.71	0.842	0.786	0.885	0.602	1.031	0.958
1.07	0.658	0.621	0.648	0.554	0.902	0.821
1.42	0.591	0.487	0.474	0.414	0.816	0.681
1.78	0.434	0.401	0.385	0.337	0.723	0.579

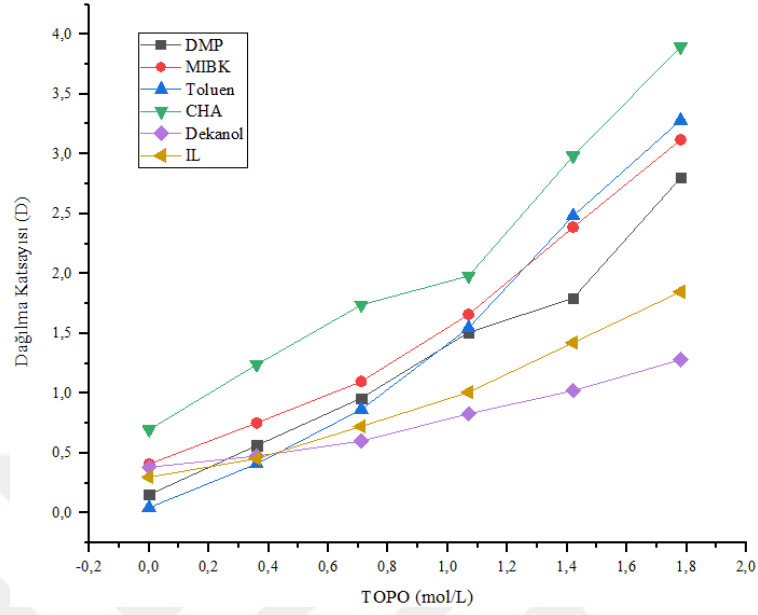
**Tablo 4.20:** TOPO varlığında asetik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.218	0.479	0.071	0.677	0.457	0.380
0.36	0.594	0.708	0.481	0.914	0.532	0.515
0.71	0.808	0.864	0.765	1.048	0.619	0.692
1.07	0.992	1.029	1.002	1.096	0.748	0.829
1.42	1.059	1.163	1.176	1.236	0.834	0.969
1.78	1.216	1.249	1.265	1.313	0.927	1.071

#### 4.2.8. TOPO-Çözücü Sisteminin Asetik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.19 ve Tablo 4.20' de sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

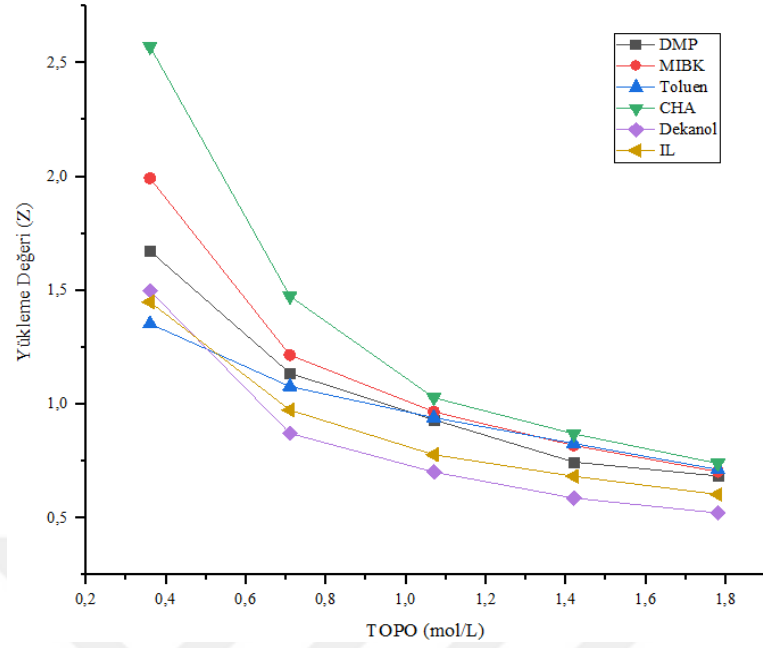
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TOPO' nun değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.10 - Şekil 4.12 aralığında ve Tablo 4.21 - Tablo 4.23 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.10:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

**Tablo 4.21:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

(mol/L)	Dağılma Katsayıları (D)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Deanol	IL
0.00	0.152	0.409	0.045	0.696	0.383	0.299
0.36	0.563	0.752	0.411	1.241	0.476	0.454
0.71	0.959	1.099	0.865	1.739	0.601	0.723
1.07	1.509	1.659	1.546	1.981	0.829	1.009
1.42	1.794	2.388	2.483	2.983	1.022	1.423
1.78	2.801	3.118	3.282	3.897	1.281	1.848

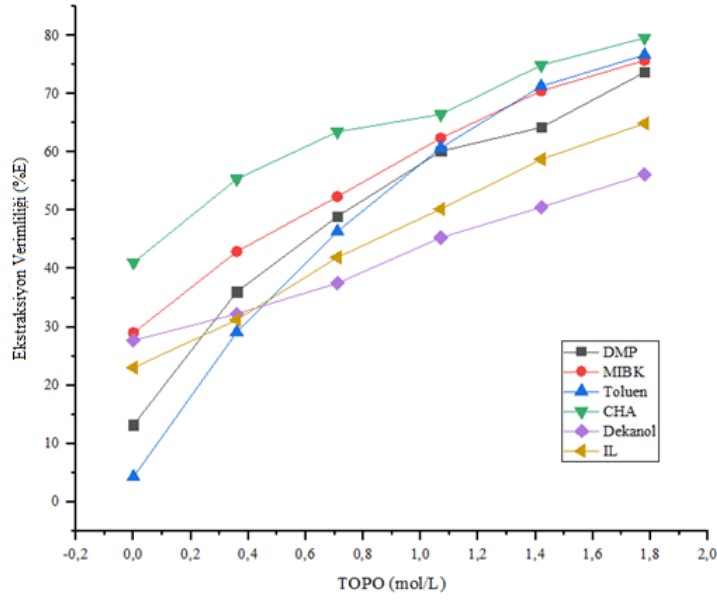


**Şekil 4.11:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.22:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

