



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KARBOKSİLLİ ASİTLERİN SULU ORTAMLARDAN SIVI
MEMBRAN TEKNIĞI KULLANILARAK AYRILMASININ
İNCELENMESİ**

Kim.Yük.Müh. Burcu BAŞLIOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Danışman
Doç.Dr. Mehmet BİLGİN

Mayıs, 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KARBOKSİLLİ ASİTLERİN SULU ORTAMLARDAN SIVI
MEMBRAN TEKNİĞİ KULLANILARAK AYRILMASININ
İNCELENMESİ**

Kim.Yük.Müh. Burcu BAŞLIOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Danışman
Doç.Dr. Mehmet BİLGİN

Mayıs, 2012

İSTANBUL

2602070021 Öğrenci numaralı Burcu BAŞLIOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 19/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

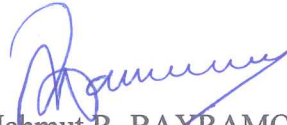
Tez Jürisi



Doç Dr. Mehmet BİLGİN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Salih DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4402 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, üniversitedeki tüm eğitim hayatım boyunca üzerimde büyük emeği olan, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Sn. Doç. Dr. Mehmet BİLGİN'e en içten dileklerimle sonsuz teşekkürler ederim.

Tezimin hazırlanışı sırasında ve çalışmalarımın her aşamasında bana her konuda yardımcı olan başta Ana Bilim Dalı Başkanımız Sn. Prof. Dr. Umur DRAMUR olmak üzere Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli akademisyenlerine, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne ve Bilim İnsanı Destekleme Programları kapsamında doktora eğitimimi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca hayatım boyunca benden sevgi ve desteklerini esirgemeyen aileme, kardeşim Didem AFŞİN'e, tez yazımı sırasında geçirdiğim rahatsızlık esnasında bana destek olan ve tezimin yazımında bilfiil çalışan başta Sonay SÜMER ve Pınar TOYTUNÇ olmak üzere tüm dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi eğitim hayatım boyunca çıktığım her basamakta beni en çok destekleyen ve herkesten çok mutlu olan, okuma duygusunu bizlere aşılayan ve okuma aşkıyla herkese örnek olan sevgili dedem Hasan BAŞLIOĞLU'na ithaf ediyorum.

Mayıs, 2012

Burcu BAŞLIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. MEMBRANLAR.....	6
2.1.1. Membranın Tarihçesi.....	7
2.1.2. Membranların Sınıflandırılması	9
2.1.3. Membranların Kullanım Alanları	10
2.2. MEMBRANLA AYIRMA	11
2.2.1. Membran Proseslerinin Avantajları.....	13
2.3. SIVI MEMBRANLAR	14
2.3.1. Sıvı Membranların Kullanım Alanları	16
2.3.2. Sıvı Membran Proseslerinin Avantajları.....	16
2.3.3. Sıvı Membranların Katı Membranlarla Karşılaştırılması.....	17
2.3.4. Sıvı Membranların Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Karşılaştırılması	18
2.3.5. Sıvı Membranların Sınıflandırılması / Türleri.....	18
2.3.5.1. Kütlesel Sıvı Membranlar.....	21
2.3.5.2. Emülsiyon Sıvı Membranlar.....	23
2.3.5.3. Destekli Sıvı Membranlar.....	27

2.3.6. Sıvı Membranların Transfer Mekanizması	31
2.3.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	34
3. MALZEME VE YÖNTEM	39
3.1. FORMİK ASİT	39
3.2. ASETİK ASİT	41
3.3. PROPİYONİK ASİT	46
3.4. VALERİK ASİT	48
3.5. ÇÖZÜCÜLER	50
3.5.1. Dietil Sebakat.....	50
3.5.2. Dietil Süksinat.....	51
3.5.3. Dietil Malonat	52
3.5.4. İzooamil Alkol.....	53
3.5.5. Etil Kaprilat.....	55
3.5.6. Etil Valerat.....	55
3.6. TAŞIYICI REAKTİFLER.....	57
3.6.1. Dibenzil Amin	57
3.6.2. Tripropil Amin	58
3.6.3. Trioktil Amin	59
3.7. YÜZEY AKTİF MADDELER (SURFAKTANLAR)	60
3.7.1. Span 80.....	60
3.7.2. Span 85.....	61
3.8. SIVI-SIVI DENGİ VERİLERİNE AİT DENEMELER	62
3.8.1. Çözünürlük Eğrisinin Titrasyon Metodu ile Belirlenmesi	64
3.8.2. Bağlantı Doğrularının Belirlenmesi	65
3.8.2. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu.....	66
3.9. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ	66
3.10. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN DENEMELERİ	69
3.11. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN DENEMELERİ	71
4. BULGULAR	73
4.1. SIVI-SIVI DENGİ VERİLERİ	73
4.1.1. Su – Formik Asit – Çözücü Sistemleri	73

4.1.2. Su – Valerik Asit – Çözücü Sistemleri	82
4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER	90
4.2.1. Su – Formik Asit – (Amin + Çözücü) Sistemleri	90
4.2.1.1. Formik Asidin Su ve Çeşitli Çözücüler Arasındaki Dağılımı.....	90
4.2.1.2. Su (1) – Formik Asit (2) – (Amin + Çözücü) (3) Sistemlerine ait Reaktif Ekstraksiyon Sonuçları.....	90
4.2.2. Su – Valerik Asit – (Amin + Çözücü) Sistemleri	96
4.2.2.1. Valerik Asidin Su ve Çeşitli Çözücüler Arasındaki Dağılımı.....	96
4.2.2.2. Su (1) – Valerik Asit (2) – (Amin + Çözücü) (3) Sistemlerine ait Reaktif Ekstraksiyon Sonuçları.....	96
4.3. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER.....	101
4.3.1. Ayırma İşlemi Üzerine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi.....	101
4.3.1.1. Membran Fazın Karıştırılmasının Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi.....	114
4.3.1.2. Farklı Membran Seyrelticiilerinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi.....	116
4.3.1.3. Farklı Amin Türleri ve Konsantrasyonlarının Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi.....	118
4.3.1.4. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi.....	119
4.3.1.5. Sulu Çözeltilerinden Ayrılacak Olan Asidin Türünün Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi	120
4.3.1.6. Sıyırma Fazı Konsantrasyonunun Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi	122
4.3.2. Ayırma Kinetiğinin İncelenmesi	124
4.3.3. Ayırma Performansının İncelenmesi	133
4.4. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER	135
4.4.1. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Bileşimleri	135
4.4.2. Emülsiyon Sıvı Membran Denemelerinde Ayırma İşlemi Üzerine Dinlendirme ve Karıştırma Sürelerinin Etkisi	143
4.4.2.1. Dinlendirme Süresinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi.....	143
4.4.2.2. Karıştırma Süresinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi	146
4.4.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Etkinliklerinin İncelenmesi ..	148
4.4.3.1. Formik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	148
4.4.3.2. Valerik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	150
4.4.3.3. Asetik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	152
4.4.3.4. Propiyonik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri	154

