T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN YEŞİL ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK SIVI MEMBRAN VE REAKTİF EKSTRAKSİYONLA GERİ KAZANIMI

Feride Naime TÜRK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 29.09.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. M. Lütfullah SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Doç. Dr. Y.Selim AŞÇI
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmamım her aşamasında engin bilgi ve deneyimlerini paylaşarak her konuda yardımcı olan bana yol gösteren, ve her türlü çalışma olanağını sağlayan ayrıca her türlü desteğini ve zamanını esirgemeden yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımları için Doç.Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda bana destek ve yardımcı olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca beni her zaman destekleyen ve her anımda yanımda olan sevgili aileme içten teşekkür ederim.

Haziran 2022 Feride Naime TÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **ivv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vviii**
TABLO LİSTESİ ..... **xxiiiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xvıii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1.KARBOKSİLİK ASİTLERİN AYRILMASI…… 5
2.2.MEMBRANLAR…… 6
2.2.1.Sıvı Membranlar……...8
2.2.1.1.Kütlesel Sıvı Membranlar……...11
2.2.1.2.Destekli Sıvı Membranlar……13
2.2.1.3.Emülsiyon Sıvı Membranlar……15
2.3.REAKTİF EKSTRAKSİYON……16
2.4.YEŞİL KİMYA VE YEŞİL ÖZÜCÜLER……..18
3. MALZEME VE YÖNTEM……..20
3.1.KARBOKSİLİK ASİTLER…….....20
3.1.1.Formik Asit (FA)…….20
3.1.2.Asetik Asit (AA) ……...22
3.1.3.Propiyonik Asit (PA) ……25
3.2.YEŞİL ÇÖZÜCÜLER……27
3.2.1. Siklo Pentilmetil Eter (CPME) …….27
3.2.2. 2-Metil tetrahidro furan (2-MTHF)..…….....29
3.3.TAŞIYICI REAKTİF……..31
3.3.1.Tribütil Fosfat (TBP)……...31
3.4.DENEYSEL YÖNTEM……..33

3.5. KARBOKSİLİK ASİTLERİN TRANSFER MEKANİZMASI……...35
4. BULGULAR.....37
4.1. SIVI MEMBRAN DENEMELERİ……...37
4.1.1. Formik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri……..37
4.1.1.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar……..37
4.1.1.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar…….43
4.1.1.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar…….49
4.1.2. Asetik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri……55
4.1.2.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar…….....55
4.1.2.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar…….61
4.1.2.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar…….67
4.1.2.4. Sıyırma Fazının 6 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar……..73
4.1.3. Propiyonik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri……..79
4.1.3.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar……79
4.1.3.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar……...85
4.1.3.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar……91
4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ…….....97
4.2.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi…….97
4.2.2. Formik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri……..98
4.2.3. Asetik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri……..100
4.2.4. Propiyonik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri……..102
5. TARTIŞMA VE SONUÇ……..……104
KAYNAKLAR……116
ÖZGEÇMİŞ……130

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Membran ayırmanın genel gösterimi	7
Şekil 2.2: Morfolojilerine göre membranların sınıflandırılması	8
Şekil 2.3: Sıvı membran tipleri	10
Şekil 2.4: Fazların yoğunluklarına bağlı olarak kütlesel sıvı membran çeşitleri	12
Şekil 2.5:İnce destekli sıvı membran	15
Şekil 2.6:Gözenekli fiber destekli sıvı membran	15
Şekil 2.7: Emülsiyon sıvı membran	16
Şekil 3.1: Formik asit	20
Şekil 3.2: Asetik asit	23
Şekil 3.3: Propiyonik asit	25
Şekil 3.4: CPME'nin iki farklı üretim yöntemi	27
Şekil 3.5: 2-MTHF'nin üretim şekli	29
Şekil 3.6: Tribütil fosfat	31
Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan düzenek	33
Şekil 3.8: Karboksilik asitlerin transfer mekanizması	36
Şekil 4.1: %10 FA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.	39
Şekil 4.2: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.	39
Şekil 4.3: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.	40
Şekil 4.4: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.	41
Şekil 4.5: %10 FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.	42

Şekil 4.6: %10 FA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 45

Şekil 4.7: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 45

Şekil 4.8: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 46

Şekil 4.9: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 47

Şekil 4.10: %10 FA - Membran – 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 48

Şekil 4.11: %10 FA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 51

Şekil 4.12: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 51

Şekil 4.13: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 52

Şekil 4.14: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 53

Şekil 4.15: %10 FA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 54

Şekil 4.16: %10 AA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 57

Şekil 4.17: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 57

Şekil 4.18: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 58

Şekil 4.19: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 59

Şekil 4.20: %10 10A - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 60

Şekil 4.21: %10 AA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 63

Şekil 4.22: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 63

Şekil 4.23: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 64

Şekil 4.24: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 65

Şekil 4.25: %10 AA - Membran - 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 67

Şekil 4.26: %10 AA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 69

Şekil 4.27: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 69

Şekil 4.28: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 70

Şekil 4.29: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 71

Şekil 4.30: %10 AA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 72

Şekil 4.31: %10 AA- CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 75

Şekil 4.32: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 75

Şekil 4.33: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 76

Şekil 4.34: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 6 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 77

Şekil 4.35: %10 AA - Membran - 6 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 78

Şekil 4.36: %10 PA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 81

Şekil 4.37: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 81

Şekil 4.38: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 82

Şekil 4.39: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 83

Şekil 4.40: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 84

Şekil 4.41: %10 PA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 87

Şekil 4.42: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 87

Şekil 4.43: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 88

Şekil 4.44: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 89

Şekil 4.45: %10 PA - Membran – 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 90

Şekil 4.46: %10 PA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 93

Şekil 4.47: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 93

Şekil 4.48: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi. 94

Şekil 4.49: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi. 95

Şekil 4.50: %10 PA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim. 96

Şekil 4.51: Rafinat fazdaki karboksilik asit konsantrasyonunun ($\%Asit_{,raf.}$) zamanla değişimi. 98

Şekil 4.52: Formik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri. 99

Şekil 4.53: Asetik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri. 101

Şekil 4.54: Propiyonik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri. 103

Şekil 5.1: Sıyırıcı faz su olduğu durumda membran fazda farklı TBP konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA,(b) AA, (c) PA. 105

Şekil 5.2: Membran fazda reaktan bulunmadığı durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA,(b) AA, (c) PA. 106

Şekil 5.3: Membran fazda 1 mol/L reaktan (TBP) bulunduğu durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA,(b) AA, (c) PA. 108

Şekil 5.4: Membran fazda 2 mol/L reaktan (TBP) bulunduğu durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA,(b) AA, (c) PA. 109

Şekil 5.5: Formik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S)değişimleri. 110

Şekil 5.6: Asetik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S)değişimleri. 110

Şekil 5.7: Propiyonik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S)değişimleri. 111

Şekil 5.8: Karboksilik asitlerin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme faz etkinlik E_B değerleri değişimleri. 111

Şekil 5.9: Karboksilik asitlerin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında sıyırma faz etkinlik E_S değerleri değişimleri. 111

Şekil 5.10: Karboksilik asitlerin (▲ FA, ■AA,♦ PA) farklı TBP konsantrasyonuna göre d, Z ve % E değerleri değişimleri (a: CPME; b: 2-MTHF). 113

Şekil 5.11: Karboksilik asitlerin farklı seyreltici ve TBP konsantrasyonuna fiziksel ve reaktif ekstraksiyon için d (a) ve % E (b) değerleri değişimleri. 114

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Karboksilik asitlerin kütlesel sıvı membranlar ile ayrılmasına yönelik literatür çalışmaları	13
Tablo 3.1: Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	21
Tablo 3.2: Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
Tablo 3.3: Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
Tablo 3.4: CPME'nin genel özellikleri	28
Tablo 3.5: 2-MTHF'nin genel özellikleri	30
Tablo 3.6: CPME ve diğer yeşil çözücülerin karşılaştırılmalı özellikleri	31
Tablo 3.7: Tribütil fosfatın kimyasal ve fiziksel özellikleri	32
Tablo 4.1: % FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.	38
Tablo 4.2: %10 FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.	42
Tablo 4.3: %10 FA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel	44
Tablo 4.4: %10 FA- Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S	48
Tablo 4.5: % 10 FA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.	50
Tablo 4.6: %10 FA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.	54
Tablo 4.7: %10 AA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemi deneysel sonuçları.	56
Tablo 4.8: % 10 AA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.	60
Tablo 4.9: %10 AA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.	62
Tablo 4.10: %10 AA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.	66

Tablo 4.11: %10 AA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları. 68

Tablo 4.12: %10 AA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri. 72

Tablo 4.13: %10 AA - Membran - 6 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları. 74

Tablo 4.14: %10 AA - Membran - 6 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri. 78

Tablo 4.15: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları. 80

Tablo 4.16: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri. 84

Tablo 4.17: % 10 PA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları. 86

Tablo 4.18: %10 PA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri. 90

Tablo 4.19: %10 PA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları. 92

Tablo 4.20: %10 PA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri. 96

Tablo 4.21: Formik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri. 98

Tablo 4.22: Asetik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri. 100

Tablo 4.23: Propiyonik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri. 102

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

d : Dağılma katsayısı

E_B : Besleme fazının ayırma etkinliği

E_S : Sıyırma fazının ayırma etkinliği

E : Ekstraksiyon etkinlik değeri

Z : Yükleme faktörü

C_{Ao} : Başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Asit,org}$: Organik fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Asit,raf}$: Rafinat fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Reaktan}$:Reaktanın (TBP) çözücü içerisindeki konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Asito,B}$: Besleme fazındaki başlangıç asit konsantrasyonu (%, mol/L)

$C_{Asit,B}$: Besleme fazında kalan asit konsantrasyonu (%, mol/L)

$C_{Asit,S}$: Sıyırma fazına geçen asit konsatrasyonu (%, mol/L)

Kısaltmalar **Açıklama**

CPME : Siklopentil metil eter

TBP : Tributil fosfat

2-MTHF : 2-metil tetrahidrofuran

PA : Propiyonik asit

AA : Asetik asit

FA : Formik asit

NaOH : Sodyum hidroksit

MeOH : Metanol

BLM : Kütlesel sıvı membranlar

SLM : Destekli sıvı membranlar

ELM : Emülsiyon sıvı membranlar

B : Besleme fazı

M : Membran faz

S : Sıyırma fazı

HCl : Hidroklorik asit

MTBE :Metil tert-bütil eter

Et2O :Di etileter

DME :Di metileter

THF :Tetra hidrofuran

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN YEŞİL ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK SIVI MEMBRAN VE REAKTİF EKSTRAKSİYONLA GERİ KAZANIMI

Feride Naime TÜRK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Karboksilik asitler bir veya daha fazla karboksilik asit grubuna sahip küçük organik asitlerdir. Bu asitler ya kimyasal sentez yolu ile petrol bazlı hammaddelerden ya da fermentasyon yolu ile karbonhidratlardan üretilmektedir. En yaygın kullanım alanları olarak gıda, ilaç ve kişisel bakım ürünleri sıralanabilir. Formik, asetik ve propiyonik asit en yaygın kullanılan karboksilik asitlerdir. Bu asitlere yaygın kullanım alanları nedeni ile artan talep, hem üretim hem de atık ortamlarından ayrılmalarını önemli hale getirmiştir.

Karboksilik asitlerin hem atık sularda hem de üretim ortamlarında seyreltik sulu çözeltiler halinde bulunması, bu maddelerin sulu ortamlardan ayrılmasına yönelik bilimsel ve endüstriyel çalışmaların büyük önem kazanmasına neden olmuştur.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve reaktif ekstraksiyon bu konuda sıklıkla kullanılan klasik ayırma yöntemleridir. Sıvı membranlar ise son yıllarda dikkat çekici alternatif ayırma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle formik, asetik ve propiyonik asitin sulu çözeltilerden ayrılmasına yönelik olarak sıvı membranla ayırma incelenmiştir. Sıvı membranlarla ayırma etkinliğinin klasik yöntemlerle karşılaştırılabilmesi amacı ile tezin ikinci kısmında incelenen asitler için reaktif ekstraksiyon yöntemi de uygulanmıştır.

Çevre açısından giderek artan hassasiyet göz önüne alınarak sıvı membranda membran faz olarak reaktif ekstraksiyonda ise seyreltici olarak yeşil çözücüler kullanılmıştır. Sıvı membran denemelerinde yeşil çözücü olarak siklopentil metil eter (CPME), taşıyıcı olarak ise tributil fosfat kullanılmıştır. Membran fazında taşıyıcı varlığı ve değişen konsantrasyonunun (0-2 mol/L TBP) ve sıyırma fazında farklı NaOH konsantrasyonunun (0-4 N NaOH) ayırma etkinliği üzerine etkisi araştırılmıştır.

Reaktif ekstraksiyon deneylerinde, seyreltici olarak farklı yeşil çözücüler CPME ve 2-metil tetrahidrofuran (2-MTHF) ve reaktan olarak tributil fosfat kullanılmıştır. Organik fazda farklı reaktan konsantrasyonunun (0-2 mol/L TBP) ve farklı çözücünün ayırma üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deneysel verilerden ayırma etkinlikleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Ekstraksiyon denemelerinde gerek fiziksel ekstraksiyon gerekse reaktif ekstraksiyon için CPME'nin, 2-MTHF 'ye göre daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Seyreltici olarak CPME kullanıldığı durumda gerek d gerekse %E değerlerinin artan reaktan konsantrasyonu ile arttığı, 2-MTHF seyreltici olduğu durumlarda ise d ve %E değerlerinde etkin bir değişim gözlenmediği görülmüştür. İncelenen iki çözücü içinde d ve %E değerlerinin PA>AA>FA şeklinde sıralandığı görülmektedir.

Aynı yeşil çözücü (CPME) ile sıvı membran ve reaktif ekstraksiyon sonuçları, besleme etkinliği ($\%E_B$) ve etkinlik (%E) değerleri açısından karşılaştırılmıştır. En yüksek etkinlik değerlerinin elde edildiği durum sıvı membran için membran-sıyırma faz 2 mol/L TBP-2 N NaOH durumu; reaktif ekstraksiyon için ise 2 mol/L TBP reaktan bulunduğu koşuldur. Bu koşullar için FA için $\%E_B$: 95,72 ve %E: 49,19; AA için $\%E_B$: 95,40 ve %E: 52,15 ve PA için $\%E_B$: 97,05 ve %E: 71,05 değerleri deneysel sonuçlardan hesaplanmıştır. Bu sonuçlar sıvı membran yönteminin

formik, asetik ve propiyonik asitin sulu çözeltilerinden ayrılmasında reaktif ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha etkin bir yöntem olarak değerlendirileceğini göstermektedir. Ayrıca FA, AA ve PA için sırasıyla 82,12; 78,01 ve 82,09 sıyırma etkinliği (%E_s)değerleri ile ekstraksiyon ve sıyırma işlemini tek aşamada birleştiren sıvı membran yönteminin bu asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımı için etkin bir yöntem olduğu göstermiştir.

Haziran 2022, 154 sayfa.

Anahtar kelimeler: karboksilik asit, sıvı membran, reaktif ekstraksiyon, yeşil çözücü

SUMMARY

Ph.D. THESIS

RECOVERY OF CARBOXYLIC ACIDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING GREEN SOLVENT IN LIQUID MEMBRANE AND REACTIVE EXTRACTION

Feide Naime TÜRK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

Carboxylic acids are small organic acids with one or more acid groups. These acids are produced either from petroleum-based raw materials by chemical synthesis or from carbohydrates by fermentation. Food, medicine and personal care products can be listed as the most common usage areas of these acids. Formic, acetic and propionic acid are the most commonly used carboxylic acids. The increasing demand for these acids due to their widespread usage has made it important to separate them from both production and waste environments.

The presence of carboxylic acids as dilute aqueous solutions in both wastewater and production media has caused great importance about the scientific and industrial studies on the separation of these substances from aqueous environments.

Liquid-liquid extraction and reactive extraction are the classical separation methods commonly used in this regard. Liquid membranes have emerged as a remarkable alternative separation method in recent years.

In this study, first of all, the separation of formic, acetic and propionic acid from aqueous solutions by liquid membranes were investigated. In order to compare the separation efficiency with liquid membranes with classical methods, in the second part of the thesis, the reactive extraction method was also applied for these acids.

Because of the environmental restrictions, green solvents were used as membrane phase in liquid membrane and as diluent in reactive extraction. In the liquid membrane experiments, cyclopentyl methyl ether (CPME) was used as the green solvent and tributyl phosphate was used as the carrier. The effect of presence of carrier and its varying concentration (0-2 mol/L TBP) in the membrane phase, and different NaOH concentration (0-4 N NaOH) in the stripping phase on the separation efficiencies were investigated.

In the reactive extraction experiments, different green solvents CPME and 2-methyl tetrahydrofuran (2-MTHF) were used as diluents. Tributyl phosphate (TBP) was used as the reactant. The effects of different reactant concentration (0-2 mol/L TBP), and different solvent on the separation in the organic phase were also investigated. Separation efficiencies from experimental data were calculated and compared. In extraction experiments, it was observed that 2-MTHF gave higher results than CPME for both physical extraction and reactive extraction. It was observed that both d and %E values increased with increasing reactant concentration when CPME was used as diluent, and no effective change was observed in d and %E values when 2-MTHF was used as diluent. It is seen that, for both solvent examined the d and %E values in the are listed as PA>AA>FA.

Liquid membrane and reactive extraction results with same green solvent (CPME) were compared by means of feed efficiny (E_B%) and the efficiency (E%) values. The highest efficiency values were obtained for the liquid membrane as the 2 mol/L TBP-2 N NaOH membrane-stripping phase condition: and for reactive extraction as the 2 mol/L TBP reactant condition. At these conditions the values of E_B %: 95.72 and E %: 49.19 for FA; E_B %:95.40 and E%: 52.15 for AA and for E_B%: 97.05 and E%: 71.05 for PA were calculated from experimental data. These results showed that the liquid membrane method could be considered as more effective method than the reactive extraction for the separation of formic, acetic and

propionic acids from their aqueous solutions. In addition, with 82.12, 78.01 and 82.09 stripping efficiency values (Es%) for FA, AA and PA, respectively, it was seen that the liquid membrane, which combines extraction and stripping in one step, is an efficient method for the recovery of these acids from aqueous solutions.

June 2022, 154 pages.

Keywords: carboxylix acid, liquid membrane, reactive extraction, green solvent

1. GİRİŞ

Kimyasal maddelerin üretimleri esnasında hedeflenen nihai ürünün yanında birçok yan ürün oluşmaktadır. Hedeflenen nihai ürünün saf olarak elde edilebilmesi için elde edilen ürün karışımlarının ayırma işlemleriyle saflaştırılması gerekmektedir [1].

Karboksilik asitler; doğadaki karbon döngüsünde ve hücresel metabolizmada yer alan merkezi bileşiklerdir. Atmosferden ele geçirilen karbondioksitin, karboksilik grubun oluşumu aracılığıyla yaşam hücrelerine girmesi ve karboksilik asitlerin dekarboksilasyonuyla yaşam hücrelerinde ortaya çıkar [2]. Monokarboksilik asitler sadece bir karboksil grubu içerirler ve –COOH y ada CO_2H şeklinde karboksil grubunun yazım şekilleri vardır. Formik, asetik ve propiyonik asit birer monokarboksilik asit olup, geniş kullanım alanları vardır. Karboksilik asitlerin tıp, tarım, ilaç, gıda, içecek ve diğer endüstrilerde birçok kullanım uygulamaları vardır[3,4].

Karboksilik asitler doğal olarak bulundukları gibi sentez yoluyla da üretilmekte ve endüstrinin birçok alanında farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar. Karboksilik asitler antimikrobiyal, koruyucu, koku giderimi, stabilizatör gibi amaçlarla ilaç, kozmetik, gıda, tekstil, temizlik, polimer endüstrisi gibi alanlarında yaygın bir şekilde tüketilmektedirler [5-7].

Karboksilik asitlerin fermentasyon yoluyla eldesi uzun yıllardır bilinmekte olup, fermentasyon işlemi sırasında oluşan asitler sulu ortamda bulunmaktadır. Fermentasyon son ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması hücre metabolizması üzerine önemli bir etkisi vardır. Çünkü oluşan karboksilli asit ortamdan uzaklaştırılmazsa, hücre büyümesi ve buna bağlı metabolik olaylar azalır, asitin üretimi düşer, nihayetinde fermentasyon ve ürün verimliliği de azalır. Diğer bir dezavantajı ise oluşan bu ürünlerin ortamda bulunan hücreleri başka yan ürünler üretmek üzere harekete geçirmesidir. Dolayısıyla bir karboksilik asit fermentasyonunda ortamdan ürünün uzaklaştırılması birçok avantaj sağlar [8]. Fermentasyonun verimli ve aralıksız yürümesi için, oluşan bu asitlerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanan işlemlerin başında ilk olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon gelmektedir [9-15]. Diğer bir işlem ise yüksek enerji giderlerine sahip ve daha pahalı bir işlem olan destilasyondur. Reaktif ekstraksiyon ise

literatürde mevcut çalışmalarla ekonomik ve daha yüksek verimle ayrılmanın mümkün olduğu alternatif bir ayırma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır [16-19].

Membran sistemler, enerji sarfiyatının daha az olması ve yüksek kazançlı bir ayırma sağlamasından dolayı önem kazanarak uygulanır hale gelmiştir. Membranlar; farklı iki fazın birbirinden ayrılmasını sağlayıp sıvı-sıvı ve katı-sıvı karışımların birbirinden ayrılmasında kullanılırlar. Sıvı membranlar, homojen olan ve birbiri içerisinde tamamen karışabilen sıvı karışımından ayrılması istenilen bileşenin üçüncü bir sıvı yardımıyla ayrılmasını gerçekleştirmektedir. Bu üçüncü sıvı, iki sıvı içerisinde de çözünmeyen membran fazdır [1,20].

Çevresel faktörler nedeni ile tüm proseslerde konvansiyonel çözücülere alternatif yeşil çözücü arayışları, bilimsel ve endüstriyel çalışmalarda önem kazanmıştır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve 'yeşil çözücüler' olarak adlandırılan siklopentilmetileter (CPME) ve 2-metiltetrahidrofuran (2-MTHF) son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmiş olup, bu çözücüler ile literatürde sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. CPME, yüksek seçicilik ve suda sınırlı karışabilirlik, asidik ve alkali koşullar altında stabilite, peroksit üretme zorluğu, düşük gizli buharlaşma ısısı ve nispeten geniş bir likidite ve dar bir patlama aralığıyla önemli özelliklere sahiptir. Bu avantajlarına dayanarak CPME hem solvent olarak hem de sürükleyici olarak kullanılabilmektedir [21,22].

2-Metiltetrahidrofuran (2-MTHF), dikkate değer bir biyosolventlerden biri olup, toksik ve tehlikeli kimyasalların kullanımını azaltabilecek potansiyel bir yeşil çözücüdür. Başlangıçta biyoyakıt olarak öngörüldüğü gibi, tetrahidrofuran (THF) ve diğer organik çözücülere göre yenilenebilir bir alternatif olarak kabul edilir. 2-Metiltetrahidrofuran, THF gibi güçlü bir lewis bazı olmasına rağmen, sadece suyla kısmen karışabilen aprotik bir eter çözücü olup, organometalik kimyasal işlemlerde daha fazla kullanılmaktadır. Ayırma işlemleri sırasında istenilen ürünü organik faza almak veya organik, su fazının temiz bir faz ayrılmasını sağlamak için (toluen gibi) bir çözücü ilave edilmeden, 2-MTHF ile ürünü başka bir çözücü eklemeden uygun bir şekilde izole edilebilir. 2-MTHF emülsiyonlar ve tabakalar oluşturma eğiliminde olmayan çok temiz organik su fazı ayırmalarını da sağlar [23,24]. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çalışmak veya daha kolay ayırmaları sağlamak için iyi performans gösterdiğinden ötürü özel uygulamalarda THF yerine kullanılır çünkü THF'den farklı olarak su ile karışmaz. Düşük sıcaklıktaki reaksiyonlar için değerli bir çözücüdür [23, 25-27].

Bu çalışmada formik, asetik ve propiyonik asitin sulu çözeltilerden sıvı membranla ayrılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıvı membranların ayırma etkinliğinin klasik yöntemlerle karşılaştırılabilmesi amacı ile tezin ikinci kısmında reaktif ekstraksiyon yöntemide incelenen asitler için uygulanmıştır. Sıvı membranla ayırmada membran faz olarak, reaktif ekstraksiyonda ise seyreltici olarak, yeşil çözücüler kullanılmıştır. Sıvı membran denemelerinde yeşil çözücü olarak CPME, taşıyıcı olarak tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır. Membran fazda değişen konsantrasyonlarda (0-2 mol/L TBP) bir taşıyıcının varlığı ve sıyırma fazında ise farklı NaOH konsantrasyonlarının (0-4 NaOH) ayırma verimlerine etkisi araştırılmıştır. Reaktif ekstraksiyon denemelerinde ise seyreltici olarak farklı yeşil çözücüler CPME ve 2-MTHF ve reaktan olarak TBP kullanılmıştır. Organik fazda farklı reaktan konsantrasyonunu (0-2 mol/L TBP) ve farklı çözücünün ayırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her iki yönteme ait deneysel sonuçlar sunulmuş ve yöntemlerin etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Ayırma işlemleri, kimya endüstrisinde çok çeşitli ürünlerin üretiminde önemli süreçler olup öncelikle kimya, gıda ve malzeme işleme endüstrilerinin ayrılmaz bir basamağını oluşturur. Homojen ve heterojen karışımların bileşenlerine ayrılması veya saflaştırılmasını kapsayan ayırma işlemleri kimyasal proseslerde temel aşamalardandır. Ayırma işlemleri başlangıçta bilimsel bir farkındalık olmadan da olsa binlerce yıldır insanlar tarafından uygulanmaktadır. Cevherlerden metallerin, çiçeklerden parfümlerin, bitkilerden boyaların ve yanmış bitkilerden potasyumun ayrılması uygulanan bu ayırma işlemlerine örnek olarak verilebilir. Yüksek kalitede kimyasalları verimli ve hızlı bir şekilde, çevre üzerine minimum olumsuz etkiyle üretme amacı bu ayırma süreçlerini daha da önemli hale getiriyor [28, 29].

Ayırma işlemleri;

-Hammaddelerden ve besleme karışımlarından safsızlıkların giderilmesi

-Çözücülerin ve dönüştürülmemiş reaktanların geri dönüşümü

-Bir sonraki saflaştırma veya proses adımı için ürünlerin izolasyonu

- Ürünlerin, ürün sınıflarının ve geri dönüşüm akışlarının saflaştırılması

-Yan ürünlerin geri kazanılması ve saflaştırılması

-Atık su veya havadan kirleticilerin uzaklaştırılması amaçlarına yönelik gerçekleştirilirler.

Ayırma işlemleri hem sermaye yatırımı hem de enerji açısından proseslerde önemli maliyet oluşturmaktadırlar. Kimyasal prosese bağlı olarak toplam sermaye yatırımının %30-%70 ini ayırma işlemleri ve bu işlemlere destek veren faaliyetler oluşturmaktadır [30].

Ayırma işlemleri farklı şekillerde sınıflandırılabileceği gibi temel olarak;

-Mekanik (Heterojen besleme) /Difüzyonel (Homojen besleme) Ayırma Prosesleri

-Denge Prosesleri / Hız Kontrollü Prosesler

-Enerji Ayırma Vasıtalı / Madde Ayırma Vasıtalı Prosesler olarak sınıflandırılabilir [31].

Ayırma işlemleri ayrıca:

-Faz oluşumu ile ayırma : Destilasyon, Kristalizasyon

-Faz ilavesi ile ayırma : Ekstraksiyon

-Engel vasıtası ile ayırma : Membran ile ayırma

-Katı madde ile ayırma : Adsorbsiyon

-Kuvvet alanı etkisi ile ayırma : Santrifüj [28].

Ayırma işlemleri, kimya endüstrisinde kritik bir rol oynamaktadır. Hızlı, verimli ve çevre üzerinde minimum etki ile yüksek kaliteli kimyasallar üretme hedefleri ve kanuni zorunluluklarla getirilen kısıtlamalar ile ayırma işlemleri daha da önemli hale gelmektedir.

2.1.KARBOKSİLİK ASİTLERİN AYRILMASI

Karboksilik asitler doğada tabii olarak bulunmalarının yanı sıra sentetik metotlarla da üretilmektedirler. Endüstride yaygın bir kullanıma sahip olan karboksilik asitler, çoğunlukla fermantasyon prosesiyle üretilirler [7, 31, 32]. Proses sonucunda farklı karboksilik asitlerle birlikte yan ürün olarak elde edildikleri gibi tek başına sulu çözeltileri biçiminde de meydana gelirler. Fermantasyon sonrasında karboksilik asit ortamdan uzaklaştırılmazsa metabolik olaylar ve hücre büyümesi gibi oluşumlar azalırken, karboksilik asit üretimi düşer. Bunun sonucunda fermentasyonun işlevi ve istenilen ürün verimliliği de azalır. Örneğin propiyonik asit fermentasyonunda oluşan propiyonik asitin ortamda birikmesi ve asetik, laktik ve süksinik asit gibi diğer yan ürünleri üretmek üzere ortamdaki bakteriyel durumu da değiştirir [8,33]. Süksinik asit üretimi sırasında; asetik asit, formik asit, laktik asit gibi yan ürünler oluşup, bu ürünlerin varlığı süksinik asitin üretimini sınırlar. Ayrıca bu asidin geri kazanımını da karmaşık hale getirdiği gibi beraberinde maliyeti de artırır [34].

Bu amaçla kimyasal işlemlerin öncesi ve sonrasında istenen maddelerin belirtilen özelliklerde elde etmek için çeşitli ayırma işlemlerine tabi tutulur. Karboksilik asitlerin ayrılması, ardından saflaştırılması için birçok çalışma vardır. Bunun için sıvı-sıvı ekstraksiyon [35], ters ozmoz [36], elektrodiyaliz [37], iyon değiştiriciler [38], adsorpsiyon [39] gibi metotlar mevcuttur.

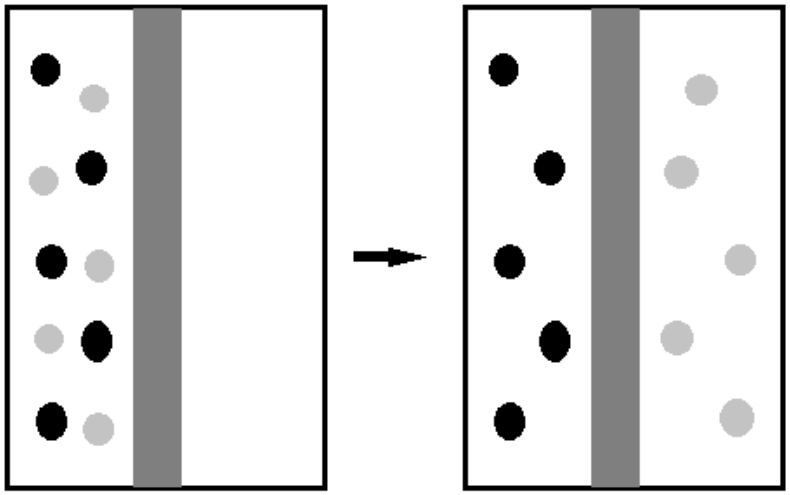
Diğer bir yöntem olan destilasyon endüstride fiziksel bir ayırma olarak tercih edilirken, yüksek enerji maliyetinden dolayı ekonomik değildir [40].

Bu yöntemlerin haricinde karboksilik asitlerin ayrılmasını daha yüksek verimle sağlayıp, bu metot için önceliğin aminler yada fosforlu bileşiklerin kullanıldığı reaktif ekstraksiyon yöntemi çok sık kullanılan bir yöntemdir [41-43].

Membranla ayırma prosesleri; düşük enerji tüketimleri ve etkili çalışmalarından ötürü endüstride birçok uygulamada kullanılmaktadır. Karboksilik asitlerin ayrılmasında geleneksel yöntemlere bir alternatif olan ve gelişmeye devam eden diğer yöntemse sıvı membranlardır. Sıvı membran ayırma sistemleri ekstraksiyon işlemi ve çözünenin geri kazanımının tek bir adımda olduğu ayırma metodudur.

2.2.MEMBRANLAR

Membran en genel olarak belirli bileşiklerin geçişine izin veren ancak diğerlerinin geçişine izin vermeyen yarı geçirgen bir bariyer olarak tanımlanmıştır. Şekil 2.1'de basitçe şematize edilmiştir [44]. Membran bilimi ve teknolojisi 1960'larda ilk endüstriyel uygulamalarını gerçekleştirmeden önce laboratuvar çalışmalarında uzun bir tarihsel gelişim yaşamıştır [45]. Membranlarla ilgili ilk bilimsel çalışma, domuz mesanelerinin su ve alkole göre geçirgenliğini değerlendiren ve suya karşı daha geçirgen olduğunu belirleyen M. La Hire tarafından 1688'de gerçekleştirilmiştir [46].



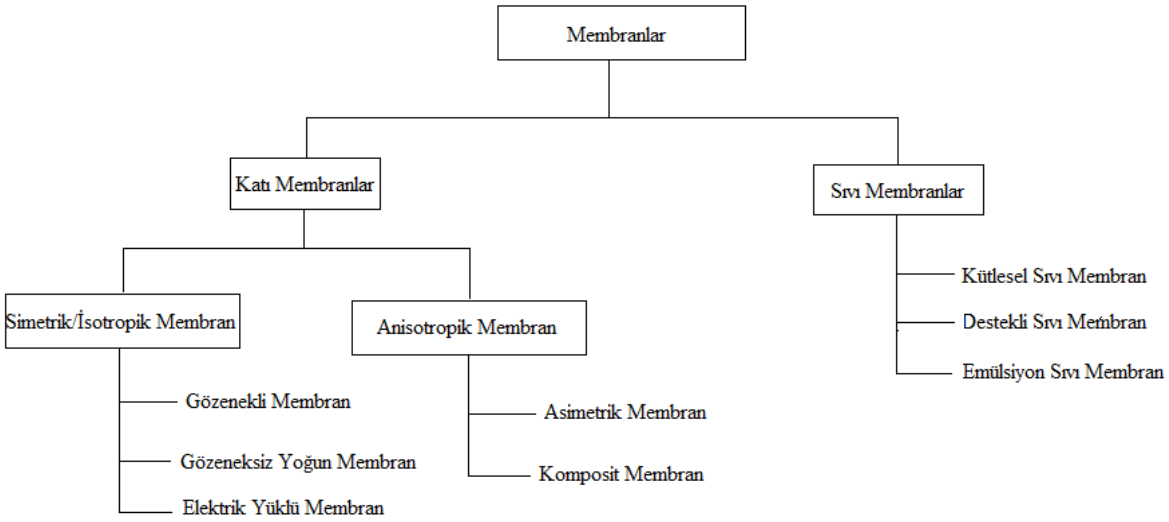
Şekil 2.1: Membran ayırmanın genel gösterimi.

Membranlar doğada kendiliğinden bulunan veya sentetik olarak üretilen organik veya inorganik malzemelerdir. Membranlar; adsorpsiyon, absorpsiyon, destilasyon, ekstraksiyon gibi konvansiyonel ayırma tekniklerinin önüne geçen, enerji tasarrufunun daha yüksek, seçicilik ve modülerlik performans oranının yüksek olması, uygulanma yönünden oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi gibi birçok avantaj sağlar.

Membranlar mevcut iki faz arasında bir set görevi görüp istenilen bileşiğin bulunduğu fazdan diğer faza geçmesine izin vermektedirler [1, 47, 48].

Endüstride metallerin geri kazanılmasında, deniz suyundan tuzun uzaklaştırılmasında, otomotiv sektöründe, kimyasal maddelerin geri kazanılmasında, atıkların ayrıştırılmasında, süt ürünlerinin oluşumunda, kağıt endüstrisindeki kirlilik teşkil eden maddelerin ayrıştırılması ve hurda kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılmasında, boya üretiminde pigment oluşturmada, gıda endüstrisinin bir çok alanında, ilaç endüstrisinin sterilizasyon, su arıtımı gibi aşamalarında kullanılmaktadırlar [48].

Membranlar morfolojilerine göre şekil 2.2'de gösterildiği gibi sınıflandırılırlar [49]:



Şekil 2.2: Morfolojilerine Göre Membranların Sınıflandırılması.

2.2.1.Sıvı Membranlar

Sıvı membranla taşınım, sıvı-sıvı ekstraksiyonun ve membranla ayırmanın birarada gerçekleştiği işlemi ifade eder. Sulu çözeltiler ya da gaz karışımlardaki iki faz arasındaki engel(bariyer) görevi gören sıvılar 'sıvı membranlar' olarak tanımlanırlar [50]. 1902 yılında araştırmacılar Nerst ve Riesewelt elektrolit çözeltileri ayırmak için, yağ tabakasından oluşan sıvı membranı kullanarak, ilk sıvı membran kullanımını bulmuşlardır [51-53].

Sıvı membranla ayırmanın esasını membran yüzeyindeki difüzyon ve çözünürlük farkı ve fazlar arasındaki konsatrasyon farkı oluşturur [53]. Sıvı membran sistemleri ayrılması istenilen maddeyi içeren besleme fazı (verici faz, B) , ayrılan maddeyi alacak olan sıyırma fazı (alıcı faz, S) ve bu iki fazla karışmayıp üçüncü bir faz olan engel (membran, M) fazdan oluşmaktadır. Membran faz; besleme fazı ve sıyırma fazıyla karışmamalı ve bu iki faz ile temas halinde olmalıdır. Besleme-membran ve membran-sıyırma ara yüzeylerindeki denge koşullarından ötürü, ayrılması istenilen bileşen besleme fazından membran faza, membran fazdan sıyırma fazına geçer [53, 54].

Bir sıvı membranla ayırmanın öne çıkan ilk avantajları şunlardır [53, 55]:

*Yüksek besleme-hacim oranı

*Kolay ölçeklendirebilme

*Yapılacak ön işlemin pahalı olmaması

*Aralıksız bir şekilde çalıştırabilmek

*Taşıyıcı madde kullanarak kütle transferinin arttırılabilmesi

*Yatırım ve işletme maliyetinin düşük olması

*Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi

*Düşük gradyentten yüksek gradyente doğru ayırma ve zenginleştirme

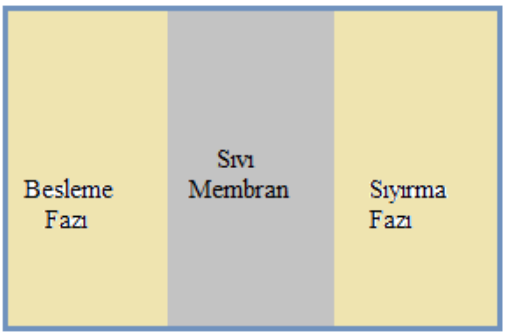
*Katı membranlara göre yüksek kütle oranı

*Yüksek bir ayırma seçiciliği

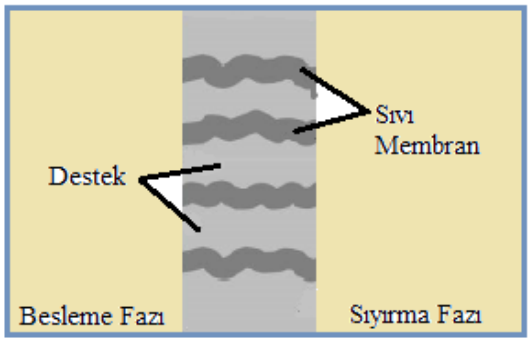
*Yüksek difüzyon katsayısı

*Yüksek ayırma olayı

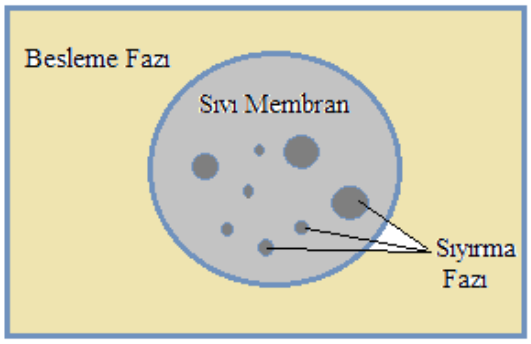
Sıvı membranlar kütlesel sıvı membranlar, destekli sıvı membranlar ve emülsiyon sıvı membranlar olmak üzere üç grupta incelenirler ve bu sıvı membran tipleri Şekil 2.3' de şematik olarak sunulmuşlardır [50].