(mol/L)	Yükleme Değerleri (Z)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
-	-	-	-	-	-	-
0.36	1.673	1.993	1.353	2.571	1.497	1.449
0.71	1.136	1.216	1.077	1.474	0.871	0.974
1.07	0.931	0.966	0.940	1.028	0.701	0.777
1.42	0.745	0.818	0.827	0.869	0.587	0.682
1.78	0.684	0.703	0.712	0.739	0.521	0.603





**Şekil 4.12:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.23:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, asetik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

(mol/L)	Ekstraksiyon Verimliliği (%E)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	13.21	29.01	4.31	41.05	27.70	23.04
0.36	36.03	42.93	29.14	55.38	32.25	31.21
0.71	48.96	52.37	46.39	63.49	37.52	41.95
1.07	60.14	62.39	60.73	66.45	45.31	50.22
1.42	64.21	70.48	71.29	74.89	50.54	58.73
1.78	73.69	75.71	76.65	79.58	56.15	64.89

#### 4.2.9. TOPO Varlığında Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Malik asidin sulu çözeltisinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TOPO kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç malik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.24 ve Tablo 4.25' te yer verilmiştir.

**Tablo 4.24:** TOPO varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.837	0.801	0.825	0.830	0.837	0.813
0.36	0.705	0.688	0.745	0.679	0.799	0.746
0.71	0.638	0.547	0.598	0.549	0.772	0.637
1.07	0.471	0.430	0.476	0.434	0.733	0.598
1.42	0.380	0.349	0.377	0.344	0.690	0.544
1.78	0.287	0.283	0.284	0.267	0.623	0.438

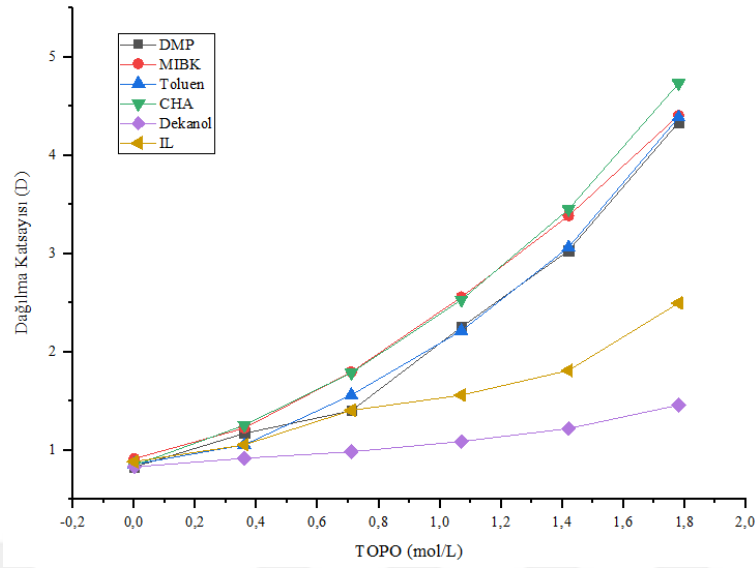
**Tablo 4.25:** TOPO varlığında malik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.693	0.729	0.705	0.700	0.693	0.717
0.36	0.825	0.842	0.785	0.851	0.731	0.784
0.71	0.892	0.983	0.932	0.981	0.758	0.893
1.07	1.059	1.100	1.054	1.096	0.797	0.932
1.42	1.150	1.181	1.153	1.186	0.840	0.986
1.78	1.243	1.247	1.246	1.263	0.907	1.092

#### 4.2.10. TOPO-Çözücü Sisteminin Malik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.24 ve Tablo 4.25' te sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

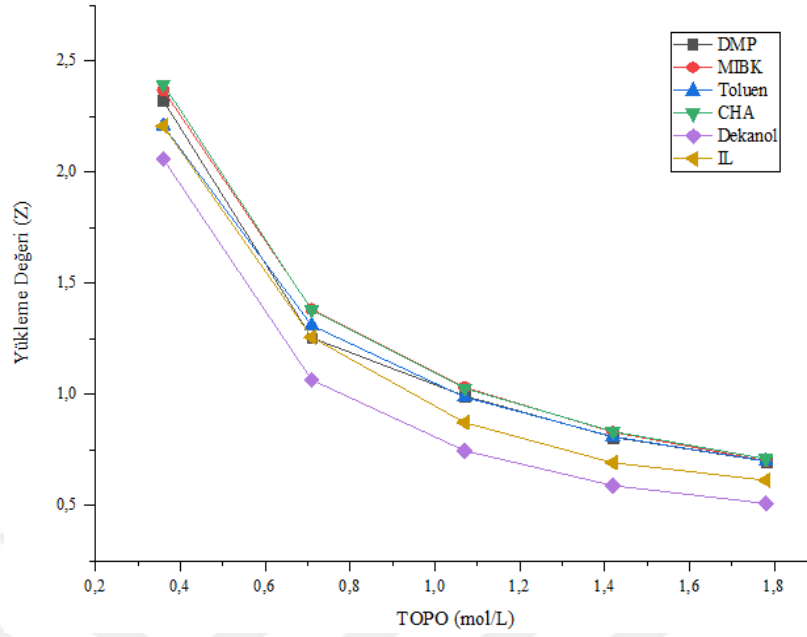
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TOPO' nun değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.13 - Şekil 4.15 aralığında ve Tablo 4.26 - Tablo 4.28 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.13:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