4.4.3.5. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Stabilitelerinin İncelenmesi	155
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	162
5.1. SIVI-SIVI DENGİ VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	162
5.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	162
5.3. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	164
5.4. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	167
5.5. GENEL DEĞERLENDİRME	170
KAYNAKLAR.....	173
ÖZGEÇMİŞ.....	192

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Yarıgeçirgenliği tesadüfen keşfeden Nollet'in karalama defterinden bir görüntü	7
Şekil 2.2	: Bir membran prosesinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.3	: Kütlesel sıvı membran sistemleri için cam hücreler: (a) U-tipi (Schulmann köprüsü), (b) İç içe iki hücre, (c) Dikey ayırma duvarlı hücre.....	22
Şekil 2.4	: Basit emülsiyon sistemlerinin şematik gösterimi	24
Şekil 2.5	: Emülsiyon sıvı membran sistemi	27
Şekil 2.6	: İnce destekli sıvı membran	28
Şekil 2.7	: Gözenekli fiber destekli sıvı membran.....	29
Şekil 2.8	: Spiral sarımlı modül destekli sıvı membran	30
Şekil 2.9	: Transfer mekanizmaları: a)basit taşınım; b)basit zorlamalı taşınım; c)kolaylaştırılmış zorlamalı taşınım; d)karşılıklı ve birlikte taşınım....	34
Şekil 3.1	: Formik asidin yapısal formülü	39
Şekil 3.2	: Asetik asidin yapısal formülü	42
Şekil 3.3	: Propiyonik asidin yapısal formülü	46
Şekil 3.4	: Valerik asidin yapısal formülü.....	48
Şekil 3.5	: Dietil sebakatin yapısal formülü	50
Şekil 3.6	: Dietil süksinatın yapısal formülü	51
Şekil 3.7	: Dietil malonatın yapısal formülü	52
Şekil 3.8	: İzamil alkolün yapısal formülü	53
Şekil 3.9	: Etil kaprilatın yapısal formülü	55
Şekil 3.10	: Etil valeratın yapısal formülü	56
Şekil 3.11	: Dibenzil aminin yapısal formülü	57
Şekil 3.12	: Tripropil aminin yapısal formülü.....	58
Şekil 3.13	: Trioktil aminin yapısal formülü.....	59
Şekil 3.14	: Span 80'in yapısal formülü.....	60
Şekil 3.15	: Span 85'in yapısal formülü.....	61
Şekil 3.16	: Tip I, bir karışmayan bileşen çifti	64
Şekil 3.17	: Tip II, iki karışmayan bileşen çifti	64
Şekil 3.18	: Emülsiyon sıvı membran sisteminin aşamaları	72
Şekil 4.1	: Su (1) - formik asit (2) - (dietil sebakat, dietil süksinat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K.....	76
Şekil 4.2	: Su (1) - formik asit (2) - (izoamil alkol, etil kaprilat, etil valerat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K.....	77
Şekil 4.3	: Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemlerine ait Otmer-Tobias Korelasyonları, 298.2 K.....	79
Şekil 4.4	: Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde dağılma katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi	80
Şekil 4.5	: Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi.....	80

Şekil 4.6	: Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemleri seçicilik diyagramı, 298.2 K.....81
Şekil 4.7	: Su (1) - valerik asit (2) - (dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K.....84
Şekil 4.8	: Su (1) - valerik asit (2) - (izoamil alkol, etil kaprilat, etil valerat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K.....85
Şekil 4.9	: Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerine ait Otmer-Tobias Korelasyonları, 298.2 K.....87
Şekil 4.10	: Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde dağılma katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi 88
Şekil 4.11	: Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi 88
Şekil 4.12	: Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemleri seçicilik diyagramı, 298.2 K.....89
Şekil 4.13	: Formik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi 93
Şekil 4.14	: Formik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için yükleme faktörlerinin amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi 94
Şekil 4.15	: Valerik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi 99
Şekil 4.16	: Valerik asidin tripropil amin (TPA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için yükleme faktörlerinin amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi 100
Şekil 4.17	: Membran olarak TPA/DESE kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 114
Şekil 4.18	: Membran olarak TPA/IAA kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 114
Şekil 4.19	: Membran olarak TPA/EC kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 115
Şekil 4.20	: Membran olarak TPA/EV kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 115
Şekil 4.21	: Farklı amin türü ve konsantrasyonlarında, farklı membran çözücüleri durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi..... 117
Şekil 4.22	: Farklı amin türü ve konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 118
Şekil 4.23	: Farklı besleme fazı başlangıç konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi 119
Şekil 4.24	: Farklı besleme fazı başlangıç konsantrasyonlarında ayırma işlemi etkinliğinin zamanla değişimi..... 120
Şekil 4.25	: Farklı asit türleri kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{A,B}$) değişimi 121

Şekil 4.26	: Amin türlerinin zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{A,B}$) değişimine etkisi	121
Şekil 4.27	: Farklı sıyırma fazı konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi	123
Şekil 4.28	: Farklı amin ve sıyırma fazı konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi	124
Şekil 4.29	: Formik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	125
Şekil 4.30	: Formik asidin DBA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	126
Şekil 4.31	: Asetik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	127
Şekil 4.32	: Asetik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	128
Şekil 4.33	: Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 3.4$) TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	129
Şekil 4.34	: Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 3.4$) TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	130
Şekil 4.35	: Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 10$) TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	131
Şekil 4.35	: Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 10$) TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi	132
Şekil 4.36	: Besleme fazı asit konsantrasyonunun ($C_{FA,B}$) dinlendirme süresine bağlı olarak değişimi	144
Şekil 4.37	: Dinlendirme sürelerinin sistemlerin etkinliği üzerine etkisi	145
Şekil 4.38	: Besleme fazı asit konsantrasyonunun ($C_{FA,B}$) karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	147
Şekil 4.39	: Etkinliklerin karıştırma sürelerine bağlı olarak değişimi	147
Şekil 4.40	: Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan formik asit miktarları	149
Şekil 4.41	: Formik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri	149
Şekil 4.42	: Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan valerik asit miktarları	151
Şekil 4.43	: Valerik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri	151
Şekil 4.44	: Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan asetik asit miktarları	153
Şekil 4.45	: Asetik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri	153

Şekil 4.46	: Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan propiyonik asit miktarları.	154
Şekil 4.47	: Propiyonik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri.	155
Şekil 4.48	: Stabilite denemelerinde karıştırma sürelerine bağlı olarak etkinliklerin değişimi.	160
Şekil 5.1	: Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait besleme / membran ara yüzeyi akı değerleri.	165
Şekil 5.2	: Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait membran / sıyırma ara yüzeyi akı değerleri.	166
Şekil 5.3	: Çift emülgatörlü emülsiyon sıvı membran sistemlerine ait $t_k=15$. dakikadaki etkinlik değerlerinin çözücü ve asit türüne bağlı olarak değişimi.....	169