Kütlesel Sıvı Membran (Bulk Liquid Membrane, BLM)



Destekli Sıvı Membran (Supported Liquid Membrane, SLM)



Emülsiyon Sıvı Membran (Emulsion Liquid Membrane, ELM)

Şekil 2.3: Sıvı membran tipleri.

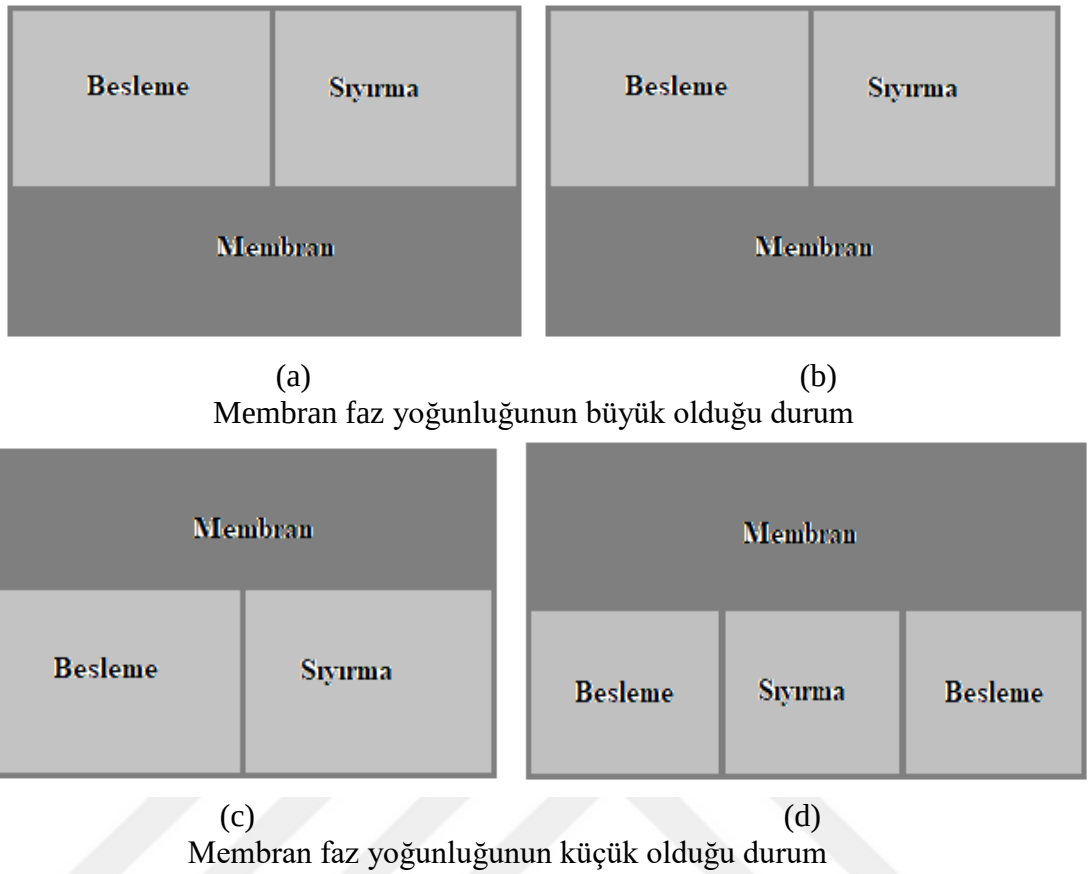
2.2.1.1.Kütlesel Sıvı Membranlar

Besleme, sıyırma ve membran faza sahip olan kütlesel sıvı membranlarda, membran faz besleme ve sıyırma fazlarının birbirine karışmasını engelleyip aynı zamanda bu iki fazla temas halinde olup fazların ikisinde de çözünmez. Beslemedeki ayrılması istenilen maddenin taşınımı besleme-membran ve membran-sıyırma ara yüzeylerindeki dengenin etkisiyle besleme fazından membran faza buradan ise sıyırma fazına taşınım gerçekleşir [53, 56, 57-59]. Bir kütlesel sıvı membran sisteminde fazlar arasındaki taşınım gerçekleşirken bu üç fazında sabit hızla karıştırılması gerekmektedir. Böylece fazlar arası ara yüzeylerde türbülans ve dalgalanma oluşumları önlenmiş olur [51].

Bir kütlesel sıvı membran sisteminde kullanılan membran fazın toksik olmaması, ayrılması istenen maddeye karşı seçiciliğin yüksek olması, sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olmalı, difüzyon katsayısının yüksek olması için ise viskozitesinin küçük olması gerekir [51].

Laboratuvar çalışmalarında, kütlesel sıvı membranlar çok kullanışlı olup, bu sıvı membran türlerinin farklı geometrilerine sahip sistemleri deneysel çalışmalar için kullanılmaktadır [59]. İlk kütlesel sıvı membran 'Schullmann köprüsü' olarak adlandırılan membran şekli olup, bir diğer kütlesel sıvı membran şekli U tüpü hücresidir. Bir diğer kütlesel membranda 'eş merkezli halka' olarak adlandırılmaktadır [60,61]. Her üç tip için karıştırma hızı önemlidir [62].

Kütlesel sıvı membranlarda fazların yoğunluklarının farklı olabileceği durumlarda farklı tip hücre şekilleri oluşur. Yoğunluklara göre oluşan kütlesel sıvı membran örnekleri Şekil 2.4'de gösterilmiştir [51].



Şekil 2.4: Fazların yoğunluklarına bağlı olarak kütlesel sıvı membran çeşitleri.

Şekil 2.1 de (a) ve (b) tipi sistemler Membran fazın (M) yoğunluğunun, besleme (B) ve sıyırma (S) fazları yoğunluğundan büyük olduğu durumlar için kullanılırken, (c) ve (d) tipi sistemler Membran fazın (M) yoğunluğunun, besleme (B) ve sıyırma (S) fazları yoğunluğundan küçük olduğu durumlar için kullanılır. Her bir faz manyetik ve/veya mekanik karıştıcı ile karıştırılarak difüzyon olayının hızlanması sağlanır [52]. Denemelerimizde ise kullandığımız çözücülerin yoğunluklarının besleme ve sıyırma fazları yoğunluklarından daha küçük olması nedeni ile (c) tipi sistem kullanılmış, membran faz üstten mekanik karıştırıcı ile besleme ve sıyırma fazları ise manyetik karıştırıcılar ile karıştırılmıştır. Literatürde karboksilik asitlerin kütlesel sıvı membranlarla ayrılmasına yönelik çalışmalar Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1: Karboksilik asitlerin kütlesel sıvı membranlarla ayrılmasına yönelik literatür çalışmaları.

Asit	Membran Çözücüsü	Taşıyıcı	Sıyırma Fazı	Referans
Formik Asit	Oleil alkol	TBA	Su/NaOH	[63]
	İyonik Sıvı**	TBP	Su /NaOH	[64]
Asetik Asit	Oleil alkol	TBA	Su /NaOH	[63]
	Toluen	TOA	NaOH	[65]
	İyonik Sıvı**	TBP	Su /NaOH	[66]
Propiyonik Asit	Toluen	TOA	NaOH	[65]
Butirik Asit	Alkanlar	TOA	NaOH	[67]
	Oleil alkol	TBA	Su /NaOH	[63]
Benzoik Asit	Isooktan Dodekan	-	Su	[68]
Sinnamik Asit (Fenilakrilik asit)	Diklormetan	Amberlit LA-2	NaOH	[69]
p-metoksisinnamik asit	Diklormetan	Amberlit LA-2	NaOH	[69]
Sitrik Asit	1,2- Dikloretan	Amberlit LA-2	NaOH	[70]
Malik Asit				
Suksinik Asit				
5-metil-2-pirazin karboksilik asit	Ksilen	TOA	NaOH	[71]
Levulinik Asit	İyonik Sıvı**	TBP	Su /NaOH	[72]
Akrilik Asit	İyonik Sıvı**	TBP	Su/NaOH	[73]
Mandelik Asit	Oktanol	L-(-)-DBTA/ D2EHPA	Su	[57]
Indol-3-asertik asit	Kloroform	TBP/TOA/ TOPO	NaOH	[58]

*TBA:Tributilamin, TOA:Trioktilamin, TBP:Tributilfosfat, TOPO:Trioktilfosfin oksit

L-(-)-DBTA:O,O'-dibenzol-(2R,3R)-tartarik asit, D2EHPA:Di(2-etilhekzil) fosforik asit
**Yeşil Çözücüler

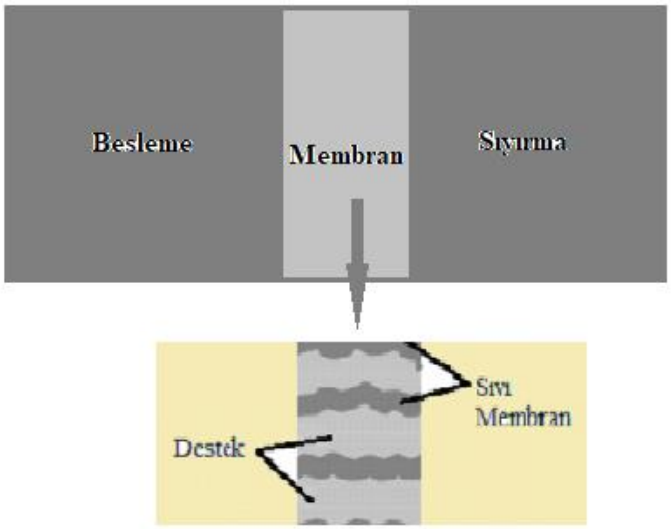
2.2.1.2.Destekli Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membranlar bir gözenekli polimerin veya inorganik destek malzemesinin boşluk kısımlarına membran fazın içinde olduğu taşıyıcı sıvının emdirilmesi veya sabitlenmesi sonucu oluşan membranlardır. Bu membran türünde; sabitlenmiş sıvı membran fazdır ve membran

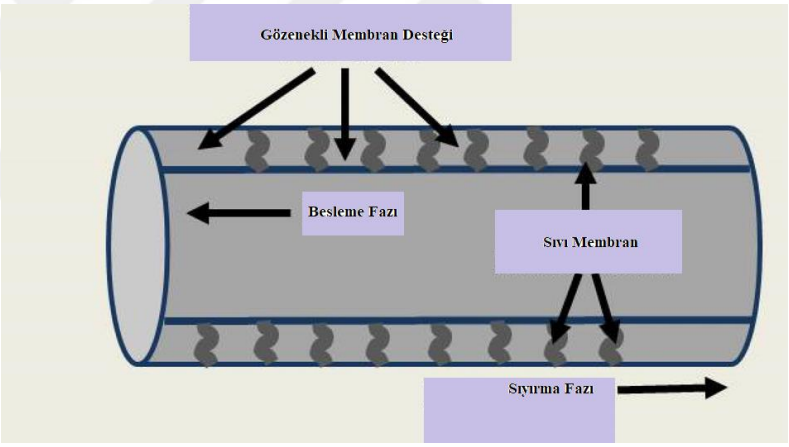
sıvısı gözenekli katlarla desteklenmektedir [74]. Bu membranın gözenekli destekle temasında kolaylıkla gözenekleri ıslatması destekli sıvı membranı oluşturmaktadır. İstenilen maddenin ekstraksiyonu için bu destekli sıvı membran donör ve akseptör fazlardan ibaret iki sulu çözelti arasına bırakılır. Sıvı membran istenilen madddenin donör fazdan akseptör faza taşınımı için bir membran görevi görür. Destekli sıvı membranda; membran donör ve akseptör faz akımlarıyla karışmayan durumdadır [75]. Destekli sıvı membranlar emülsiyonun hazırlanmasında ve sonrasında parçalanma olmamasından dolayı emülsiyon membranlara göre bir avantaj sağlar. Ancak birim hacimde gözenekler içerisinden taşıyıcı ve çözücünün belli zamanda boşalmayıp membranın etkinliğini kaybetmesi ise bir dezavantaja dönüşür.

Polipropilen, polisülfon ayrıca mikro gözenekli teflon da destek malzemesi olarak kullanılabilir [76].

Destekli sıvı membranda gözenekli desteğin kalın olması, taşıyıcı maddenin geçişinide büyük oranda etkiler. Sıvı membranın destek seçiminde, boşluğun boyutu ve geçirgenliği ayrıca yüzeyin yapısı gibi bazı unsurlarda gözönünde tutulmalıdır. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’ da kullanılan birkaç destekli sıvı membran örneği gösterilmiştir [77] :



Şekil 2.5: İnce destekli sıvı membran.



Şekil 2.6: Gözenekli fiber destekli sıvı membran.

2.2.1.3.Emülsiyon Sıvı Membranlar

1968 yılında Norman Li'nin emülsiyon sıvı membranlar üzerine ilk araştırmaları olmuş, ilk kez hidrokarbonların ayrılmasında kullanılmıştır [78].

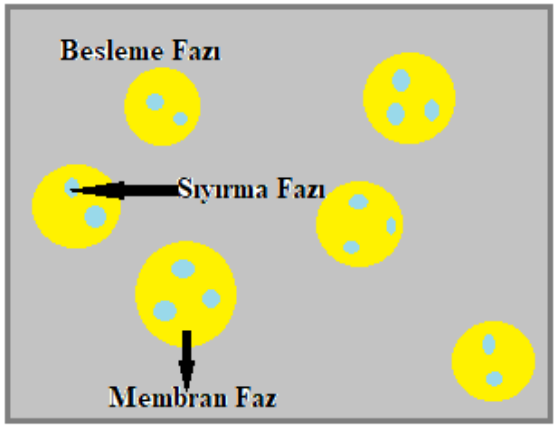
Emülsiyon sıvı membranlar, birbiri ile karışmayan iki emülsiyonun biraraya getirilip sonrasında bu emülsiyonun üçüncü faz (ya da besleme fazı) içinde dağıtılmasıyla oluşur. Oluşan emülsiyonun stabil kalması membran fazın iki fazla karışmamasına bağlıdır [79].

Emülsiyon sıvı membranlar başka bir anlatımla karışmayan iki sıvı arasındaki yüzey gerilimin indirgenmesi emülsiyon oluşumuna sebep olur [80]. Dış faz (donör faz) , iç faz(akseptör faz) ve membran fazından oluşan emülsiyon sıvı membranlarda, dış faz (donör faz) ekstrakte edilecek çözünmüş maddeyi ihtiva eder. Membran faz istenilen indirgenmeyi sağlayıp, emülsiyon kararlılığını sağlayan yüzey aktif maddeyi de içerir [81].

Besleme fazında emülsiyonun dağıtılması birden fazla emülsiyon globüllerinin oluşmasına sebep olur. Oluşan bu küçük emülsiyon globüllerinin büyüklüğü; emülsiyon viskozitesine, karıştırma oranı ve moduna, ilave edilen reaktif maddenin derişimi ve türüne bağlı olmanın yanısıra bu emülsiyon globüllerinin büyüklüğü ise 0.1-2 mm çapta olması istenilir.

Besleme fazından iç faza yada iç fazdan besleme fazına bir kütle transferi olur, bu olay membran alanının büyük olmasına sebep olup, birçok sayıda emülsiyon globüllerinin oluşmasını da sağlar [79].

Aşağıda Şekil 2.7'de bir emülsiyon sıvı membran örneği gösterilmiştir [82]:



Şekil 2.7: Emülsiyon sıvı membran.

2.3.REAKTİF EKSTRAKSİYON

Karışımdaki bir maddenin bir çözücü yardımıyla karışım ortamından alınarak çözücü ortamına geçirilmesine ekstraksiyon (özütleme, çekme) denir. Ekstraksiyon işleminde fazlardan biri katı biri sıvı olabildiği gibi ikiside sıvı olabilir. Ayrılması istenen karışım sıvı bileşenlerden

oluşuyorsa ‘sıvı-sıvı ekstraksiyon’, katı bir malzemeden bir madde veya grup ayrılacaksa bu işleme ‘katı-sıvı ekstraksiyonu’ denir. Ekstraksiyon işlemi Nerst dağılım yasasına dayanır. Bu yasaya göre belli bir sıcaklıkta birbirine karışmayan aynı miktar iki sıvıda çözünen bir maddenin bu iki fazdaki derişimleri oranı sabittir.

Reaktif ekstraksiyon, organik fazda bulunan çözücünün sulu fazda bulunan maddeyle reaksiyonu neticesinde kompleksin oluşması ve bu kompleks yapının organik fazda çözünmesi esasına dayanır. Yani bu reaksiyon esnasında proton aktarımı ve hidrojen bağ oluşumu gerçekleşmektedir [83-85].

Reaktif ekstraksiyon için fosfor, karbon ve amin yapılı çözücüler kullanılırken, bunların içinde en çok kullanılan aminler olup, organik fazla reaksiyonu neticesinde asit-amin kompleksi oluşur [83].

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonla yüksek performanslı bir ayırma işlemi içinde uygun bir çözücü kullanılır. Bu çözücü seçiminde öncelikle; çözücünün ayrılması istenilen maddeye karşı çözme kapasitesinin yüksek olması ve suya kıyasla ekstrakte olacak maddeye göre yüksek seçicilikte olması gerekir [86-89].

1994 senesinde Marr ve Haurer reaktif ekstraksiyon üzerine yaptıkları incelemelerde, karboksilik asitlerin aminler ile gerçekleşen reaksiyonları üç aşamada gerçekleştiğini bulup, bu reaksiyon adımlarını şöyle ifade etmişlerdir [85].

Birinci adım: Karboksilik asit ayrışır. $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ (2.1)

İkinci adım: Amin-proton transferi gerçekleşir. $R_3N + H^+ \leftrightarrow R_3NH^+$ (2.2)

Üçüncü adım: Asit-amin kompleksi oluşur . $R_3NH^+ + A^- \leftrightarrow R_3NHA$ (2.3)

Literatürde karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonla ayrılmalarına yönelik çok sayıda çalışma mevcut olup bu çalışmalarda farklı (çözücü-reaktan) sistemleri incelenmiş ve tartışılmıştır [42,43,90-115].

2.4.YEŞİL KİMYA VE YEŞİL ÇÖZÜCÜLER

Çözücüler endüstrinin bir çok alanında kullanılmakta özellikle kimya endüstrisinde ve farmasötik alanında kullanılan çözücüler, toplam hammaddenin %80 ininden fazlasını da oluşturmaktadırlar. Çözücüler başlıca katıların çözülmesinde, ayırma ve saflaştırma adımlarında, kütle ve ısı olaylarında rol alarak büyük öneme sahiptirler. Çözücülerin endüstrideki mevcut kimyasal işlemler sırasında büyük miktarlarda ortaya çıkan atıkta belli orana sahip olması ise başka bir yönünü ortaya çıkarır [116,117].

Kimyasal işlemlerde kullanılan çözücülerin tüm endüstriyel emisyonların yaklaşık %60'ını ve uçucu organik bileşik emisyonların neredeyse %30 unu oluşturduğu öne sürülmektedir [116]. 1991 yılında kimyager P.T Anastas ve JC Warner [118,119] yeşil kimya denilen içeriği belli on iki ilkeyi belirten bir mevzuat yayınlanmıştır. Yayınlanan bu mevzuatın on iki ilkesi şöyledir:

1.İsrafı önleme
2.Atom ekonomisi maksimizasyonu
3.Daha az tehlikeli kimyasal sentez tasarımı
4.Daha güvenli kimyasal ve ürün tasarımı
5.Daha güvenli çözücü ve reaksiyon kullanımı
6.Enerji verimliliği
7.Yenilenebilir hammadde kullanımı
8.Kimyasal türevlerden kaçınmak
9.Stokiometrik reaktifler yerine katalizör kullanımı
10.Degradabl kimyasal ve ürün tasarımı
11.Kirliliği önlemek için eş zamanlı analizlerin yapılması
12.Kaza ihtimalinin minimizasyonu

Yapılan tüm bu çalışmaların, yeşil çözücülerin gelişimine olanak sağlaması iki ana başlık çerçevesinde olmuştur. Yenilebilir kaynaklardan gelen çözücülerin, petrolden türetilen çözücülerin yerini alması, diğer başlık ise tehlikeli çözücülerin çevre, sağlık ve güvenlik önemine sahip olanlarla yerdeğiştirmesidir [116,119].

Herhangi bir kimyasal işlemde çözücü seçimi tesis enerjisinin %60'ından fazlasını tüketeceği veya işlem sonrasında atık madde olarak çevreye vereceği zarar bakımından

değerlendirildiğinde çözücü seçiminin önemli bir husus olduğu öne çıkar. Petrol bazlı organik çözücüler, çeşitli kimyasalların saflaştırılması ve ayrılması için endüstride kullanılırken, normal organik reaksiyonlar için çok sayıda faydalı çözücüye rağmen piyasada bulunan çözücülerin de uçucu ve yanıcı olması, tehlike arz etmesi vb. gibi çeşitli nedenlerden dolayı kullanılması tavsiye edilmez. Uzun vadede çevreye etkileri açısından olumsuz olarak minimum etki ve biyolojik olarak parçalanabilir bir bileşiğe sahip bir çözücü kullanılması önemlidir [120]. Geleneksel çözücülerin yerini alarak yararlı olabilecek, çevre dostu ve ayarlanabilir, aynı zamanda insan sağlığı ve çevre içinde en az toksisitiye sahip çözücülere yeşil çözücüler denir [23, 121].

Yeşil çözücüler, çevresel bozulmaların önüne geçen ve potansiyeli yüksek olan çözücülerdir. Bu çözücüler düşük buhar basıncı, yüksek kaynama noktası, biyotürevli ürün gibi önemli özelliklere sahip olmaları iyi çevre dostu olarak uygulanabilmelerini sağlar [122].

İlaç endüstrisinde biyoçözücüler ya da yeşil çözücüleri ortaya çıkan alternatif özelliklerinden dolayı kendi çözücü seçim kurallarına bağlı kalarak yeşil kimyanın kuralları doğrultusunda oldukça önemlidir [117].

Küresel ısınmayla ilgili endişeler ve çevresel faktörlerin sebep olduğu tüm meseleler mevcut proseslerdeki konvansiyonel çözücülerin yerine alternatif yeşil çözücülerin olması, bu çözücülerin bilimsel ve endüstriyel çalışmalardaki önemini daha da yükseltmiştir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve yeşil çözücü olarak adlandırılan siklopentilmetileter (CPME) ve 2-metiltetrahidrofuran (2-MTHF) son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmiş olup bu çözücülerle sınırlı sayıda çalışma literatürde mevcuttur [21,22].

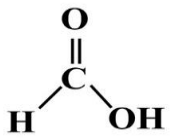
Bu tezde farklı türdeki (Formik, Asetik, Propiyonik Asit) karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden membran fazın yeşil çözücüler olduğu kütlesel sıvı memranlarla ayrılması incelenmiştir. Sıvı membranların ayırma etkinliğini klasik yöntemlerle karşılaştırmak amacı ile tezin ikinci kısmında reaktif ekstraksiyon yöntemide incelenen asitler için uygulanmıştır.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.KARBOKSİLİK ASİTLER

3.1.1.Formik Asit

Formilik asit, hidrojen karboksilik asit, aminik asit diğer isimleri olup, metanoik asit ise sistematik adlandırılışıdır. Latince karınca manasına gelen formica kelimesinden ismi gelmekte olup, karbonil grubuna alkil grubu bağlı olmadığından en basit karboksilik asit olarak bilinir [124,125].



Şekil 3.1: Formik asit.

Karıncaların kendilerini koruma amacıyla salgıladıkları sıvıda, zarkanatlılar adlı böceklerin ısırıklarında, balda doğal olarak bulunmaktadır. Formik asit renksiz sıvı olup, keskin ve batıcı bir kokusu vardır. Homolog sıralamadaki en kuvvetli asit olup asetik asit ile karşılaştırıldığında formik asit 2.5 kat daha kuvvetli bir asittir. Su, alkol, eter, aseton gibi çözücülerde iyi çözünürken hidrokarbonlar içinde bir dereceye kadar çözünebilir [127]. Formik asidin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüm	Renksiz
Kimyasal formülü-	HCOOH
Mol ağırlığı	46.03 g/mol
Yoğunluğu	1.22 g/cm^3 (20 ^{o}C'de)
Erime noktası	8 ^{o}C
Kaynama noktası	101 ^{o}C
Parlama noktası	48 ^{o}C
Suda çözünürlüğü	Çözünür
Viskozite	1.57 cp (25 ^{o}C'de)
Kırılma indisi	1.37 (20 ^{o}C'de)
Asidite (pKa)	3.75

Formik asitin metil format ve formamitten üretimi:

İlk adımda 80^{o}C sıcaklık ve 40 atm basınçta, ortamda kuvvetli bir bazın varlığında metanol ve karbonmonoksit metil formamiti oluşturur. İkinci adımda ise metil formatın hidroliziyle formik asit oluşur.

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCO_2CH_3 \quad (3.4)$$

$$HCO_2CH_3 + H_2O \rightarrow HCO_2H + CH_3OH \quad (3.5)$$

Metil formatın hidrolizinde; hidrolizin çok fazla su gerektirmesinden ötürü ilk olarak metil format amonyak ile reaksiyondan formamit oluşması, oluşan formamitin sülfirik asitle hidroliziyle de formik asit oluşmaktadır.

Asetik asit üretiminde yan ürün olarak formik asit üretimi: Formik asitin diğer üretim yöntemlerinden biri alkanların oksidasyonuyla asetik asit üretiminde önemli miktarlarda bulunan karbondioksitin katalitik hidrojenasyonuyla da olmasıdır.

Ayrıca asetik asit, süksinik asit gibi karboksilli asitlerin fementasyonla üretimleri esnasında da yan ürün olarak formik asit oluşur [126,127].

Formik asit sanayinin plastik, kağıt, deri, çelik, tekstil, ilaç ve gıda gibi alanlarında; ağartıcı, dezenfektan, metal temizleyici, kumaş boyama, bronzlaştırıcı ajan gibi çeşitli amaçlarla kullanılırken, ayrıca kimyasal bir ara madde ve solvent olarak da kullanılmaktadır.

Formik asidin sanayideki diğer uygulamaları şunlardır [125,127]:

*Hayvan derisinin doldurulması ve tabaklamada

*Tıpta lokal anestezide

*Parfüm endüstrisinde

*Boyamadaki sabit yün renkleri için indirgeyici olarak

*Hayvan yemi ve hububatın korunması, antibakteriyel olarak

*Elektrolizle kaplamada solvent amaçlı olarak

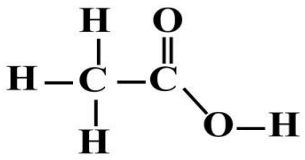
*Bazı kimyasal sentezler için başlatıcı ürün olarak

*Ayna üretiminde

*Arıcılıkta zararlı kenelerle mücadelede

3.1.2.Asetik Asit

Metan karboksilik asit, asetil hidroksit ve hidrojen asetat diğer isimleri olup, Etanoik asit sistematik adlandırılışıdır. Latincede sirke manasına gelen asetumdan türeyip, sirke asidi olarak en çok bilinen kimyasal bileşiktir. Yapısında iki karbon içeren en basit karboksilli asitlerden olup;,ekşi tat, keskin koku ve renksiz bir görünüme sahip bir sıvıdır. Suda tamamen çözünür, tuz ve esterlerine ise asetat denir [128,129].



Şekil 3.2: Asetik asit.

Asetik asitin polar çözücülüğünün yanı sıra; tuzları, şekerleri, yağları hatta kükürt, iyot gibi elementleri dahi çözerler. Asetik asitin çözücülüğüne ilaveten kloroform, su ve heksan gibi çözücülerle de karışabilirlik özelliğiyle endüstride en sık kullanılan kimyasallardan biridir. Asetik asidin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 3.2'de özetlenmiştir [129]:

Tablo 3.2: Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüm	Renksiz sıvı
Kimyasal formülü	CH_3COOH
Mol ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluğu	1.049 g/cm^3 (20 ^oC'de)
Erime noktası	16.5 ^oC
Kaynama noktası	118.1 ^oC
Parlama noktası	43 ^oC
Suda çözünürlüğü	Çözünür
Viskozite	1.22 cP (25 ^oC'de)
Kırılma indisi	1.37 (20 ^oC'de)
Asidite (pKa)	4.76 (25 ^oC'de)

Asetik asit; sanayide fermentasyonla biyolojik olarak üretildiği gibi sentetik olarak ise birkaç yöntemle üretilmektedir. Ayrıca doğada kendiliğinden karbonhidratların yükseltgenmesiyle oluşan bir karboksilik asittir [127,130].

Metanol karbonilasyonuyla asetik asit üretimi: Sanayide üretilen asetik asitin büyük çoğunluğu metanol ve karbonmonoksitin kolay bulunan maddeler olmasından ötürü metanol

karbonilasyonuyla üretilmektedir. Asetik asidin en saf haliyle üretildiği yöntem olan metanol karbonilasyonu olup, üç aşamada gerçekleşir:

$$*CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O \quad (3.6)$$

$$*CH_3I + CO \rightarrow CH_3COI \quad (3.7)$$

$$*CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI \quad (3.8)$$

Asetaldehit oksidasyonuyla asetik asit üretimi: Asetik asit için bir diğer yöntem asetaldehit oksidasyonudur. İlk olarak etilenin oksidasyonuyla asetaldehit oluşmakta, sonrasında asetaldehitin bir katalizörün varlığında oksidasyonuyla asetik asit oluşmaktadır.

Asetik asitin aerobik ve anaerobik fermentasyonla üretimi: Asetik asidin biyolojik olarak ise aerobik ve anaerobik fermentasyonla elde edilmesi mümkündür. Aerobik fermentasyonda Asetobacter türündeki bakteriler tarafından yeterli oksijen verilerek, etanolün oksidasyonuyla asetik asit oluşur. Bu oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir:

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O \quad (3.9)$$

Anaerobik fermentasyonda; anaerobik türündeki bakteriler tarafından şeker etanole dönüşmeden doğrudan asetik asite dönüştürülmektedir. Bu reaksiyon ise aşağıdaki şekildedir [129, 130]:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3COOH \quad (3.10)$$

Asetik asidin sanayide birçok kullanıldığı yer vardır. Bunlardan bazıları şunlardır [127, 128]:

*Gıda sanayisinde katkı maddesi olarak (E262)

*Sirke üretiminde

*PET plastik üretimindeki tereftalik asit için çözücü olarak

*Tahta tutkalı olarak kullanılan polivinil asetat üretiminde

*Asetil asidin türevi olan sodyum asetat dolum sanayisinde

*Gıda sanayisinde asitlik sağlayıcı, lezzet verici, koruyucu, şelatlayıcı olarak

*İlaç ve kozmetik ürünlerinde

*Kauçuk imalatında koagülatör göreviyle

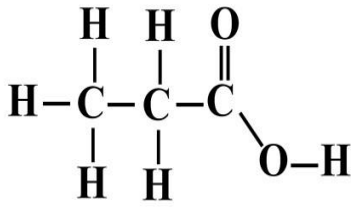
*Evde temizlik amaçlı kullanılan maddelerde

*Sodyum asetat, bakır asetat tuzlarının üretiminde

*Asetik asidin diğer türevi selüloz asetatın fotoğraf filminde

3.1.3.Propiyonik Asit

Etan karboksilik asit, metil asetik asit, etil formik asit diğer isimleri olup; propanoik asit sistematik adlandırılışıdır. Propiyonik asit suyla karışabilen; renksiz, keskin kokuya sahip korozif bir sıvıdır [130].



Şekil 3.3: Propiyonik asit.

Propiyonik asit doğal olarak meydana gelen bir karboksilik asit olup, tuz ve esterlerinde bulunan $CH_3CH_2COO^-$ anyonları propiyonat olarak adlandırılmaktadır. Propiyonik asidin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 3.3'te özetlenmiştir [130- 132].

Tablo 3.3: Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüm	Renksiz sıvı
Kimyasal formülü	$C_3H_6O_2$
Mol ağırlığı	74.08 g/mol
Yoğunluğu	0.993 g/ml
Erime noktası	-20 ^oC
Kaynama noktası	141 ^oC
Parlama noktası	50 ^oC
Suda çözünürlüğü	Çözünür
Viskozite	10 mPa (25 ^oC)
Kırılma indisi	1.386 (20 ^oC)
Asidite (pKa)	4.88 (25 ^oC)

Propiyonik asit sanayide çoğunlukla propiyonaldetin hava ile oksidasyonundan oluşur. Bu oksidasyonun denklemi aşağıdaki gibidir:

$$CH_3CH_2CHO + ½\ O_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH \quad (3.11)$$

Bugün 80 kilo-ton/yıllık propiyonik asit üretimiyle BASF ilk sırada yer almaktadır.

Ayrıca propiyonik asit propionibacterium türü bakteriler tarafından anaerobik metabolizmaları sırasında son ürün olarak üretilir. Propiyonik asitin kulllanıldığı bazı alanlar şunlardır [127, 132]:

*Besinlerde koruyucu olarak

*Hayvan yemlerinde doğrudan veya amonyum tuzları biçiminde

*Kalsiyum, sodyum tuzları olarak koruyucu göreviyle fırınlanan gıdalarda

*Pestisit ve ilaç üretiminde

*Esterlerinin çözücü veya suni tatlandırıcı olarak kullanılması

*Eczacılıkta selülozik çözücü olarak

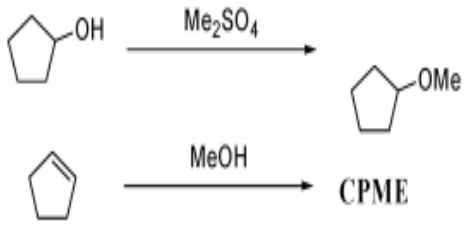
*Elektro kaplama endüstrisinde

3.2.YEŞİL ÇÖZÜCÜLER

3.2.1. Siklo pentilmetil eter (CPME)

Ekonomik prosesle imal edilebilen ve diğer tür konvansiyonel çözücülere alternatif olan CPME 'nin çeşitli avantajlı özellikleri vardır. Suda çözünmemesi(hidrofobik olma) özelliğinin yanı sıra, asidik ve alkali koşullarda nispi stabilite, düşük peroksit oluşumu, düşük gizli buharlaşma ısısı, dar bir patlama aralığına sahip olması, ekstraksiyon ve kristalizasyon olarak kullanımları faydalı özelliklere sahip olduğunu gösterir. Membran faz olarak kullanılan CPME'nin sulu besleme ve sıyırma fazlarıyla temasta olmasına rağmen, bu yeşil çözücünün suda çözünmemesi ise çok önemli bir özelliğidir [21, 22, 133].

Yeşil çözücü CPME; ya siklopentanolün metilasyonuyla, ya da siklopentana (Metanol) MeOH ilavesiyle üretilmektedir. Bu iki farklı üretimin şekli Şekil 3.4'te gösterilmiştir [22].



Şekil 3.4: CPME'nin iki farklı üretim yöntemi.

Yeşil çözücü CPME'nin bazı genel özellikleri Tablo 3.4'te özetlenmiştir [123,134]:

Tablo 3.4: CPME'nin genel özellikleri

Yoğunluk, (20^{o}C)	0.86 g/cm^{3}
Kaynama noktası	106 ^{o}C
Erime noktası	<- 140 ^{o}C
Viskozite,(20^{o}C, cP)	0.55
Buharlaşma enerjisi	69.2 kcal/kg
Refraktiv indeksi,(20^{o}C)	1,4189
Dielektrik sabiti,(25^{o}C)	4.76
Sudaki çözünürlük (23^{o}C)	1.1 g/100g
Suyun çözücü içindeki çözünürlüğü (23^{o}C)	0.3 g/100g (23^{o}C)
Tutuşma sıcaklığı	180 ^{o}C

Yeni bir tür hidrofobik eter çözücü olarak (CPME) benzersiz mükemmel özellikleriyle ülere THF, (metil tert-bütil eter)MTBE, dioksan gibi çözücülere bir alternatiftir [22].

CPME, asidik ve bazik koşullarda diğer eterli çözücülere göre daha kararlı, yüksek hidrofobiklik ve dolayısıyla kuruması çok kolay, düşük buharlaşma enerjisine sahip ve dar patlama aralığında olması bu çözücüyü daha avantajlı bir özelliğe sahip olmasını sağlar [22, 135].

(Dietil eter)Et2O, (tetra hidrofuran)THF, (Dimetil eter)DME gibi eterik çözücüler dioksan sentezlerinde yaygın kullanılırken, düşük kaynama noktası, kolay peroksit oluşumu gibi dezavantajlara sahip oldukları gibi sudaki oluşum ve çözünürlük açısından verimsiz olarak değerlendirildi. Ancak CPME bu durumların aksi bir durum kanıtlayıp, bir alternatif olarak organik sentezler için bir işlem çözücüsü olarak faydalı olabildiği, ayrıca susuz reaksiyonlar içinde, hidrofobilik ve kolay kurutma gibi faktörler gözönünde bulundurulduğunda CPME' nin avantajının yüksek olduğu görüldü. Bununla birlikte CPME ortam sıcaklığında yüksek bir stabilite sağlar [22].

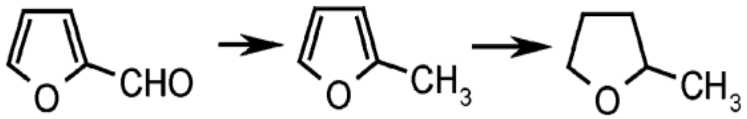
Eterik çözücülerle çalışılırken patlama riski özellikle peroksit oluşumu dikkat edilmesi gereken hususlar arasındadır. Bu konuda diğer eterli çözücülerle karşılaştırıldığında CPME'nin özellikle peroksit oluşumu yönünden çok yavaş olduğu bulunmuştur. Ayrıca diğerlerine göre dar bir patlama aralığına sahip olması da bir çok işlem sırasında kullanımında kolaylık sağlar [22].

Bu özellikleriyle CPME'yi gelecek için isteğe bağlı bir yeşil çözücü olarak kullanılabilir.

3.2.2. 2-Metil tetrahidro furan (2-MTHF)

2-MTHF toksik ve tehlikeli kimyasalların kullanımını azaltabilecek potansiyel yeşil çözücü olarak kabul edilen biyokütle türevi maddedir. 2-MTHF'nin en dikkat çekici özelliği yenilenebilir kaynaklardan üretilip, ticari olarak temin edilebilen bir çözücü olmasıdır. 2-MTHF özellikleriyle, çözücü polaritesi ve Lewis baz kuvvetiyle, THF ve Dietileter arasında yer alır. Esas olarak daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları veya daha kolay ayırmalar elde etmek için performans gerektiren özel uygulamalarda Tetrahidrofuran (THF) ın yerine kullanılır. Çünkü THF'dan farklı olarak su ile karışmaz.). Özellikle çoğu durumlarda organometalik reaksiyonlarda THF'nin yerine kullanılması kaçınılmazdır. Furfural yoluyla şekerlerden elde edilir ve bazen bir biyoyakıt olarak da lanse edilir Şekil'de 2-furaldehitin 2-metilfurana, daha sonra ise 2-MTHF'ye olan iki aşamalı dönüşüm için hidrojenasyon prosesini gösterir [23, 25-27].

2-MTHF'nin üretim şekli Şekil 3.5'te verilmiştir [23].



Şekil 3.5: 2-MTHF'nin üretim şekli.