**Tablo 4.26:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

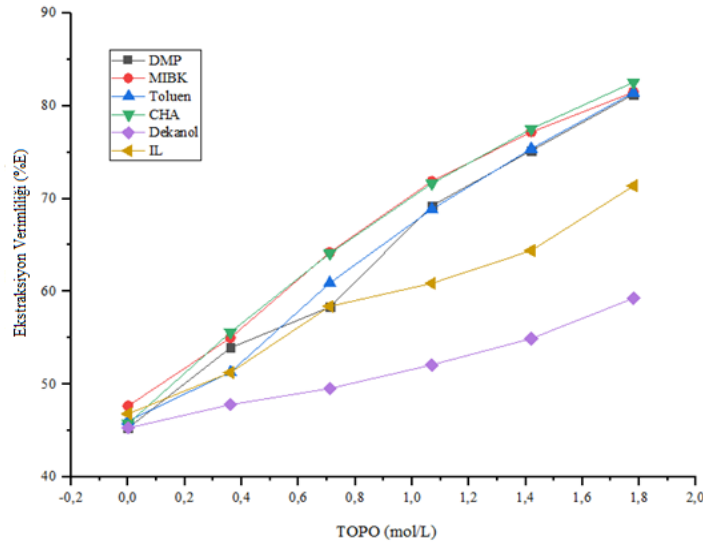
(mol/L)	Dağılma Katsayıları (D)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	0.828	0.911	0.854	0.843	0.828	0.881
0.36	1.170	1.223	1.053	1.253	0.916	1.052
0.71	1.399	1.795	1.559	1.786	0.982	1.404
1.07	2.251	2.557	2.213	2.528	1.088	1.557
1.42	3.029	3.385	3.063	3.450	1.218	1.810
1.78	4.335	4.405	4.387	4.731	1.456	2.495



**Şekil 4.14:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.27:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

(mol/L)	Yükleme Değerleri (Z)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	-	-	-	-	-	-
0.36	2.321	2.368	2.208	2.394	2.058	2.207
0.71	1.255	1.382	1.311	1.380	1.066	1.257
1.07	0.994	1.032	0.988	1.028	0.748	0.874
1.42	0.809	0.831	0.811	0.834	0.591	0.693
1.78	0.700	0.702	0.701	0.711	0.510	0.615



**Şekil 4.15:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.28:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, malik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

(mol/L)	Ekstraksiyon Verimliliği (%E)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	45.29	47.67	46.05	45.75	45.30	46.83
0.36	53.92	55.01	51.30	55.61	47.80	51.27
0.71	58.31	64.22	60.92	64.11	49.55	58.40
1.07	69.24	71.88	68.88	71.66	52.10	60.89
1.42	75.18	77.19	75.39	77.53	54.92	64.41
1.78	81.25	81.50	81.44	82.55	59.28	71.39

#### 4.2.11. TOPO Varlığında Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonu, 298.15 °K

Formik asidin sulu çözeltisinden ayrılması için, seçilen çözücülerle ve reaktif olarak TOPO kullanımında 298.15 °K sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bilinen başlangıç formik asit konsantrasyonuna göre, su fazında değişen asit konsantrasyonu ve aynı doğrultuda gerçekleşen organik fazda asit konsantrasyonu değişimlerine, sırasıyla Tablo 4.29 ve Tablo 4.30' da yer verilmiştir.

**Tablo 4.29:** TOPO varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen su fazındaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Su Fazı Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	1.614	1.546	2.148	1.998	1.984	1.923
0.36	1.367	1.335	1.914	1.607	1.794	1.753
0.71	1.240	1.068	1.520	1.274	1.644	1.500
1.07	0.921	0.843	1.179	1.001	1.462	1.252
1.42	0.746	0.686	0.885	0.777	1.279	1.069
1.78	0.566	0.558	0.643	0.607	1.106	0.865

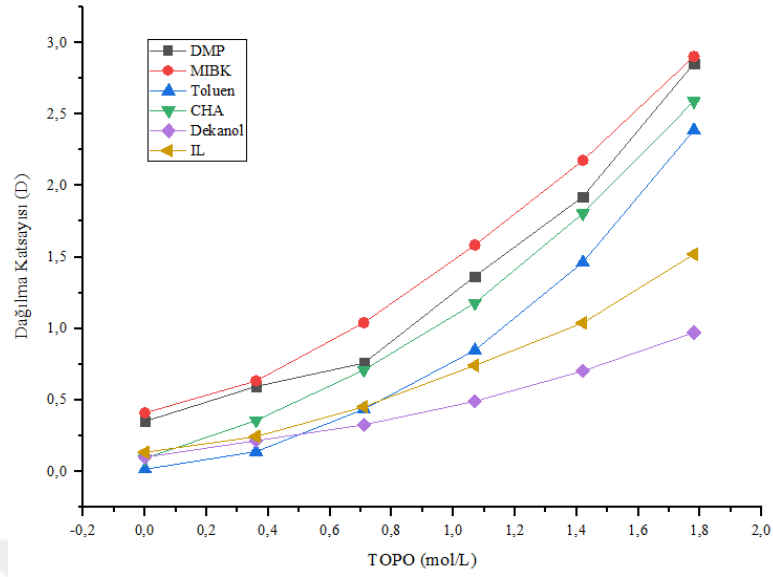
**Tablo 4.30:** TOPO varlığında formik asidin reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen organik fazdaki konsantrasyon değerleri.

(mol/L)	% Organik Faz Asit Konsantrasyonları (mol/L)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	İL
0.00	0.566	0.634	0.032	0.182	0.196	0.257
0.36	0.813	0.845	0.266	0.573	0.386	0.427
0.71	0.940	1.112	0.660	0.906	0.536	0.680
1.07	1.259	1.337	1.001	1.179	0.718	0.928
1.42	1.434	1.494	1.295	1.403	0.901	1.111
1.78	1.614	1.622	1.537	1.573	1.074	1.315

#### 4.2.12. TOPO-Çözücü Sisteminin Formik Asit Reaktif Ekstraksiyonuna Ait D, Z ve % E Değerleri

Tablo 4.29 ve Tablo 4.30' da sunulan verilerden yola çıkılarak, reaktif ekstraksiyonun etkinliğini belirten önemli parametrelerden; dağılma katsayısı, yükleme değerleri ve % ekstraksiyon verimliliği değerleri denklem (2.6), (2.7), (2.8) takip edilerek bulunmuştur.