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı ayırma prosesleri.....	6
Tablo 2.2	: Membranla ayırma proseslerinde itici güç	12
Tablo 2.3	: Hidrofilik-lipofilik denge (HLD) çizelgesi	25
Tablo 3.1	: Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	39
Tablo 3.2	: Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	43
Tablo 3.3	: Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	46
Tablo 3.4	: Valerik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	48
Tablo 3.5	: Dietil sebakatin fiziksel ve kimyasal özellikleri	50
Tablo 3.6	: Dietil süksinatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	51
Tablo 3.7	: Dietil malonatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	52
Tablo 3.8	: İzooamil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri	54
Tablo 3.9	: Etil kaprilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	55
Tablo 3.10	: Etil valeratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	56
Tablo 3.11	: Dibenzil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri	57
Tablo 3.12	: Tripropil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	58
Tablo 3.13	: Trioktil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	59
Tablo 3.14	: Span 80'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	60
Tablo 3.15	: Span 85'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	61
Tablo 4.1	: Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri	74
Tablo 4.2	: Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel bağlantı doğrusu verileri	75
Tablo 4.3	: Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, 298.2 K	78
Tablo 4.4	: Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerinde Othmer-Tobias Korelasyonuna ait korelasyon katsayıları	79
Tablo 4.5	: Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri	82
Tablo 4.6	: Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel bağlantı doğrusu verileri	83
Tablo 4.7	: Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, 298.2 K	86
Tablo 4.8	: Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerinde Othmer-Tobias Korelasyonuna ait korelasyon katsayıları	87
Tablo 4.9	: Formik asidin saf çözücülerle sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılma katsayıları ve ekstraksiyon etkinlikleri	90
Tablo 4.10	: Su (1) - Formik Asit (2) - (TPA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{FA0} = 2.17 \text{ mol/L}$	91
Tablo 4.11	: Su (1) - Formik Asit (2) - (DBA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{FA0} = 2.17 \text{ mol/L}$	92

Tablo 4.12	: Valerik asidin saf çözücülerle sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılma katsayıları ve ekstraksiyon etkinlikleri	96
Tablo 4.13	: Su (1) - Valerik Asit (2) - (TPA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{VA0}=0.3329$ mol/L	97
Tablo 4.14	: Su (1) - Valerik Asit (2) - (DBA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{VA0}=0.3329$ mol/L	98
Tablo 4.15	: Formik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, <i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranının 1:2:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler	102
Tablo 4.16	: Formik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar (<i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranı 1:2:1).....	103
Tablo 4.17	: Formik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, <i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler	107
Tablo 4.18	: Formik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar (<i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranı 1:1:1).....	108
Tablo 4.19	: Valerik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, <i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler	110
Tablo 4.20	: Valerik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar.....	111
Tablo 4.21	: Asetik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, <i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler	112
Tablo 4.22	: Asetik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar.....	112
Tablo 4.23	: Propiyonik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, <i>besleme/membran/sıyırma</i> fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler	113
Tablo 4.24	: Propiyonik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar.....	113
Tablo 4.25	: Formik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{FA0}= \% 10$	125
Tablo 4.26	: Formik asidin DBA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{FA0}= \% 10$	126
Tablo 4.27	: Asetik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{AA0}= \% 10$	127
Tablo 4.28	: Asetik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{AA0}= \% 10$	128
Tablo 4.29	: Propiyonik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0}= \% 3.4$	129

Tablo 4.30	: Propiyonik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 3.4$	130
Tablo 4.31	: Propiyonik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 10$	131
Tablo 4.32	: Propiyonik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 10$	132
Tablo 4.33	: Farklı sıvı membran sistemlerinde besleme/membran ve membran/sıyırma arayüzeyleri için $t=10$ dakikadaki molar akılar	133
Tablo 4.34	: Muhtelif kütsel sıvı membran sistemlerinde etkinlikler (E) ve yükleme faktörleri (Z_K).....	134
Tablo 4.35	: Formik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri	135
Tablo 4.36	: Formik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri	136
Tablo 4.37	: Formik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri	137
Tablo 4.38	: Valerik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri	138
Tablo 4.39	: Valerik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri	139
Tablo 4.40	: Valerik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri	140
Tablo 4.41	: Asetik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri	141
Tablo 4.42	: Propiyonik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri	142
Tablo 4.43	: Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında dinlendirme sürelerinin etkisi ($C_{FA0} = \% 10$)	144
Tablo 4.44	: Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında karıştırma sürelerinin etkisi ($C_{FA0} = \% 10$)	146
Tablo 4.45	: Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{FA0} = \% 10$)	148
Tablo 4.46	: Valerik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{VA0} = \% 3.4$)	150
Tablo 4.47	: Asetik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{AA0} = \% 10$)	152
Tablo 4.48	: Propiyonik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{PA0} = \% 10$)	154
Tablo 4.49	: Stabilité denemelerinde formik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	156
Tablo 4.50	: Stabilité denemelerinde valerik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	157

Tablo 4.51	: Stabilit� denemelerinde asetik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	158
Tablo 4.52	: Stabilit� denemelerinde propiyonik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	159
Tablo 5.1	: Farklı kimyasallarla çalışan emülsiyon, kütlesel sıvı membran ve reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait dağılma katsayısı (d), etkinlik (E) ve yükleme faktörü (Z_E , Z_K , Z) değerleri.....	170

SEMBOL LİSTESİ

a, b	: Othmer–Tobias korelasyon katsayıları
A_B	: besleme / membran fazı arayüzey alanı (cm ²)
A_S	: membran / sıyırma fazı arayüzey alanı (cm ²)
C_{A,B}	: besleme fazındaki asit konsantrasyonu (% , mol/L, mol/mL)
C_{A,S}	: sıyırma fazındaki asit konsantrasyonu (mol/L, mol/mL)
C_{AA,B}	: besleme fazındaki asetik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{AA,M}	: membran fazdaki asetik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{AA,S}	: sıyırma fazındaki asetik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{AAo}	: asetik asidin başlangıç konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{Ao}	: asidin başlangıç konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{DBA,org}	: organik fazdaki dibenzil amin konsantrasyonu (mol/L)
C_{FA,B}	: besleme fazındaki formik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{FA,M}	: membran fazdaki formik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{FA,org}	: formik asidin organik fazdaki konsantrasyonu (mol/L)
C_{FA,raf}	: formik asidin rafinat fazdaki konsantrasyonu (mol/L)
C_{FA,S}	: sıyırma fazındaki formik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{FAo}	: formik asidin başlangıç konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{HA,org}	: organik fazdaki asit konsantrasyonu (mol/L)
C_M	: organik (membran) fazdaki amin (taşıyıcı) konsantrasyonu (mol/L)
C_{NaOH}	: sıyırma fazındaki NaOH konsantrasyonu (N)
C_{PA,B}	: besleme fazındaki propiyonik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{PA,M}	: membran fazdaki propiyonik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{PA,S}	: sıyırma fazındaki propiyonik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{PAo}	: propiyonik asidin başlangıç konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{TPA,org}	: organik fazdaki tripropil amin konsantrasyonu (mol/L)
C_{VA,B}	: besleme fazındaki valerik asit konsantrasyonu (% , mol/L)
C_{VA,org}	: valerik asidin organik fazdaki konsantrasyonu (mol/L)
C_{VA,raf}	: valerik asidin rafinat fazdaki konsantrasyonu (mol/L)
C_{VAo}	: valerik asidin başlangıç konsantrasyonu (% , mol/L)
d	: dağılma katsayısı
d₁	: suyun rafinat ve ekstrakt fazlar arasındaki dağılma katsayısı
d₂	: asidin rafinat ve ekstrakt fazlar arasındaki dağılma katsayısı
d_{FA}	: formik asidin rafinat ve ekstrakt fazlar arasındaki dağılma katsayısı
d_{VA}	: valerik asidin rafinat ve ekstrakt fazlar arasındaki dağılma katsayısı
E	: etkinlik (%)
J_B	: ekstraksiyon ara yüzeyindeki asidin akışı (mol·cm ⁻² ·dak ⁻¹)
J_S	: sıyırma ara yüzeyindeki asidin akışı (mol·cm ⁻² ·dak ⁻¹)
R²	: regresyon katsayısı
S	: seçicilik (ayırma faktörü)
t	: zaman (dak.)
t_d	: karıştırma süresi (dak.)