2-MTHF'nin sudaki çözünürlüğü nadir bir özellik olarak artan sıcaklıkla azalır. Düşük sıcaklıktaki reaksiyonlar için değerli bir çözücüdür. 2-MTHF kristalleşmeyen bir cam oluşturur ve -196^{o}C'de spektroskopik çalışmalar için sıklıkla çözücü olarak kullanılır. Ayrıca 2-MTHF kullanımı çok temiz organik- su fazı ayrımlarını sağlar. 2-MTHF 'nin kendisi daha kararlı ve daha az uçucu olduğu için motor yakıtı olarak kullanımı da uygundur [23, 25-27].

Yeşil çözücü 2-MTHF ‘nin bazı genel özellikleri Tablo 3.5 ‘te verilmiştir [134].

Tablo 3.5: 2-MTHF’nin genel özellikleri

Yoğunluk,(20^{o}C)	0.85 g/cm^{3}
Kaynama noktası	80^{o}C
Erime noktası	-136^{o}C
Viskozite, (25^{o}C,cP)	0.6
Buharlaşma enerjisi	89.7 kcal/kg
Refraktiv indeksi, (20^{o}C)	1.406
Dielektrik sabiti, (25^{o}C)	7
Sudaki çözünürlük (23^{o}C)	14 g/100g
Suyun çözücü içindeki çözünürlüğü (23^{o}C)	4 g/100g
Tutuşma sıcaklığı	270 ^{o}C

2-MTHF, dietil eter ve (tetrahidrofuran)THF arasında bir ara madde olup bu çizgide çözücü özelliklerine sahip, sınırlı su karışabilirliği olmasının yanısıra, damıtma üzerine de su ile bir azeotrop oluşturur [23, 25-27].

Ticari 2-MTHF 300 ppm sudan daha az düşük safsızlıklara sahiptir. Düşük erime noktası ve düşük viskozite (1.85 cp -70^{o}C)’den dolayı 2-Mthf, düşük sıcaklık reaksiyonları için iyi bir çözücüdür.

CPME ve 2-MTHF gibi yeşil çözücülerin karşılaştırmalı olarak daha iyi özelliklere sahip olduğunu gösteren özellikler Tablo 3.6’da özetlenmiştir [134].

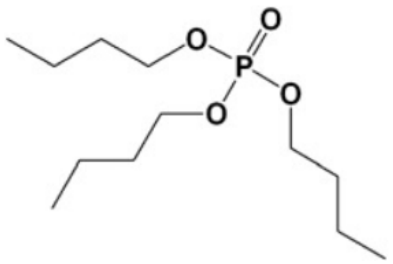
Tablo 3.6: CPME ve 2-MTHF'nin karşılaştırılmalı özellikleri.

	CPME(Mükemmel)	**2-MTHF(İyi)**
Sudaki çözünürlük(g/100g su)	1.1	14
Sudan kazanım oranı (%)	90	70
Atık oranı (%)	10	30
Patlayıcı peroksit oluşumu	yavaş	hızlı
Aside karşı çözünürlük	çok sabit	daha az sabit
Kaynama noktası (°C)	106	80
Parlama sıcaklığı (°C)	-1	-11
Buharlaşma enerjisi(kcal/kg)	69.2	89.7

3.3.TAŞIYICI REAKTİF

3.3.1.Tribütil Fosfat (TBP)

Tribütil fosfat (TBP); renksiz, kokusuz ve viskoz bir sıvı olup, sistematik olarak 'Tri-n-butil fosfat' olarak adlandırılır. Sudaki çözünürlüğü çok az olup; benzen, karbondisülfür ve dietileterde çözünme durumu sözkonusu iken, etanolle de karışabilir. Tribütil fosfatın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Tribütil fosfat.

Tablo 3.7: Tribütil fosfatın kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Molekül formülü	$C_{12}H_{27}O_4P$
Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül ağırlığı	266.32 g/mol
Yoğunluk	0.979 g/cm^3
Erime noktası	< -80 ^oC
Kaynama noktası	130 ^oC
Parlama noktası	146 ^oC
Sudaki çözünürlük	0.4 g/L
Viskozite	3.39 cP (25 ^oC)
Kırılma indisi	1.421 (20 ^oC)

Tribütil fosfat genel olarak ayrıştırma ve saflaştırma basamağında yer alır. Organofosforik bileşikler grubunda yer almasından dolayı organofosforik bileşikler gibi yüksek çözme kapasitesi ve seçicilik özelliklerinden ötürü sulu çözeltilerden karboksilik asitlerin geri kazanılmasında ekstraktan olarak kullanılırlar. TBP'nin kullanıldığı başka alanlar şöyle özetlenebilir [136, 137]:

*Temizleyici ve köpük giderici ajan olarak

*Uçaklardaki hidrolik sıvıların üretiminde

*Pigment öğütme işlemlerinde

*Elektrokimyasal proseslerde

*Kauçuk ve sentetik reçine çözeltileri üretiminde

*Cevherlerdeki ender toprak metallerin çözelti özütleyici olarak

*Ayırma işlemlerinde taşıyıcı reaktif olarak

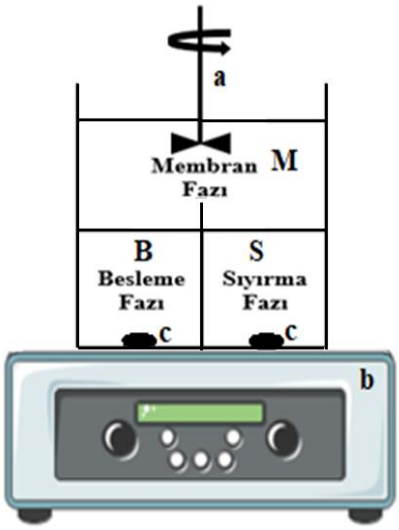
*Yapı kimyasallarında hava kesici madde olarak

*Yapıştırıcılarda ıslatıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bir reaktif ekstraksiyondaki TBP'nin önemi ise, tribütilfosfat (TBP) daki fosforil grubun yüksek polariteli güçlü bir lewis bazı olarak davranarak işlem sonucunda o asit ile temas ettiğinde bir asit-baz kompleksi oluşturması ile anlaşılabilir [138].

3.4.DENEYSEL YÖNTEM

Kütlesel sıvı membran sistemi ile yapılacak deneysel çalışmalarda fazların yoğunluklarına göre tasarım yapılmaktadır. Fazlarında yoğunlukları gözönünde tutulup farklı kütlesel sıvı membran modelleri ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada membran faz olarak seçilen yeşil çözücünün yoğunluğunun, besleme ve sıyırma fazlarının yoğunluğundan küçük olmasından dolayı Şekil 2.1 (c)'de belirtilen bir cam hücre tasarlanmıştır. Deney hücresinin bir kolunda sulu besleme fazı(verici faz), diğer kolunda sulu sıyırma fazı(alıcı faz) bulunur. Besleme ve sıyırma fazlarının üst kısmında ise bu iki fazla temas eden membran faz bulunmaktadır. Besleme ve sıyırma fazları alttan manyetik balıkla, membran faz üstten mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Tüm bu fazları karıştırmanın amacı; difüzyonu kolaylaştırmak, homojen çözünmüş madde konsantrasyonu elde etmek ve sınır tabakaların kalınlığını minimize etmek içindir.



Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan düzenek.

B: Besleme fazı, M: Membran faz, S: Sıyırma fazı

a: Mekanik karıştırıcı, b: Manyetik karıştırıcı, c: Manyetik balık

Deneylerde kullanılan cam hücrenin bir tarafına besleme fazı; farklı konsantrasyonlarda olmak üzere(formik, asetik ve propiyonik asit çözetileri) diğer tarafına sıyırma fazı; su ve farklı konsantrasyonlarda NaOH, besleme ve sıyırma fazların üst kısmında bu iki fazla temas eden membran faz için yeşil çözücü ve bu fazda taşıyıcı olarak TBP kullanılmıştır. Tüm denemeler oda sıcaklığında (298.15 K) gerçekleşmiştir. Alt fazlar(besleme ve sıyırma fazları) manyetik karıştırıcıyla 750 rpm, üst faz(membran faz) ise mekanik karıştırıcıyla 150 rpm hızında karıştırılmıştır.

Denemelerde besleme; membran; sıyırma fazı oranları hacimsel olarak 1:1:1 yani her bir fazı 11 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Besleme ve sıyırma fazlarından farklı sürelerde alınan numunelerin titrimetrik asit analizi yapılmıştır. Sıyırma fazının NaOH olarak kullanılması durumunda ise sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonları metil oranj indikatörlüğüyle volumetrik HCl ile titrasyon metoduyla yapılmıştır. Membran fazdaki asit miktarı aşağıdaki kütle balansından hesaplanmıştır.

Bir Kütlesel sıvı membran için besleme ve sıyırma etkinlikleri (%E_B) ve (%E_S) değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır [139]:

$$E_B = \left(\frac{C_{Asito,B} - C_{Asit,B}}{C_{Asito,B}}\right) \times 100 \quad (3.12)$$

$$E_S = \left(\frac{C_{Asit,S}}{C_{Asito,B} - C_{Asit,B}}\right) \times 100 \quad (3.13)$$

E_B : Besleme fazının ayırma etkinliği

E_S : Sıyırma fazının ayırma etkinliği

$C_{Asito,B}$: Besleme fazındaki başlangıç asit konsantrasyonu (%, mol/L)

$C_{Asit,B}$: Besleme fazında kalan asit konsantrasyonu (%, mol/L)

$C_{Asit,S}$: Sıyırma fazına geçen asit konsatrasyonu (%, mol/L)

Tezin ikinci kısmında sıvı membran sonuçları ile karşılaştırma yapmak amacı ile klasik bir ayırma yöntemi olan reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde

organik fazda taşıyıcı (reaktan) olarak TBP, çözücü olarak ise siklopentilmetileter (CPME) ve 2-metiltetrahidrofuran (2-MTHF) kullanılmıştır. Bu amaçla ağırlıkça %10 formik asit çözeltisi ve yeşil çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlarda TBP (0; 0.5; 1; 1.5; 2 mol/L) kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Önce su ve organik faz karışımı bir erlene alınarak oda sıcaklığı (298,15 K) NÜVE ST 402 model bir çalkalamalı su banyosunda optimum sürede (yani 1 saat) karıştırılarak yapılmıştır. Bir sonraki aşamada karıştırıcıdan alınan numuneler santrifüj tüplerine alınıp 3000 rpm devirde 10 dakika santrifüj edilerek ayrılma sağlanmıştır. Rafinat sulu fazlardan enjektör ile bir miktar numune tartılmak suretiyle alınıp, sulu fazdaki asit konsantrasyonu fenolftalein indikatörlüğünde NaOH ile titrimetrik yöntemle belirlenirken, organik fazdaki asit konsantrasyonu kütle balansıyla hesaplanmıştır [42, 140, 141].

Elde edilen deneysel sonuçlardan reaktif ekstraksiyona ait dağılma katsayısı (d), ekstraksiyon etkinliği (E) ve yükleme faktörü (Z) değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$d = \frac{C_{Asit,org.}}{C_{Asit,raf.}} \tag{3.14}$$

$$E = \left(1 - \frac{C_{Asit,raf.}}{C_{Asito}}\right) \times 100 \tag{3.15}$$

$$Z = \frac{C_{Asit,org.}}{C_{Reaktan}} \tag{3.16}$$

C_{Asito}: Başlangıç asit konsantrasyonu (mol/L)

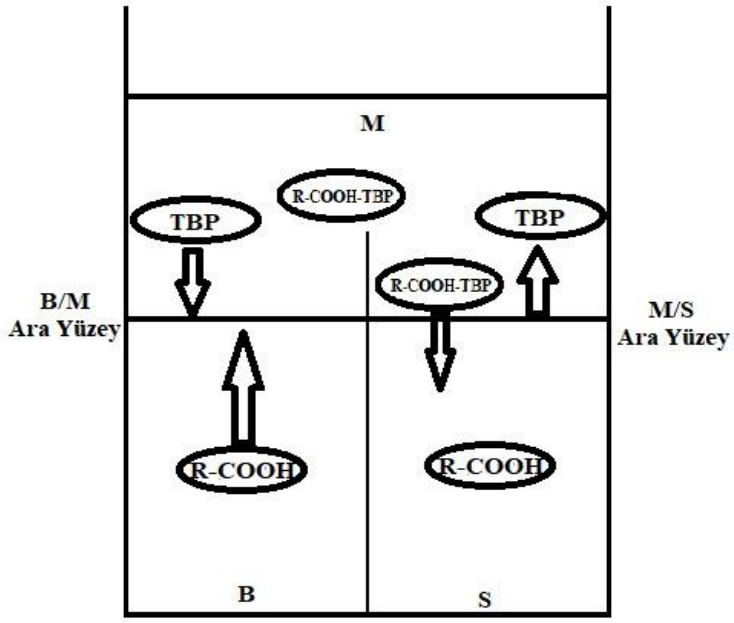
$C_{Asit,org.}$: Organik fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Asit,raf.}$: Rafinat fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)

$C_{Reaktan}$: Reaktanın (TBP) çözücü içerisindeki konsantrasyonu (mol/L)

3.5. KARBOKSİLİK ASİTLERİN TRANSFER MEKANİZMASI

Bir kütlesel sıvı membran sisteminde B/M ve M/S ara yüzeylerinde gerçekleşen transfer olayı, diğer bir ifadeyle besleme fazındaki asit moleküllerin seçilen taşıyıcı vasıtasıyla membran faza, membran fazdan ise sıyırma fazına geçişinin gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Karboksilik asitlerin transfer mekanizması

(B:Besleme fazı, S:Sıyırma fazı, M:Membran faz)

Besleme fazındaki bu asit molekülleri B/M ara yüzeyine gelip taşıyıcı (TBP) ile bağlanarak asit-TBP komplekslerini oluştururlar. Oluşan bu kompleksler membran faz boyunca difüze olup M/S ara yüzeyine gelir. M/S ara yüzeyinde oluşmuş olan asit-TBP kompleksleri kırılır ve asit molekülleri sıyırma fazına geçer. Sonrasında asit moleküllerinden ayrılıp serbest kalan TBP molekülleri B/M ara yüzeye doğru tekrar difüze olur [65].

Bu sistemin B/M ve M/S ara yüzeylerinde olan taşınımın mekanizması aşağıdaki gibidir [65, 50].

$$pR\text{-}COOH + qTBP \rightarrow (R\text{-}COOH)p - (TBP)q \quad B/M \text{ ara yüzeyde} \qquad (3.17)$$

$$(R\text{-}COOH)p - (TBP)q \rightarrow pR\text{-}COOH + qTBP \quad M/S \text{ ara yüzeyde} \qquad (3.18)$$

4. BULGULAR

4.1. SIVI MEMBRAN DENEMELERİ

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasına yönelik olarak yapılan çalışmalarda formik (FA), asetik (AA) ve propiyonik asitin (PA) yeşil çözücü kullanılarak kütlesel sıvı membranlarla ayrılmaları incelenmiştir. Membran fazda yeşil çözücü olarak siklopentil metil eter (CPME), taşıyıcı reaktan olarak tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır. Besleme fazı olarak ağırlıkça %10 asit çözeltisi, membran fazda farklı taşıyıcı konsantrasyonu (0-2 mol/L) ve sıyırıcı fazda ise su ve farklı konsantrasyonlarda NaOH (0-4 N) kullanılmıştır. Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonu ve farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonunun ayırma üzerine etkileri yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

4.1.1. Formik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri

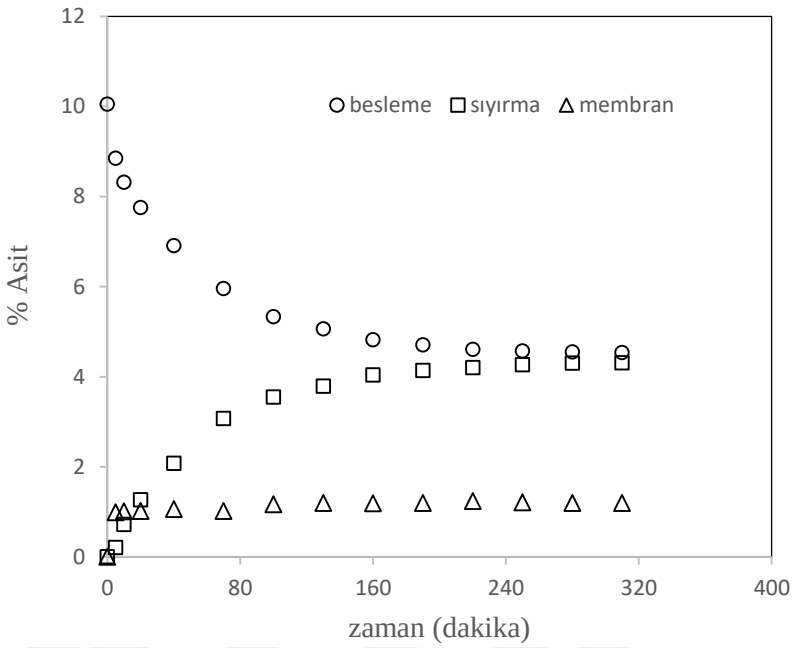
Formik asitin sulu çözeltilerinden (%10 luk asit çözeltisi) kütlesel sıvı membranlarla ayrılması amacı ile gerçekleştirilen denemelerde membran faz olarak yeşil çözücü CPME kullanılmış membran fazda taşıyıcı reaktan ve sıyırma faz tür ve konsantrasyonu etkileri incelenmiş ve sonuçlar sunulmuştur.

4.1.1.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

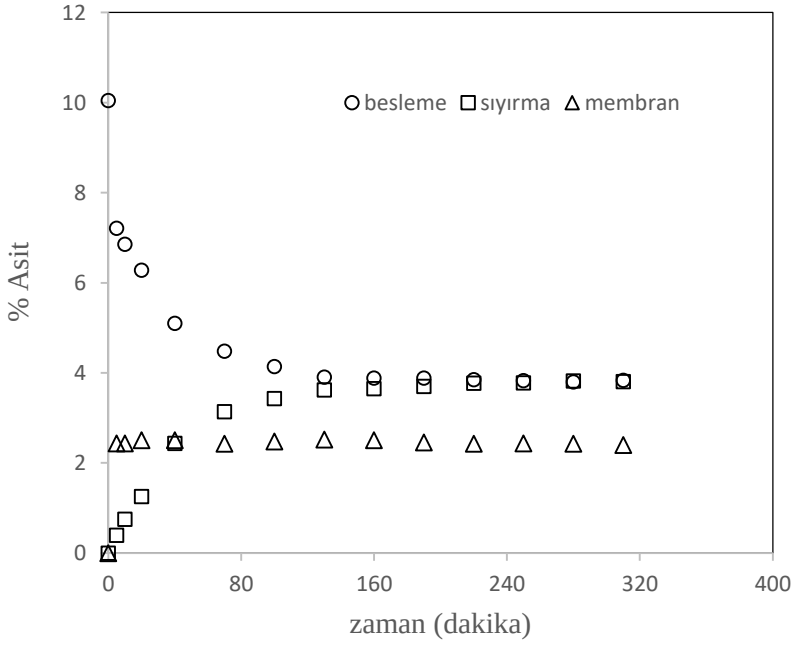
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10 luk formik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da su kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızla karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.1'de verilere ait grafikler ise Şekil 4.1-4.3'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: % 10 FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

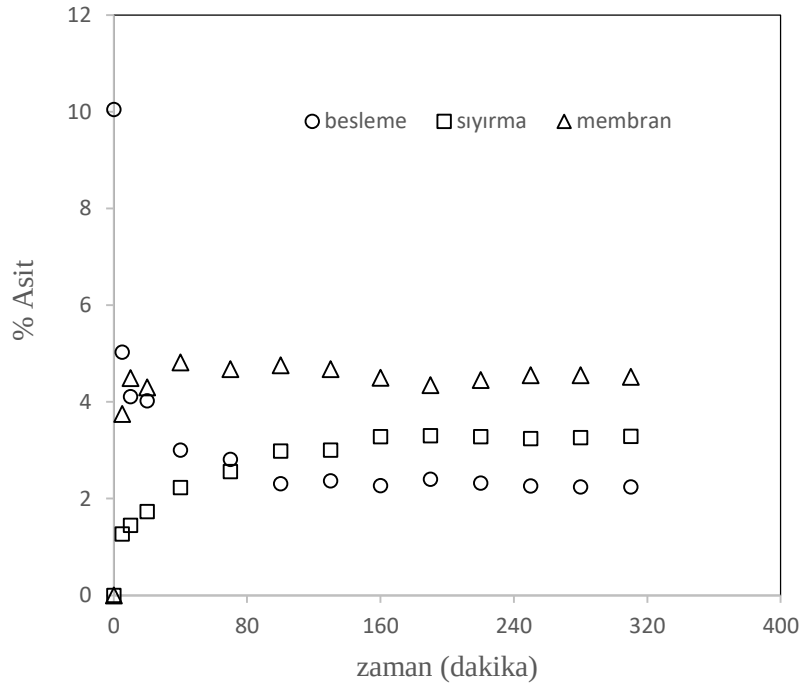
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,05	0	0
	5	8,85	0,99	0,21
	10	8,32	1,01	0,72
	20	7,76	1,02	1,27
	40	6,91	1,06	2,08
	70	5,96	1,02	3,07
	100	5,33	1,17	3,55
	130	5,06	1,20	3,79
	160	4,82	1,19	4,04
	190	4,71	1,20	4,14
	220	4,61	1,24	4,20
	250	4,57	1,21	4,27
	280	4,55	1,20	4,30
	310	4,54	1,20	4,31
	1440	4,57	1,19	4,29
1 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	7,21	2,44	0,40
	10	6,86	2,44	0,75
	20	6,28	2,51	1,26
	40	5,10	2,51	2,44
	70	4,48	2,43	3,14
	100	4,14	2,48	3,43
	130	3,91	2,52	3,62
	160	3,89	2,51	3,65
	190	3,89	2,46	3,70
	220	3,85	2,43	3,77
	250	3,83	2,44	3,78
	280	3,80	2,43	3,82
	310	3,84	2,40	3,81
	1440	3,81	2,41	3,83
2 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	5,03	3,75	1,27
	10	4,11	4,49	1,45
	20	4,02	4,30	1,73
	40	3,00	4,82	2,23
	70	2,81	4,68	2,56
	100	2,31	4,76	2,98
	130	2,37	4,68	3,00
	160	2,27	4,50	3,28
	190	2,40	4,35	3,30
	220	2,32	4,45	3,28
	250	2,26	4,55	3,24
	280	2,24	4,55	3,26
	310	2,24	4,52	3,29
	1440	2,21	4,55	3,29



Şekil 4.1: %10 FA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

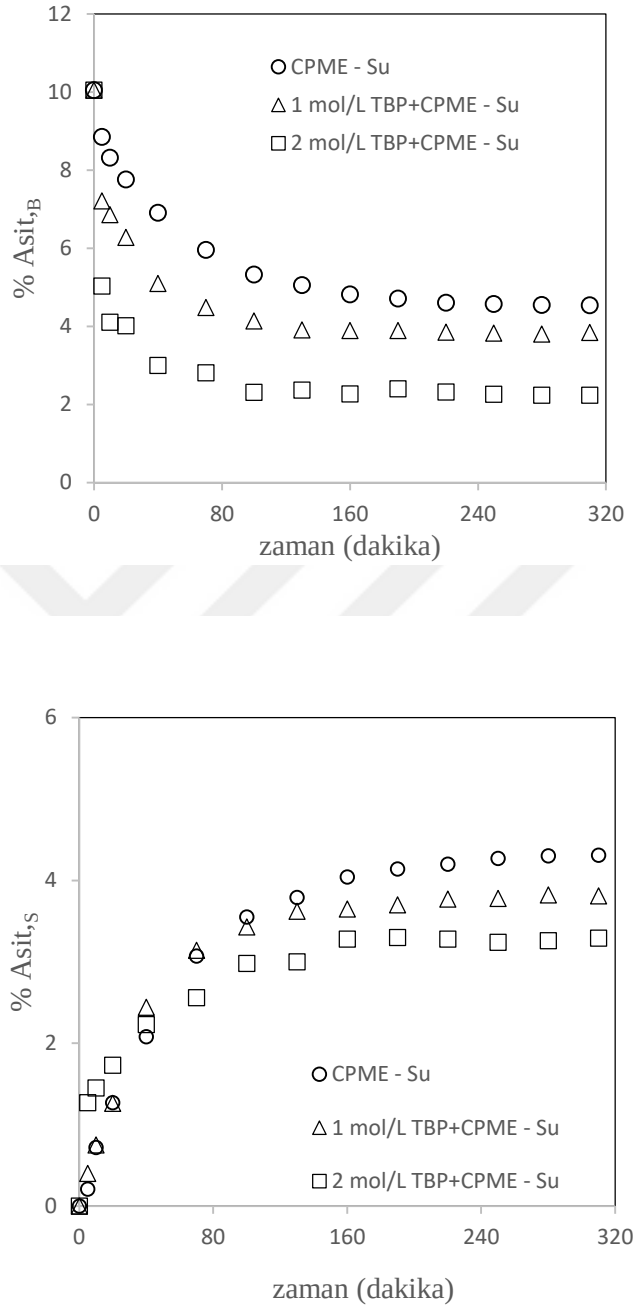


Şekil 4.2: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.3: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının su olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçen asit miktarının artmasını sağlamıştır. Diğer yandan membran fazdan sıyırma fazına geçişte ise tam tersi etki gözlemlenmiştir.

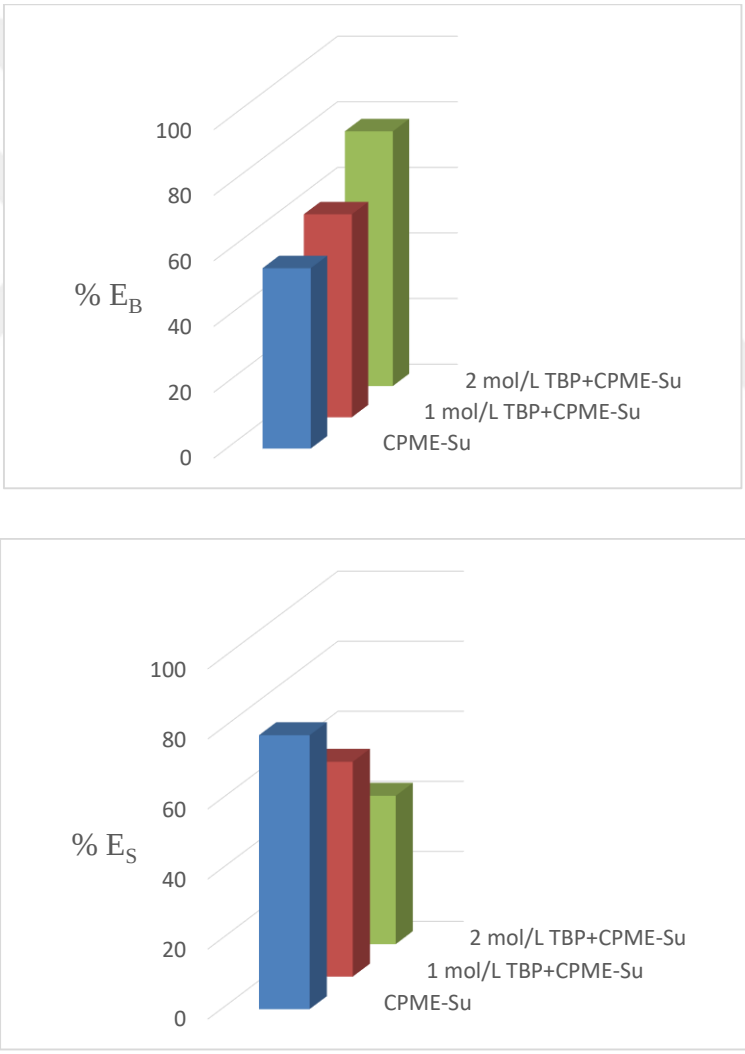


Şekil 4.4: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.5'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.2: %10 FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	54,83	78,22
1 mol/L TBP + CPME	61,79	61,35
2 mol/L TBP + CPME	77,62	42,34



Şekil 4.5: %10 FA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

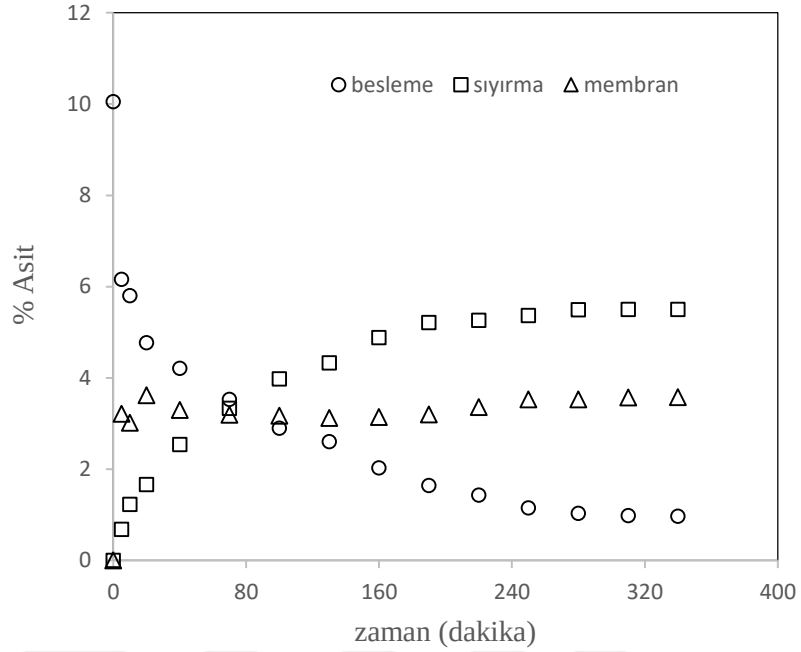
Tablo 4.2 ve Şekil 4.5'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinliği (E_B) arttırmaktadır. Diğer taraftan sıyırma fazının su olduğu bu durumda membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) ise azalma olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.1.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

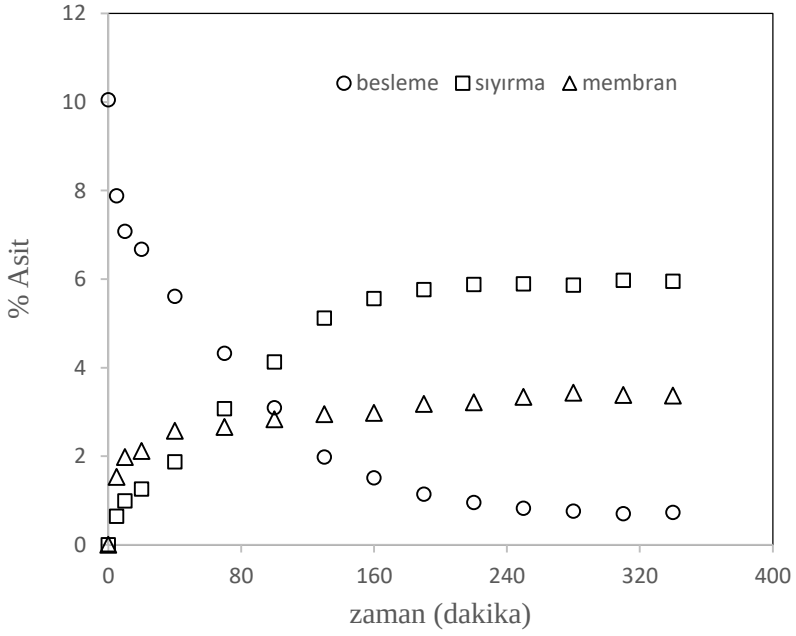
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk formik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 2 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise de mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hız ile karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.3'de, verilere ait grafikler ise Şekil 4.6-4.8'de sunulmuştur.

Tablo 4.3: %10 FA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

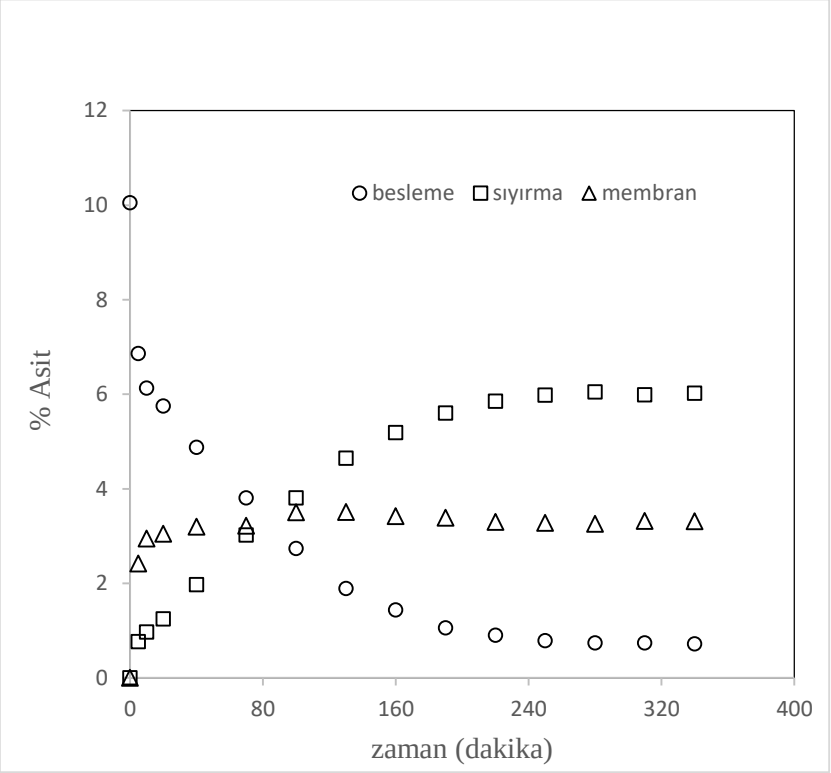
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,05	0	0
	5	6,16	3,21	0,68
	10	5,80	3,02	1,23
	20	4,77	3,62	1,66
	40	4,21	3,30	2,54
	70	3,53	3,19	3,33
	100	2,90	3,17	3,98
	130	2,60	3,12	4,33
	160	2,03	3,14	4,88
	190	1,64	3,20	5,21
	220	1,43	3,36	5,26
	250	1,15	3,53	5,37
	280	1,03	3,53	5,49
	310	0,98	3,57	5,50
	340	0,97	3,58	5,50
	1440	0,98	3,58	5,49
1 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	7,88	1,53	0,64
	10	7,08	1,98	0,99
	20	6,67	2,12	1,26
	40	5,61	2,57	1,87
	70	4,32	2,66	3,07
	100	3,09	2,83	4,13
	130	1,98	2,95	5,12
	160	1,51	2,98	5,56
	190	1,14	3,18	5,76
	220	0,95	3,22	5,88
	250	0,82	3,34	5,89
	280	0,76	3,43	5,86
	310	0,70	3,38	5,97
	340	0,73	3,37	5,95
	1440	0,72	3,35	5,98
2 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	6,86	2,42	0,77
	10	6,13	2,95	0,97
	20	5,75	3,05	1,25
	40	4,88	3,20	1,97
	70	3,81	3,22	3,02
	100	2,74	3,50	3,81
	130	1,89	3,51	4,65
	160	1,44	3,42	5,19
	190	1,06	3,39	5,60
	220	0,90	3,30	5,85
	250	0,79	3,28	5,98
	280	0,74	3,26	6,05
	310	0,74	3,32	5,99
	340	0,72	3,31	6,02
	1440	0,71	3,28	6,06



Şekil 4.6: %10 FA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

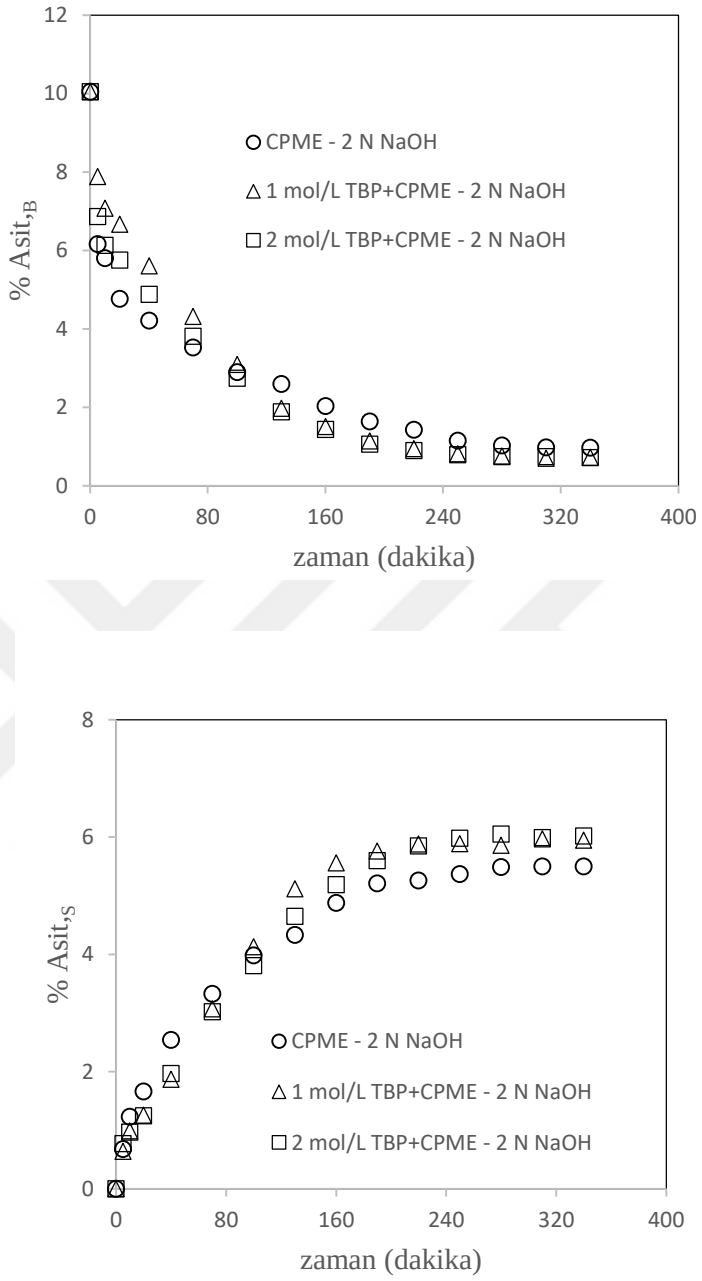


Şekil 4.7: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.8: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 2 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza ve membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturmamıştır.