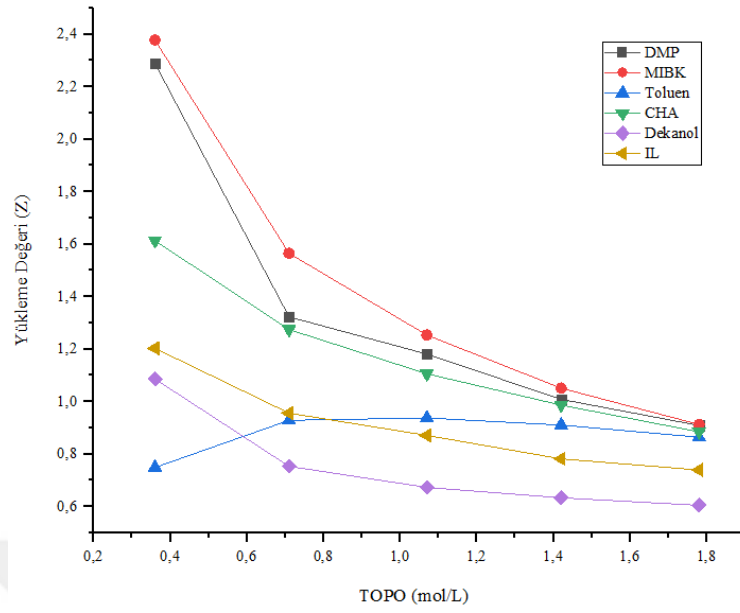
Ekstraksiyon sonucunda, reaktif olan TOPO' nun değişen konsantrasyonlarında her bir çözücü için elde edilen verilere Şekil 4.16 - Şekil 4.18 aralığında ve Tablo 4.31 - Tablo 4.33 aralığında yer verilmiştir.



**Şekil 4.16:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

**Tablo 4.31:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen dağılma katsayıları.

(mol/L)	Dağılma Katsayıları (D)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluen	CHA	1-Dekanol	IL
0,00	0,351	0,410	0,015	0,091	0,099	0,134
0,36	0,595	0,633	0,139	0,357	0,215	0,244
0,71	0,758	1,041	0,435	0,711	0,326	0,453
1,07	1,367	1,585	0,848	1,179	0,491	0,742
1,42	1,923	2,177	1,464	1,806	0,704	1,040
1,78	2,855	2,905	2,389	2,591	0,972	1,521

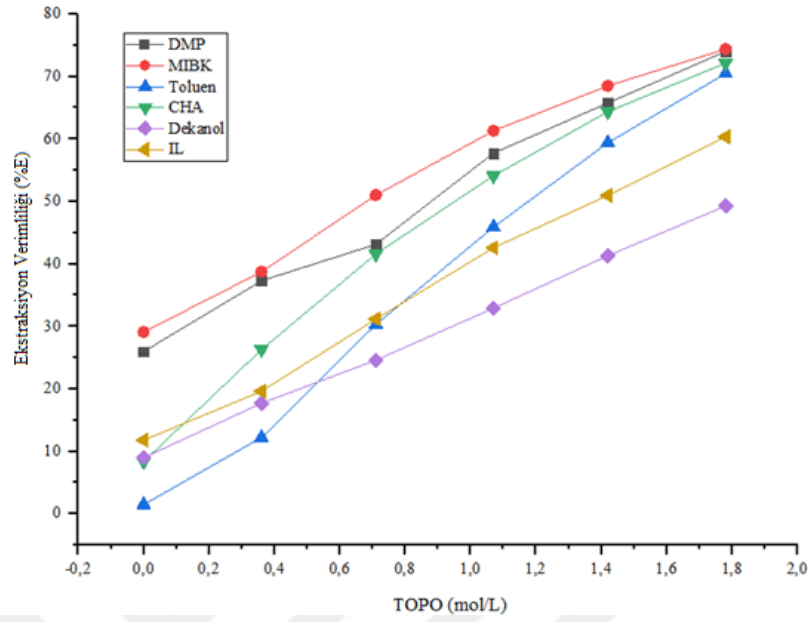


**Şekil 4.17:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

**Tablo 4.32:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen yükleme değerleri.

(mol/L)	Yükleme değerleri (Z)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	-	-	-	-	-	-
0.36	2.288	2.377	0.749	1.613	1.086	1.203
0.71	1.323	1.565	0.929	1.275	0.754	0.956
1.07	1.181	1.254	0.938	1.106	0.673	0.871
1.42	1.009	1.051	0.911	0.987	0.634	0.782
1.78	0.909	0.913	0.865	0.885	0.605	0.740





**Şekil 4.18:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

**Tablo 4.33:** TOPO' nun farklı konsantrasyon değerleri için, formik aside ait reaktif ekstraksiyon denemelerinden elde edilen ekstraksiyon verimliliği.