t_k	: dinlendirme süresi (dak.)
V_B	: besleme fazı hacmi (cm ³)
V_S	: sıyırma fazı hacmi (cm ³)
w_1	: su konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{11}	: suyun rafinat fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{13}	: suyun organik fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_2	: asit konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{21}	: asidin rafinat fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{23}	: asidin organik fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_3	: çözücü konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{31}	: çözücünün rafinat fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
w_{33}	: çözücünün organik fazdaki konsantrasyonu (ağırlıkça fraksiyon)
Z	: reaktif ekstraksiyon denemelerine ait yükleme faktörü
Z_E	: emülsiyon sıvı membran denemelerine ait yükleme faktörü
Z_K	: kütleli sıvı membran denemelerine ait yükleme faktörü

ÖZET

KARBOKSİLLİ ASİTLERİN SULU ORTAMLARDAN SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ KULLANILARAK AYRILMASININ İNCELENMESİ

Yüksek kalitede doğal ürün elde etmek ve endüstriyel atıklardan toksik veya değerli bileşenleri ayırmak ya da geri kazanmak için etkili ayırma proseslerine ihtiyaç vardır. Membran prosesleri; destilasyon, kristalizasyon ve ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma işlemlerine ek olarak alternatif bir ayırma prosesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan karboksilli asitlerin doğal yolla üretildiği fermentasyon işleminde karboksilli asitler sulu ortamda bulunmaktadır. Fermentasyon işleminin sağlıklı ve sürekli olması için üretilen asitlerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Benzer şekilde proses yan ürünü olan veya endüstriyel atık sularında bulunan karboksilli asitlerin de çevresel ve ekonomik nedenlerle sulu ortamlardan ayrılması istenir.

Bu çalışma kapsamında karboksilli asitlerin sıvı membranlarla sulu ortamlardan ayrılması incelenmiştir. Elde edilecek olan sonuçların değerlendirilmesi ve klasik çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırılabilmesi için (su + karboksilli asit + çözücü) üçlü sistemlerine ait sıvı – sıvı denge verileri 298.15 K’de deneysel olarak tayin edilmiştir. Temel asitler olarak formik ve valerik asit, çözücü olarak dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat kullanılmıştır. Ayrıca sıvı membran sistemlerinde besleme fazından membran fazına kütle taşınımı reaktif ekstraksiyonla olduğundan incelenen sıvı membran sistemlerinin performanslarını değerlendirmek amacıyla, salt reaktif ekstraksiyon denemeleri de yapılmıştır. Bu denemelerde reaktan olarak dibenzil amin ve tripropil amin farklı seyrelticiler içinde seyreltilerek kullanılmıştır.

Sıvı membran olarak yukarıda belirtilen amin ve çözücülerden oluşan kütleli ve emülsiyon sıvı membranlar hazırlanmış ve karboksilli asitlerin (formik, asetik, propiyonik, valerik asit) sulu çözeltilerinden ayrılması incelenmiştir. Kütleli sıvı membran sistemlerine ait denemelerde membran fazındaki karıştırmanın, asit türünün, başlangıç asit konsantrasyonunun, taşıyıcı türünün ve konsantrasyonunun, seyrelticilerin ve sıyırma fazı konsantrasyonunun ayırma üzerine etkileri gözlenmiştir. Emülsiyon sıvı membran denemelerinde ise bunların yanısıra karıştırma ve dinlendirme sürelerinin de ayırma işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Emülsiyon oluşturucu yüzey aktif madde olarak Span 80 ve Span 85 kullanılmıştır.

Genel olarak, karboksilli asitleri sulu çözeltilerinden ayırmada sıvı membranların salt reaktif ekstraksiyon işlemlerine göre daha etkili bir ayırma yöntemi olduğu ve kütleli sıvı membranların emülsiyon sıvı membranlara göre daha yüksek etkinlik gösterdiği görülmüştür.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE SEPARATION OF CARBOXYLIC ACIDS FROM ITS AQUEOUS SOLUTIONS BY USING LIQUID MEMBRANE TECHNIQUES

Efficient separation processes are needed in order to obtain high quality natural products and to separate or recover the valuable or toxic components from industrial wastes. Membrane processes are regarded as an alternative separation process to conventional separation techniques such as distillation, crystallization and extraction.

Carboxylic acids which are widely used in industry exist as aqueous solutions in the fermentation processes where they are produced naturally. In order to perform a continuous process, the produced acids must be removed from the fermentation broth. Similarly, carboxylic acids existing as process by-product or in industrial wastewater should also be required to remove from aqueous media because of environmental and economic reasons.

In this study, the separation of carboxylic acids from aqueous solutions with liquid membranes was investigated. For the evaluation of the obtained results and comparing it with the conventional solvent extraction method, liquid – liquid equilibrium data of (water + carboxylic acid + solvent) ternary systems were determined experimentally at 298.15 K. Formic and valeric acids were specified as basic acids and diethyl sebacate, diethyl succinate, diethyl malonate, isoamyl alcohol, ethyl caprylate and ethyl valerate were used as solvents. On the other hand, reactive extraction experiments were also performed to evaluate the performance of investigated liquid membrane systems, because the mass transport process between feed and membrane phases in liquid membranes occur with reactive extraction. In these experiments, dibenzyl amine and tripropyl amine dissolved in various diluents were used as reactants.