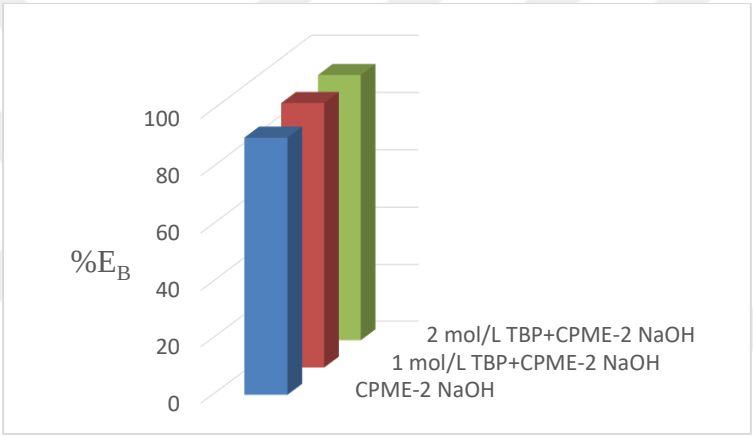


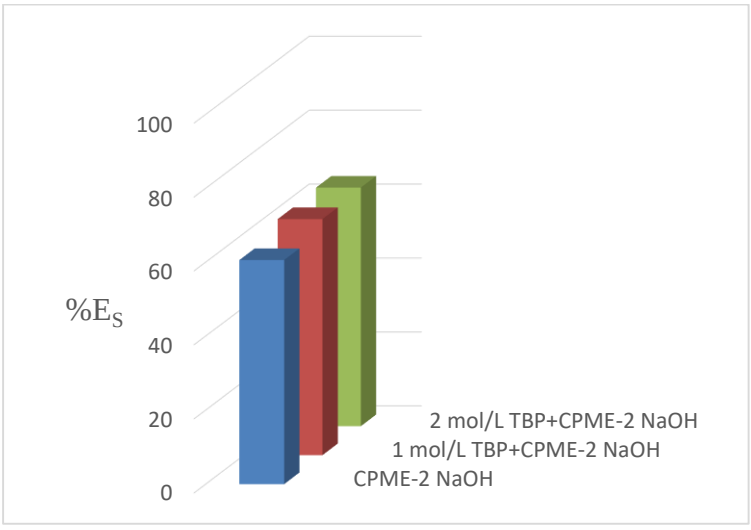
Şekil 4.9: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.4'de özetlenmiş ve Şekil 4.10'da grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.4: %10 FA- Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	90,35	60,57
1 mol/L TBP + CPME	92,74	63,84
2 mol/L TBP + CPME	92,84	64,52





Şekil 4.10: %10 FA - Membran – 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

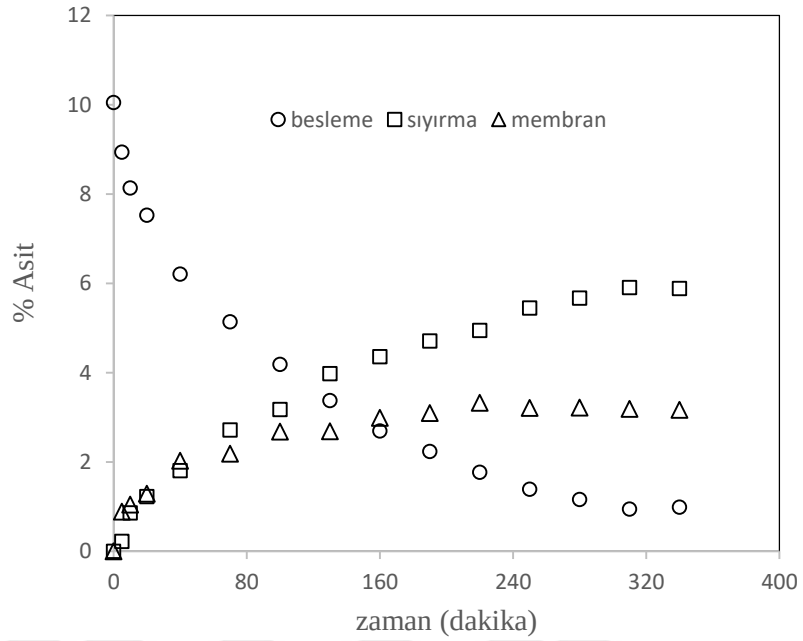
Tablo 4.4 ve Şekil 4.10'dan görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) ve membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmamakla azda olsa bir artışa neden olmuştur.

4.1.1.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

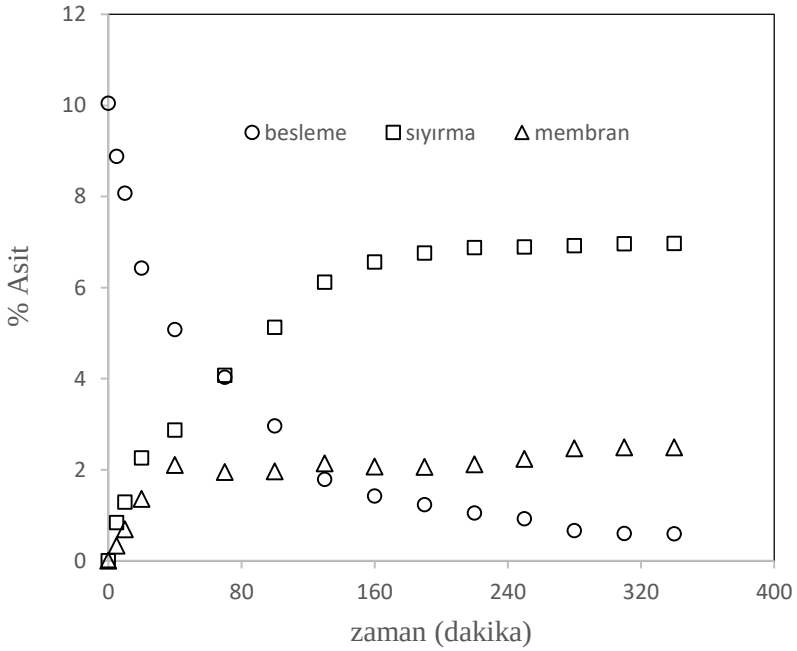
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk formik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 4 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızla karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.5' de, verilere ait grafikler ise Şekil 4.11-4.13'de sunulmuştur.

Tablo 4.5: % 10 FA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

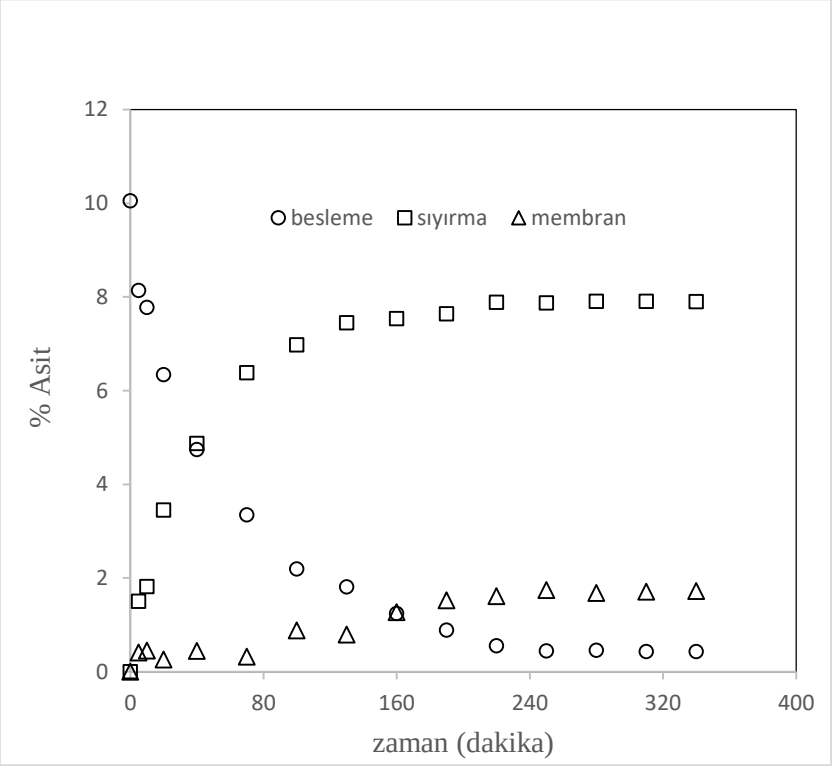
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,05	0	0
	5	8,94	0,89	0,22
	10	8,14	1,05	0,86
	20	7,53	1,29	1,23
	40	6,21	2,03	1,81
	70	5,14	2,19	2,72
	100	4,19	2,68	3,18
	130	3,38	2,69	3,98
	160	2,70	2,99	4,36
	190	2,24	3,10	4,71
	220	1,77	3,33	4,95
	250	1,39	3,21	5,45
	280	1,16	3,22	5,67
	310	0,95	3,19	5,91
	340	0,99	3,17	5,89
	1440	0,92	3,20	5,93
1 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	8,88	0,33	0,84
	10	8,07	0,69	1,29
	20	6,43	1,36	2,26
	40	5,08	2,10	2,87
	70	4,03	1,95	4,07
	100	2,96	1,96	5,13
	130	1,79	2,14	6,12
	160	1,42	2,07	6,56
	190	1,23	2,06	6,76
	220	1,05	2,12	6,88
	250	0,92	2,24	6,89
	280	0,66	2,47	6,92
	310	0,60	2,49	6,96
	340	0,59	2,49	6,97
	1440	0,60	2,47	6,98
2 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	8,14	0,41	1,50
	10	7,78	0,45	1,82
	20	6,34	0,26	3,45
	40	4,74	0,44	4,87
	70	3,35	0,32	6,38
	100	2,19	0,88	6,98
	130	1,81	0,79	7,45
	160	1,24	1,27	7,54
	190	0,89	1,52	7,64
	220	0,55	1,61	7,89
	250	0,44	1,74	7,87
	280	0,46	1,68	7,91
	310	0,43	1,71	7,91
	340	0,43	1,72	7,90
	1440	0,44	1,71	7,90



Şekil 4.11: %10 FA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

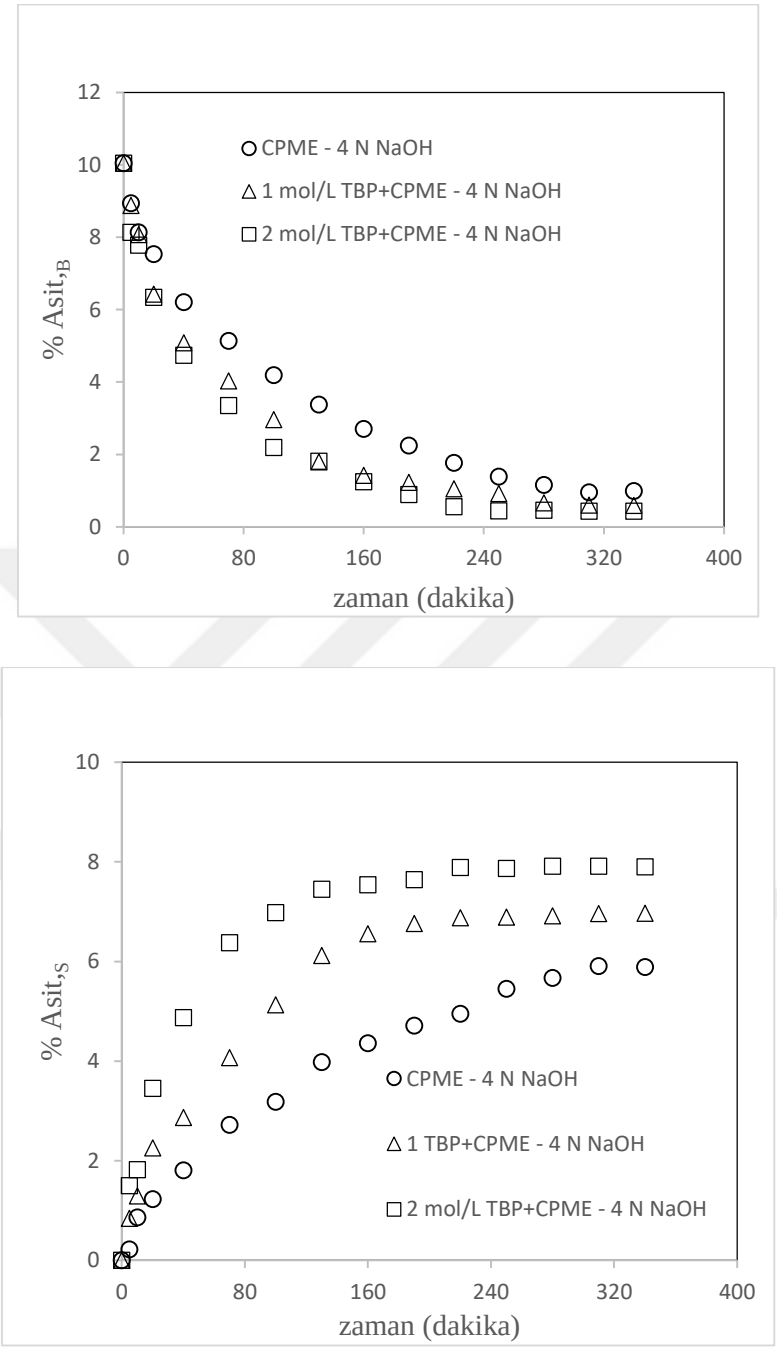


Şekil 4.12: %10 FA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.13: %10 FA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 4 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçişte büyük bir farklılığa sebep olmamakla birlikte membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturduğu ve artan taşıyıcı reaktan konsantrasyonu ile sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı görülmüştür.

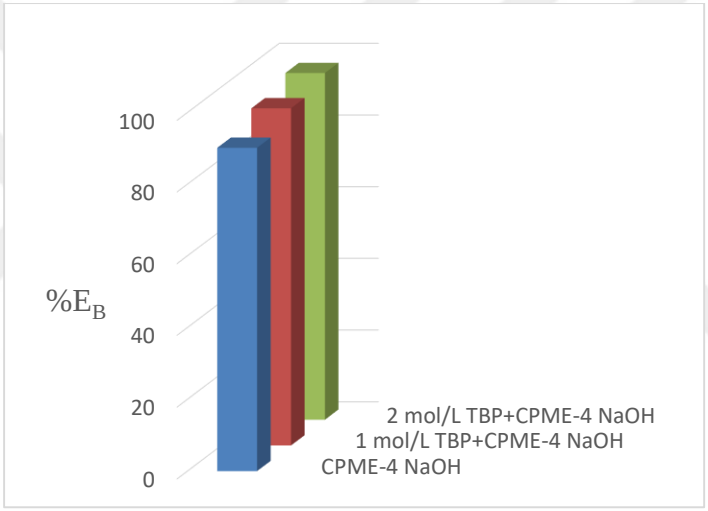


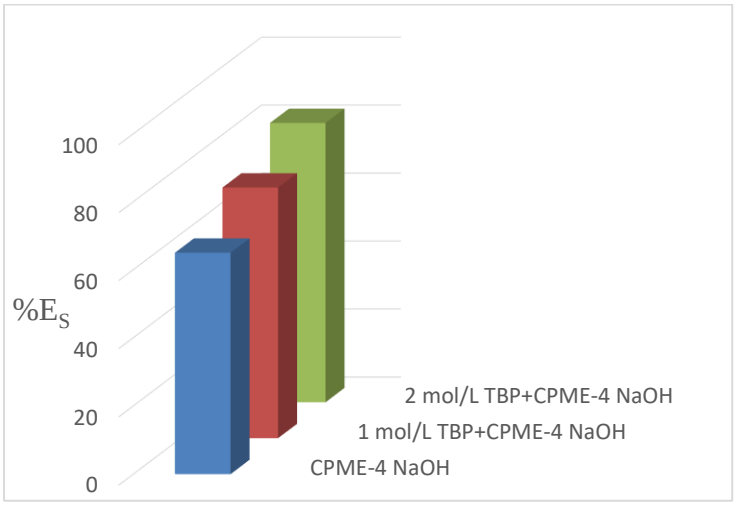
Şekil 4.14: %10 FA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.6'da özetlenmiş ve Şekil 4.15'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.6: %10 FA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	90,15	65,01
1 mol/L TBP + CPME	94,03	73,65
2 mol/L TBP + CPME	95,72	82,12





Şekil 4.15: %10 FA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

Tablo 4.6 ve Şekil 4.15'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) değerlerinde belirgin olmamakla birlikte bir artışa neden olmuştur. Diğer yandan membran fazda reaktan varlığı ve artan konsantrasyonunun membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik (E_S) değerleri üzerinde belirgin bir artışa neden olduğu görülmüştür.

4.1.2. Asetik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri

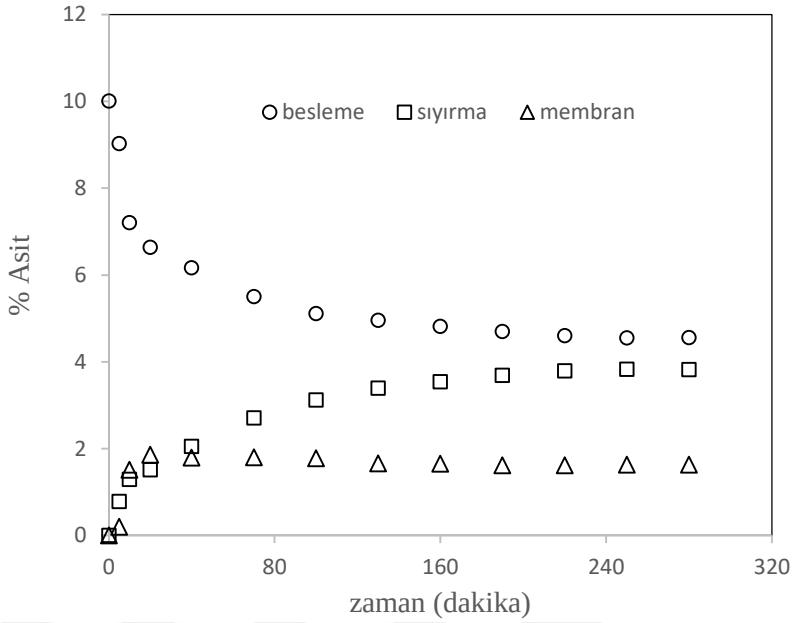
Asetik asitin sulu çözeltilerinden (%10' luk asit çözeltisi) kütlesel sıvı membranlarla ayrılması amacı ile gerçekleştirilen denemelerde membran faz olarak yeşil çözücü CPME kullanılmış membran fazda taşıyıcı reaktan ve sıyırma faz tür ve konsantrasyonu etkileri incelenmiş ve sonuçlar sunulmuştur.

4.1.2.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

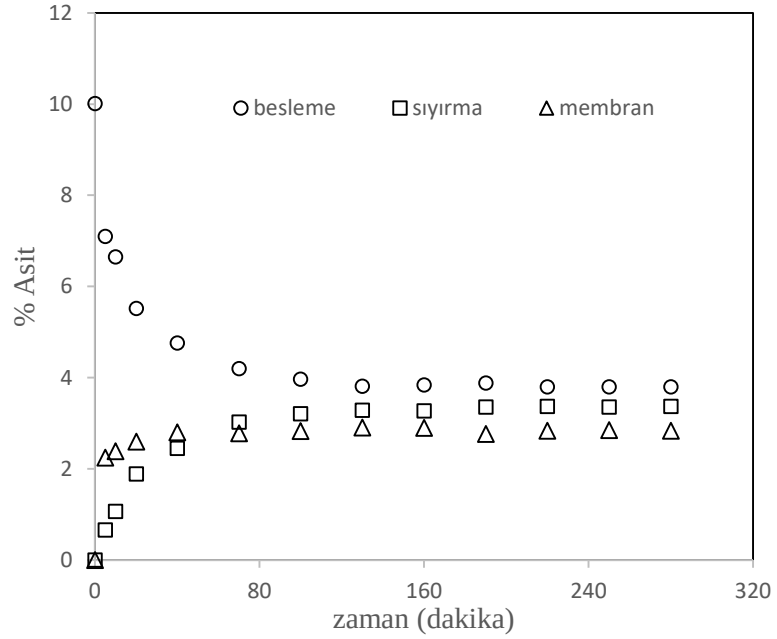
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk asetik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da su kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.7'de verilere ait grafikler ise Şekil 4.16-4.18'de sunulmuştur.

Tablo 4.7: %10 AA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemi deneysel sonuçları.

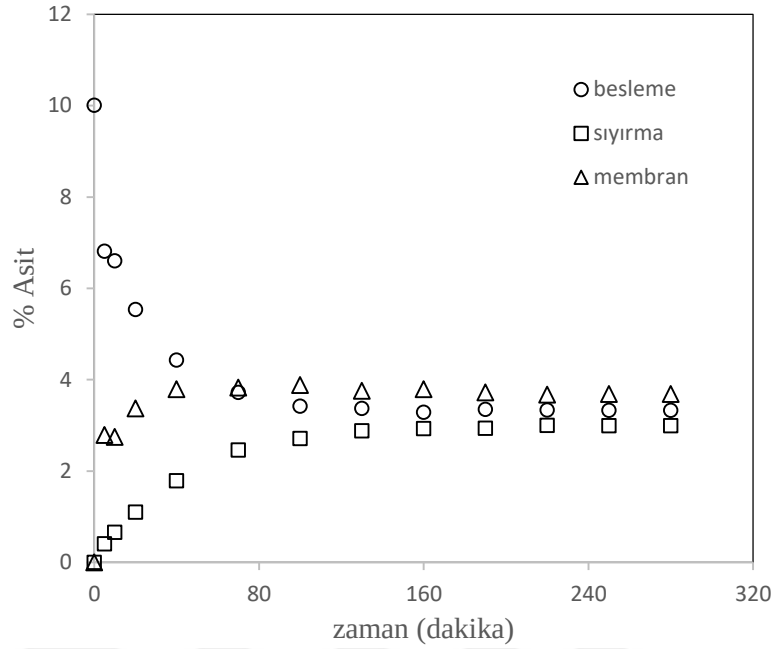
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,01	0	0
	5	9,03	0,20	0,78
	10	7,21	1,51	1,29
	20	6,64	1,86	1,51
	40	6,17	1,79	2,05
	70	5,50	1,80	2,71
	100	5,11	1,78	3,12
	130	4,96	1,66	3,39
	160	4,82	1,65	3,54
	190	4,70	1,62	3,69
	220	4,60	1,62	3,79
	250	4,55	1,63	3,83
	280	4,56	1,63	3,82
1 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	7,10	2,25	0,66
	10	6,65	2,39	1,07
	20	5,52	2,60	1,89
	40	4,76	2,80	2,45
	70	4,20	2,78	3,03
	100	3,97	2,83	3,21
	130	3,81	2,91	3,29
	160	3,84	2,90	3,27
	190	3,88	2,77	3,36
	220	3,80	2,84	3,37
	250	3,80	2,85	3,36
	280	3,80	2,84	3,37
2 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	6,81	2,79	0,41
	10	6,60	2,75	0,66
	20	5,54	3,37	1,10
	40	4,43	3,79	1,79
	70	3,72	3,83	2,46
	100	3,42	3,88	2,71
	130	3,37	3,76	2,88
	160	3,29	3,79	2,93
	190	3,35	3,72	2,94
	220	3,34	3,67	3,00
	250	3,33	3,69	2,99
	280	3,33	3,69	2,99



Şekil 4.16: %10 AA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

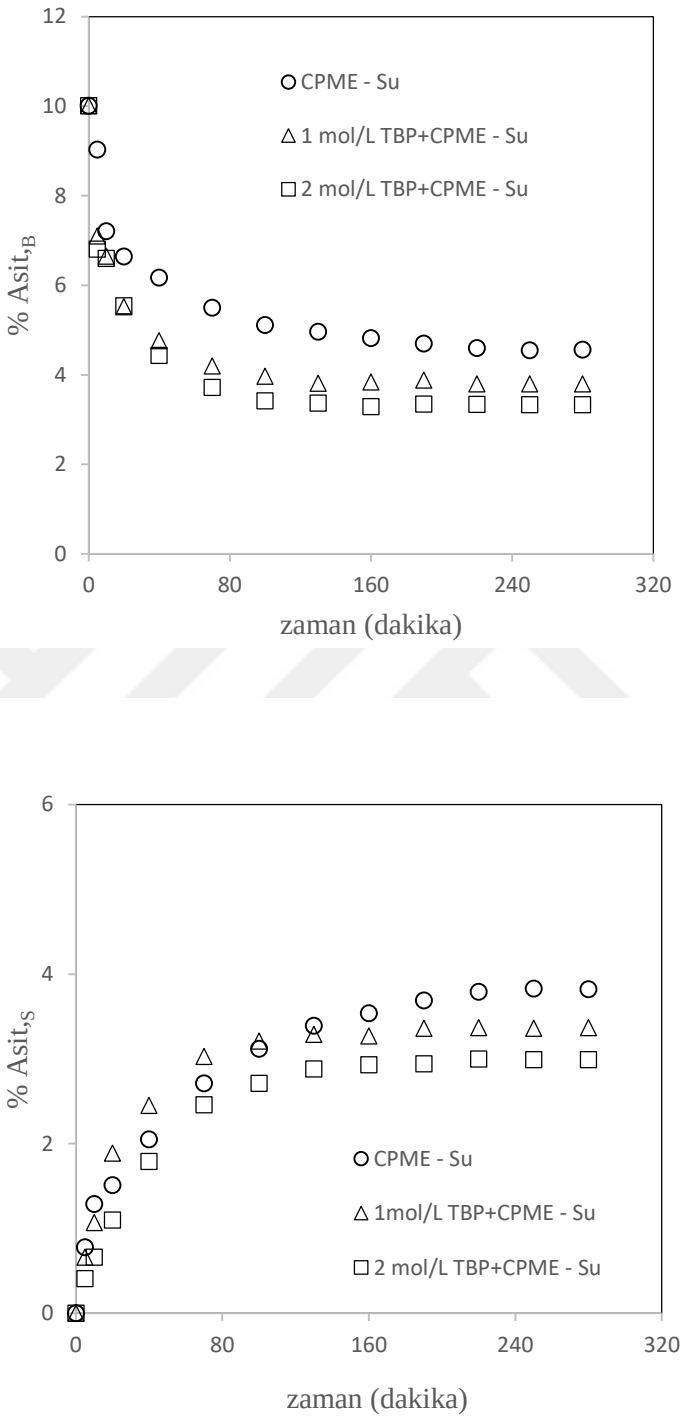


Şekil 4.17: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.18: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının su olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçen asit miktarının artmasını sağlamıştır. Diğer yandan membran fazdan sıyırma fazına geçişte ise tam tersi etki gözlemlenmiştir.

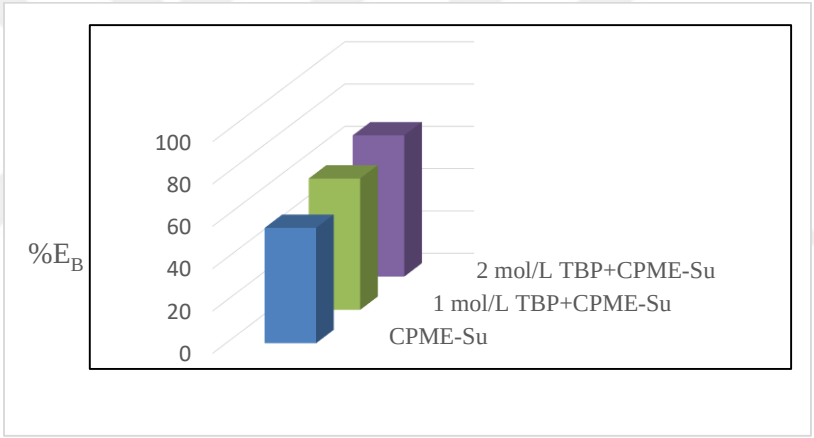


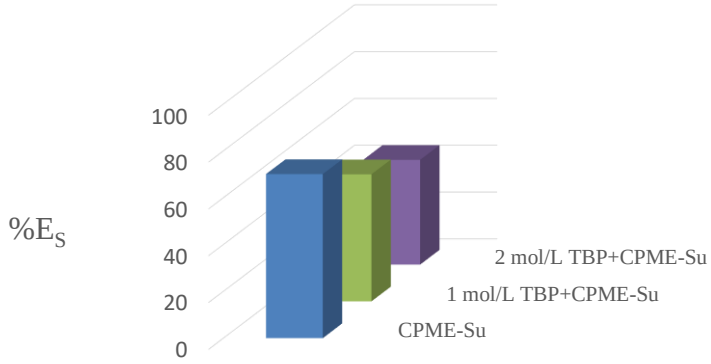
Şekil 4.19: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.8'de özetlenmiş ve Şekil 4.20'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.8: % 10 AA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	54,45	70,09
1 mol/L TBP + CPME	62,04	54,27
2 mol/L TBP + CPME	66,73	44,76





Şekil 4.20: %10 10A - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

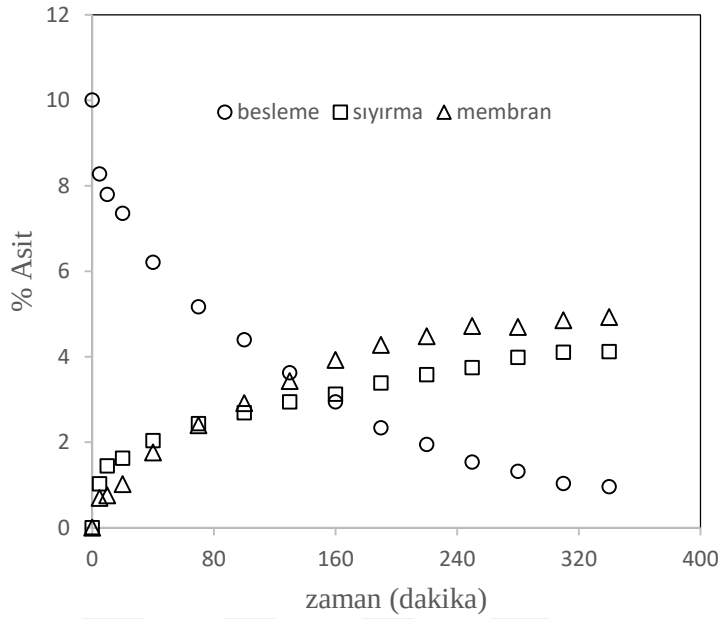
Tablo 4.8 ve Şekil 4.20'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinliği (E_B) arttırmaktadır. Diğer taraftan sıyırma fazının su olduğu bu durumda membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) ise azalma olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.2.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

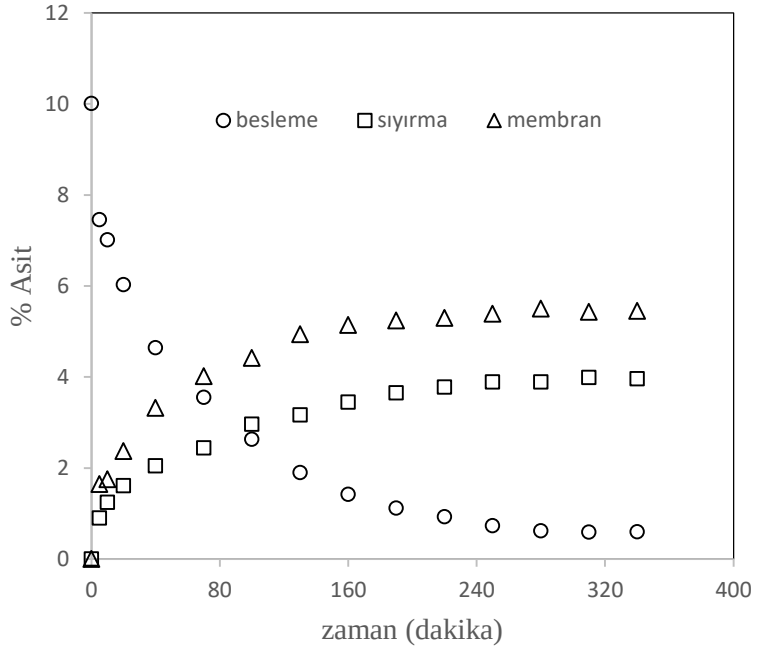
Bu kapsamda yapılan denemelerde besleme fazı olarak %10'luk asetik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 2 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hız ile karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.9'da, verilere ait grafikler ise Şekil 4.21-4.23'de sunulmuştur.

Tablo 4.9: %10 AA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

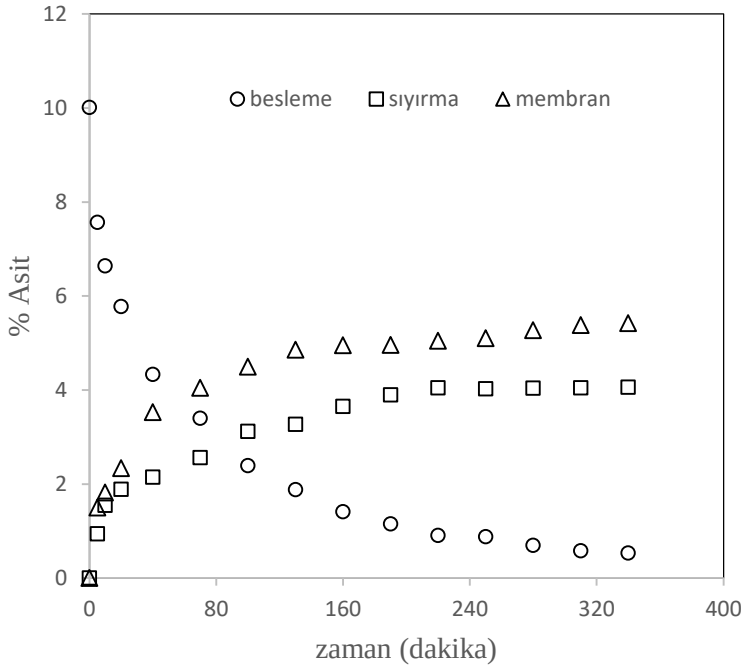
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,01	0	0
	5	8,28	0,70	1,03
	10	7,80	0,76	1,45
	20	7,36	1,02	1,63
	40	6,21	1,76	2,04
	70	5,17	2,40	2,44
	100	4,40	2,92	2,69
	130	3,63	3,43	2,95
	160	2,95	3,93	3,13
	190	2,34	4,28	3,39
	220	1,95	4,48	3,58
	250	1,54	4,72	3,75
	280	1,32	4,70	3,99
	310	1,04	4,86	4,11
	340	0,96	4,93	4,12
1 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	7,46	1,65	0,90
	10	7,01	1,75	1,25
	20	6,03	2,37	1,61
	40	4,64	3,32	2,05
	70	3,55	4,02	2,44
	100	2,63	4,42	2,96
	130	1,90	4,94	3,17
	160	1,42	5,14	3,45
	190	1,12	5,24	3,65
	220	0,93	5,30	3,78
	250	0,73	5,39	3,89
	280	0,62	5,50	3,89
	310	0,59	5,43	3,99
	340	0,60	5,45	3,96
2 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	7,57	1,5	0,94
	10	6,64	1,82	1,55
	20	5,78	2,34	1,89
	40	4,33	3,53	2,15
	70	3,40	4,05	2,56
	100	2,39	4,50	3,12
	130	1,88	4,86	3,27
	160	1,41	4,95	3,65
	190	1,15	4,96	3,90
	220	0,91	5,05	4,05
	250	0,88	5,10	4,03
	280	0,70	5,27	4,04
	310	0,58	5,38	4,05
	340	0,53	5,42	4,06



Şekil 4.21: %10 AA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

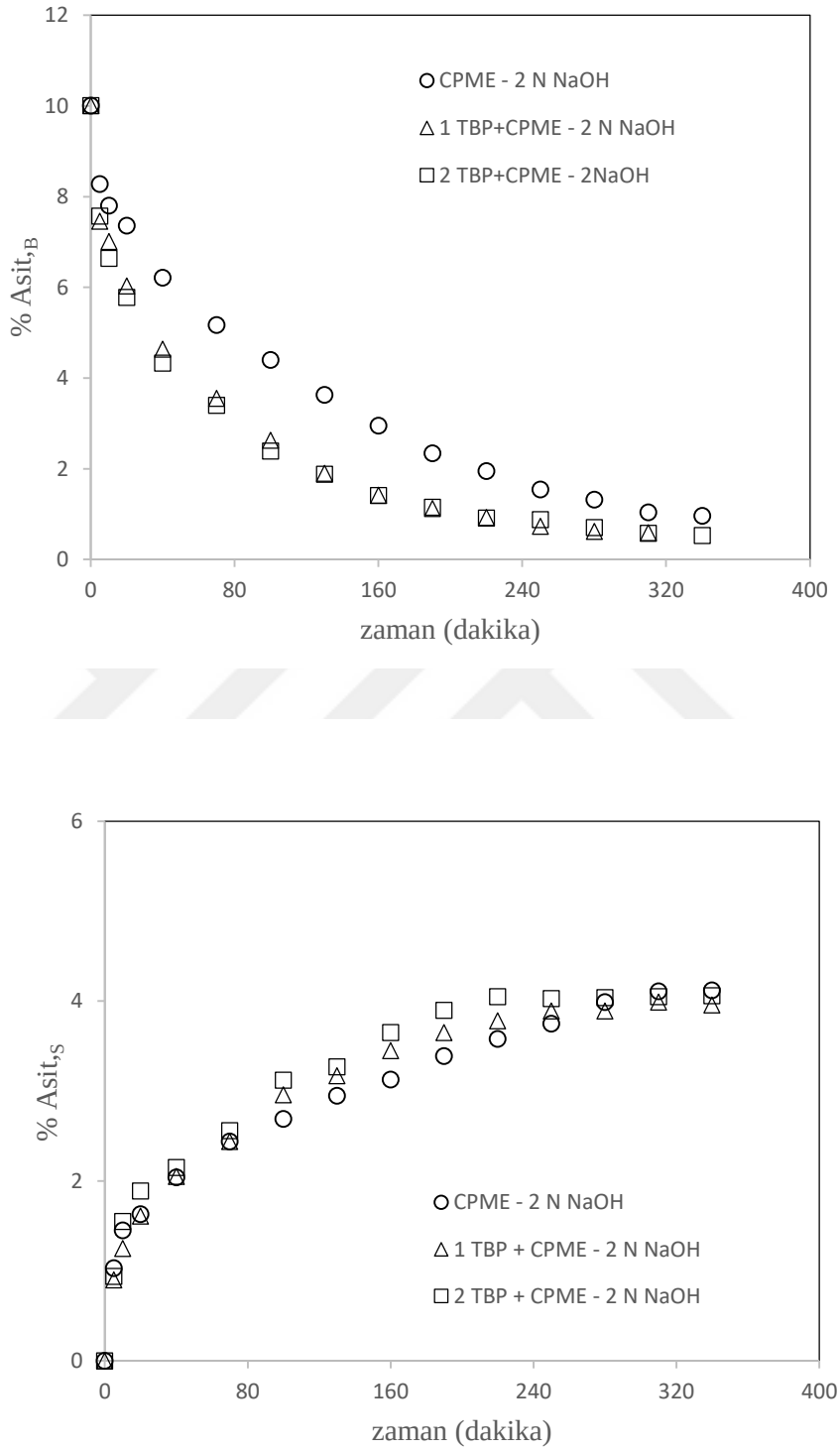


Şekil 4.22: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.23: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 2 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçişlerde büyük bir etki oluşturmamıştır. Düğer yandan membran fazın saf çözücü ve 1 mol/L TBP içerdiği sistemlerde benzer sonuçlar görülmekle birlikte membran fazın 1 mol/L TBP içerdiği sistemde membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarında azalma gözlemlenmiştir.