(mol/L)	Ekstraksiyon Verimliliği (%E)					
TOPO	DMP	MIBK	Toluene	CHA	1-Dekanol	IL
0.00	25.97	29.09	1.48	8.37	8.99	11.78
0.36	37.31	38.76	12.21	26.29	17.70	19.61
0.71	43.13	51.01	30.29	41.57	24.60	31.18
1.07	57.76	61.32	45.90	54.10	32.92	42.59
1.42	65.78	68.52	59.42	64.37	41.32	50.97
1.78	74.06	74.39	70.49	72.15	49.28	60.34

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada asetik, malik ve formik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmaları incelenmiştir. Ayırma işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktif ekstraksiyon yöntemi için biri amin esaslı, diğeri alkil fosfin oksit grubu içeren iki farklı kompleksleştirme ajanı kullanılmıştır. Ayrıca her iki proses için de farklı çözücüler kullanılarak, çözücü seçiminin ayırma verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir. Seçilen çözücüler içerisinde, özellikle son dönemde pek çok araştırmaya konu olan iyonik sıvılar da yer almaktadır. İyonik sıvılar içinden uygun olduğu düşünülen bir çözücünün, geleneksel çözücülere göre etkinliğinin karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle yapılan ayırma işleminin sonuçları incelendiğinde; ekstraksiyon verimliliği değerlerinin minimum ve maksimum olmak üzere; asetik asit için % (4.31 - 41.05), malik asit için % (45.29 - 47.67) ve formik asit için % (1.48 - 29.09) arasında değiştiği bulunmuştur. Bu veriler, elde edilen en yüksek ayırma verimliliğinin yüksek molekül ağırlığındaki aside ait olduğunu göstermektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm asit ve çözücüler için sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi ayırma veriminin %50' nin altında olduğu ve bununla birlikte bütün dağılma katsayısı değerlerinin 1' in altında olduğu görülmektedir.

Reaktif ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, tüm asit ve çözücüler için ortama reaktif eklenmesiyle ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Buna göre, seçilen karboksilik asitler için reaktif ekstraksiyon yönteminin sıvı-sıvı ekstraksiyona nazaran daha başarılı bir ayırma gerçekleştirdiğini söylemek mümkündür. Sıvı-sıvı ekstraksiyon denemelerine benzer şekilde reaktif ekstraksiyon denemelerinde de ayırma etkinliğinin asit molekül ağırlığı arttıkça arttığı görülmüştür. Bu durumda ayırma etkinliği aşağıdaki molekül ağırlığı sıralamasında olduğu gibi gerçekleşmiştir;

$$MA_{\text{malik asit}} > MA_{\text{asetik asit}} > MA_{\text{formik asit}}$$

Tez çalışması kapsamında reaktif ekstraksiyon, reaktif türünün ekstraksiyona etkisinin incelenebilmesi için, 2 farklı reaktif madde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki reaktif konsantrasyonunun en yüksek olduğu (1.78 mol/L) denemelerde; TPA reaktifi ile proses verimliliği değerlerinin asetik asit için % (95.03 – 98.44), malik asit için % (98.77 – 99.51) ve formik sit için % (78.98 – 81.97) arasında değiştiği görülmektedir. TOPO reaktifi ile

gerçekleşen reaktif ekstraksiyonda ise ekstraksiyon verimliliklerinin; asetik asit için % (56.15 – 76.98), malik asit için % (59.28 – 82.55) ve formik asit için % (49.28 – 74.06) arasında değiştiği görülmektedir. Ekstraksiyon verimliliği değerleri ve dağılma katsayıları ışığında TPA bileşiğinin reaktif olarak etkinliğinin TOPO' dan daha yüksek olduğu söylenebilir.

Reaktif ekstraksiyon yöntemiyle yapılan ayırma işlemleri üzerine etkisi incelenen bir diğer parametre çözücü çeşidinin etkisidir. Tez çalışması kapsamında özellikle iyonik sıvılar sınıfında yer alan 1-Butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat bileşiğinin çözücü olarak geleneksel çözücülerle karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda farklı kimyasal gruplara sahip MIBK, toluen, CHA, 1-dekanol, DMP bileşikleri çözücü olarak kullanılmış ve bu çözücülere kıyasla IL bileşiğinin etkinliği incelenmiştir. TPA reaktifinin kullanıldığı reaktif ekstraksiyon deneylerinde çözücü olarak IL kullanılarak hazırlanan organik faz karışımları ile elde edilen sonuçlarda en yüksek dağılma katsayısı ve ekstraksiyon verimliliği elde edildiği görülmektedir. TOPO reaktifi ve IL çözücüsünün kullanıldığı deneylerde, diğer çözücülere yakın ekstraksiyon verimliliği ve dağılma katsayısı değerleri elde edilmiştir. TOPO – IL sistemi ile reaktif ekstraksiyonda asetik asit ve malik asit için en yüksek ekstraksiyon verimliliği çözücü olarak CHA kullanımında, formik asit için ise çözücü olarak MIBK kullanıldığı durumda elde edilebilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar özetlendiğinde;

- Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması için reaktif ekstraksiyon yönteminin ayırma etkinliğinin, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre çok daha yüksek olduğu,
- Sıvı-sıvı ve reaktif ekstraksiyon için, asit molekül ağırlığı arttıkça asidin ekstraksiyon verimliliğinin arttığı
- Reaktif ekstraksiyon yöntemiyle yapılan ayırma işlemlerinde reaktif miktarının artırılmasıyla tüm asit ve çözücüler için ayırma veriminin arttığı,
- Seçilen karboksilik asitler için TPA bileşiğinin, TOPO bileşiğinden daha yüksek ayırma etkinliği sağlayan bir reaktif olduğu, fakat ayırma etkinliği ikinci planda tutulacak olursa TOPO-IL sistemlerinin çevresel fayda açısından daha avantajlı olduğu

- Kullanılan iyonik sıvı bileşiminin karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasında başarılı ve uygun bir çözücü olduğu, söylenebilir.

Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ışığında ileride, yeşil çözücüler kapsamında yer alan iyonik sıvı bileşikleri ile farklı reaktifler kullanılarak çalışmalar yapılmasının önem arz ettiği öngörülmektedir. Böylece reaktif ekstraksiyon yöntemi ile karboksilik asitlerin sulu ortamlarından daha yüksek verimler ve çevreci yollar ile ayrılması mümkün olabilecektir.