Bulk and emulsion liquid membranes containing above mentioned amines and solvents were prepared as liquid membranes, and thus the separation of carboxylic acids (formic, acetic, propionic, and valeric acids) from its aqueous solutions was investigated. In the bulk liquid membrane experiments, the effects of the mixing of membrane phase, the acid type, the initial acid concentration, the type and concentration of the carrier, the diluents, and the concentration of stripping phase on the separation process were observed. In addition of these, the effects of mixing and settling times on the separation were also studied in the emulsion liquid membrane experiments. Span 80 and Span 85 were used as emulgators.

In general, it was observed that liquid membranes were more effective separation techniques than reactive extraction for the separation of carboxylic acids from aqueous solutions, and bulk liquid membranes present higher efficiency than emulsion liquid membranes.

1.GİRİŞ

Kimyasal maddeler üretimleri sırasında tek başlarına değil, çoğu zaman pek çok yan ürünle birlikte elde edilmektedirler. Bazı durumlarda yan ürünler de önem arz etmektedir. Diğer yandan bu kimyasallar bir proseste kullanıldıktan sonra proses atık sularında da bir karışım halinde bulunabilmektedir. Bunların taşınmaları veya depolanmaları esnasında çevreye bir şekilde yayılmaları da söz konusu olabilmektedir. Bütün bu durumlarda maddelerin belirli karışımlar içinden ayrılmaları istenir.

Kimya endüstrisinde karışımları ayırma, konsantre etme ve saflaştırma işlemleri enerji gerektiren operasyonlar olup işlemler esnasında bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Özellikle gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yüksek kalitede doğal ürün elde etmek ve endüstriyel atıklardan toksik veya değerli bileşenleri ayırmak ya da geri kazanmak için etkili ayırma proseslerine ihtiyaç vardır. Günümüzde bu amaçla destilasyon, çöktürme, kristalizasyon, ekstraksiyon, adsorbsiyon, buharlaştırma ve iyon değişimi gibi çok sayıda ayırma tekniği kullanılmaktadır. Yakın zamanda ise, bu geleneksel ayırma yöntemleri, ayırma bariyerleri gibi yarı geçirgen membranların kullanıldığı ve “membran ayırma prosesleri” olarak adlandırılan bir tür proses ile tamamlanmıştır [1].

Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, değerli metallerin kazanımını sağlamaları, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdikleri avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır [2]. Günümüz membranları 30 yıl önceki membranlardan 5-10 kat yüksek akı ve daha iyi seçicilik değerleri vermektedir ve bu değerler her geçen yıl daha da gelişmektedir [3]. Günümüzde değişik amaçlar için, farklı membran sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar; mikrofiltasyon, ultrafiltasyon, hiperfiltasyon, ters osmoz, elektrodializ, diyaliz, gaz

ayırımı, pervaporasyon, membran destilasyonu gibi uygulamaların yanısıra “sıvı membranlarla ayırma” olarak sıralanabilir.

Polimerik membranların genellikle düşük akı ve seçiciliğe sahip olmaları dezavantaj teşkil etmiş ve bunların endüstriyel uygulamalarını sınırlandırmıştır. Yapılan çalışmalar, daha etkin ve daha seçici membran ayırma proseslerini geliştirmeye yönelik olmuştur. Sıvı membranlar polimerik membranların bazı kalıcı engellerini ortadan kaldırmak için uygun bir teknoloji olarak görülmektedir. Sıvıların polimerlerden daha yüksek difüzyon katsayılarına sahip olmalarından dolayı sıvı membranların akıları oldukça yüksektir ve bunun sonucu olarak da çok daha az sayıda ayırma kademesini gerektirirler. Polimer membranlara göre daha temiz bir ayırma gerçekleştirirler. Sıvı membranlar özel ayırma isteklerine uygun olarak yapılabilirler. Özellikle hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli veya toksik metallerin kazanılmasında veya giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir durumdadırlar. Bu alanlarda çalışmalar halen devam etmektedir. Sıvı membranlar atık sulardan toksik maddelerin giderilmesini çok düşük konsantrasyonlara kadar gerçekleştirebildiklerinden bu uygulama alanı için idealdirler. Fenol ve organik asitler gibi moleküler ve iyonik komponentler, uygun olarak dizayn edilen sıvı membranlarla başarılı bir şekilde ekstrakte edilebilirler.

Karboksilli asitler tabii halde bulunabildikleri gibi sentetik yollarla da üretilirler. Endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Gıda, ilaç, kozmetik, tekstil, temizlik maddesi, polimer endüstrisi gibi alanlarda koku, koruyucu, stabilizatör, antimikrobiyel gibi farklı amaçlara yönelik olarak yoğun bir kullanıma sahiptir. Karboksilli asitlerin en önemli türevleri esterleridir. Mesela endüstride bir çözücü olarak geniş bir kullanma alanı bulunan etil asetat, asetik asitle etil alkolün esterleşme reaksiyonu neticesinde meydana gelir. Ayrıca esterler esans olarak da kullanıma sahiptirler. Karboksilli asitlerin tepkimeye girdiği bileşiklerin gruplarına göre endüstriyel önem taşıyan anhidritler, halojenürler ve amitler gibi diğer karboksilli asit türevleri de elde edilir. Süt ve süt ürünlerinde bulunan laktik asit ve turuncgillerde bulunan sitrik asit gibi karboksilli asitler canlı hücrelerinin önemli metabolizma ürünleridir [4,5].

Geleneksel karboksilli asit fermentasyonu nihai ürünün engellemesine tabidir. Eğer oluşan karboksilli asit ortamdan uzaklaştırılmazsa, hücre büyümesi ve metabolik aktiviteler önemli ölçüde azalır, karboksilli asit üretimi sınırlanır ve nihayet fermentasyon ve ürün verimliliği düşer. Ayrıca, ana fermentasyon ürününün aşırı üretimi, hücreleri başka yan ürünler üretmek üzere harekete geçirebilir. Mesela, geleneksel propiyonik asit fermentasyonunda, propiyonik asitin fermentasyon ortamında birikmesi, daha fazla yan ürün (asetik, laktik ve süksinik asit gibi) üretmek üzere bakteriyel metabolizmayı değiştirebilir. Bu nedenle, fermentasyon son ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması hücre metabolizması üzerine önemli derecede etki eder ve nihai ürün verimini arttırır. Dolayısıyla bir karboksilli asit fermentasyonunda ortamdan ürünün uzaklaştırılması birçok avantaj sağlar [6]. Şöyle ki;

- ✓ Yüksek substrat konsantrasyonları ile çalışma imkânı oluşur, böylece proste işlenen toplam sıvı hacmi azalmış olur,
- ✓ Herhangi bir nötrale edici baz eklenmeden ortamın pH'ı kontrol edilebilir,
- ✓ Ürün inhibisyonu azaltılarak daha yüksek üretkenlik sağlanır,
- ✓ Ana ürünün oluşumuna yönelik uygun değişim sayesinde daha yüksek verim ve saflık elde edilir,
- ✓ Sonraki işlem yükü ve geri kazanma maliyeti azalır.