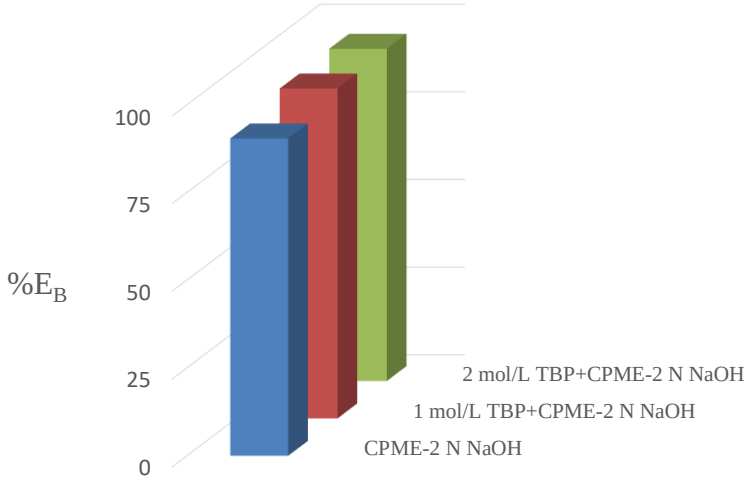


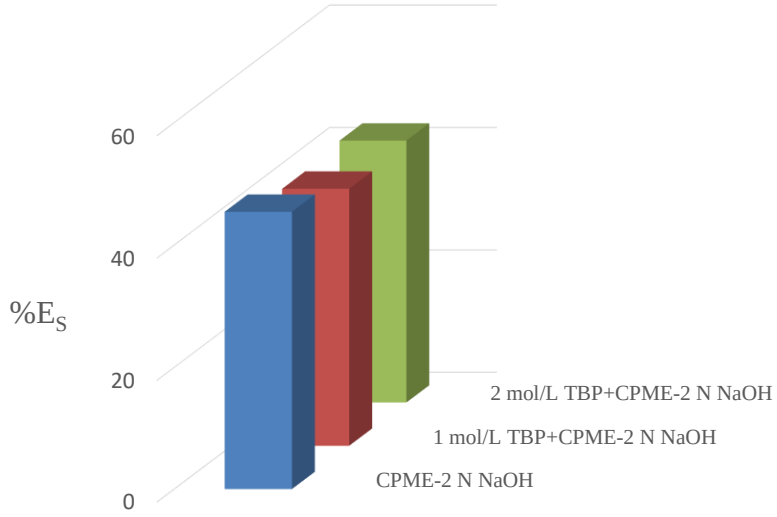
Şekil 4.24: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.10'da özetlenmiş ve Şekil 4.25'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.10: %10 AA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	**E_B (%)**	**E_S (%)**
CPME	90,41	45,42
1 mol/L TBP + CPME	94,01	42,08
2 mol/L TBP + CPME	94,71	42,83





Şekil 4.25: %10 AA - Membran - 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

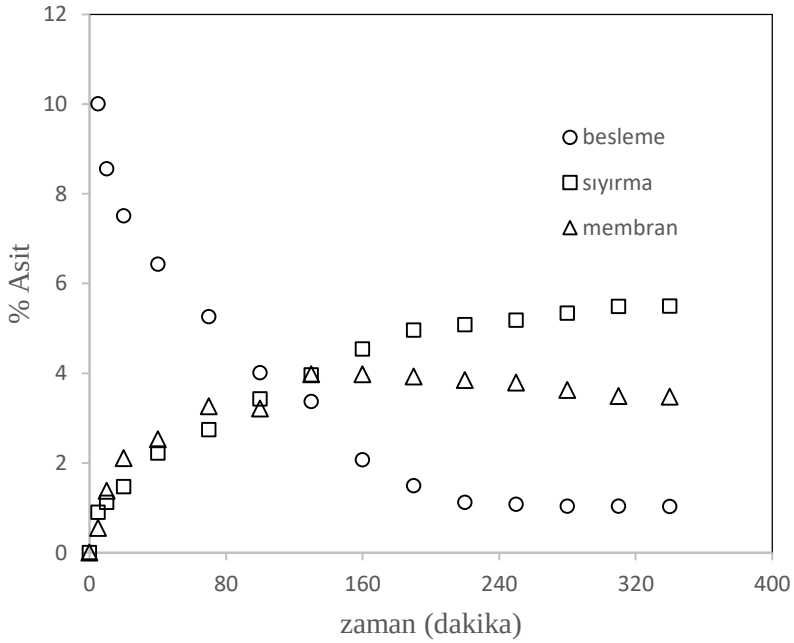
Tablo 4.10 ve Şekil 4.25'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) değerlerinde belirgin olmamakla birlikte bir miktar artışa neden olmuştur. Membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) azalmaya neden olmuştur.

4.1.2.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

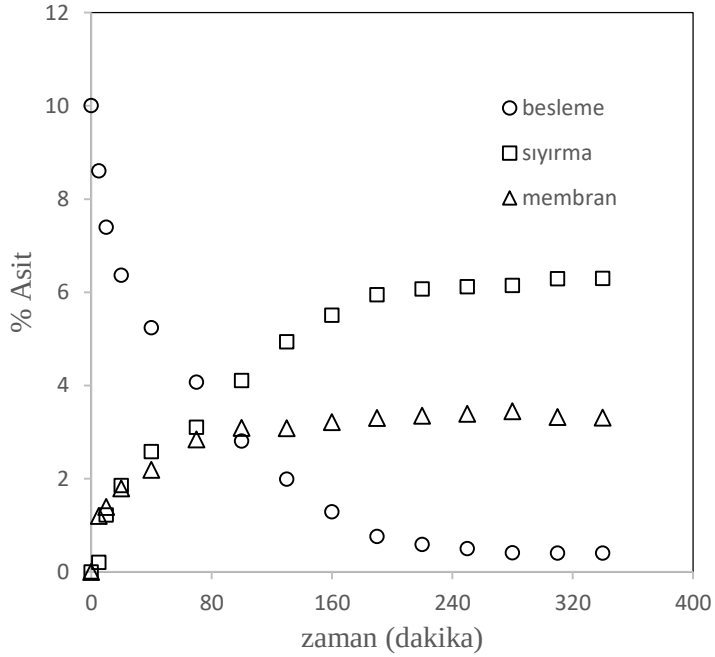
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk asetik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 4 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 100 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.11'de, verilere ait grafikler ise Şekil 4.26 - 4.28'de sunulmuştur.

Tablo 4.11: %10 AA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

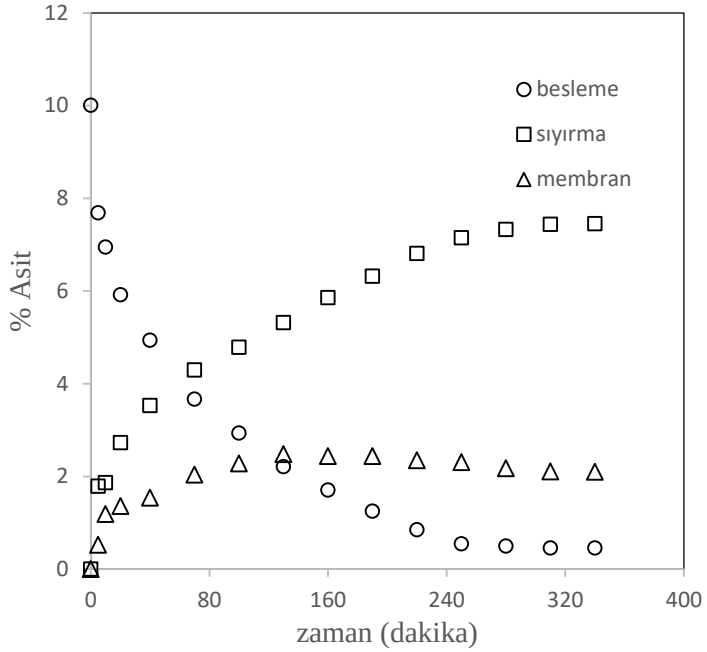
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,01	0	0
	5	8,56	0,55	0,90
	10	7,51	1,38	1,12
	20	6,43	2,11	1,47
	40	5,26	2,53	2,22
	70	4,01	3,26	2,74
	100	3,37	3,21	3,43
	130	2,07	3,98	3,96
	160	1,49	3,98	4,54
	190	1,12	3,93	4,96
	220	1,08	3,85	5,08
	250	1,04	3,79	5,18
	280	1,04	3,63	5,34
	310	1,03	3,49	4,59
	340	1,03	3,48	5,50
1 mol/L TBP + CPME	0	10,05	0	0
	5	8,61	1,20	0,20
	10	7,40	1,39	1,22
	20	6,37	1,79	1,85
	40	5,24	2,19	2,58
	70	4,07	2,84	3,10
	100	2,81	3,09	4,11
	130	1,99	3,08	4,94
	160	1,29	3,21	5,51
	190	0,76	3,30	5,95
	220	0,59	3,35	6,07
	250	0,50	3,39	6,12
	280	0,41	3,45	6,15
	310	0,40	3,32	6,29
	340	0,40	3,31	6,30
2 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	7,69	0,53	1,79
	10	6,95	1,19	1,87
	20	5,92	1,36	2,73
	40	4,94	1,54	3,53
	70	3,67	2,04	4,30
	100	2,94	2,28	4,79
	130	2,21	2,48	5,32
	160	1,71	2,44	5,86
	190	1,25	2,44	6,32
	220	0,85	2,35	6,81
	250	0,55	2,31	7,15
	280	0,50	2,18	7,33
	310	0,46	2,11	7,44
	340	0,46	2,10	7,45



Şekil 4.26: %10 AA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

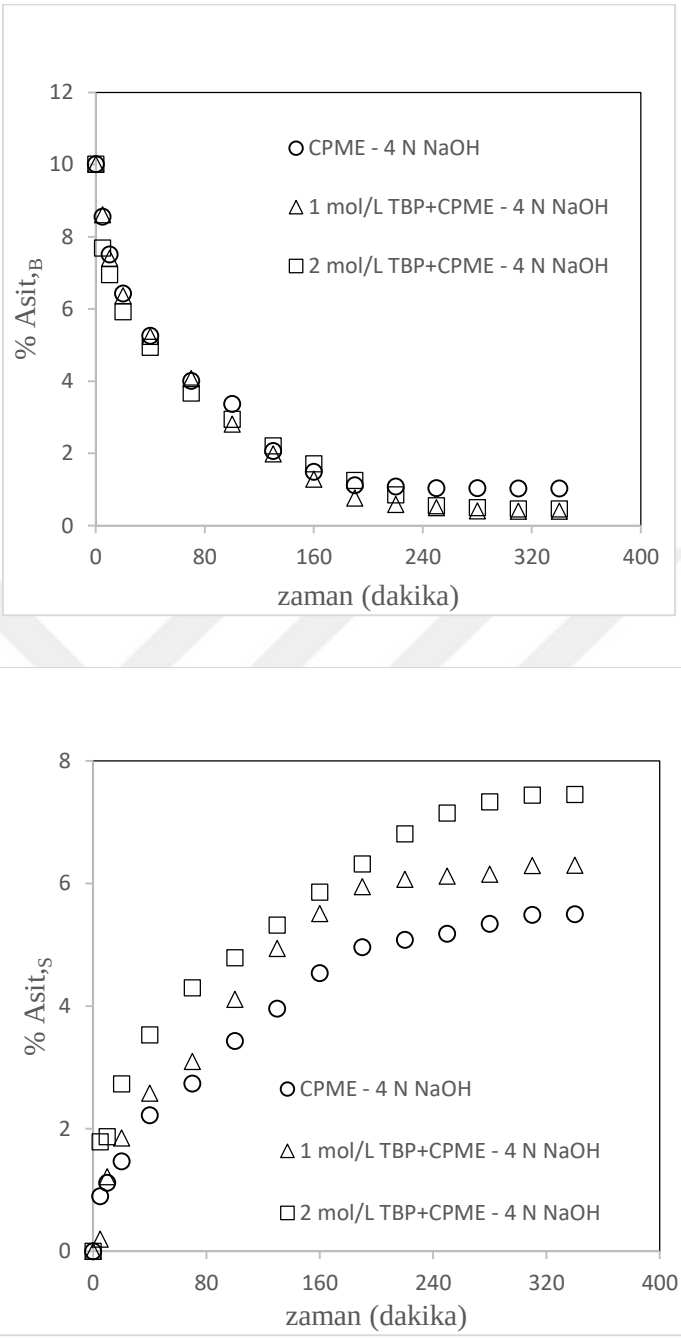


Şekil 4.27: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.28: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 4 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçişte büyük bir farklılığa sebep olmamakla birlikte membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturduğu ve artan taşıyıcı reaktan konsantrasyonu ile sıyırma fazına geçen asit miktarının arttığı görülmüştür.

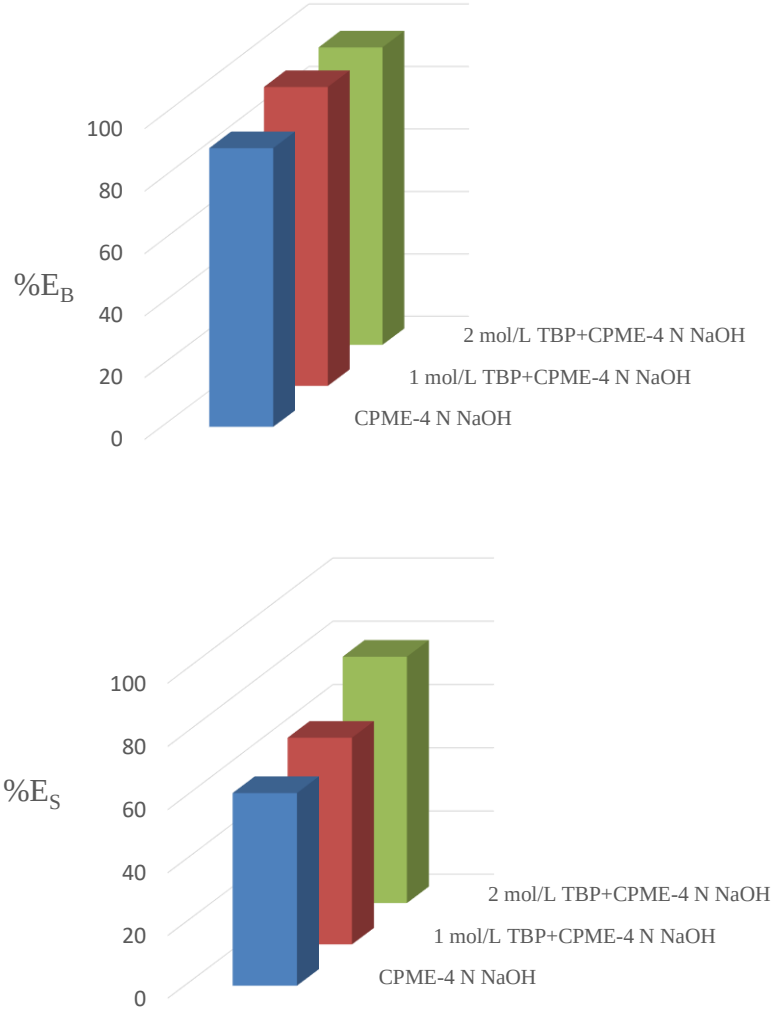


Şekil 4.29: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.12'de özetlenmiş ve Şekil 4.30'da grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.12: %10 AA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	89,71	61,25
1 mol/L TBP + CPME	96,00	65,56
2 mol/L TBP + CPME	95,40	78,01



Şekil 4.30: %10 AA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

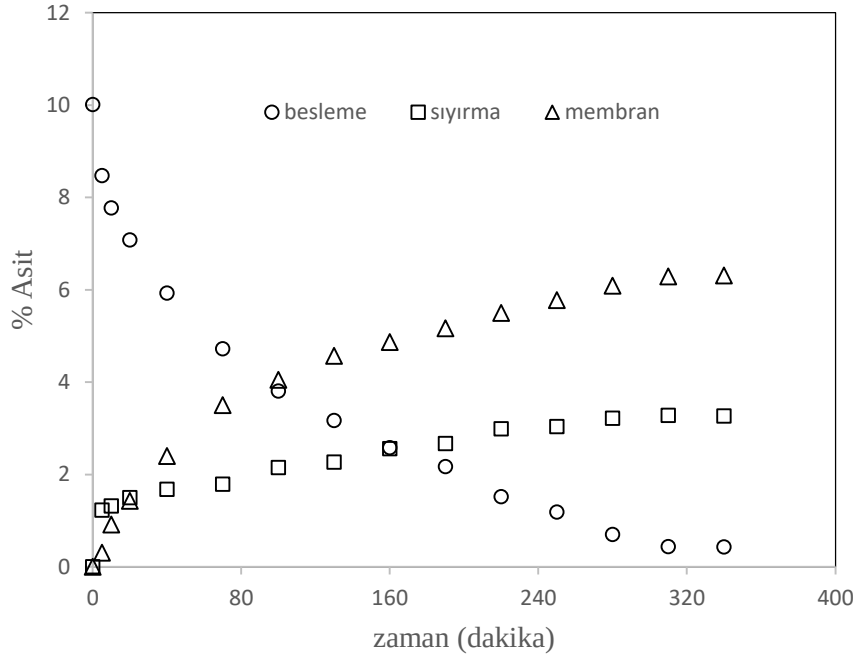
Tablo 4.12 ve Şekil 4.30'dan görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) değerlerinde belirgin olmamakla birlikte bir artışa neden olmuştur. Diğer yandan membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) değerleri üzerinde belirgin bir artışa neden olduğu görülmüştür.

4.1.2.4. Sıyırma Fazının 6 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

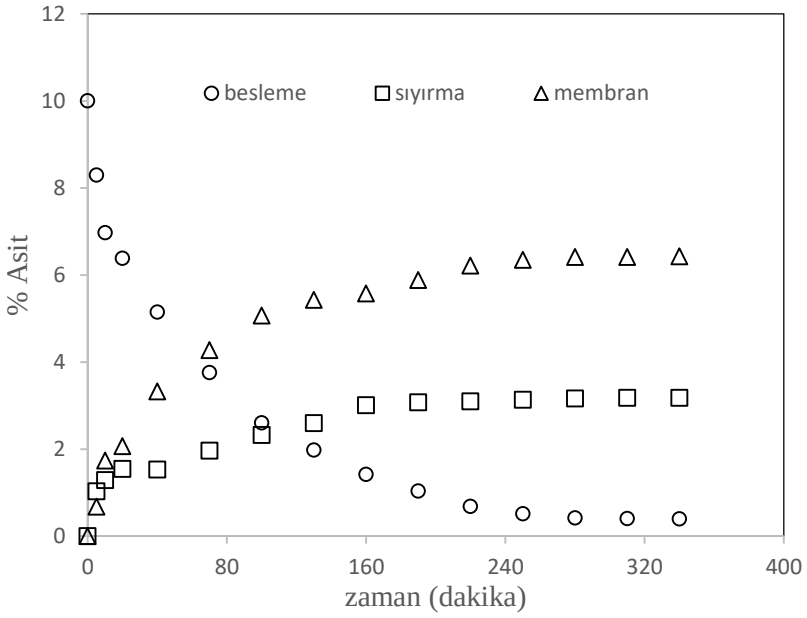
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk asetik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 6 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.13'de, verilere ait grafikler ise Şekil 4.31 - 4.33'de sunulmuştur.

Tablo 4.13: %10 AA - Membran - 6 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

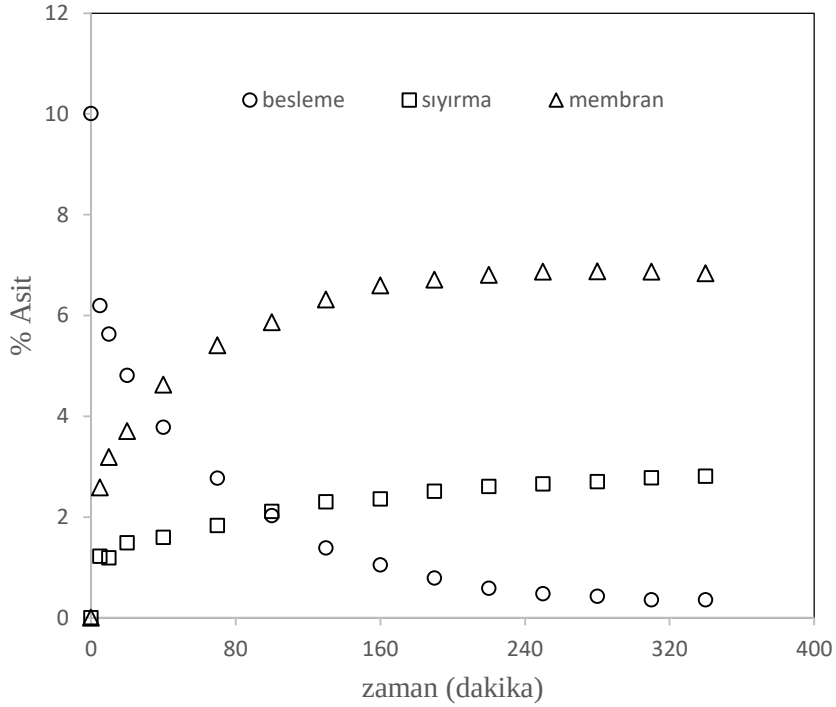
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,01	0	0
	5	8,47	0,31	1,23
	10	7,77	0,92	1,32
	20	7,08	1,43	1,50
	40	5,93	2,40	1,68
	70	4,72	3,50	1,79
	100	3,81	4,05	2,15
	130	3,17	4,57	2,27
	160	2,58	4,87	2,56
	190	2,17	5,17	2,67
	220	1,52	5,50	2,99
	250	1,19	5,78	3,04
	280	0,70	6,09	3,22
	310	0,44	6,29	3,28
	340	0,43	6,31	3,27
1 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	8,30	0,68	1,03
	10	6,98	1,74	1,29
	20	6,39	2,07	1,55
	40	5,15	3,33	1,53
	70	3,76	4,28	1,97
	100	2,61	5,07	2,33
	130	1,98	5,43	2,60
	160	1,42	5,58	3,01
	190	1,04	5,89	3,08
	220	0,69	6,22	3,10
	250	0,52	6,35	3,14
	280	0,42	6,42	3,17
	310	0,41	6,42	3,18
	340	0,40	6,43	3,18
2 mol/L TBP + CPME	0	10,01	0	0
	5	6,20	2,59	1,22
	10	5,63	3,19	1,19
	20	4,81	3,71	1,49
	40	3,78	4,63	1,60
	70	2,77	5,41	1,83
	100	2,03	5,87	2,11
	130	1,39	6,32	2,30
	160	1,05	6,60	2,36
	190	0,79	6,71	2,51
	220	0,59	6,81	2,61
	250	0,48	6,87	2,66
	280	0,43	6,88	2,70
	310	0,36	6,87	2,78
	340	0,36	6,84	2,81



Şekil 4.31: %10 AA- CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

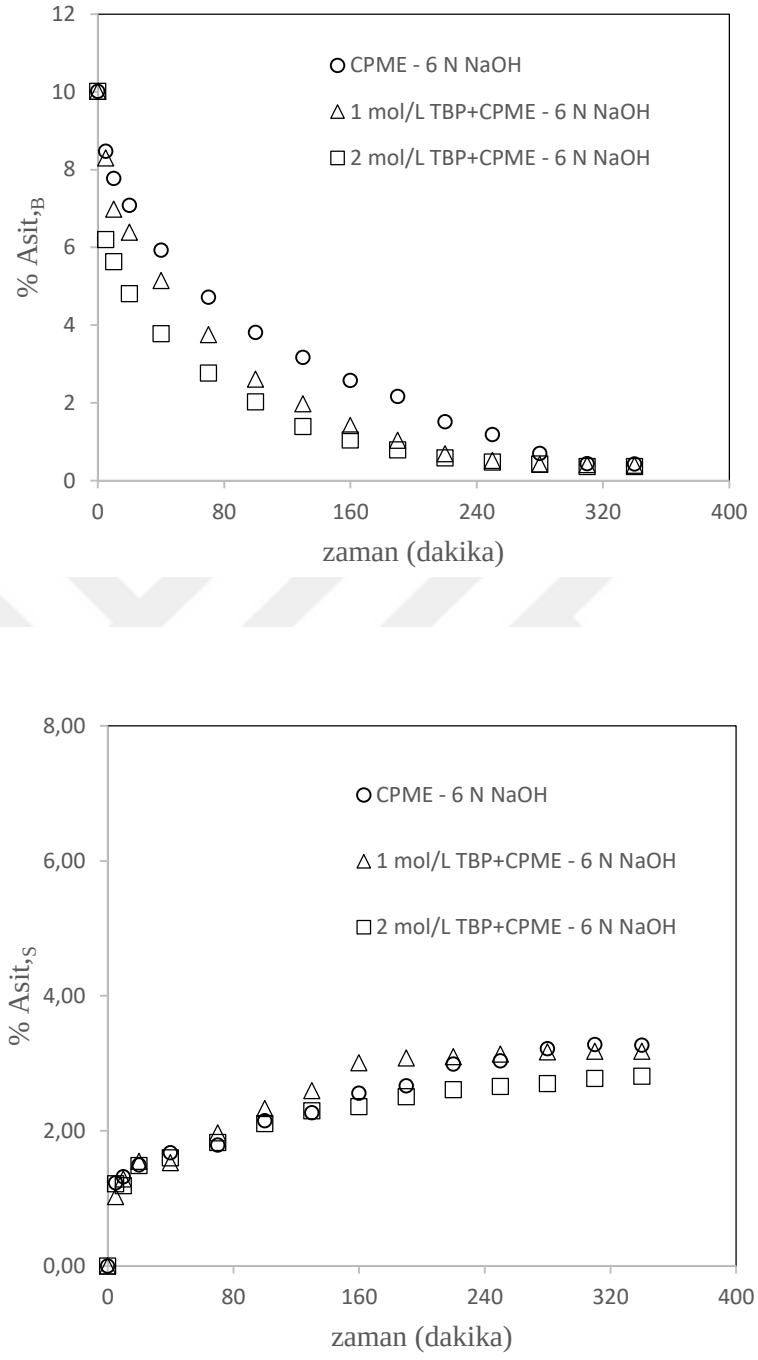


Şekil 4.32: %10 AA - 1 mol/L TBP + CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.33: %10 AA - 2 mol/L TBP + CPME - 6 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 6 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonun besleme fazından membran faza ve membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir.

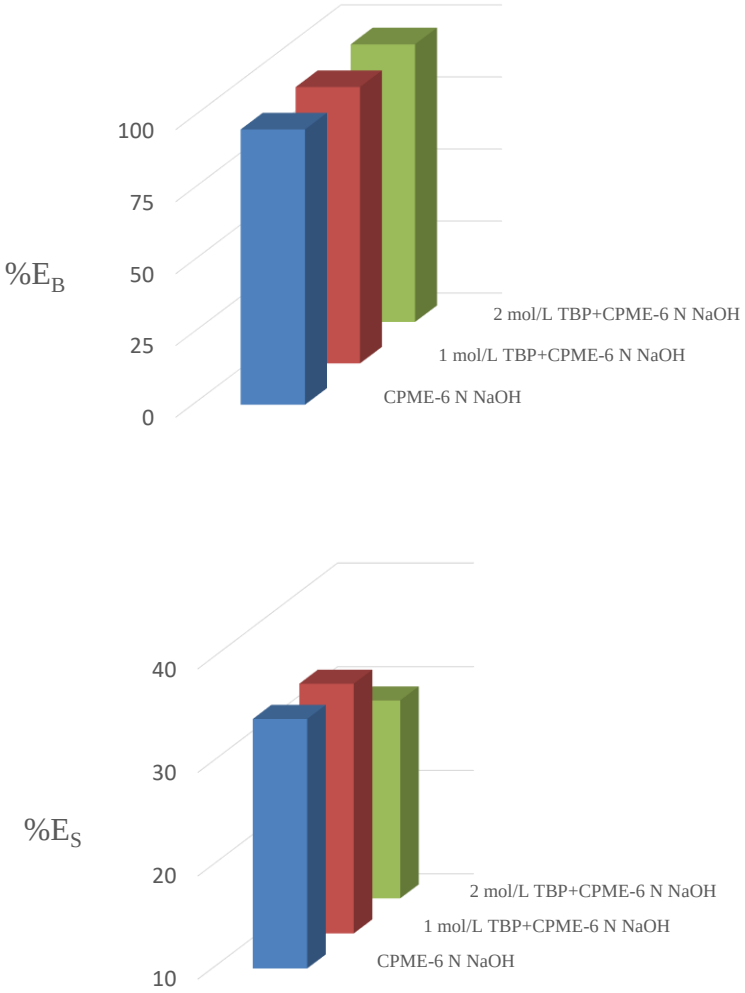


Şekil 4.34: %10 AA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 6 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.14'de özetlenmiş ve Şekil 4.35'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.14: %10 AA - Membran - 6 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	95,97	34,13
1 mol/L TBP + CPME	96,00	34,13
2 mol/L TBP + CPME	96,40	29,12



Şekil 4.35: %10 AA - Membran - 6 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

Tablo 4.14 ve Şekil 4.35'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) ve membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik (E_S) değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sebep olmadığı görülmüştür.

4.1.3. Propiyonik Asite Ait Kütlesel Sıvı Membran Denemeleri

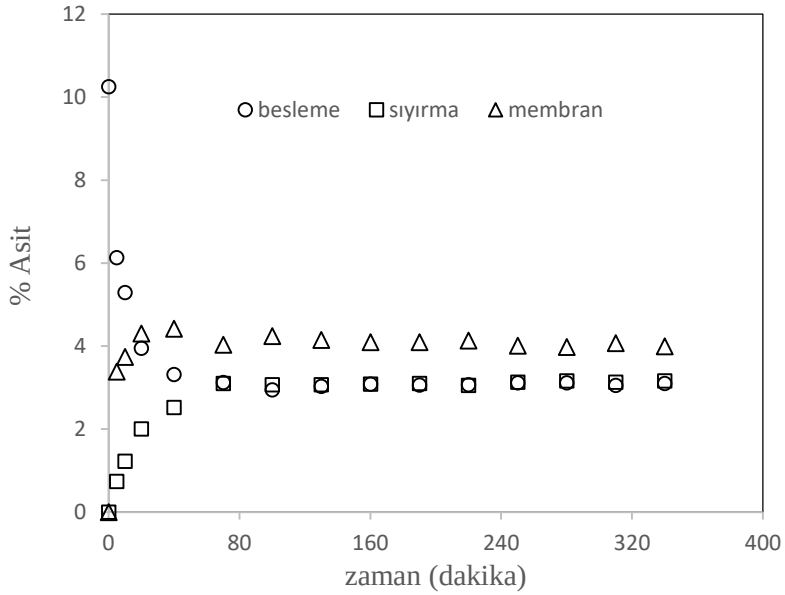
Propiyonik asitin sulu çözeltilerinden (%10'luk asit çözeltisi) kütlesel sıvı membranla ayrılması amacı ile gerçekleştirilen denemelerde membran faz olarak yeşil çözücü CPME kullanılmış membran fazda taşıyıcı reaktan ve sıyırma faz tür ve konsantrasyonu etkileri incelenmiş ve sonuçlar sunulmuştur.

4.1.3.1. Sıyırma Fazının Su Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

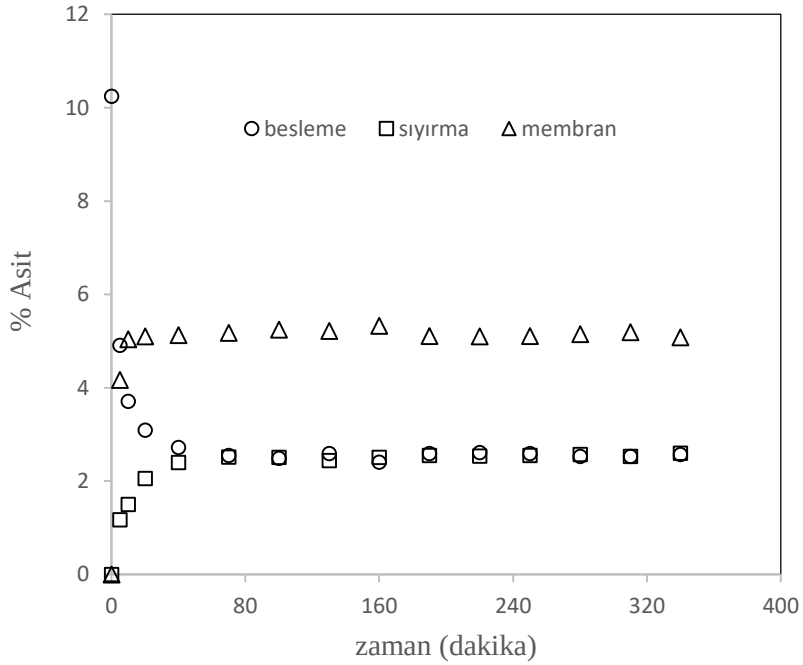
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk propiyonik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da su kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.15'de verilere ait grafikler ise Şekil 4.36-4.38'de sunulmuştur.

Tablo 4.15: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

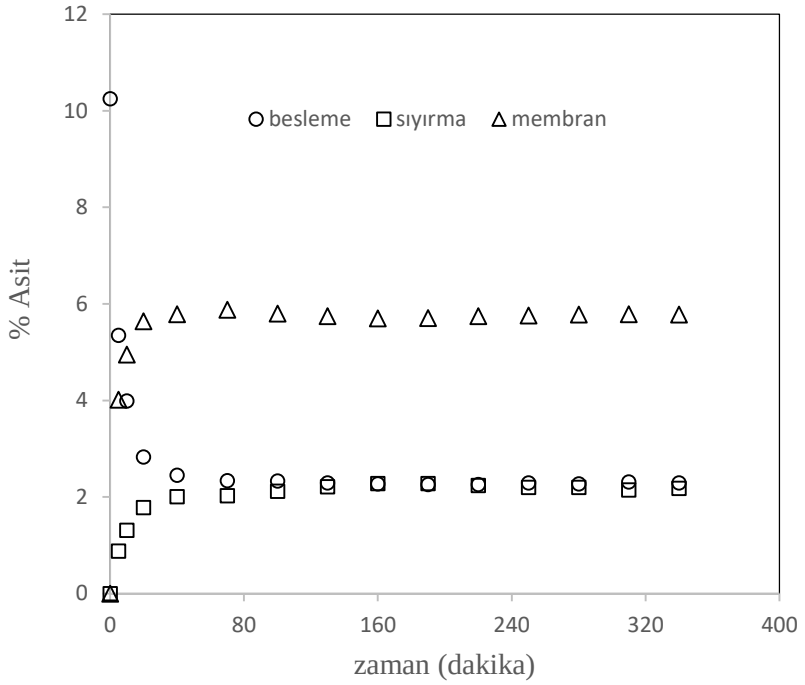
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,25	0	0
	5	6,13	3,38	0,74
	10	5,29	3,74	1,22
	20	3,95	4,30	2,00
	40	3,31	4,42	2,52
	70	3,12	4,03	3,10
	100	2,94	4,24	3,07
	130	3,03	4,15	3,07
	160	3,08	4,09	3,08
	190	3,06	4,09	3,10
	220	3,07	4,13	3,05
	250	3,11	4,01	3,13
	280	3,11	3,98	3,16
	310	3,05	4,07	3,13
	340	3,10	3,99	3,16
1 mol/L TBP + CPME	0	10,25	0	0
	5	4,91	4,17	1,17
	10	3,71	5,04	1,50
	20	3,09	5,10	2,06
	40	2,72	5,13	2,40
	70	2,55	5,18	2,52
	100	2,49	5,25	2,51
	130	2,59	5,22	2,44
	160	2,41	5,33	2,51
	190	2,59	5,11	2,55
	220	2,61	5,10	2,54
	250	2,59	5,11	2,55
	280	2,53	5,15	2,57
	310	2,53	5,19	2,53
	340	2,57	5,08	2,60
2 mol/L TBP + CPME	0	10,25	0	0
	5	5,35	4,02	0,88
	10	3,99	4,95	1,31
	20	2,83	5,64	1,78
	40	2,45	5,79	2,01
	70	2,34	5,88	2,03
	100	2,33	5,80	2,12
	130	2,29	5,75	2,21
	160	2,27	5,70	2,28
	190	2,26	5,71	2,28
	220	2,26	5,75	2,24
	250	2,29	5,76	2,20
	280	2,27	5,78	2,20
	310	2,31	5,79	2,15
	340	2,29	5,78	2,18



Şekil 4.36: %10 PA- CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

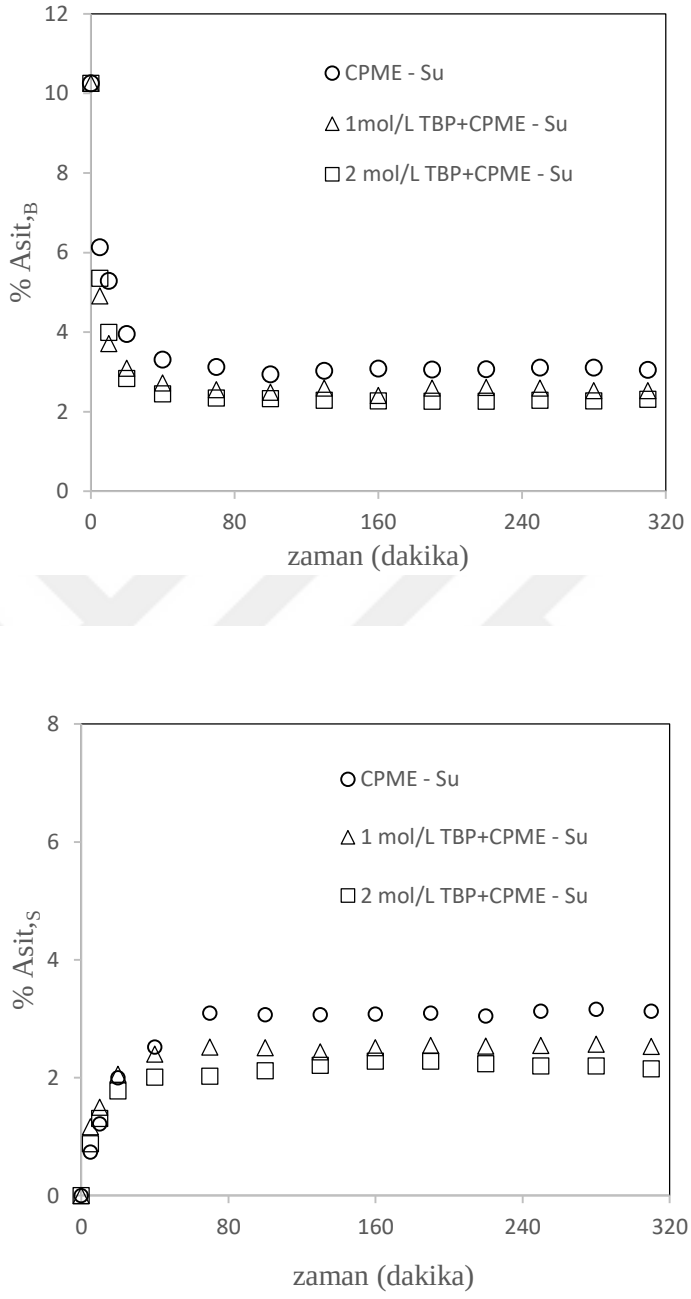


Şekil 4.37: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.38: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - Su sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının su olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı besleme fazından membran faza geçen asit miktarının bir miktar artmasına diğer yandan membran fazdan sıyırma fazına geçişte ise tam tersi etkiye neden olmuştur. Membran fazda taşıyıcı reaktanın artan konsantrasyonu ise her iki geçiş için belirli bir etkiye neden olmamıştır.