## KAYNAKLAR

- [1]. Holtzaple, M.T., Davison, R.R., 2002, Process for recovering low-boiling acids, *United States Patent Application Publication*, US 20020038058A1.
- [2]. Çetinkaya, D., 2012, *Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla ayrılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [3]. Arısoy, Ç., 2005, *Karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda çözücü seçimi ve sıvı-sıvı denge verilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [4]. Lopez-Garzon, C.S., Straathof, A.J.J., 2014, Recovery of carboxylic acid produced by fermentation, *Biotechnology advances*, 32 (5), 873-904.
- [5]. Xu, Z., Shi, Z., Jiang L., 2011, *Acetic and propionic acids*, Comprehensive biotechnology (second edition), In: Moo-Young, M. (ed.), Volume 3, Elsevier, ISBN: 978-0-08-088504-9, 189-199.
- [6]. Van Maris, A.J., Geertman, J.M., Vermeulen, A., Groothuizen, M.K., Winkler, A.A., Piper, M.D., van Dijken, J.P., Pronk, J.T., 2004, Directed evolution of pyruvate decarboxylase-negative *Saccharomyces cerevisiae*, yielding a C2 independent, glucose-tolerant, and pyruvate-hyperproducing yeast, *Applied environmental microbiology*, 70, 159-166.
- [7]. Straathof, A.J.J., Sie, S., Franco, T.T., van der Wielen, L.A.M., 2005, Feasibility of acrylic acid production by fermentation, *Applied microbiology and biotechnology*, 67, 727-734.
- [8]. Miller, C., Fosmer, A., Rush, B., McMullin, T., Beacom, D., Suominen, P., 2011, *Industrial production of lactic acid*, Comprehensive biotechnology (second edition), In: Moo-Young, M. (ed.), Volume 3, Elsevier, ISBN: 978-0-08-088504-9, 179-188.
- [9]. McKinlay, J.B., Vieille, C., Zeikus, J.G., 2007, Prospects for a bio-based succinate industry, *Applied microbiology and biotechnology*, 76, 727-740.
- [10]. Straathof, A.J.J., Van Gulik, W.M., 2012, *Production of fumaric acid by fermentation*, Reprogramming microbial metabolic pathways, In: Wang, X., Chen, J., Quinn, P. (ed.), Springer, Dordrecht, ISBN: 978-94-007-5055-5, 225-240.
- [11]. Otto, C., Yovkova, V., Barth, G., 2011, Overproduction and secretion of alpha-ketoglutaric acid by microorganisms, *Applied microbiology and biotechnology*, 92, 689-695.
- [12]. Zelle, R.M., de Hulster, E., van Winden, W.A., de Waard, P., Dijkema, C., Winkler, A.A., Geertman, J.M., van Dijken, J.P., Pronk, J.T., van Maris, A.J., 2008, Malic acid production by *Saccharomyces cerevisiae*: Engineering of pyruvate carboxylation, oxaloacetate reduction, and malate export, *Applied environmental microbiology*, 74, 2766-2777.

- [13]. Soccol, C.R., Vandenberghe, L.P.S., Rodrigues, C., Pandey, A., 2006, New perspectives for citric acid production and application, *Food technology and biotechnology*, 44 (2), 141-149.
- [14]. Aşçı, Y.S., 2013, *Çeşitli sentetik membranların karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanımının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [15]. Kumar, S., Babu, B.V., 2008, Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction, *Journal of future engineering and technology*, 3, 21–28.
- [16]. Tamada, J.A., King, C.J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants 3. Effect of temperature, water coextraction, and process considerations, *Industrial & engineering chemistry research*, 7 (29), 1333-1338.
- [17]. Kim, J.H., Na, J.G., Shim, H.J., Chang, Y.K., 2012, Modeling of ammonium lactate recovery and impurity removal from simulated fermentation broth by nanofiltration, *Journal of membran science*, 396, 110-118.
- [18]. Timmer, J.M.K., Kromkamp, J., Robbertsen, T., 1994, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *Journal of membran science*, 92, 185-197.
- [19]. Choi, J.H., Fukushi, K., Yamamoto, K., 2008, A study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes, *Separation and purification technology*, 59, 17-25.
- [20]. Wennersten, R., 1983, Extraction of carboxylic acid from fermentation broth in using solution of tertiary amine, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2, 85–94.
- [21]. Hartl, J., Marr, R., 1993, Extraction processes for bioproduct separation, *Separation science and technology*, 28 (1-3), 805–819.
- [22]. Cascaval D. and Galaction A.I., 2004, New extraction techniques on bioseparations 1. reactive extraction, *Chemistry & industry*, 58 (9), 375-386.
- [23]. Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F., Pangarkar, V. G., 2002, Reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics, *Journal of biotechnology*, 97 (1), 59–68.
- [24]. Wasewar, K.L., Heesink, A.B.M., Versteeg, G.F., Pangarkar, V.G., 2002, Equilibria and kinetics for reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in decanol, *Journal of chemical technology & biotechnology*, 77 (9), 1068–1075.
- [25]. Bart, H.J., 2003, Reactive extraction in stirred columns, *Chemical engineering technology*, 26 (7), 723-731.
- [26]. Oliveira, F.S., Araujo, J.M.M., Ferreira, R., Rebelo, L.P.N., Marrucho, I.M., 2012, Extraction of L-lactic, L-malic and succinic acids using phosphonium based-ionic liquids, *Separation and purification technology*, 85, 137-146.