Fermentasyon ile karboksilli asit eldesi uzun zamandır bilinmektedir ve bazı temel karboksilli asitleri üretmek için kullanılan başlıca proseslerden biridir. Gerek doğal yolla karboksilli asit üretim amaçlı, gerekse enerji elde etmek için gerçekleştirilen fermentasyon işlemlerinde ürünler (karboksilli asitler) sulu ortamda bulunmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi fermentasyon işleminin sağlıklı ve sürekli olması için üretilen asitlerin ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Bu amaçla uygulanan yöntemlerden en önemlisi sıvı – sıvı ekstraksiyon tekniğidir [7-28]. Ayırma etkinliğini arttırmak için aminlerle veya fosforlu bileşiklerle yapılan reaktif ekstraksiyon yöntemi de çok kullanılan bir yöntemdir [29-37]. Bunların haricinde farklı sorbsiyon teknikleri literatürde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [38]. Son yıllarda ise membran prosesleri ayırma operasyonlarının önemli bir kısmını teşkil ederler [39-139].

Bu çalışmada karboksilli asitlerin sulu ortamlardan ayrılması amacıyla sıvı membran sistemlerinin kullanımı incelenmiştir. Çalışma kapsamında sıvı membran teknikleri olarak emülsiyon sıvı membran ve kütleli sıvı membran prosesleri ele alınmıştır. Karboksilli asit olarak molekül büyüklüğü bakımından en küçük yapıya sahip *formik asit* ile daha büyük molekül yapısına sahip *valerik asit* temel asitler olarak seçilmiş olup, bazı durumlarda asitlerin içerdiği C sayısının ayırma üzerine etkisini gözlemleyebilmek için *asetik* ve *propiyonik asitler* de kullanılmıştır.

Sıvı membran sistemlerinin etkinliğini saf çözücülerle yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi ile karşılaştırmak için, çalışmaların başında, formik ve valerik asitlerin kullanılan çözücüler ve su ile olan (su - karboksilli asit – çözücü) sistemlerine ait sıvı-sıvı dengeleri incelenmiştir. Ayrıca sıvı membran sistemlerinde kullanılan kompleks oluşturuıcı reaktanlarla reaktif ekstraksiyon işlemleri yapılarak sıvı membran sistemleri ile reaktif ekstraksiyon işlemlerinin etkinlikleri irdelenmiştir. Denemelerde çözücü olarak konvansiyonel hidrokarbonlara alternatif olarak önerilen, çevreye karşı daha duyarlı ve daha az toksik maddeler olan *dietil sebakat*, *dietil süksinat*, *dietil malonat*, *izoamil alkol*, *etil kaprilat* ve *etil valerat* kullanılmıştır. Taşıyıcı amin olarak ise dibenzil amin, tripropil amin ve trioktil amin kullanılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Bütün kimyasal operasyonların öncesinde veya sonrasında maddelerin istenen özelliklerde elde edilebilmesi için ayırma işlemlerinden faydalanılır. Bu nedenle ayırma işlemleri kimya mühendisliğinde çok önemli bir yere sahip olmakla birlikte farklı araştırmacılar tarafından çeşitli bakış açılarına göre farklı sınıflandırmalar yapılmıştır. Böddeker'e göre ayırma; doğayı kullanıma uygun hale getirir. Ona göre; toplama, hasat ve madencilik ayırmanın basit tezahürleridir ve tüm ayırma operasyonlarını nesnel olarak simgelerler. Aynı zamanda bu işlemler tedarik edilen ürüne değer katarlar. Ayırma işlemlerinin genel sınıflandırılması aşağıda belirtilmiş olup, membran prosesleri bu işlemlerin çoğunda yer almaktadır [140]:

- Bir hedef bileşenin oranını arttırarak zenginleştirme;
- İstenmeyen bir materyalden bir hedef ürünün geri kazanılarak izolasyonu;
- Ekstraksiyon;
- İzolasyon atığında bulunan hedef ürünün fakirleştirilmesi;
- İstenen üründen safsızlıkları çıkarmak suretiyle saflaştırma;
- Belirli sektörler ya da durumlar için saflaştırarak arıtma;
- Bileşen veya bileşen gruplarına bölerek fraksiyonlarına ayırma;
- Karşılıklı karışmayan sıvı fazlara bölmek suretiyle faz ayrımı;
- Bir çözelti bileşenini çözünmez hale getirerek çöktürme;
- Çözücünün uzaklaştırılması suretiyle çözünmüş türleri konsantre ederek hacim azaltma;
- Gıdaların ve biyokütlelerin sularının uzaklaştırılması suretiyle konsantre edilerek dehidrasyonu.

Teknik sınıflandırma ise 54 ayırma operasyonu 11 ayrı kategoride listelenerek yapılmıştır [141]. Aynı ayırma işi için farklı ayırma proseslerinin uygulandığı görülebilmektedir. Ayırmanın mekanizması kütle transferidir. Verilen bir besleme

karişımının kompozisyonunda, bileşenlerin kimyasal yapılarını kalıcı olarak değiştirmeden değişiklik yaratan her kütle transferi operasyonu bir ayırmadır [140].

Mulder ise ayırma işlemlerini fiziksel ve kimyasal özelliklere göre sınıflandırmış ve basit bir tablo oluşturmuştur (Tablo 2.1) [142].

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı ayırma prosesleri

Fiziksel /Kimyasal Özellik	Ayırma Prosesi
Boyut	Filtrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, diyaliz, gaz ayırma, jel permeasyon kromatografisi
Buhar Basıncı	Destilasyon, membran destilasyonu
Donma Noktası	Kristalizasyon
Afinite	Ekstraksiyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, ters osmoz, gaz ayırma, pervaporasyon, afinite kromatografi
Elektriksel Yük	İyon değişimi, elektrodializ, elektroforez, difüzyon diyalizi
Yoğunluk	Santrifüjleme
Kimyasal Yapı	Kompleks oluşturma, taşıyıcı aracılı taşınım

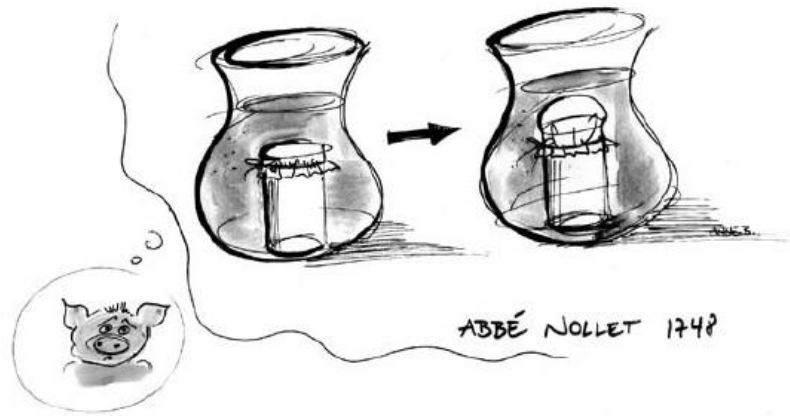
2.1. MEMBRANLAR

Tek başına akışkanları (sıvılar, buharlar, gazlar) geçirebilen veya akışkan karışımlarını seçimli olarak geçirebilen organik ve inorganik çeşitli bariyer malzemelere genel olarak membran adı verilir ve bu malzemeler ya doğada kendiliğinden mevcuttur ya da insanlar tarafından farklı malzemelerden imal edilebilmektedirler. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, değerli metallerin (geri) kazanımını sağlaması, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımı artmıştır.