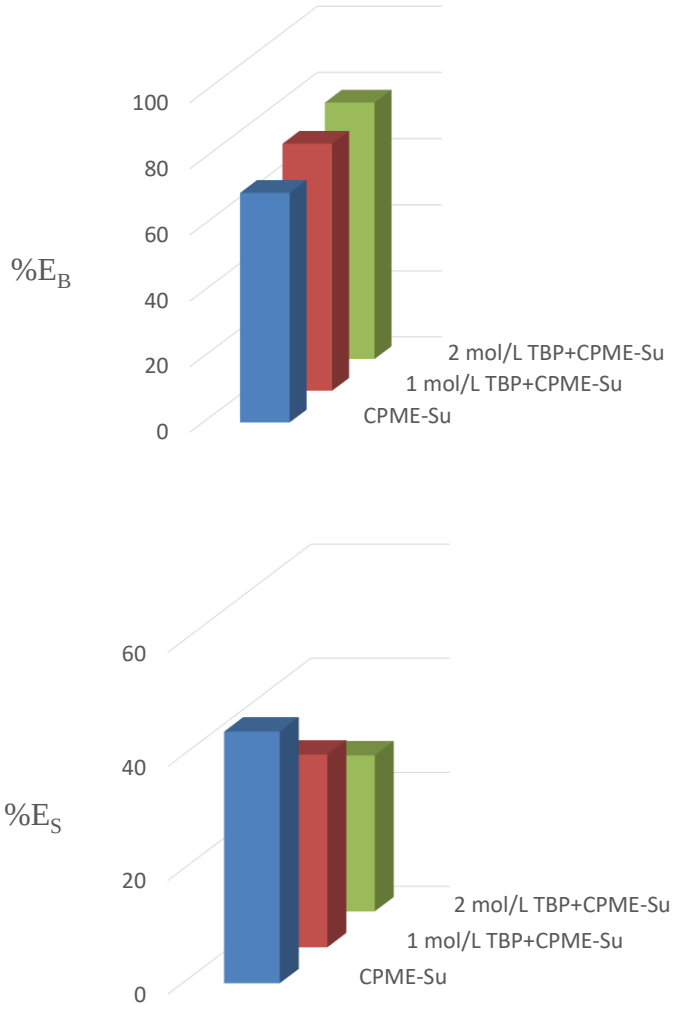


Şekil 4.39: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - Su sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.16'da özetlenmiş ve Şekil 4.40'da grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.16: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	69,76	44,20
1 mol/L TBP + CPME	74,93	33,85
2 mol/L TBP + CPME	77,66	27,39



Şekil 4.40: %10 PA - Membran - Su kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

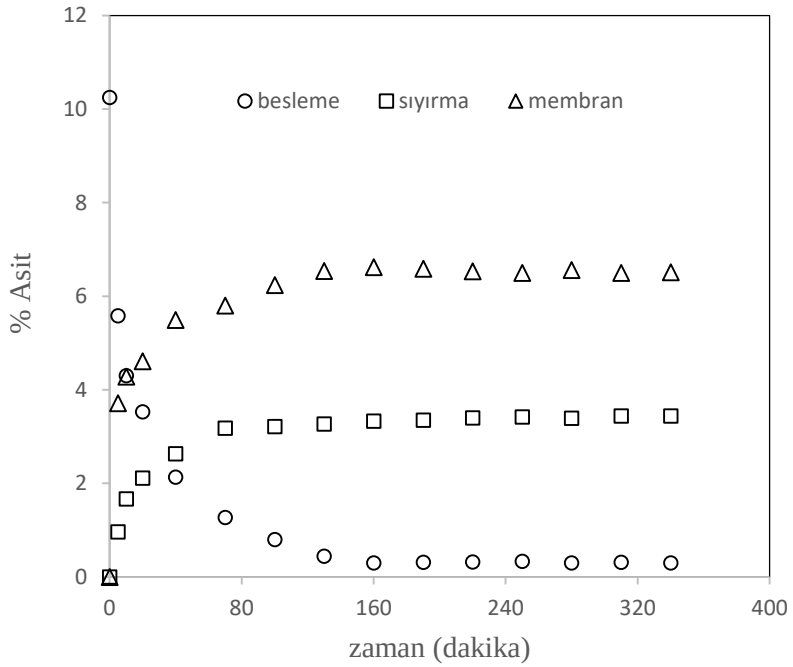
Tablo 4.16 ve Şekil 4.40'dan görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlikte (E_B) artış, diğer taraftan sıyırma fazının su olduğu bu durumda membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) ise azalma olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.3.2. Sıyırma Fazının 2 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

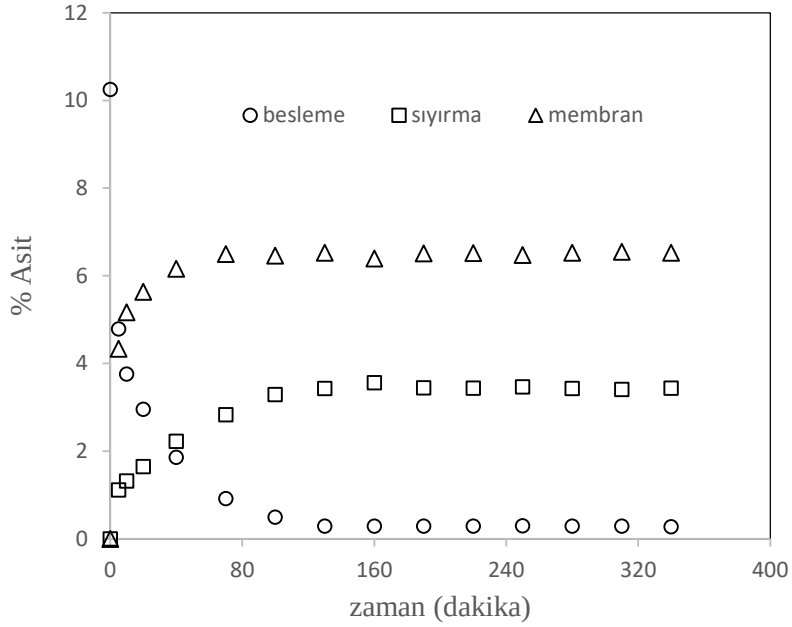
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk propiyonik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 2 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.17'de, verilere ait grafikler ise Şekil 4.41-4.43'de sunulmuştur.

Tablo 4.17: % 10 PA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

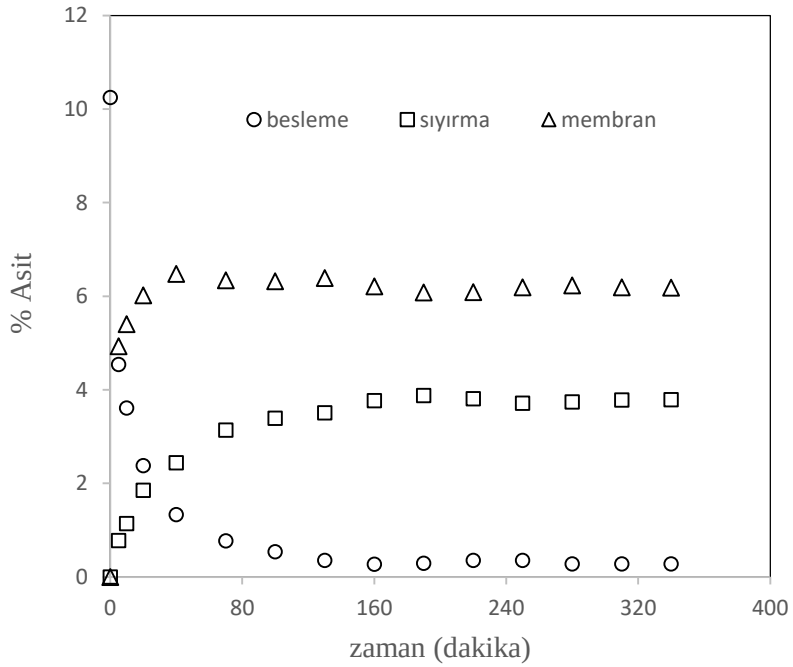
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,25	0	0
	5	5,58	3,71	0,96
	10	4,30	4,28	1,67
	20	3,53	4,61	2,11
	40	2,13	5,49	2,63
	70	1,27	5,80	3,18
	100	0,80	6,24	3,21
	130	0,44	6,54	3,27
	160	0,30	6,62	3,33
	190	0,31	6,59	3,35
	220	0,32	6,53	3,40
	250	0,33	6,50	3,42
	280	0,30	6,56	3,39
	310	0,31	6,50	3,44
	340	0,30	6,51	3,44
1 mol/L TBP + CPME	0	10,25	0	0
	5	4,79	4,34	1,12
	10	3,76	5,17	1,32
	20	2,96	5,64	1,65
	40	1,86	6,16	2,23
	70	0,92	6,50	2,83
	100	0,50	6,46	3,29
	130	0,29	6,53	3,43
	160	0,29	6,40	3,56
	190	0,29	6,51	3,45
	220	0,29	6,52	3,44
	250	0,30	6,48	3,47
	280	0,29	6,53	3,43
	310	0,29	6,55	3,41
	340	0,28	6,53	3,44
2 mol/L TBP + CPME	0	10,25	0	0
	5	4,54	4,93	0,78
	10	3,61	5,40	1,14
	20	2,38	6,02	1,85
	40	1,33	6,48	2,44
	70	0,77	6,34	3,14
	100	0,54	6,32	3,39
	130	0,35	6,39	3,51
	160	0,27	6,21	3,77
	190	0,29	6,08	3,88
	220	0,35	6,09	3,81
	250	0,35	6,19	3,71
	280	0,28	6,23	3,74
	310	0,28	6,19	3,78
	340	0,28	6,18	3,79



Şekil 4.41: %10 PA- CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

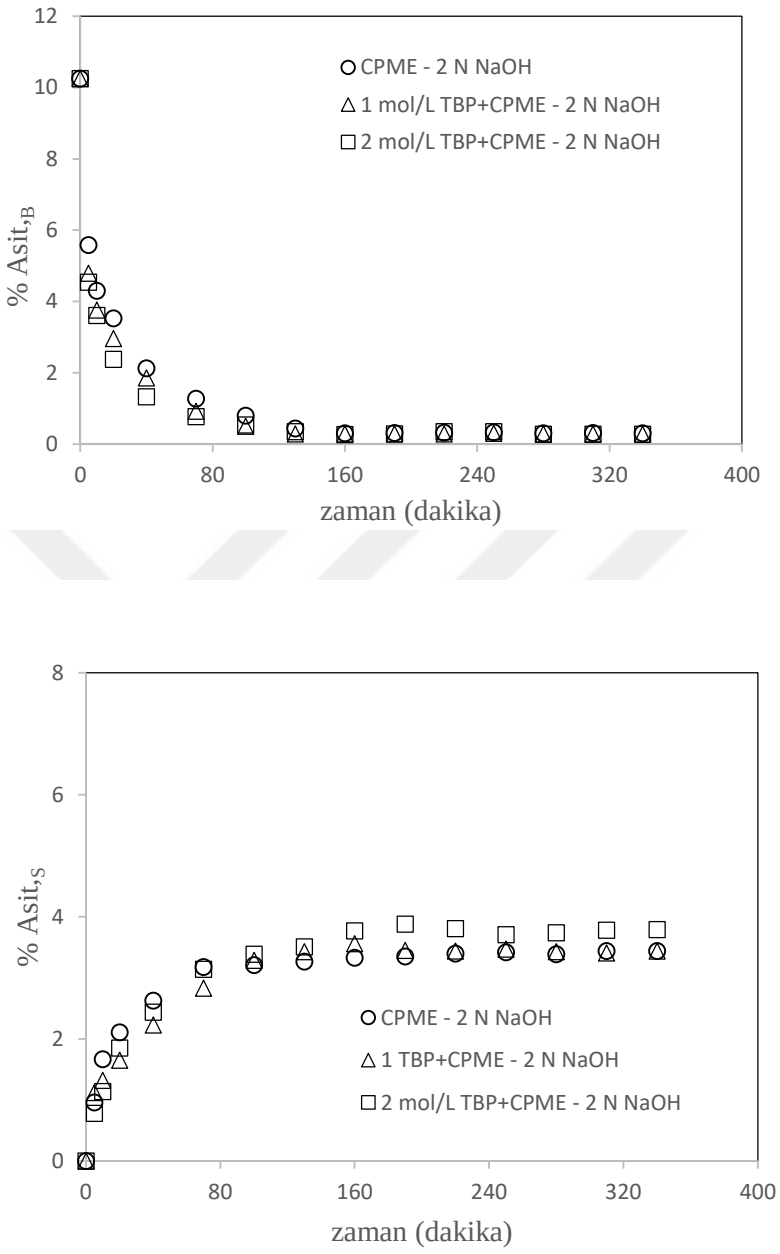


Şekil 4.42: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.43: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - 2 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyontrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.44'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 2 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza ve membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturmamıştır.

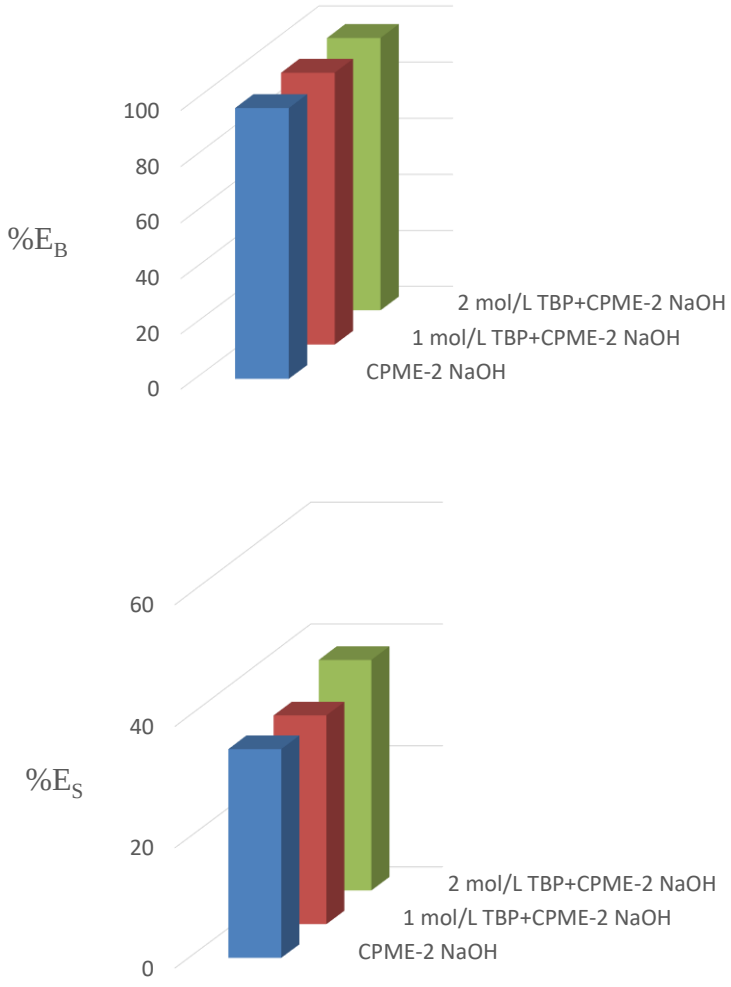


Şekil 4.44: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) – 2 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.18'de özetlenmiş ve Şekil 4.45'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Tablo 4.18: %10 PA - Membran - 2 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	97,07	34,57
1 mol/L TBP + CPME	97,27	34,50
2 mol/L TBP + CPME	97,27	38,01



Şekil 4.45: %10 PA - Membran – 2 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

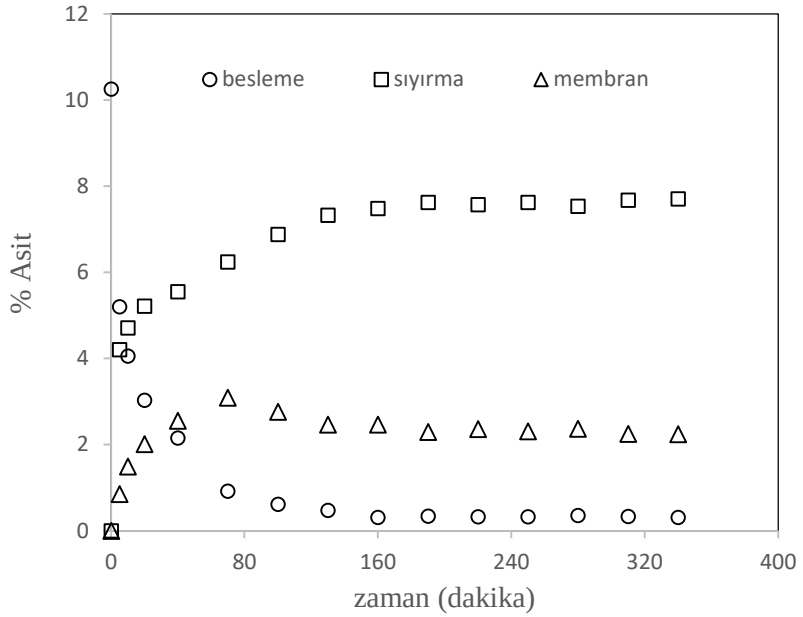
Tablo 4.18 ve Şekil 4.45'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) ve membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) değerleri üzerinde belirgin bir etkiye neden olmamıştır.

4.1.3.3. Sıyırma Fazının 4 N NaOH Olduğu Sistemlere Ait Sonuçlar

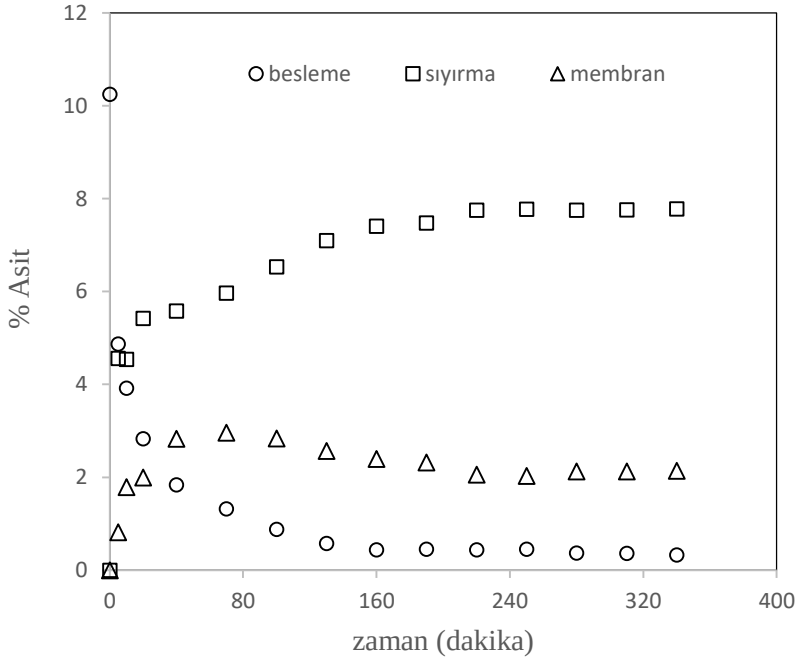
Bu kapsamda incelenen denemelerde besleme fazı olarak %10'luk propiyonik asit çözeltisi, membran faz olarak farklı konsantrasyonlarda TBP (0-2 mol/L) ve sıyırıcı faz olarak da 4 N NaOH kullanılmıştır. Faz oranı [besleme (B) : membran (M) : sıyırma fazlarının (S) hacimce oranları] 1:1:1 (11 ml: 11 ml: 11 ml) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. B ve S fazları manyetik, M fazı ise de mekanik karıştırıcı ile daha önce belirlenmiş optimum karıştırma hızı olan 150 devir / dakika hızda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.19'da, verilere ait grafikler ise Şekil 4.46 - 4.48'de sunulmuştur.

Tablo 4.19: %10 PA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri deneysel sonuçları.

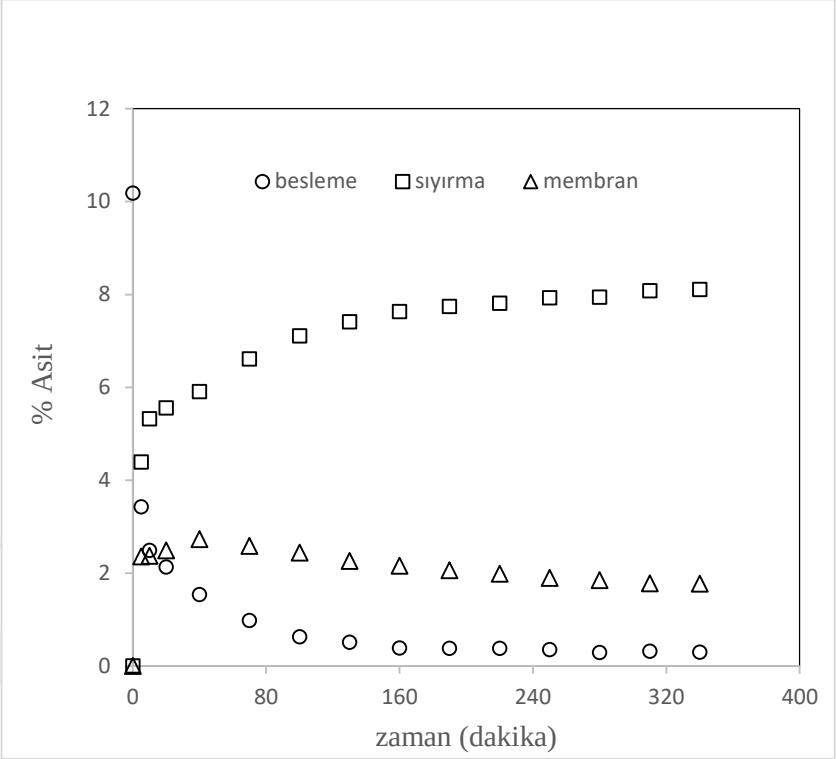
Membran Faz	t (dakika)	$C_{Asit,B}$ (%)	$C_{Asit,M}$ (%)	$C_{Asit,S}$ (%)
CPME	0	10,25	0	0
	5	5,20	0,85	4,20
	10	4,05	1,49	4,71
	20	3,03	2,01	5,21
	40	2,15	2,55	5,55
	70	0,92	3,09	6,24
	100	0,61	2,76	6,88
	130	0,47	2,46	7,32
	160	0,31	2,46	7,48
	190	0,34	2,29	7,62
	220	0,32	2,36	7,57
	250	0,32	2,31	7,62
	280	0,35	2,37	7,53
	310	0,33	2,25	7,67
	340	0,31	2,24	7,70
1 mol/L TBP + CPME	0	10,25	0	0
	5	4,87	0,82	4,56
	10	3,92	1,79	4,54
	20	2,83	2,00	5,42
	40	1,84	2,83	5,58
	70	1,32	2,96	5,97
	100	0,88	2,84	6,53
	130	0,58	2,57	7,10
	160	0,44	2,40	7,41
	190	0,45	2,32	7,48
	220	0,44	2,06	7,75
	250	0,45	2,03	7,77
	280	0,37	2,13	7,75
	310	0,36	2,13	7,76
	340	0,33	2,14	7,78
2 mol/L TBP + CPME	0	10,18	0	0
	5	3,43	2,36	4,39
	10	2,49	2,37	5,32
	20	2,13	2,49	5,56
	40	1,54	2,73	5,91
	70	0,98	2,59	6,61
	100	0,63	2,44	7,11
	130	0,51	2,26	7,41
	160	0,39	2,16	7,63
	190	0,38	2,06	7,74
	220	0,38	1,99	7,81
	250	0,35	1,90	7,93
	280	0,29	1,85	7,94
	310	0,32	1,78	8,08
	340	0,30	1,77	8,11



Şekil 4.46: %10 PA- CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

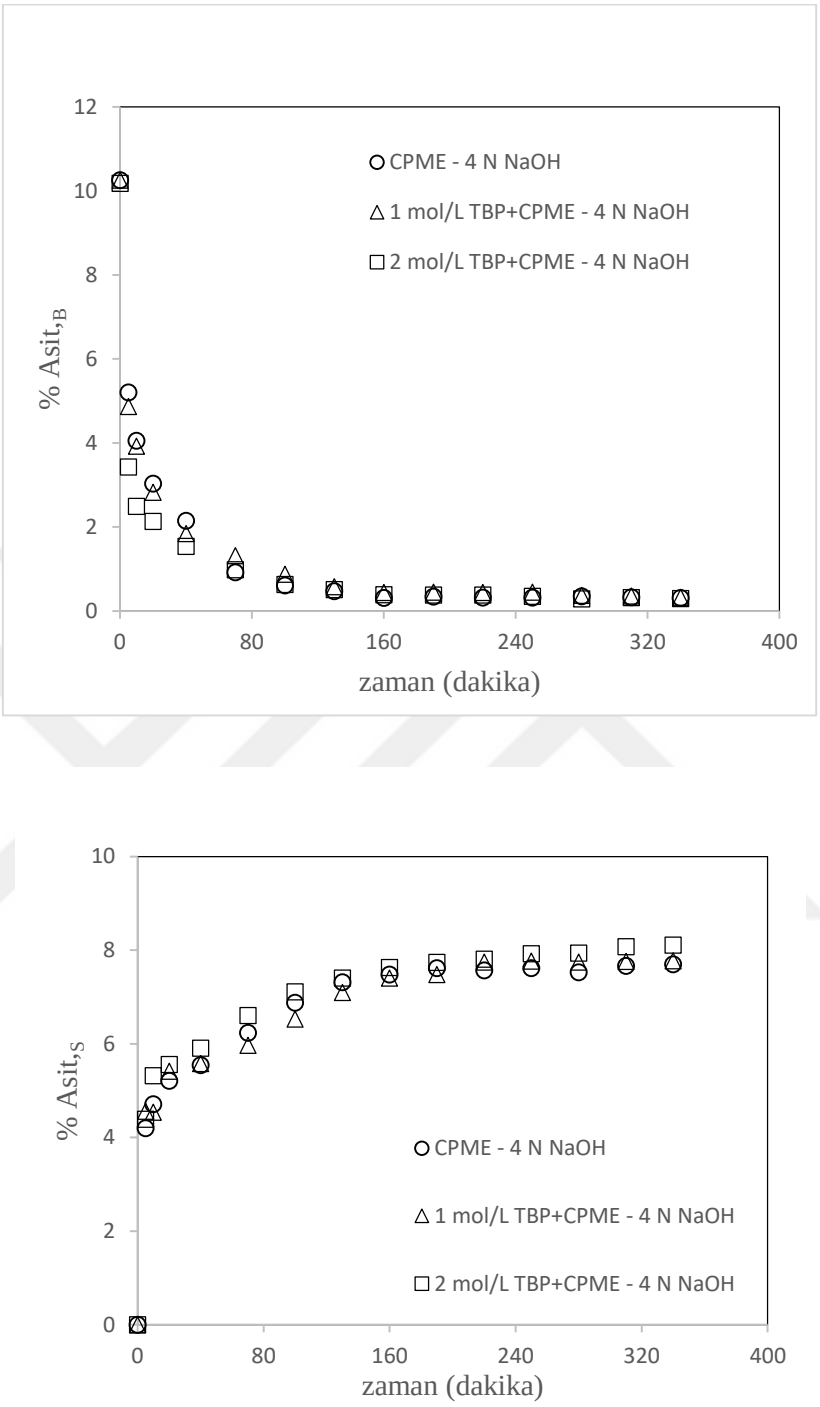


Şekil 4.47: %10 PA - 1 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.



Şekil 4.48: %10 PA - 2 mol/L TBP + CPME - 4 N NaOH sistemi için besleme-membran-sıyırma fazlarında asit miktarının (%) zamanla değişimi.

Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak besleme ve sıyırma fazlarındaki asit konsantrasyonu değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.49'da gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere sıyırma fazının 4 N NaOH olduğu denemelerde membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarı değerleri üzerinde belirgin bir etki oluşturmadığı görülmüştür.

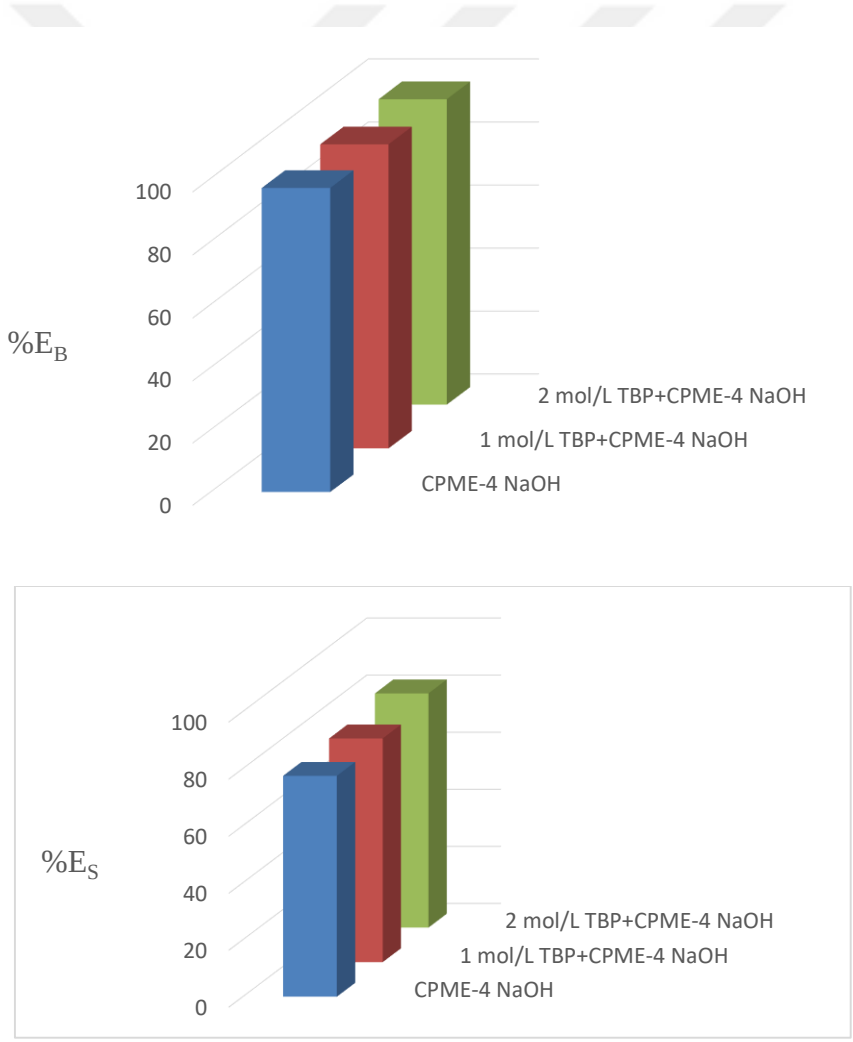


Şekil 4.49: %10 PA- (CPME / 1 mol/L TBP + CPME / 2 mol/L TBP + CPME) - 4 N NaOH sistemleri için besleme-sıyırma fazlarında asit miktarı (%) değişimi.

Deneysel verilerden yararlanarak besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (E_B ve E_S) hesaplanmıştır. Etkinlik değerleri Tablo 4.20'de özetlenmiş ve Şekil 4.50'de grafiksel olarak sunulmuştur

Tablo 4.20: %10 PA - Membran - 4 N NaOH kütlesel sıvı membran sistemleri için E_B ve E_S değerleri.

Membran Faz	E_B (%)	E_S (%)
CPME	96,98	77,46
1 mol/L TBP + CPME	96,78	78,43
2 mol/L TBP + CPME	97,05	82,09



Şekil 4.50: %10 PA - Membran - 4 N NAOH kütlesel sıvı membran sistemlerinde farklı membran fazlarında E_B ve E_S değerlerindeki değişim.

Tablo 4.20 ve Şekil 4.50'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı ve konsantasyonundaki artış besleme fazından membran faza geçişteki etkinlik (E_B) ve membran fazdan sıyırma faza geçişteki etkinlik değerlerinde (E_S) belirgin bir değişime neden olmamıştır.

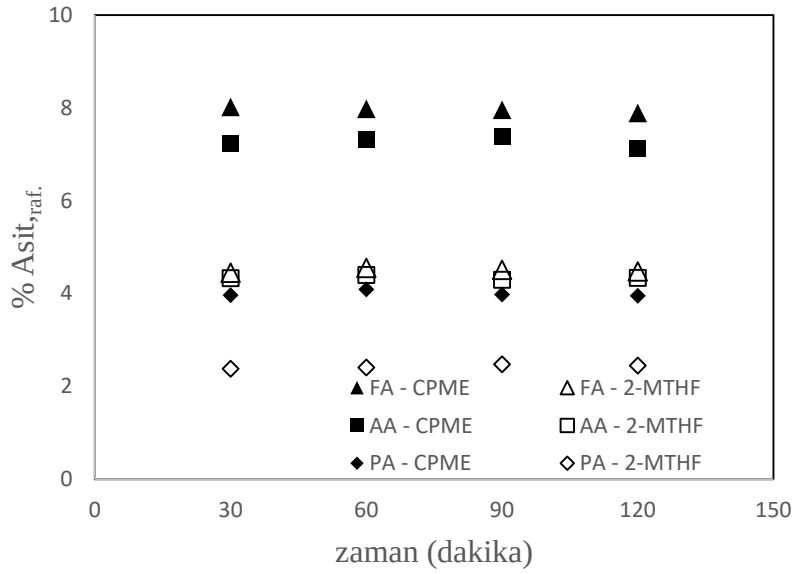
4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

İncelenen karboksilik asitlerin membran fazda yeşil çözücü kullanılan sıvı membran denemelerinden elde edilen sonuçları klasik ayırma yöntemlerinden biri olan reaktif ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırılması amacıyla reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar irdelenmiştir. Gerçekleştirilen denemelerde yeşil çözücü olarak siklopentil metil eter (CPME) ve 2-metil tetrahidrofuran (2-MTHF), reaktan olarak ise tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır.

4.2.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi

İncelenen karboksilik asitlerin yeşil çözücülerle ekstraksiyon süresini belirlemek amacıyla denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde ağırlıkça %10'luk asit çözeltileri (FA, AA ve PA) ve yeşil çözücüler(CPME ve 2-MTHF) kullanılarak optimum ekstraksiyon süresi belirlenmiştir. Optimum süre belirlenmesi denemelerinde sadece saf çözücüler kullanılmıştır. Bu denemelere ait sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.51'de gösterilmiştir.

Şekil 4.51'de incelenen süre aralığında belirgin bir konsantrasyon değişimi olmadığı gözlemlenmiş ve optimum ekstraksiyon süresi olarak 60 dakika belirlenmiştir.



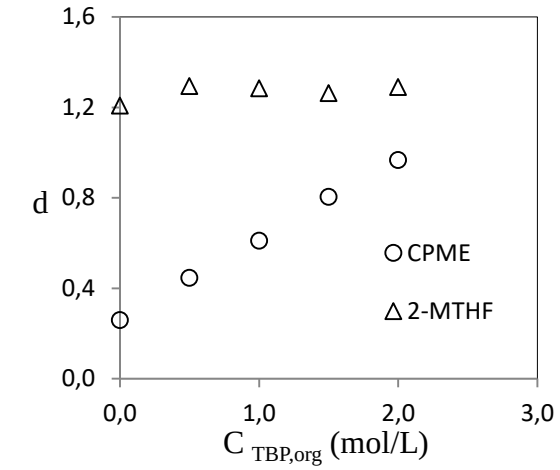
Şekil 4.51: Rafinat fazdaki karboksilik asit konsantrasyonunun (%Asit,$_{raf.}$) zamanla değişimi.

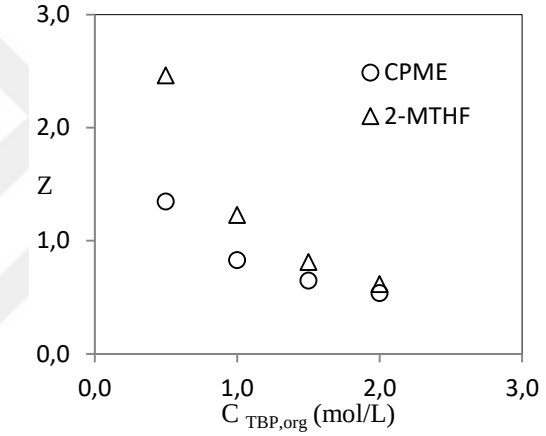
4.2.2. Formik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri

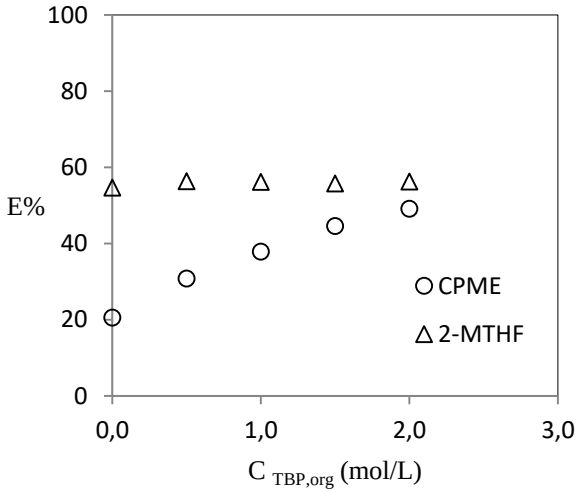
Formik asit (FA) için gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde seyreltici olarak CPME ve 2-MTHF yeşil çözücüleri reaktan olarak ise TBP kullanılmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %10'luk formik asit çözeltisi ve yeşil çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlarda TBP (0; 0,5; 1: 1,5 ve 2 mol/L) kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.21'de sunulmuştur. Bu değerlerden hesaplanan d, Z ve %E ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.52'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 4.21: Formik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri.

Seyreltici	$C_{FA,0}$	$C_{TBP,org.}$	$C_{Asit,org.}$	$C_{Asit,raf.}$	d	Z	%E
CPME	2,184	0	0,450	1,734	0,260		20,60
		0,5	0,674	1,510	0,446	1,348	30,86
		1,0	0,828	1,356	0,611	0,828	37,91
		1,5	0,973	1,210	0,804	0,649	44,60
		2,0	1,073	1,110	0,967	0,537	49,18
2-MTHF	2,184	0	1,195	0,989	1,208		54,72
		0,5	1,232	0,952	1,294	2,454	56,41
		1,0	1,228	0,956	1,285	1,228	56,23
		1,5	1,219	0,965	1,263	0,813	55,82
		2,0	1,230	0,954	1,289	0,615	56,32







Şekil 4.52: Formik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri.

Formik asit için seyreltici CPME olduğu durumda artan reaktan konsantrasyonlarında d ve % E değerlerinde artış olurken bu durum seyrelticinin 2-MTHF olduğu durumda gözlemlenmemiştir. Her iki seyreltici için de artan reaktan konsantrasyonu ile Z değerlerinin azaldığı görülmüştür.

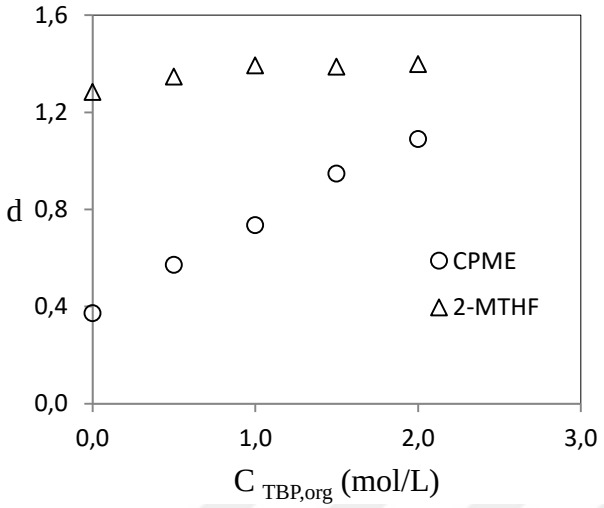
4.2.3. Asetik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri

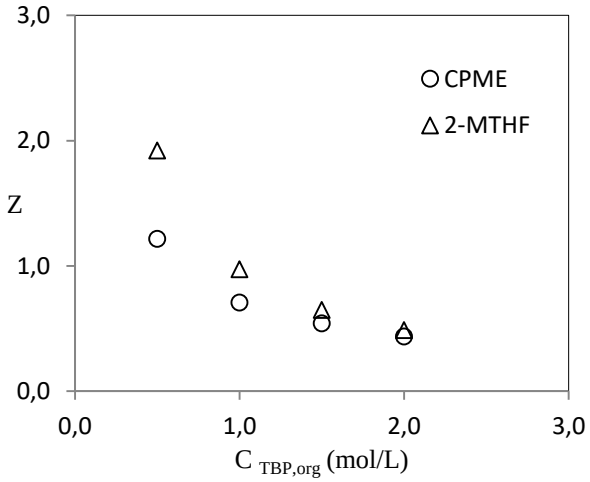
Asetik asit (AA) için gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde seyreltici olarak CPME ve 2-MTHF yeşil çözücüleri reaktan olarak ise TBP kullanılmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %10'luk formik asit çözeltisi ve yeşil çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlarda TBP (0; 0,5; 1: 1,5 ve 2 mol/L) kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.22'de sunulmuştur. Bu değerlerden hesaplanan d, Z ve % E ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.53'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

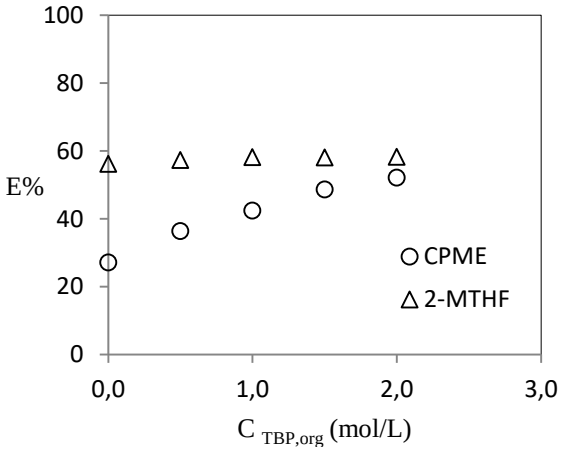
Tablo 4.22: Asetik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri.