- [27]. Uslu, H., 2005, *Bazı hidroksi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasının incelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [28]. Kojic, A.B., Planinic, M., Tomas, S., Bilic, M., Velic, D., 2007, Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds, *Journal of food engineering*, 81 (1), 236-242.
- [29]. Holten, C.H., Rehbinder, D., 1971, Lactic acid: properties and chemistry of lactic acid and derivatives, *Springer, Berlin, Germany, 1st edition*.
- [30]. Marr, R., Bart, H. J., 1982, Solvent-extraction, *Chemie ingenieur technik*, 54 (2), 119–129.
- [31]. Datta, D., Kumar, S., Uslu, H., 2015, Status of the reactive extraction as a method of separation, *Journal of chemistry*, ID: 853789.
- [32]. Perry, R.H., Green D., 1997, *Liquid-liquid extraction operations and equipment*, Perry's chemical engineers' handbook, In: Green, D.W. (ed.), Chapter 15, Mc Graw Hill Companies, USA, ISBN: 0-07-049841-5, 1296-1298.
- [33]. Müller, E., Berger, R., Blass, E., Sluyts, D., Pfennig, A., 2008, Liquid-Liquid Extraction, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
- [34]. Akdoğan, A.Y., 2015, Ayırma prosesleri-ekstraksiyon, *İnovatif kimya dergisi*, sayı 18, 19.
- [35]. Painer, D., Lux, S., Graftschafter, A., Toth, A., Siebenhofer, M., 2017, Isolation of carboxylic acids from biobased feedstock, *Chemie ingenieur technik*, 89 (1-2), 161-171.
- [36]. Hong, Y.K., Hong, W.H., Han, D.H., 2001, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, *Biotechnology and bioprocess engineering*, 6, 386-394.
- [37]. Ijmker, H.M., Gramblicka, M., Kersten, S.R.A., van der Ham, A.G.J., Schuur, B., 2014, Acetic acid extraction from aqueous solutions using fatty acids, *Separation and purification technology*, 125, 256-263.
- [38]. McKinlay, J.B., Vieille, C., Zeikus, J.G., 2011, Prospects for a bio-based succinate industry, *Bioprocess biosystems engineering*, 34, 779-787.
- [39]. Kertes, A.S., King, C.J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnology and bioengineering*, 28 (2), 269–282.
- [40]. Henczka, M., Djas, M., 2016, Reactive extraction of acetic acid and propionic acid using supercritical carbon dioxide, *The journal of supercritical fluids*, 110, 154-160.
- [41]. Hong, Y.K., Hong, W.H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, *Bioprocess engineering*, 22 (4), 281-284.
- [42]. Kahya, E., Bayraktar, E., Mehmeto, G. U., 2001, Optimization of process parameters for lactic acid extraction, *Turkish journal of chemistry*, 25, 223-230.

- [43]. Yang, S., White, S. A., Hsu, S., 1991, Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH, *Industrial and engineering chemistry research*, 30 (6), 1335-1342.
- [44]. Asit Ticaret, 2011, *Asetik asit*, <http://www.asit.com.tr/asetik-asit.html>, [Ziyaret Tarihi: 01.11.2017].
- [45]. İnovatif kimya dergisi, 2017, *Asetik asit CH<sub>3</sub>COOH*, <http://inovatifkimyadergisi.com/asetik-asit-ch3cooh>, [Ziyaret Tarihi: 01.11.2017].
- [46]. Garipoğlu, M.P., 2016, *Güvenlik bilgi formu asetik asit*, <http://www.akkim.com.tr/ca/docs/B0CC65D20A094FE28C74B8A46D3B5F/D45DE3565D244C19888FF782919D6F27.pdf>, 20-21, [Ziyaret Tarihi: 01.11.2017].
- [47]. Uludağ, B., 2016, *Asetik asidin zayıflama programında olan hastalarda kilo kaybına ve depresyon durumuna etkisi*, Yüksek Lisans, İstanbul Medipol Üniversitesi.
- [48]. Nanda, K., Taniguchi, M., Ujike, S., Ishihara, N., Mori, H., Ono, H. Ve Murooka, Y., 2001, Characterization of acetic acid bacteria in traditional acetic acid fermentation of rice vinegar (komesu) and unpolished rice vinegar (kurosu) produced in Japan, *Applied and environmental microbiology*, 67 (2), 986-990.
- [49]. *Formik asit formülü*, <https://www.formul.gen.tr/formik-asit-formulu.html>, [Ziyaret Tarihi: 01.11.2017].
- [50]. Wikipedia, 2018, *Formic acid*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Formic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid), [Ziyaret Tarihi: 02.11.2017].
- [51]. İnci, İ., 2000, *Bazı hidroksi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [52]. Eren, Ü., 2006, *İmmobilize fumaraz enzimiyle l-malik asit üretimi*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi.
- [53]. *Malik asit*, <https://www.asit.gen.tr/malik-asit.html>, [Ziyaret Tarihi: 02.11.2017].
- [54]. Science Lab., 2013, *Material safety data sheet DL-Malic acid MSDS*, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927566>, [Ziyaret Tarihi: 02.11.2017].
- [55]. National center for biotechnology information, 2005, *Tripropylamine*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tripropylamine#section=Top>, [Ziyaret Tarihi: 01.11.2017].
- [56]. Tamada, J.A., Kertes, A.S., King, C.J., 1990, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling, *Industrial & engineering chemistry research*, 7 (29), 1319-1326.