2.1.1. Membranın Tarihçesi

Membran kelimesi Latince “kabuk” anlamına gelen “membrana” dan gelmektedir [108,143]. Tarihi gelişimi özet olarak aşağıdaki gibidir:

- 1748; Fransız din adamı Abbe Nollet osmoz olgusunu keşfetmiştir ve bir diyaframdan suyun geçişini tanımlamak için “osmoz” sözcüğünü türetmiştir (Şekil 2.1.) [144]. Nollet osmoz konusunda ilk yayını da yapmıştır [145].



Şekil 2.1. Yarıgeçirgenliği tesadüfen keşfeden Nollet’in karalama defterinden bir görüntü [140].

- 1845; Matteucci doğal membranların anizotropisi konusunda araştırmalar yapmıştır.
- 1855; Fick kolodyumdan oluşan yapay membranlar yoluyla diyalizin izahı konusunda çalışmıştır. Ayrıca Graham’ın aynı dönemde diyaliz terimini kullandığı düşünülmektedir.
- 1860; Traube ve Van’t Hoff osmoz olayını açıklamışlardır.
- 1865; Fick tarafından nitroselülozdan ilk sentetik membran yapılmıştır.
- 1866; Graham diyaliz konusunda çalışmalar yapmıştır. Ayrıca kauçuk membranlarla gaz ayırma konusunda araştırmalar yapmıştır.
- 1867; Traube sentetik membranlarda osmoz üzerine araştırmalar yapmıştır.

- 1877; Pfeffer seramik membranlarda osmoz üzerine araştırmalar yapmış ve Van't Hoff ise osmoz olayının teorisini açıklamıştır.
- 1887; Van't Hoff ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan sınır kanununu geliştirmek için membranları kullanmıştır.
- 1907; Bechhold balon testi ile tayin ettiği kademeli gözenek boyutunda nitroselüloz membran hazırlama tekniğini geliştirmiş ve ultrafiltrasyon terimi ilk kez kullanılmıştır.
- 1911; Donnan dağılım yasasını ortaya koymuştur.
- 1926; Abel diyaliz konusunda araştırmalar yapmıştır.
- 1926-1931; Michaels, Manegold ve McBain ters osmoz konusunda araştırmalar yapmışlardır.
- 1930'ların başlarında mikro gözenekli kollodyum membranlar ticari olarak hazır hale gelmiştir.
- 1934; Elder elektrodializ konusunda araştırmalar yapmıştır.
- İlk dikkate değer uygulamasını 2. Dünya Savaşı'nda içme sularının test edilmesinde bulmuştur.
- 1957; Kammermeyer silikon kauçuklarla gaz ayrımı ve azeotropik karışımların pervaporasyonu konusunda çalışmıştır.
- 1960; Lonsdale kompozit membranlar konusunda çalışmalar yapmıştır.
- 1962; Loeb i Surirayan asimetrik membranların hazırlanması ve membranlarda gözenek boyutunun kontrolü konularında çalışmıştır.
- 1963; Mahon kapiler membranlar ve konsantrasyon polarizasyonu konularında çalışmalar yapmıştır.
- 1975; Porter basınçla işletilen proseslerin sınıflandırılmasını yapmıştır.
- 1977; Goddard kolaylaştırılmış taşınımı modellemiştir.
- 1980; Leblanc devinimsiz taşıyıcılı membranlar konusunda çalışmıştır.

- 1986; Yoshikawa aktif merkezli membranlar konusunda çalışmalar yapmıştır.
- 1989; Cussler, Aris ve Brown kolaylaştırılmış taşınımın zincir modelini açıklamışlardır.
- 1990; Rautenbach membran hibrit prosesleri konusunda çalışmalar yapmıştır [146].

Son 30 yıl boyunca bu membran problemlerinin her biri için çözümler geliştirilmiş ve bugün membranlara dayalı ayırma prosesleri çok farklı alanlarda yoğun bir şekilde kullanılır hale gelmiştir.

2.1.2. Membranların Sınıflandırılması

Membranlar katı, sıvı, gaz veya bunların kombinasyonundan oluşabilirler. Özelliklerine ve uygulanma şekillerine göre şöyle sınıflandırılabilirler:

- a) özelliklerine göre
 - doğal
 - sentetik
- b) uygulanma şekillerine göre
 - gaz faz ayırma
 - gaz-sıvı ayırma
 - sıvı-sıvı ayırma

Membran ayırma proseslerinde en önemli husus membranın kendisidir. Bir membran homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik strüktürlü, katı veya sıvı, nötr, pozitif yüklü veya negatif yüklü olabilir. Bir membrandan olan kütle taşınımı bireysel olarak moleküllerin difüzyonundan kaynaklanabildiği gibi, elektriksel potansiyel, konsantrasyon, basınç veya sıcaklık derecelenmesinden doğan konveksiyon sonucu da gerçekleşebilir.

Membranlar yapılarına göre ise şu şekilde sınıflandırılabilirler [147,148]:

- a) Mikrogözenekli Membranlar
 - Sinterlenmiş membranlar
 - Gerilmiş membranlar
 - Kapiler gözenekli membranlar
 - Faz inversiyon membranları
- b) Homojen Membranlar
 - Homojen polimer membranlar
 - Homojen cam ve metal membranlar
 - Sıvı membranlar
 - İyon değiştirici membranlar
- c) Asimetrik Membranlar
 - İntegral asimetrik membranlar
- d) Elektriksel Yüklü Membranlar

2.1.3. Membranların Kullanım Alanları

Günümüzde membran teknolojisi birçok sanayi alanında kullanılabilir [108]:

- Yiyecek ve içecek endüstrisi;
- Metal endüstrisi (metal geri kazanma, kirlilik kontrolü);
- Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi (evaporasyon yerine, kirlilik kontrolü, elyaf ve kimyasalların geri kazanımı);
- Deri ve tekstil endüstrisi (hissedilir ısı geri kazanımı, kirlilik kontrolü, kimyasalların geri kazanımı);
- Sağlık, ilaç ve medikal endüstrisi (yapay organlar, kan damıtımı, sterilizasyon, su arıtma);
- Otomotiv sanayi;
- Süt ürünleri endüstrisi;
- Gıda ve biyoteknoloji endüstrisi (ayırma, saflaştırma, sterilizasyon, yan ürün geri kazanımı);

- Kimya sanayi (organik maddelerin ayrılması, gaz ayrımı, kimyasalların geri kazanımı ve yeniden kullanımı);
- Atık arıtımı (tuzların ve diğer minerallerin ayrılması ve deiyonizasyonu).