Seyreltici	$C_{AA,0}$	$C_{TBP,org.}$	$C_{Asit,org.}$	$C_{Asit,raf.}$	d	Z	%E
CPME	1,674	0	0,455	1,219	0,373		27,18
		0,5	0,609	1,064	0,572	1,218	36,44
		1,0	0,709	0,964	0,735	0,709	42,41
		1,5	0,814	0,859	0,948	0,543	48,69
		2,0	0,873	0,801	1,090	0,437	52,15
2-MTHF	1,674	0	0,941	0,733	1,284		56,21
		0,5	0,961	0,713	1,348	1,922	57,41
		1,0	0,974	0,699	1,393	0,974	58,24
		1,5	0,973	0,701	1,388	0,649	58,12
		2,0	0,976	0,698	1,398	0,488	58,30

Asetik asit için de seyreltici CPME olduğu durumda artan reaktan konsantrasyonlarında d ve % E değerlerinde artış olurken bu durum seyrelticinin 2-MTHF olduğu durumda gözlemlenmemiştir. Her iki seyreltici için de artan reaktan konsantrasyonu ile Z değerlerinin azaldığı görülmüştür.







Şekil 4.53: Asetik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri.

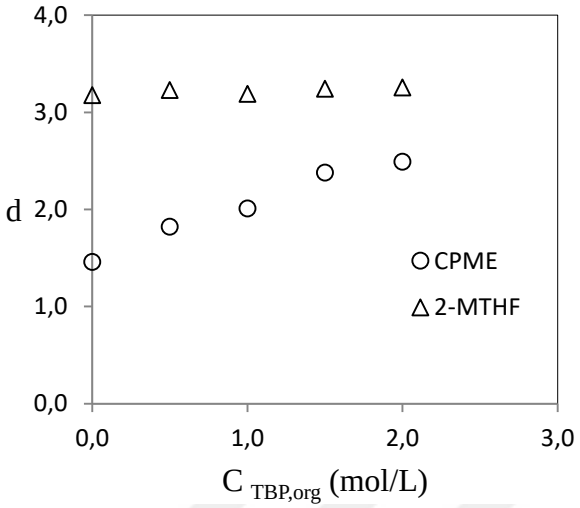
4.2.3. Propiyonik Asit için Reaktif Ekstraksiyon Denemeleri

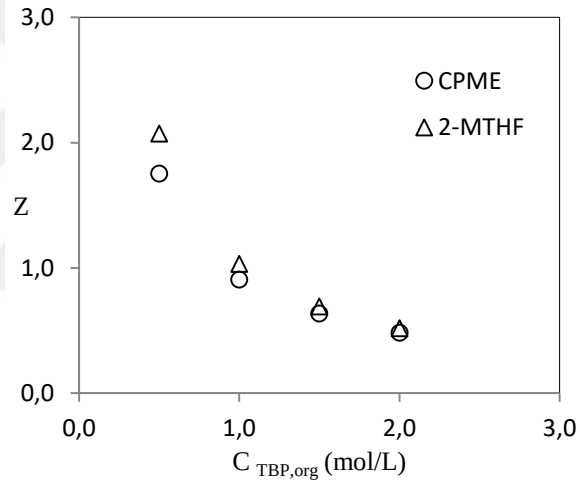
Propiyonik asit (PA) için gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde seyreltici olarak CPME ve 2-MTHF yeşil çözücüleri reaktan olarak ise TBP kullanılmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %10'luk formik asit çözeltisi ve yeşil çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlarda TBP (0; 0,5; 1: 1,5 ve 2 mol/L) kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.23'de sunulmuştur. Bu değerlerden hesaplanan d, Z ve % E ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.54'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

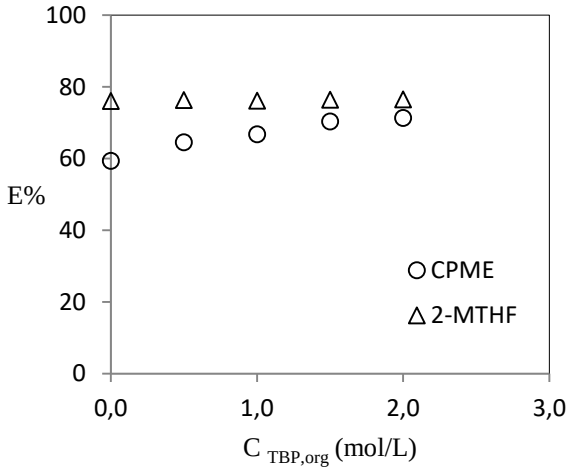
Tablo 4.23: Propiyonik asit - (CPME / 2-MTHF + TBP) sistemleri için fiziksel ve reaktif ekstraksiyon verileri.

Seyreltici	$C_{PA,0}$	$C_{TBP,org.}$	$C_{Asit,org.}$	$C_{Asit,raf.}$	d	Z	%E
CPME	1,358	0	0,806	0,552	1,460		59,35
		0,5	0,877	0,481	1,823	1,754	64,58
		1,0	0,907	0,451	2,011	0,907	66,79
		1,5	0,956	0,402	2,378	0,637	70,40
		2,0	0,969	0,389	2,491	0,485	71,35
2-MTHF	1,358	0	1,033	0,325	3,178		76,07
		0,5	1,037	0,321	3,231	2,074	76,36
		1,0	1,034	0,324	3,191	1,034	76,14
		1,5	1,038	0,310	3,244	0,692	76,44
		2,0	1,039	0,319	3,257	0,520	76,51

Propiyonik asit için de formik ve asetik asitte olduğu gibi seyreltici CPME olduğu durumda artan reaktan konsantrasyonlarında d ve % E değerlerinde artış olurken bu durum seyrelticinin 2-MTHF olduğu durumda gözlemlenmemiştir. Her iki seyreltici için de artan reaktan konsantrasyonu ile Z değerlerinin azaldığı görülmüştür.





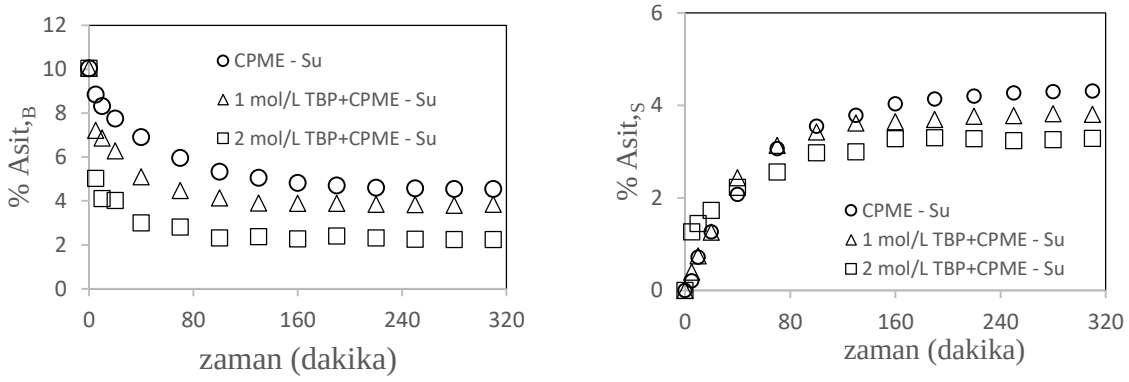


Şekil 4.54: Propiyonik asitin farklı TBP konsantrasyonlarında d, Z ve % E değerleri değişimleri.

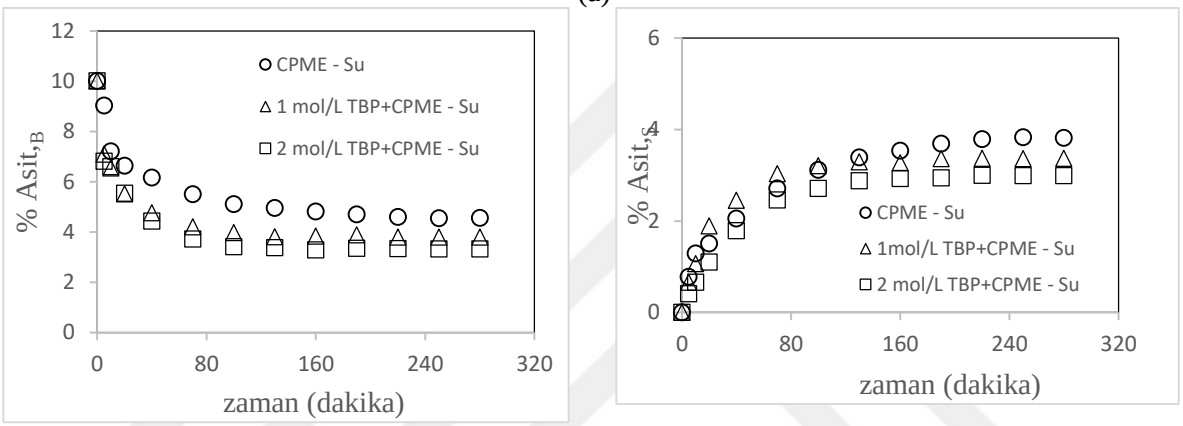
5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasına yönelik olarak gerçekleştirilen bu çalışmada öncelikle formik (FA), asetik (AA) ve propiyonik asitin (PA) yeşil çözücü kullanılarak kütlesel sıvı membranlarla ayrılmaları incelenmiştir. Membran fazda yeşil çözücü olarak siklopentil metil eter (CPME), taşıyıcı reaktan olarak tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır. Membran fazda farklı taşıyıcı reaktan konsantrasyonu ve farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonunun ayırma üzerine etkileri belirlenmiştir.

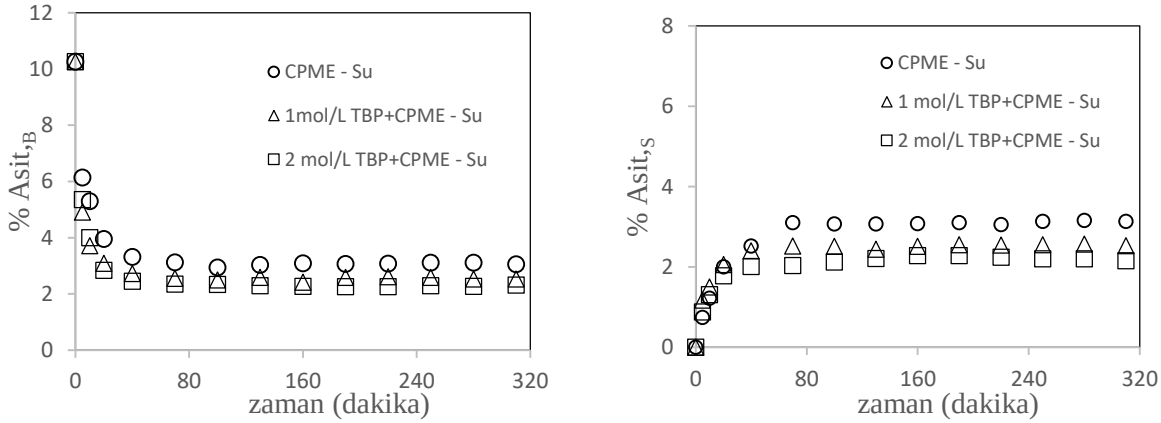
Sıvı membran sistemlerde ayırma üzerinde etkili olan parametrelerden biri membran fazda taşıyıcı etkisidir. Membran fazın etkinliğini artırmak amacıyla membran fazda yeşil çözücü içerisine farklı konsantrasyonlarda taşıyıcı (TBP) ilave edilmiştir. Öncelikle sıyırma fazının su olduğu durumda membran fazda taşıyıcı konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. İncelenen karboksilik asitler için bu etki Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi membran fazda TBP konsantrasyonu arttıkça besleme fazından membran faza olan asit geçişinin arttığı buna karşın membran fazdan sıyırma fazına geçen asit miktarında ise azalma görülmüştür. Bu durumda membran fazdan sıyırma fazına olan geçişi artırabilmek amacıyla farklı türde sıyırma fazı kullanılması gerektiği sonucuna varılmış ve sıyırıcı fazda farklı konsantrasyonlarda NaOH varlığının ayırma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıyırıcı faz konsantrasyon etkisini incelemek için öncelikle membran fazda taşıyıcı reaktan bulunmadığı durumda sıyırıcı tür ve konsantrasyonlarındaki değişimin beslemeden membrana ve membrandan sıyırma faza geçişi nasıl etkilediği incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2'de sunulmuştur. Şekil 5.2'de görüleceği üzere sıyırma fazının NaOH olduğu durumda besleme fazından membran faza geçiş, membran fazın su olduğu duruma kıyasla artmaktadır. Sıyırıcı fazda NaOH konsantrasyonundaki artışın ise incelenen her üç asit için de besleme fazından membran faza geçişte belirgin bir etki oluşturmadığı görülmektedir. Diğer yandan sıyırma fazında 4 N NaOH bulunduğu durumda membran fazdan sıyırma fazına geçişin arttığı görülmektedir. Sıyırma fazında NaOH konsantrasyonunun daha da arttırıldığı durumda (asetik asit için sıyırma fazı 6N NaOH) membran fazdan sıyırma fazına geçişin azaldığı görülmüştür. Bu durumun başlangıç asit konsantrasyonuna bağlı olarak aşırı miktarda NaOH kullanımının membran fazdan sıyırma faza geçişi baskıladığını göstermektedir.



(a)

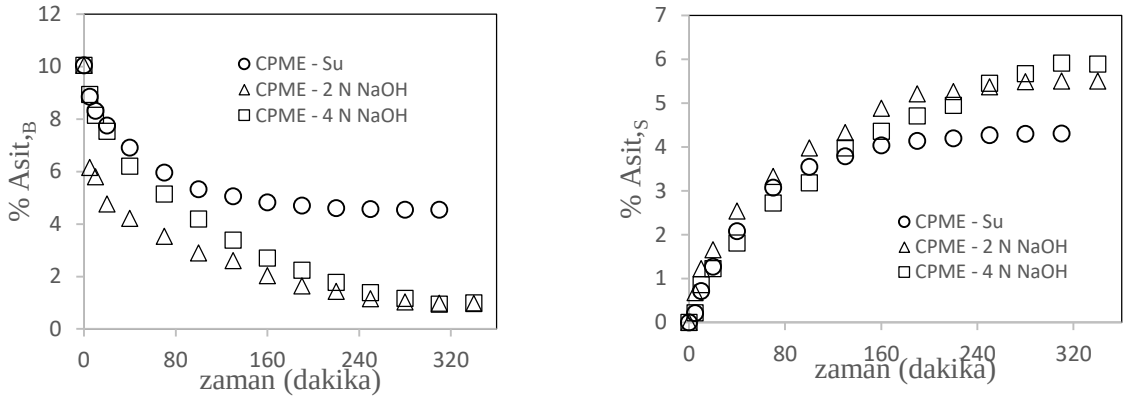


(b)

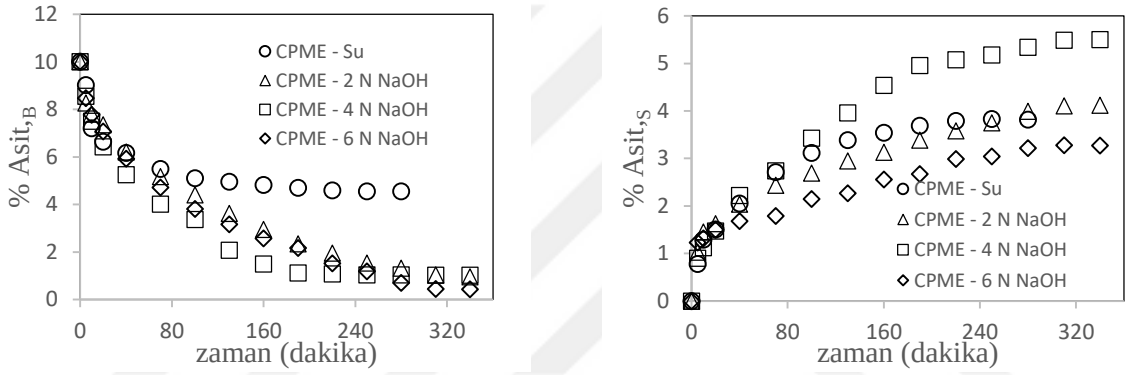


(c)

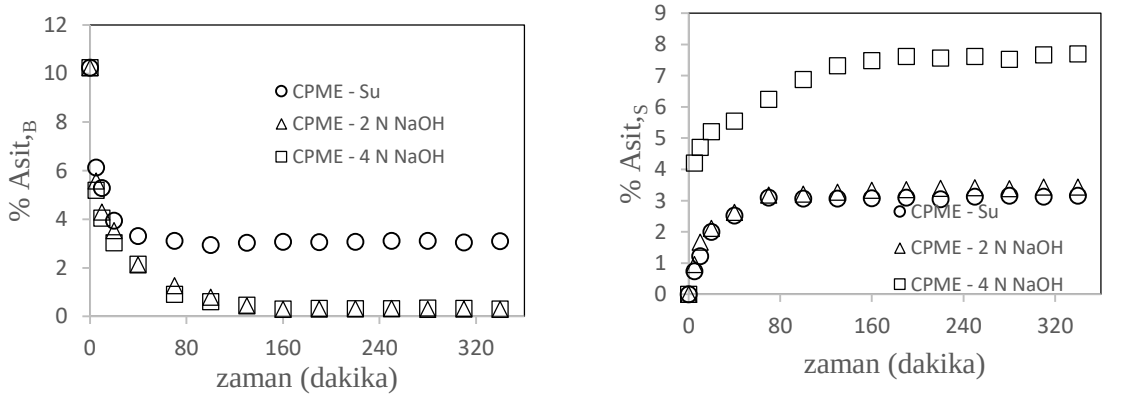
Şekil 5.1: Sıyırıcı faz su olduğu durumda membran fazda farklı TBP konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA,(b) AA, (c) PA.



(a)



(b)

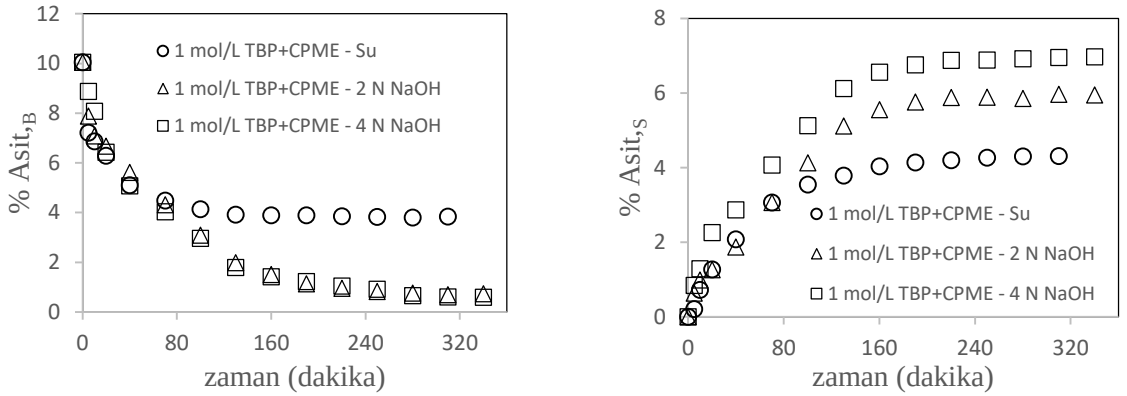


(c)

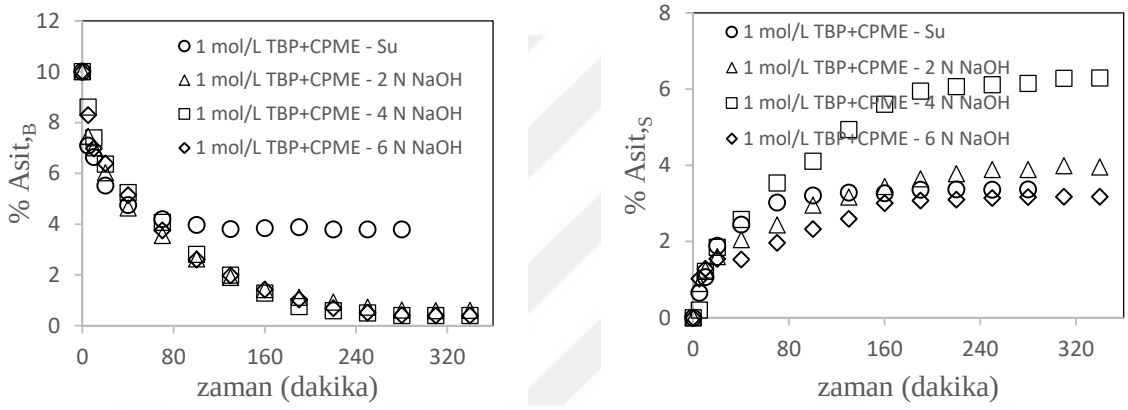
Şekil 5.2: Membran fazda reaktan bulunmadığı durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA, (b) AA, (c) PA.

Membran fazda reaktan bulunduğu durumlarda sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonu değişimleri ise membran fazda 1 mol/L ve 2 mol/L TBP bulunduğu durumlara bağlı olarak sırası ile Şekil 5.3 ve 5.4'de gösterilmiştir. Şekil 5.3 ve 5.4'den görüleceği gibi membran fazda taşıyıcı reaktan varlığı besleme fazından membran faza geçen asit miktarını arttırmakta, incelenen konsantrasyon artışı aralığında membran fazda reaktan konsantrasyonu artışının membran faza geçen asit miktarı üzerinde etkili olmamaktadır. Diğer yandan sıyırıcı fazda NaOH bulunduğu durumlarda membran fazdan sıyırma fazına geçişin arttığı görülmektedir. Bu durum sıyırma fazında NaOH kullanılması durumunda asit-TBP kompleksinin kırılması kolaylaşarak membran fazdan sıyırma fazına olan asit geçişinin artması şeklinde açıklanmaktadır. Sıyırma fazında artan NaOH konsantrasyonu sıyırma fazına geçen asit miktarını arttırmakla birlikte bu değerin aşırısı (asetik asit için sıyırma fazı 6 N NaOH durumu) ters etki oluşturup sıyırma fazına asit geçişini baskılamaktadır.

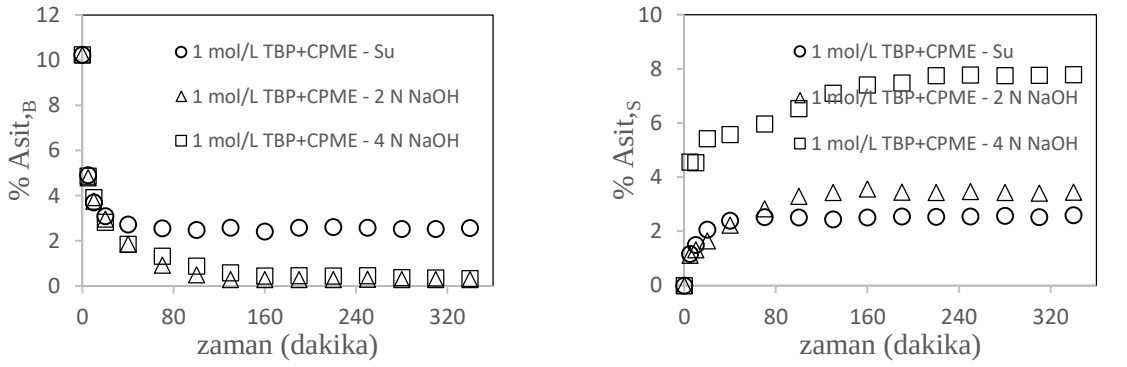
İncelenen asitlerin etkinlikleri, incelenen tüm koşullar için şekil 5.5 –5.7'de sunulmuştur. İncelenenen tüm asitler için sıyırma fazı su olduğu durumda besleme etkinliği (E_B) artmakta buna karşın sıyırma etkinliği (E_S) azalmaktadır. Membran faza reaktan ilavesi ile (E_B) değeri artmakla birlikte artan reaktan konsantrasyonu ile bu değerde etkin bir artış olmamıştır. Membran fazda 1 mol/L reaktan varlığında sıyırma fazındaki NaOH konsantrasyonunun artışı ile (E_S) değerlerinde belirgin bir değişiklik olmamakla birlikte membran fazda 2 mol/L reaktan varlığında sıyırma fazındaki NaOH konsantrasyonunun artışı ile (E_S) değerlerinde artış gözlenmiştir. Şekil 5.8 ve 5.9'da incelenen tüm asitler için (E_B) ve (E_S) değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şekillerden de görüleceği üzere her üç asit için en yüksek (E_B) ve (E_S) değerlerine membran fazda 2 mol/L reaktan ve sıyırma fazda 4 N NaOH koşulunda ulaşılmıştır. Bu değerler FA için E_B:95,72 ve E_S:82,12, AA için E_B:95,40 ve E_S:78,01 ve PA için E_B:97,05 ve E_S:82,09 dur. İncelenen karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden sıvı membranlarla ayrılmasının alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceği ve membran fazda CPME ve sıyırma fazında TBP kullanılmasının yüksek (E_B) ve (E_S) değerleri ile başarılı sonuçlar gösterdiği görülmüştür.



(a)

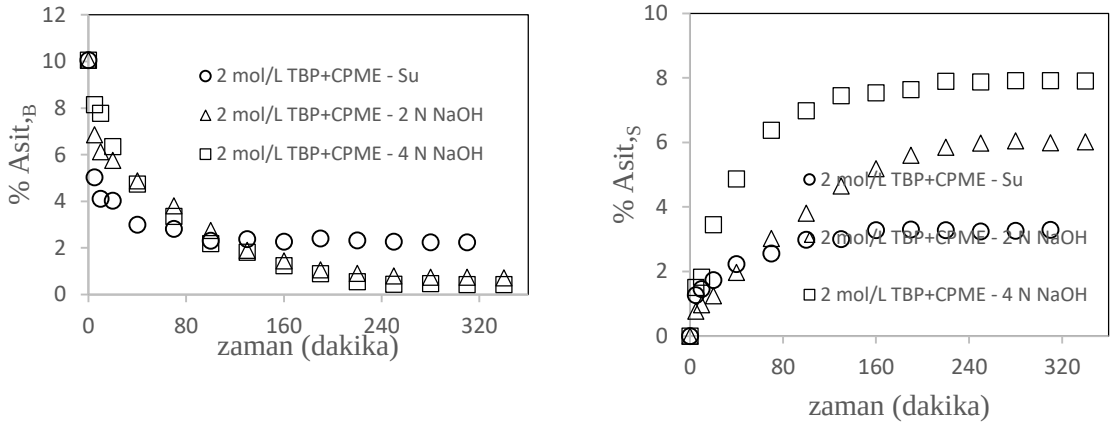


(b)

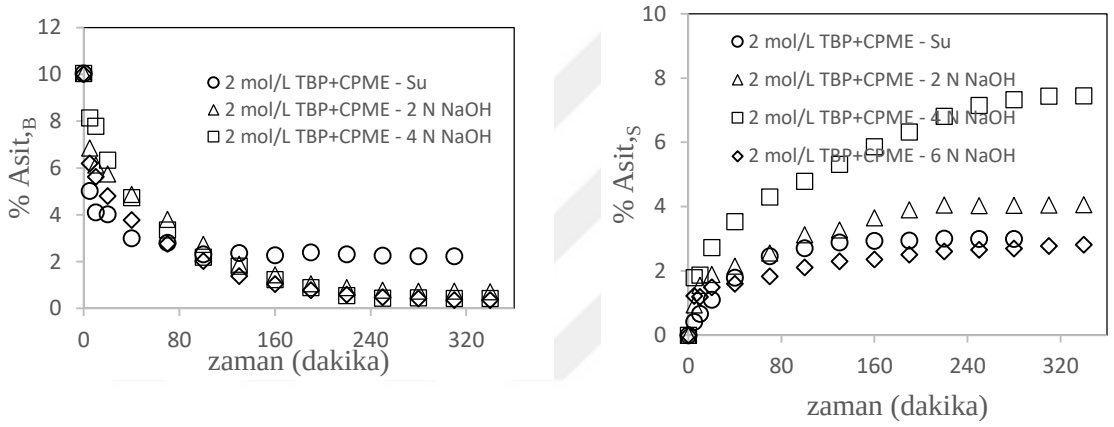


(c)

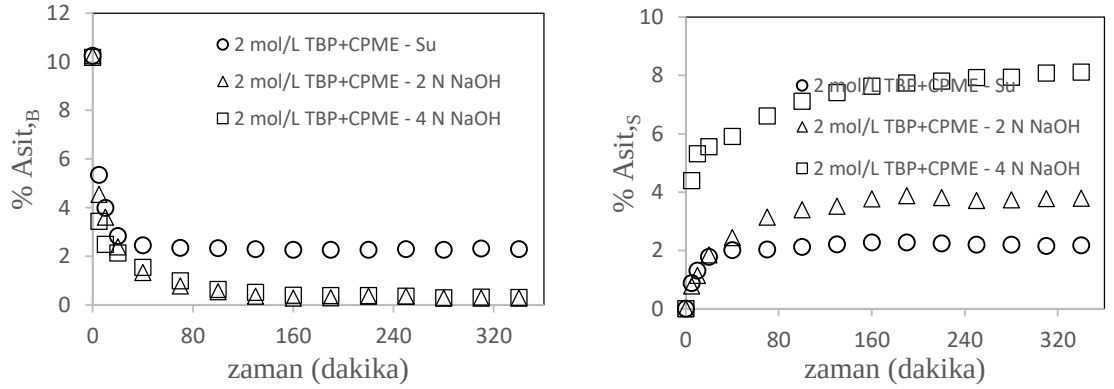
Şekil 5.3: Membran fazda 1 mol/L reaktan (TBP) bulunduğu durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA, (b) AA, (c) PA.



(a)

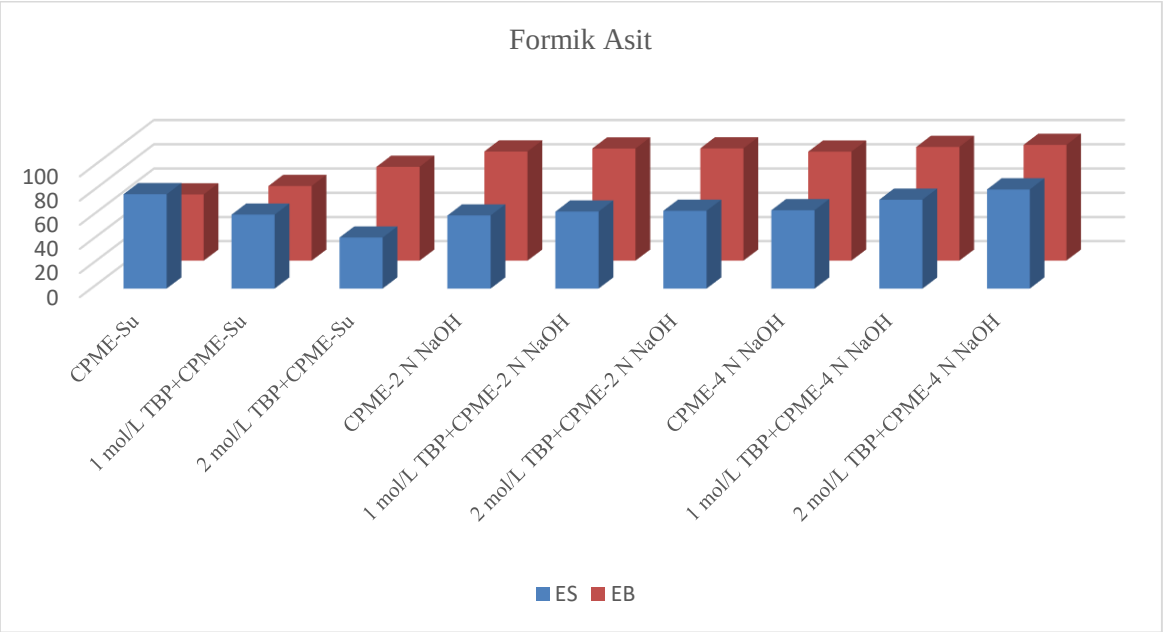


(b)

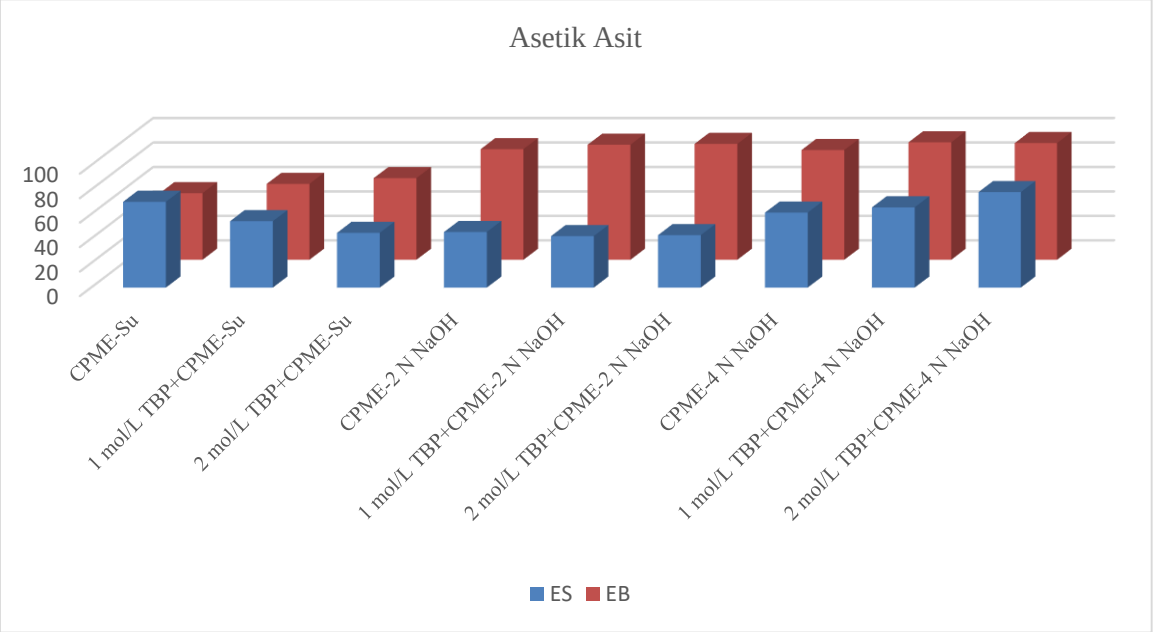


(c)

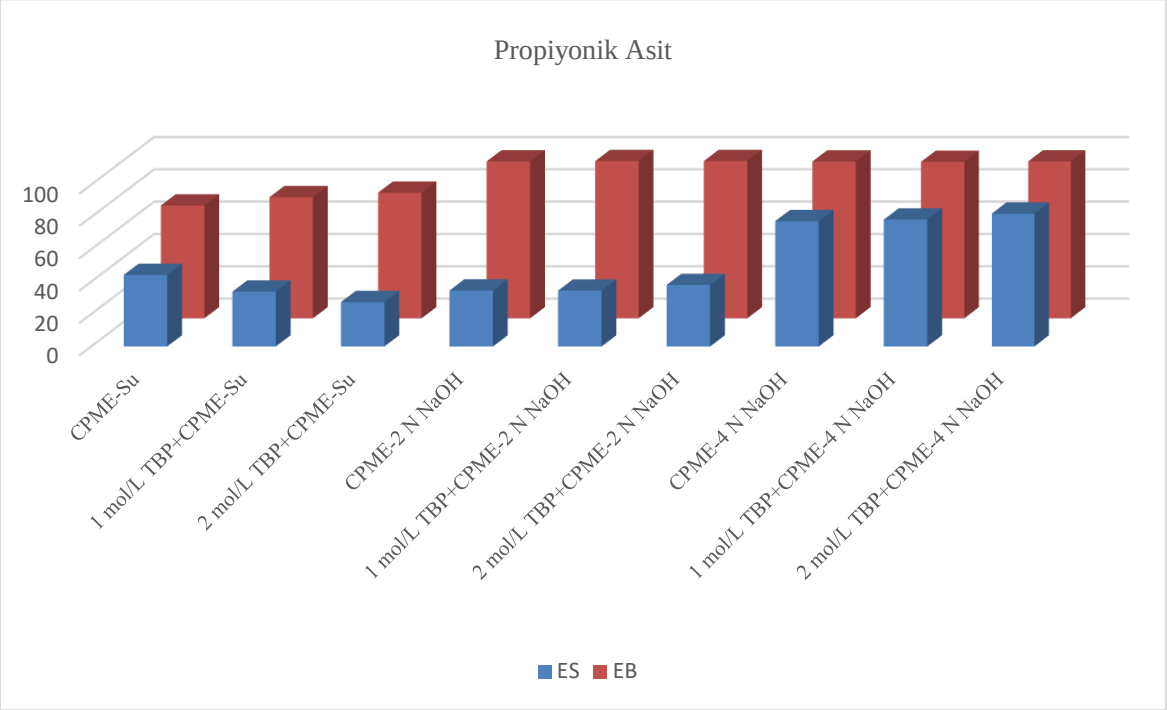
Şekil 5.4: Membran fazda 2 mol/L reaktan (TBP) bulunduğu durumda farklı sıyırıcı faz tür ve konsantrasyonuna göre besleme (%Asit,$_B$) ve sıyırma faza (%Asit,$_S$) geçen asit miktarı değişimleri: (a) FA, (b) AA, (c) PA.



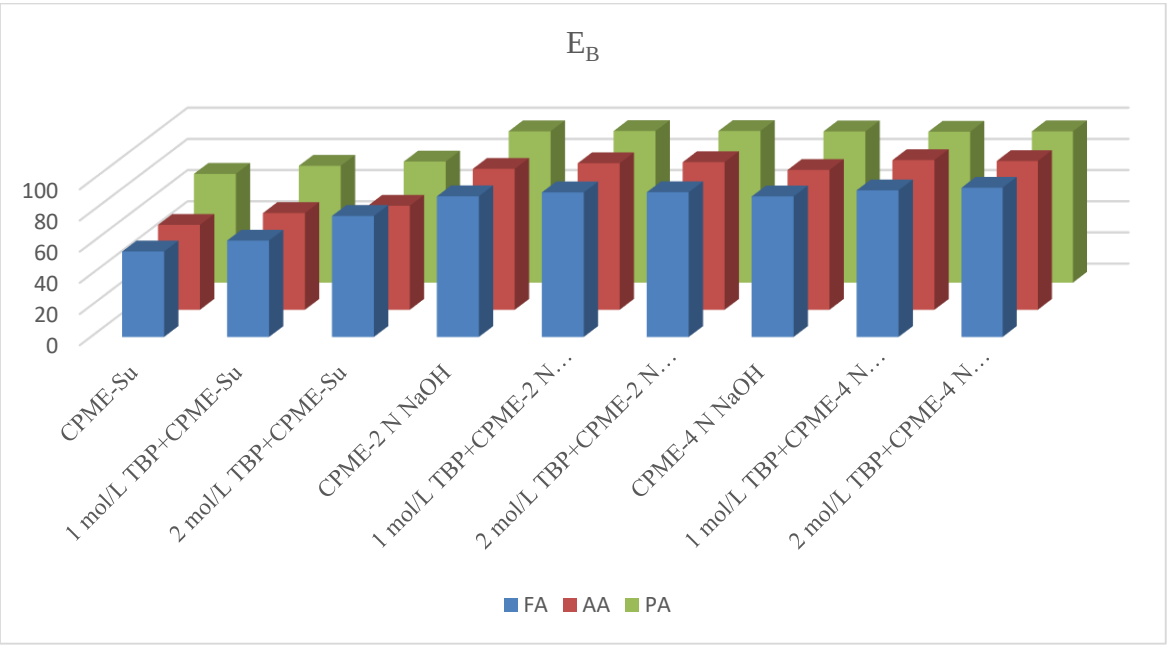
Şekil 5.5: Formik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S) değişimleri.