- [57]. Sigma Aldrich, *Tripropylamine*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/143979?lang=en&region=TR>, [Ziyaret Tarihi: 02.11.2017].
- [58]. BASF, *Tripropylamine*, <https://pharmaceutical.basf.com/en/APIs-Raw-Materials/Tripropylamine.html>, [Ziyaret Tarihi: 02.11.2017].
- [59]. Prochaska, K., Walczak, M., Staszak, K., 2002, Estimation of trioctylphosphine oxide (TOPO) diffusion coefficients by dynamic adsorption measurements in model extraction systems, *Journal of colloid and interface science*, 248 (1), 143-148.
- [60]. PubChem, 2005, *Trioctylphosphineoxide*, [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trioctylphosphine\\_oxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trioctylphosphine_oxide#section=Top), [Ziyaret Tarihi: 04.11.2017].
- [61]. Golob, J., Grllc, V., Zadnlk , B., 1981, Extraction of Acetic Acid from Dilute Aqueous Solutions with Trioctylphosphine Oxide, *Industrial Engineering Chemistry Process Design ad Development*, 20 (3), 433–435.
- [62]. Ricker, N.L., Michaels, J.N., King, C.J.J., 1979, Solvent properties of organic bases for extraction of acetic acid from water, *Journal of Separation Process Technology*, 1(1), 36-41.
- [63]. Sigma Aldrich, *Trioctylphosphineoxide*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/trioctylphosphineoxide386637850211?lang=en&region=TR>, [Ziyaret Tarihi: 13.02.2018].
- [64]. Science Lab., 2013, *Material safety data sheet Trioctylphosphineoxide MSDS*, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927566>, [Ziyaret Tarihi: 14.02.2018].
- [65]. Science Lab., 2013, *Material safety data sheet MIBK Methyl isobutyl ketone MSDS*, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925337>, [Ziyaret Tarihi: 14.02.2018].
- [66]. PubChem, 2005, *Methyl Isobutyl Ketone*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Methyl-2-pentanone#section=Top>, [Ziyaret Tarihi: 14.02.2018].
- [67]. The Dow Chemical Company, *Methyl Isobutyl Ketone*, [https://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/solvents/methyl\\_isobutyl\\_ketone\\_tds/methyl\\_isobutyl\\_ketone.pdf](https://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/solvents/methyl_isobutyl_ketone_tds/methyl_isobutyl_ketone.pdf), [Ziyaret Tarihi: 15.02.2018].

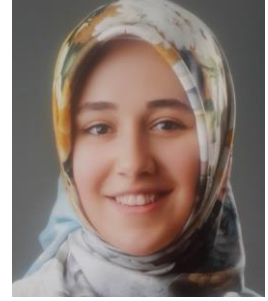
- [68]. Kawai, T., Zhang, Z.W., Takeuchi, A., Miyama, Y., Sakamoto, K., Higashikawa, K., Ikeda, M., 2003, Methyl isobutyl ketone and methyl ethyl ketone in urine as biological markers of occupational exposure to these solvents at low levels, *International Archives of Occupational Environmental Health*, 76 (1), 17-23.
- [69]. Sigma Aldrich, *Methyl isobutyl ketone*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/vetec/v000239?lang=en&region=TR>, [Ziyaret Tarihi: 14.02.2018].
- [70]. PubChem, *Decyl alcohol*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-decanol#section=Top>, [Ziyaret Tarihi: 15.02.2018].
- [71]. Sigma Aldrich, *Cyclohexyl acetate*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/cyclohexylacetate1422062245711?lang=en&region=TR>, [Ziyaret Tarihi: 15.02.2018].
- [72]. PubChem, *Cyclohexyl acetate chemical and physical properties*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cyclohexylacetate#section=Chemical-and-Physical-Properties>, [Ziyaret Tarihi: 15.02.2018].
- [73]. Hefei TNJ Chemical Industry Co., Ltd., *Dimethyl phthalate*, <http://tr.tnjchem.com/uploadfile/attachment/ccbaa1649a5f66d130b455e32f1f8045.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 16.02.2017].
- [74]. Sigma Aldrich, *Dimethyl phthalate*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/dimethylphthalate1941813111311?lang=en&region=TR>, [Ziyaret Tarihi: 17.02.2018].
- [75]. PubChem, *Toluen*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene#section=Top>, [Ziyaret Tarihi: 17.02.2018].
- [76]. Martak, J., Schlosser, S., 2007, Extraction of lactic acid by phosphonium ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, 57 (3), 483-494.
- [77]. Chowdhury, S., Mohan, R.S., Scott, J.L., 2007, Reactivity of ionic liquids, *Tetrahedron*, 63 (11), 2363-2389.
- [78]. Carda-Broch, S., Berthod, A., Armstrong, D.W., 2003, Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375, 191-199.

- [79]. Kolancılar, H., 2010, Klasik çözücülere bir alternatif; iyonik sıvılar, *Trakya Üniversitesi mühendislik bilimleri dergisi*, 11 (2), 90-100.
- [80]. Sharma, R., Mahajan, R.K., 2014, Influence of various additives on the physicochemical properties of imidazolium based ionic liquids: a comprehensive review, *RSC Advances*, 4 (2), 748-774.
- [81]. Dharaskar, S.A., Varma, M.N., Shende, D.Z., Yoo, C.K., Wasewar, K.L, 2013, Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel, *Arabian journal of chemistry*, 9 (4), 578-587.
- [82]. Santa Cruz, *1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, <http://datasheets.scbt.com/sc-251490.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 20.02.2018].

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Hilal METE  
 Doğum Yeri Fatih  
 Doğum Tarihi 12.09.1993  
 Uyruğu  T.C.  Diğer:  
 Telefon 0541 727 53 94  
 E-Posta Adresi hilalm@yildiz.edu.tr  
 Web Adresi <http://avesis.yildiz.edu.tr/hilalm/>



### Eğitim Bilgileri

#### Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi  
 Fakülte Mühendislik Fakültesi  
 Bölümü Kimya Mühendisliği  
 Mezuniyet Yılı Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

#### Yüksek Lisans

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

### Makale ve Bildiriler

1. Mete H., Aşçı Y.S., 2016, C vitamininin modifiye edilmiş Amberlite FPX 62 reçinesiyle fermantasyon ortamından ayrılmasının incelenmesi, *12. Ulusal kimya mühendisliği kongresi*, 106-106.
2. Mete H., Aşçı Y.S., 2018, Recovery by reactive extraction of formic acid from fermentation media using ionic liquid as green solvent, *ICECCE 2018: 20th International conference on environmental chemistry and chemical engineering*, 20 (9), 965-965.
3. Mete H., Aşçı Y.S., 2018, Using phosphonium based ionic liquid for recovery of acetic acid by reactive extraction, *ICECCE 2018: 20th International conference on environmental chemistry and chemical engineering*, 20 (9), 966-966.