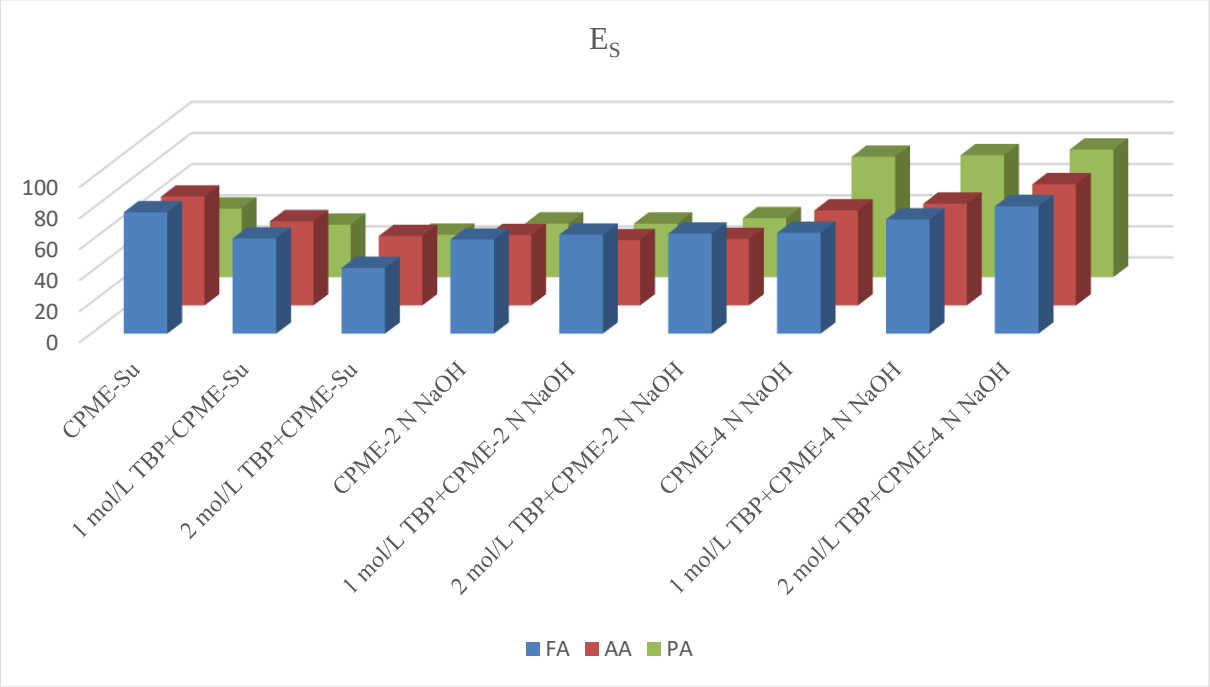
Şekil 5.6: Asetik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S) değişimleri.



Şekil 5.7: Propiyonik asitin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme ve sıyırma faz etkinlik (E_B ve E_S) değişimleri.

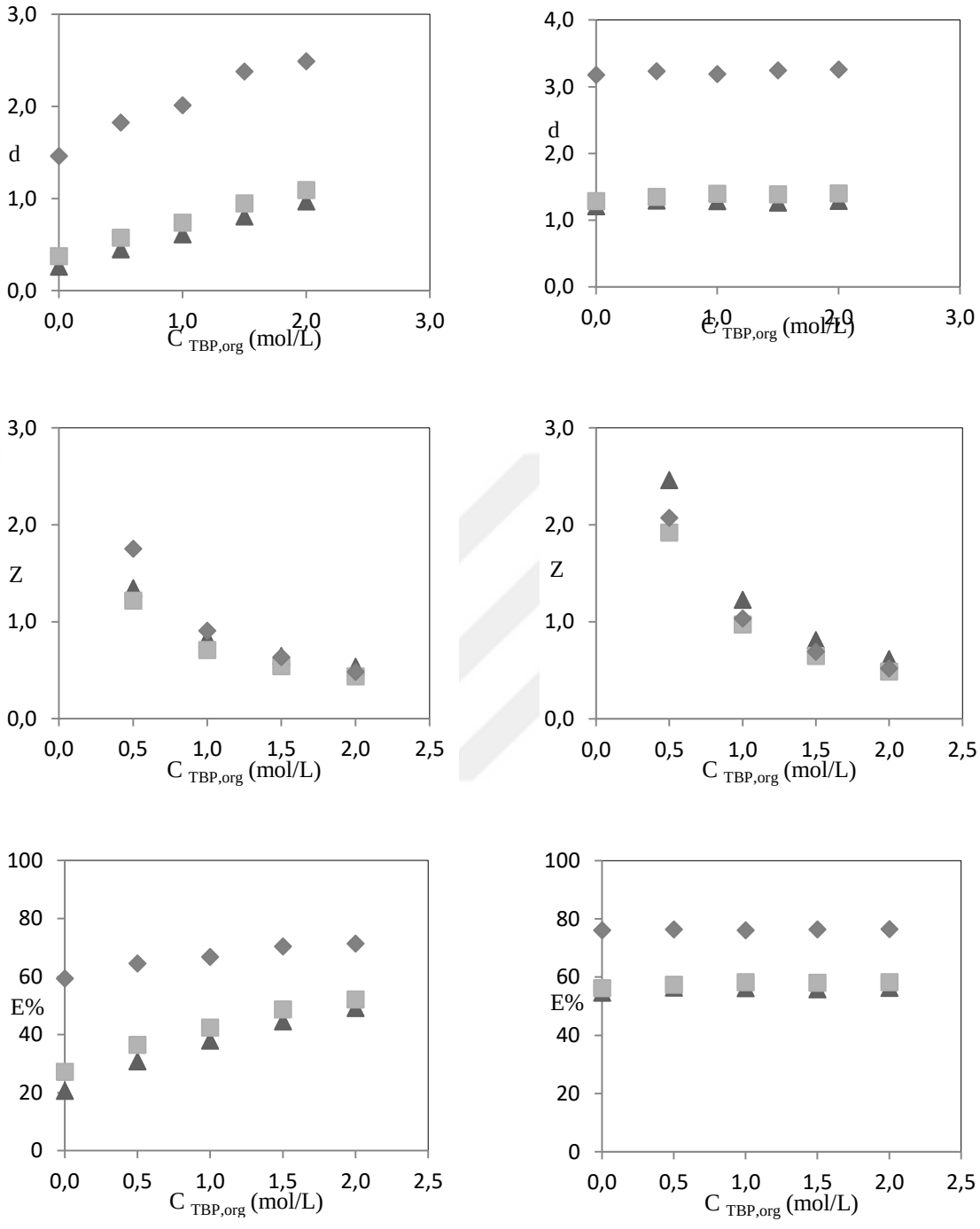


Şekil 5.8: Karboksilik asitlerin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında besleme faz etkinlik E_B değerleri değişimleri.

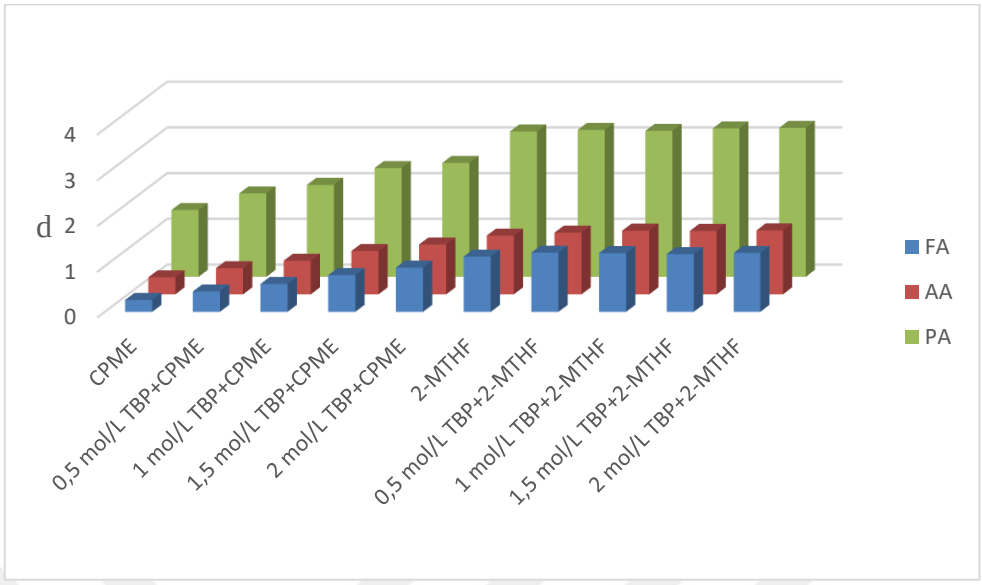


Şekil 5.9: Karboksilik asitlerin farklı membran-sıyırma fazı koşullarında sıyırma faz etkinlik E_S değerleri değişimleri.

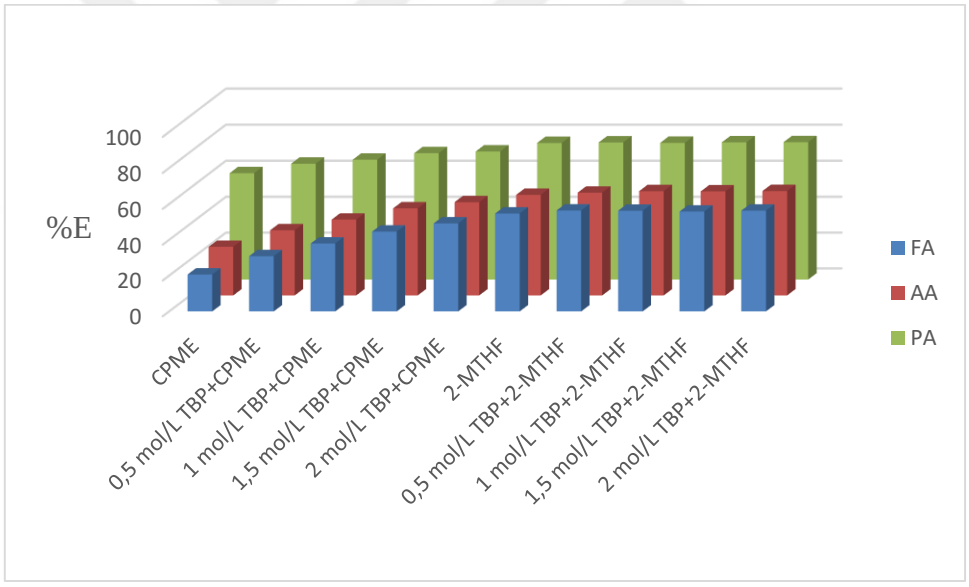
Çalışmanın ikinci bölümünde incelenen karboksilik asitlerin (FA, AA ve PA) sulu çözeltilerinden geri kazanılmasına yönelik olarak geleneksel yöntemlerden biri olan reaktif ekstraksiyon yöntemi incelenmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar sıvı membran sistemlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Reaktif ekstraksiyon denemelerinde farklı iki yeşil çözücü (CPME ve 2-MTHF) seyreltici olarak, TBP ise reaktan olarak kullanılmıştır. Organik fazda TBP konsantrasyonu ve farklı seyrelticinin ayırma üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.10'da incelenen karboksilik asitlerin farklı seyreltici ve TBP konsantrasyonu koşullarında d, Z ve %E değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şekil 5.11'de incelenen tüm asit ve koşullar fiziksel ve reaktif ekstraksiyonda d ve %E değerleri karşılaştırılmıştır. Grafiklerden fiziksel ekstraksiyon için 2-MTHF nin, CPME ye göre daha yüksek sonuçlar verdiğini göstermiştir. Seyreltici olarak CPME kullanıldığı durumda d ve %E değerlerinin her ikisinin de artan reaktan konsantrasyonu ile arttığı, 2-MTHF seyreltici olduğu durumlarda d ve %E değerlerinde ise etkin bir değişim gözlenmediği görülmüştür. İncelenen çözücüler için artan reaktan konsantrasyonu ile Z değerlerinin azaldığı görülmektedir. İncelenen iki çözücü içinde d ve %E değerlerinin PA>AA>FA şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu durum literatürde bu değerlerin artan R-zinciri ile arttığı bilgisi ile de desteklenmektedir [115].



Şekil 5.10: Karboksilik asitlerin (▲ FA, ■ AA,♦ PA) farklı TBP konsantrasyonuna göre d, Z ve % E değerleri değişimleri (a: CPME; b: 2-MTHF).



(a)



(b)

Şekil 5.11: Karboksilik asitlerin farklı seyreltici ve TBP konsantrasyonuna fiziksel ve reaktif ekstraksiyon için d (a) ve % E (b) değerleri değişimleri.

Sıvı membran sisteminde tek aşamada gerçekleşen ayırma işlemi (beslemeden membrana ve membrandan sıyırma fazına) reaktif ekstraksiyon prosesinde iki aşamada gerçekleşmektedir. Gerçekleştirilen sıvı membran ve reaktif ekstraksiyon deneme sonuçlarını karşılaştırmak için

sıvı membran sistemindeki besleme ayırma etkinliği değerleri (%E_B), reaktif ekstraksiyon sisteminde eşdeğer olan ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri ile karşılaştırılabilir.

Membran fazda CPME bulunan sıvı membran ve seyrelticinin yine aynı çözücü olduğu reaktif ekstraksiyon denemelerinde her iki yöntemde de en yüksek ayırma etkinliğinin elde edildiği koşullarda %E_B ve %E değerleri ile incelenen iki yöntemin karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. En yüksek etkinlik değerlerinin elde edildiği bu koşullar sıvı membran için membran-sıyırma faz 2 mol/L-2 N NaOH durumu; reaktif ekstraksiyon için ise 2 mol/L TBP reaktan bulunduğu koşuldur. Bu koşulda etkinlik değerleri FA için %E_B: 95,72 ve %E: 49,19; AA için %E_B: 95,40 ve %E: 52,15 ve PA için %E_B: 97,05 ve %E: 71,05 dir. Bu sonuçlar sıvı membran yönteminin formik, asetik ve propiyonik asitin sulu çözeltilerinden ayrılmasında reaktif ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha etkin bir yöntem olarak değerlendirileceğini göstermektedir. Ayrıca FA, AA ve PA için sırasıyla 82,12; 78,01 ve 82,09 %E_s değerleri ile ekstraksiyon ve sıyırma işlemini tek aşamada birleştiren sıvı membran yönteminin bu asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

[1] Strathmann, H., Gıorno, L., Drıolı, E., 2006, An Introduction to Membrane Science and Technology, *Consiglio Nazionale delle Ricerche*, Roma, 978-8880800637.

[2] Liden, Gunnar., 2017, Carboxylic acid Production, *Fermentation*, 3, 46, 1-3.

[3] Badea, G.I., Rodu, G.L., 2018, Carboxylic acid- Key Role in Life sciences, *Eds*; IntechOpen.

[4] Murali, N., Srinivas, K., Ahring, B.K., 2017, Biochemical Production and Separation of Carboxylic Acids for Biorefinery Applications, *Fermentation*, 3, 22-47.

[5] http://kimya.us/aldehit/asetik-asit-2.html. Kasım.2021

[6] Şahin, S., Kırbaşlar, Ş.İ., Bilgin, M., 2009, (Liquid+Liquid) Equilibria of ternary system (water+lactic acid+alcohol), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 97-102.

[7] Tik, N., Bayraktar, E., Mehmetoğlu, Ü., 2001, In situ reactive extraction of lactic acid from fermentation media, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 764-768.

[8] Yang,S.T., 2006, Bioprocessing for Value-Added Product from Renewable Resources:New Technologies and Applications, *Elsevier Science*, Amsterdam, 9780444521149.

[9] Arce, A., Blanco, A., Souza, P., Vıdal, I., 1995, Liquid-liquid equilibria of the ternary mixtures water-propionic acid-methyl ethyl ketone and water+propionic acid+methyl propyl ketone, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(1), 225-229.

[10] Fahim, M.A., Qadar, A., Hughes, M.A., 1992, Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents, *Separation Science and Technology*, 27(13), 1809-1821.

[11] İnce, E., Kırbaşlar, S.I., 2002, Liquid-liquid equilibria of the water-acetic acid-buthyl acetate system, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 243-254.

[12] Trevor, M., Letcher, T.M and Redhi, G.G., 2001, Phase equilibria for liqıid mixtures of (benzonitrile+ a carboxylic acid+ water) at T=298.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(11), 1555-1565.

[13] Kim, J.K., Park, D.W., 2005, Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system toluene+water+propionic acid+ethyl acetate, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2), 625-629.

[14] Bilgin, M., 2006, Measurements of quetarnary liquid-liquid equilibrium for water+acetic acid+propionic acid+solvent(butyronitrile, benzyl acetate, or methyl isobutyl ketone) at 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(3), 1066-1069.

[15] Çehreli, S., 2002, Liquid-liquid equilibria of the acetic acid+water+mixed solvent(cyclohexyl acetate+cyclohexanol) system, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 45-54.

[16] Inci, I. and Aydın, A., 2003, Extraction of hydroxycarboxylic acids with MIBK/Toluene solutions of amines, *Journal of Scientific and Industrial research*, 62, 926-930.

[17] Ayan, E., Baylan, N., Çehreli, S., 2020, Optimization of reactive extraction of propionic acid with ionic liquids using central composite design, *Chemical Engineering research and Deign*, 153, 666-676.

[18] Canari, R. and Eyal, A.M., 2003, Selectivity in monocarboxylic acids extraction from their mixture solutions using an amine-based extractant: effect of PH, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 1301-1307.

[19] Cai, W., Zhu, S. and Piano, X., 2001, Extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate-containing extractants, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46, 1472-1475.

[20] Baker, R.W., 2000, Membrane Technology and Applications, *MC Graw-Hill*, New York, 0 07 135440 9.

[21] Molina C., M.J., Mariscal, R., Ojeda, M., Lopez Granados, M., 2012, Cyclopentyl methyl ether: a green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural, *Bioresource Technology*, 126, 321-327.

[22] Watanabe, K., Yamagiwa, N., Torisawa, Y., 2007, Cyclopentyl methyl ether as a new and alternative process solvent, *Organic Process Res. Dev.*, 11(2), 251-258.

[23] Aycock, D. F., 2007, Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions, *Organic Process Research & Development*, 11(1), 156-159.

[24] Dunn, P.J.,2012, The importance of green chemistry in process research and development, *Chemical Society Reviews* ,41(4), 1452-1461.

[25] Silva, J. F. L., Mariano, A. P., Maciel Filho, R., 2018, Economic potential of 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) and ethyl levulinate (EL) produced from hemicelluloses-derived furfural, *Biomass and Bioenergy*, 119, 492-502.

[26] Sicaire, A. G., Vian, M. A., Filly, A., Li, Y., Bily, A., & Chemat, F., 2014, 2-methyltetrahydrofuran: main properties, production processes, and application in extraction of natural products, *In Alternative Solvents for Natural Products Extraction*, Springer, Berlin, Heidelberg.

[27] Glass, M., Aigner, M., Viell, J., Jupke, A., Mitsos, A., 2017, Liquid-liquid equilibrium of 2-methyltetrahydrofuran/water over wide temperature range:measurements and rigorous regression, *Fluid Phase Equilib.*, 433, 212-225.

[28] Seader, J.D., Henley, E.J. & Roper, D.K., 1998, *Separation Process Principles*, New York: Wiley, 25, 123-124.

[29] Wankat, P. C., 2006, *Separation Process Engineering*, Pearson Education, 0132440911, 9780132440912.

[30] Agrawal, R., 2001, Separations: perspective of a process developer, designer, *AIChE Journal*, 47(5), 967-971.

[31] King, C.J., 1980, *Separation Processes*, Second edition, 978-0486491738.

[32] Badea, G.L., Radu, G.L., 2018, *Carboxylic Acid-Key Role in Life Sciences*, ?? Eds; IntechOpen.

[33] Murali, N., Srinivas, K., Ahring, B.K., 2017, Biochemical production and separation of carboxylic acids for biorefinery applications, *Fermentation*, 3, 22-47.

[34] Song,H. And Lee, S.Y.,2006, Production of succinic acid by bacterial fermentation, *Enzyme and Microbial Technology*, 39(3), 352-361.

[35] Usman, M.R., Hussain,S.N.,Asghor, H.M.A., Sattor, H., Ijaz,A.,2011, Liquid-Liquid extraction of acetic acid from an aqueous solution using a laboratory scale sonicator , *Journal of Quality and Technology management,* Volume VII, Issue II,115-121.

[36] Kubısova, L., Martak, J., Schlosser, S., 2002, Transport of 5-Methyl-2-pyrazinecarboxylic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 85(2), 205-216.

[37] Hernandez, P. A., Zhou, M., Vassilev, I., Freguia, S., Zhang, Y., Keller, J., Virdis, B., 2021, Selective extraction of medium-chain carboxylic acids by electrodialysis and phase separation, *ACS omega*, 6(11), 7841-7850.

[38] Hajós, P., Nagy, L., 1998, Retention behaviours and separation of carboxylic acids by ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 717(1-2), 27-38.

[39] Madsen, L., Lind, I., 1998, Adsorption of Carboxylic Acids on Reservoir Minerals From Organic and Aqueous Phase, *SPE Res Eval & Eng* , 1(01), 47–51.

[40] Toth, A., Siebenhofer, M., Lux, S., 2021, Reactive Distillation for Solvent Regenerationafter Biphasic Carboxylic Acid Esterification, *Chem. Ing. Tech.*, 93(10), 1493-1501.

[41] Wisniewski, M. and Prerzchalska, M., 2005, Recovery of carboxylic acids C_1-C_3 with organophosphine oxide solvating extractants, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1425-1430

[42] Tamada, J.A., Kertes, A.S., Kıng, C.J., 1990, Extraction of carboxylic acids by amine extractants, Equilibria and law of mass action modelling, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1316-1326.

[43] Cai, W., Zhu,S. and Piano, X., 2001, Extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate containing extractants, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46, 1472-1475.

[44] Hock, E.M.V. & Tarabara, V.V.(Eds), 2013, *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Hoboken, NJ:Wiley 3, 2219-2228.

[45] Fane, A.G., Wang, R. & Jia, Y., 2011, *Membrane technology:past, present and future, In Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, Totowa, NJ. 1-45.

[46] Solis, C.A., A.Velez, C., Ramirez-Navas, J.S., 2016, Technologia de membranes: desarrollo historico, Entre Ciencia e Ingeniería, 10(19), 89-98.

[47] Li,N.N., Long,R.B., Henley, E.J., 1965, Membrane Separations Process, *Industrial and Engineering Chemistry*, 57(3), 18-27.

[48] Baker, R.W., 2004, Membrane Technology and Applications (Second Edition) John Wiley and Sons, England, 9780470854457.

[49] Purkait, M.K., Sinha, M.K., Singh R., 2018, *Introduction to Membranes*, Interface Science and Technology, 25, 1-37.

[50] Kıslık, V.S., 2009, *Liquid Membranes Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Amsterdam-The Netherlands, ISBN:978-0-444-53218-3.(29).

[51] Kaminski, W. And Kwapinski, W., 2000, Applicability of liquid membranes in environmental protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(1), 37-43.

[52] Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2006, Liquid memranes in advanced treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2, 30-44.

[53] Zhivkova, S., Dimitrov, K., Kyuchoukov, G. And Boyadzhrov, L., 2004, Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier, *Separation and Purification Technology*, 37(1), 9-16.

[54] Boyadzhiev, L. And Lazarova, Z., 1995, Liquid membranes (liquid pertraction), *Membrane Separation Technology*, 2, 283-352.

[55] Cascaval, D., Galaction, A.I., Oniscu, C., 2005, Selective pertraction of carboxylic acids obtained by citric fermentation, *Separation Science and Technology*, 39(8), 1907-1925.

[56] Kubisova, L., Martak, J., Schlosser, S., 2003, Transport of 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic acid through a layered bulk liquid membrane, *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences*, 56(6), 418-425.

[57] Yang, C., Chen, X.Q., Jiao, F.P., 2009, Extractive resolution of racemic mandelic acid through a bulk liquid membrane containing binary chiral carrier, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(8), 1493-1498.

[58] Diaconu, I., Serban, E.A., Badea, G.I., Ruse, E., 2019, Transport of indole 3-acetic acid through bulk liquid membrane influence of carrier in the diffusion process, *Revista de Chimie*, 70(8), 2716-2719.

[59] Kutlu, T., 2012, *Polimerik membranlar kullanılarak bazı metallerin sulu çözeltilerden destekli sıvı membran tekniği ile ayrılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi.

[60] Klein, D. H., Andren, A. W., Carter, J. A., Emery, J. F., Feldman, C., Fulkerson, W., Talmi, Y., 1975. Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environmental Science & Technology*, *9*(10), 973-979.

[61] Ramkumar, J., & Chandramouleeswaran, S., 2015. A perceptive on bulk liquid membrane: a brief review. *Indian J. Adv. Chem. Sci*, *3*(4), 293-298.

[62] Eyüpoğlu, V., 2007, *Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran ile kromun ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi.

[63] Baylan . N., Cehreli.S and Özparlak, N., 2017, Transport and Separation of Carboxylic acids through bulk liquid membranes containing tributylamine, *Journal of Dispersion Science of Technology*, 38(6), 895-900.

[64] Baylan, N., Cehreli, S., 2020, Experimental and modeling study for the removal of formic acid through bulk ionic liquid membrane using response surface methodology, *Chemical Engineering Communications*, 207(10), 1426-1439.

[65] Kaur, A. and Vohra, D.K., 2010, Study of bulk liquid membrane as a separation technique to recover acetic and propionic acids from dilute solutions, *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 133-138.

[66] Baylan, N., Cehreli, S.,2019, Removal of acetic acid from aqueous solutions using bulk ionic liquid membranes: A transport and experimental design study, *Separation and Purification Technology* ,224, 51-61.

[67] Schlosser, S. and Sabolova, E., 2000, Transport of butyric acid through layered bulk liquid membranes, *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences*, 53(6), 403-411.

[68] Koter, S. and Szczepanski, P., 2011, Modeling of diffusive transport of benzoic acid through a liquid membrane, *Chemical Papers*, 65(5), 584-595.

[69] Galaction, A.I., Camarut, M., Caşcaval, D., 2007, Selective separation of cinnamic and p-methoxycinnamic acids by facilitated pertraction, *Separation Science and Technology*, 42(16), 3727-3740.

[70] Cascaval, D., Galaction, A.I., Oniscu, C., 2005, Selective pertraction of carboxylic acids obtained by citric fermentation, *Separation Science and Technology*, 39(8), 1907-1925.

[71] Kubisova, L., Martak, J., Schlosser, S., 2003, Transport of 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic acid through a layered bulk liquid membrane, *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences*, 56(6), 418-425.

[72] Baylan, N., Cehreli, S., 2018, Ionic liquids as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study, *Journal of Molecular Liquids*, 266, 299-308.

[73]. Baylan, N., 2020, Imidazolium-based ionic liquids for acrylic acid separation from water by bulk liquid membrane and extraction methods: a comparison study, *Journal of Chemical and Engineering Data* 65(6), 3121-3129.

[74] Alpoğuz, H.K., 2002, *Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi*, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi.

[75] Almeda, S., Nozal, L., Arce, L., & Valcárcel, M., 2007. Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment. *Analytica chimica acta*, *587*(1), 97-103.

[76] Adnan, S., Hoang, M., Wang, H., & Xie, Z., 2012. Commercial PTFE membranes for membrane distillation application: Effect of microstructure and support material. *Desalination*, *284*, 297-308.

[77] Ravanchi, M.T., Kaghazchi T. and Kargari A., 2009, Application of membrane separation processes in petrochemical industry : a review, *Desalination*, 235, 199-244.

[78] Kumar, A., Thokur, A. and Panesar, P.S.,2018, Stability analysis of environmentally benign green emulsion liquid membrane, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39 (10), 1510-1517.

[79] Nachtrıeb, N.H., Fryxell, R.E., 1949, The extraction of gallium chloride by isopropyl ether, *Journal An. Chem. Soc*., 71, 4035.

[80] Marr, R., Kopp, A., 1982, Liquid membrane technology survey of phenomena, mechanisms and models, *International Chemical Engineering*, 22, 44-60.

[81] Wan, Y and Zhang, X., 2002, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal Membrane Science*, 196, 185-201.

[82] San Rom'an, M.F., Bringas, E., Ibanez R. and Ortiz, I., 2010, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(1), 2-10.

[83] Hong, Y.K., Hong, W.H., Han, D.H., 2001, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, *Biotechnology Bioprocess Eng.*, 6, 386-394.

[84] Hong, Y.K. and Hong, W.H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 22, 282-284.

[85] Djas, M., & Henczka, M., 2018. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review. *Separation and Purification Technology*, *201*, 106-119.

[86] Jung, M., Schierbaum, B. and Vogel H., 2000, Extraction of carboxylic acids from aqueous solutions with extractant system alcohol/trin-alkylamine, *Chemical Engineering Technology*, 23(1), 70-74.

[87] Hong, Y.K., Hong, W.H., 1999, Reactive extraction of lactic acid with mixed terliary amine extractants, *Biotechnology Techniques*, 13, 915-918.

[88] Bilgin, M., Arısoy, Ç., Kırbaşlar, Ş.İ., 2009, Extraction equilibria of propionic and butyric acids with Tri-n-octylphospline oxide/diluent systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 3008-3013.

[89] Özparlak, N., 2014*, Bazı organik asitlerin sulu çözeltilerinden amin içeren yığın sıvı membranlarla ayrılmalarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[90] Qin,W., Li, Z., Dai, Y., 2003, Extraction of monocarboxylic acids with trioctylamine:equilibria and correlation of apparent reactive equilibrium constant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6196-6204.

[91] Wang, Y., Li, Y., Li, Y., Wang, J., Li, Z., Dai, Y., 2001, Extraction equilibria of monocarboxylic acids with trialkylphosphine oxide, *Chem. Eng. Data*, 46, 831-837.

[92] Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., 2009, Reactive extraction of formic acid by amberlite 4a-2 extractant, *Journal Chemical Engineering Data*, 54, 48-53.

[93] Şahin, S., Beyazıt, Ş.S., Bilgin, M., İnci, İ., 2010, Investigation of formic acid separation from aqueous solution by reactive extraction: effects of extractants and diluent, *Journal Chemical Engineering Data*, 55, 1519-1522.

[94] Hong, Y.K., Hong, W.H., Chang, Y.K., 2001, Effect of pH on the extraction characteristic of succinic and formic acids with Tri-n-octylamine dissolved in 1-Octanol, *Biotechnology Bioprocess Engineering*, 6, 347-351.

[95] Uslu, H., 2009, Reactive extraction of formic acid by using tri octyl amine (TOA), *Separation Science Technology*, 44, 1784-1789.

[96] Galaction, A.L., Kloetzer, L., Cascaval, D., Influence of solvent polarity on the mechanism and efficiency of formic acid reactive extraction with tri-n-octylamine from aqueous solutions, *Chemical Engineering Technology*, 34, 1341-1346.

[97] Datta, D., Kumar, S., 2013, Intensification of recovery of formic acid from aqueous stream using reactive extraction with n,n-dioctylactan-1-amine: effect of diluent and temperature, *Chemical Engineering Communication*, 200, 678-700.

[98] Matsumoto, M., Otono, T., Kanda, K.,2001, Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate, *Separation Purification Technology*, 24, 337-342.

[99] Alkaya, E., Kaptan, S., Ozkan, L., Demirer, S.U., Demirer, G.U., 2009, Recovery of acids from anaerobic acidification broth by liquid-liquid extraction, *Chemosphere*, 77, 1137-1142.

[100] Wardell,J.M., King, C.J., 1978, Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water, *Journal Chemical Engineering Data*, 23, 144-148.

[101] Uslu., 2006, Linear solvation energy relationship (LSER) modeling and kinetic studies on propionic acid reactive extraction using alamine 336 in a toluene solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5788-5795.

[102] Inyang, V.M., Lokhat, D., 2020, Reactive extraction of propionic acid using trioctylamine in 1-decanol by response surface methodology optimization technique, *Int. J. Low-Carbon Tec.*, 15, 171-179.

[103] Keshav, A., Wasewar, K.L., Chand, S. 2009, Extraction of acrylic, propionic and butyric acid using aliquat 336 in oleyl alcohol:equilibria and effect of temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 888-893.

[104] Aşçı, Y.S., İnci, İ., 2009, Extraction equilibria of propionic acid from aqueous solutions by amberlite LA-2 in diluent solvents, *Chem. Eng. J.*, 155, 784-788.

[105] Keshav, A., Wasewar. K., Chand, S., Uslu, H., 2010, Reactive extraction of propionic acid using aliquat-336 in 2-octanol:linear solvation energy relationship (LSER) modeling and kinetics study, *Chem. Biochem. Engi Quart*, 24, 67-73.

[106] Keshav, A., Wasewar, K.L., Chand, S., Uslu, H., 2010, Equilibrium and kinetics of the extraction of propionic acid using tri-n-octylphospine oxide, *Chem. Eng. Tec.*, 31, 1290-1295.

[107]. Keshav, A., Wasewar, K.L., Chand, S., 2009, Reactive extraction of propionic acid using aliquat 336 in mıbk: linear solvation energy relationship (LSER) modeling and kinetics study, *J. Sci. Ind. Res*, 68, 708-713.

[108] Keshav, A., Wasewar, K.L., Chand, S., 2008, Extraction of propionic acid with tri-n-octyl amine in different diluents, *Sep. Purif. Tech.*, 63, 179-183.

[109] Wang,K., Chang, Z., Ma, Y., Lei, C., Jin, S.,Wu, Y., Mahmad, L., Hua, C., Liu, H., 2009, Equilibrium study on reactive extraction of propionic acid with N1 293 in different diluents, *Fluid Phase Equilibrium*, 278, 103-108.

[110] Kumar, S., Datta, D., Babu, B., 2011, Differential evolution approach for reactive extraction of propionic acid using tri-n-butyl phosphate (TBP) in kerosene and 1-decanol, *Material Manufacture Processes,* 26, 1222-1228.

[111] Keshav, A.,Wasewar, K.L., Chand, S., Extraction of propionic acid using different extractant (Tri-n-Butylphosphate, Tri-n-Octyl amine and Aliquat 336), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6192-6196.

[112] Uslu, H., İnci, İ., 2007, (Liquid-liquid) equilibria of the (water+propionic acid+aliquat 336+organic solvents) at T=298.15 K, *Journal Chemical Thermodynamics*, 39, 804-809.

[113] Eda, S., Kumari, A., Thella, P. K., Satyavathi, B., & Rajarathinam, P. (2017). Recovery of volatile fatty acids by reactive extraction using tri-n-octylamine and tri-butyl phosphate in different solvents: Equilibrium studies, pH and temperature effect, and optimization using

multivariate taguchi approach, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(7), 1373-1387.

[114] Uslu, H., Hasret, E., Kırbaşlar, Ş.İ., 2019, Extraction of propionic acid from aqueous solutions using tri-n-octylphosphine oxide and dioctylamine in different solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 64, 4369-4375.

[115] Şenol, A., Çehreli, S., Özparlak, N., Andreatta, A., 2017, Optimization of reactive extraction of c1-c4 aliphatic monocarboxylic acids from aqueous solutions: modeling solvation effect with extended-LSER, A-UNIFAC and SPR, *Asia-Pacific Journal Chemical Engineering*, 12, 919-937.

[116] Cvjetko Bubalo, M., Vidović, S., Radojčić Redovniković, I., & Jokić, S. (2015). Green solvents for green technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *90*(9), 1631-1639.

[117] Alcantara, Andres R. and Pablo D. De Maria.,2018, Recent Advances on the use of 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTF) in Biotransformations, *Current Green Chemistry*, 5 (2), 86-103.

[118] Anastas, P.T., Warner, J.Ç., 1998, Green Chemistry: Theory and practice, Oxford Universty Press: New York, By permission of Oxford Universty Press, p30.

[119] Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G., 2012, Green extraction of natural products: concept and principles, *International journal of molecular sciences*, 13(7), 8615-8627.

[120] Capello, C., Fischer, U., & Hungerbühler, K., 2007, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, *Green Chemistry*, *9*(9), 927-934.

[121] Parsana, V. M., & Parikh, S. P. (2015). Need for vapour-liquid equilibrium data generation of systems ınvolving green solvents, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 5, 6(3), 56-62.

[122] Tarczykowska, A., 2017, Green solvents. *Journal of Education, Health and Sport*, *7*(9), 224-232.

[123] Jeong, W. J., Cho, H. K., Lim, J. S., 2016, Vapor-liquid equilibria for the binary mixtures of methanol+ cyclopentyl methyl ether (CPME), *Korean Journal of Chemical Engineering*, *33*(10), 2961-2967.

[124] Formic Acid: ATechno-Commercial Profile, 2005, Product Focus, Page:185-188.

[125] https://www.formikasit.gen.tr/Ziyaret Tarihi:20.03.2022

[126] Megazyme, Formic Acid., 2012, page:1-13.

[127] Başlıoğlu, B., 2012, *Karboksilik asitlerin sulu ortamlardan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[128] Myers, R. L., 2007. *The 100 most important chemical compounds: a reference guide*. 1-3 pp, ABC-CLIO.

[129] https://okimya.com.tr/asitler/asetik-asit/] (Ziyaret tarihi:20.02.2022)

[130] Cohen, J.B., 1930, *Practical Organic Chemistry*, Mcmillan Press Ltd., London.

[131] https://okimya.com.tr/asitler/propiyonik-asit/ (Ziyaret tarihi:20.02.2022)

[132] Technical Data Sheet-Propionic Acid, 2012, Trademark of The Dow or an afilliated company of Dow, www.dow.com, Page 1-2, Form no:327-00019-0812.

[133] Zhang, H., 2015, Liquid-liquid phase equilibria of the quaternary system (water(1)+ acyrylic acid(2)+acetic acid(3)+cyclopentyl methyl ether(4)): measurement, correlation and comparative study, *Fluid Phase Equilibria*, 23-29.

[134] http://www.industrialgreenchem.com/pdf-docs/presentations/igcw%202013/green%20Solvents/Shunji%20Sakamato.pdf (Ziyaret Tarihi:16.11.2021)

[135] Hongxun, Z., Guangyu, L., Chen, L. and Lei, Z., 2012, Liquid-liquid equilibria of water+acetic acid+cyclopentyl methyl ether(cpme) system at different temperatures, *Journal of Chemical Engineering*, (57), 2942-2946.

[136] Rodifguez, M., Luque, S., Alvarez, J.R. and Coca J., 1996, Extractive ultrafiltration for the removal of valeric acid, *Journal of Membrane Science*, 120, 35-43.

[137] Keshav, A., Wasewar, K. L., & Chand, S. (2009). Recovery of propionic acid from an aqueous stream by reactive extraction: effect of diluents. *Desalination*, *244*(1-3), 12-23.

[138] Waghmore, M.D., Wasewar, K.L., Sonawane, S.S. and Shende, D.Z., 2011, Natural nontoxic solvents for recovery of picolinic acid by reactive extraction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 13526-13537.

[139] Ng, Y.S., Jayakumar, N.S. and Hashim, M.A., 2011, Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: experimental study and optimization, *Desalination*, 278, 250-258.

[140] Bilgin, M., Arısoy, Ç., Kırbaşlar, Ş.İ., 2009, Extraction equilibria of propionic and butyric acids with Tri-n-octylphospline Oxide/Diluent systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 3008-3013.

[141] İnci,İ., 2007, Linear solvation energy relationship modeling and kinetic studies on reactive extraction of succinic acid by tridodecylamine dissolved in MIBK, *Biotechnology Progress*, 23, 1171-1179.