Ayrıca evsel ve endüstriyel su temini için su arıtımında membran prosesleri çok önemlidir. Buna ek olarak; membran teknolojisinin kullanılabildiği çevresel uygulamalar oldukça büyük bir pazar haline gelmiştir [142].

2.2. MEMBRANLA AYIRMA

Membran prosesleri; destilasyon, kristalizasyon ve ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma işlemlerine ek olarak alternatif bir ayırma prosesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu proseste moleküler veya tanecikli yapıdaki karışımları ayırmak için seçici geçirgen membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar iki faz arasında bariyer gibi davranırlar. Mevcut fazlardan birinde ayrılmak istenen bileşen ya da bileşenler mevcuttur. Membran malzeme bu bileşen ya da bileşenlerin seçimli olarak diğer faza geçişine izin verir.

Membran ayırma prosesleri şunlardır [146]:

A) Fiziksel Prosesler

a) *Basınç odaklı prosesler*

- mikrofiltrasyon
- ultrafiltrasyon
- nonafiltrasyon
- ters osmoz
- gaz ayırma

b) *Difüzyonal prosesler*

- pervaporasyon
- pertraksiyon
- diyaliz
- membran ekstraksiyonu
- membran absorpsiyonu

c) *Isıtma prosesleri*

- membran destilasyonu
- vakumlu membran destilasyonu

d) *Elektriksel prosesler*

- elektrodializ
- elektrostatik yalancı-sıvı membranlar

B) Kimyasal Prosesler

a) *Hemodiyaliz*

b) *Sıvı membranlar*

c) *Destekli membranlar*

d) *Aktif taşınım*

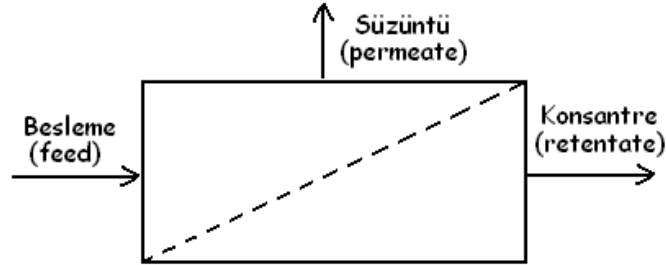
e) *Kolaylaştırılmış taşınım*

Tablo 2.2’de görülebileceği üzere membran prosesleri çeşitli itici güçlere göre de sınıflandırılırlar [143]:

Tablo 2.2. Membranla ayırma proseslerinde itici güç

İtici Güç	Membran Prosesi
Basınç Farkı (ΔP)	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Osmoz Piezo-diyaliz
Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Pervaporasyon Gaz Ayrımı Diyaliz Sıvı Membran
Sıcaklık Farkı (ΔT)	Membran Destilasyonu Termo-osmoz
Elektriksel Potansiyel Farkı (ΔE)	Elektrodializ

Geleneksel katı membran ayırma işlemlerinde, itici kuvvetlerin etkisiyle “*Besleme akımı (feed)*” iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “*Süzüntü (permeate)*”, geçemeyen akım ise “*Konsantre (retentate)*” olarak adlandırılır [148].



Şekil 2.2. Bir membran prosesinin şematik gösterimi

Şekil 2.2’de şematik olarak basit bir şekilde gösterilmiş olan membranla ayırma prosesinde kesik çizgiyle gösterilmiş olan kısım membranı ifade etmekte olup, katı, sıvı, gaz veya bunların kombinasyonundan oluşabilir.

2.2.1. Membran Proseslerinin Avantajları

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknolojidir. Membranlar; disiplinli karakterleri sayesinde oldukça çok sayıda ayırma prosesinde kullanılabilirler. Membran teknolojisinin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Sürekli bir ayırma işlemini mümkün kılar;
- Operasyonel olarak basit ve esnektir;
- Özel bileşenlerin taşınımı için nispeten yüksek seçicilikte ve geçirgenliktedir;
- Çevresel uyumluluğa sahiptir;
- Enerji sarfıyatı genellikle düşüktür;
- Diğer ayırma prosesleriyle kolaylıkla kombine edilebilirler (hibrit proses) [148];
- Ayırma işlemi ılıman şartlar altında gerçekleştirilebilir;
- Kontrol altında tutma ve ölçek büyütme genelde kolaydır;
- Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir;
- Hiçbir katkı maddesi gerektirmez (ektraktör, adsorber gibi) [108,142,149].

Bu durumda, membran teknolojisi “temiz teknoloji”dir diyebiliriz. Çünkü membran proseslerinde potansiyel kirliliğe neden olabilecek katkılara ihtiyaç yoktur [108].

Bunların yanı sıra membran proseslerinin bazı sakıncalarının olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar ise:

- Konsantrasyon polarizasyonu / membran kirlenmesi;
- Düşük membran ömrü;
- Düşük seçicilik ya da akı;
- Ölçek büyütme sorunu.

Burada belirtmek gerekir ki; yukarıda verilmiş olan tüm özellikler oldukça genel niteliktedir. Bu özellikler, prostesten prosese ve uygulamadan uygulamaya farklılık gösterebilirler.

2.3. SIVI MEMBRANLAR

Polimerik ve inorganik membranlar ticari olarak; gaz ayırma, su saflaştırma, partikül filtrasyonu ve makromolekülleri ayırma gibi pek çok uygulamada uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Bu nedenle geleneksel membran teriminden bahsedildiğinde akla ilk olarak ince ve katı bir bariyer gelmektedir. Fakat eğer membranlar seçimli geçirgen faz ayırıcılar olarak görülüyorlarsa, bu kavramın içine doğal olarak seçimli geçirgen özelliğine sahip sıvılar da girecektir. Dolayısıyla, geleneksel olarak polimer filmlerini kapsayan membran kavramı, sıvıları da içine alacak şekilde genişletilebilir [150,159].

Çoğu yeni gelişmede olduğu gibi bu ayırma operasyonu çeşitli isimler almaktadır;

- ✓ *Sıvı Membranlar (Liquid Membranes)*
- ✓ *Sıvı Pertraksiyonu (Liquid Pertraction)*
- ✓ *Pertraksiyon (Pertraction)*
- ✓ *Taşıyıcı Aracılı Ekstraksiyon (Carrier-Mediated Extraction)*
- ✓ *Kolaylaştırılmış Taşınım (Facilitated Transport)*
- ✓ *İki Aşamalı Ekstraksiyon (Two-stage Extraction)*

Schlosser ve Kossaczky tarafından bu proses için en uygun ismin “sıvı pertraksiyonu” olduğu belirtilmiştir. Bu isim en yakın ayırma prosesi olan sıvı- sıvı ekstraksiyonu ile benzer yapıda olup, transfer prosesinin sistemin çok fazlı yapısını birlikte kapsadığını yansıtmaktadır. Sıvı membran terimi ise prosesin temel niteliğini yansıtır [150].

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesevelt tarafından yapılmıştır. 1968’ de N. N. Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır [151].

Sıvı membran teknolojisi en etkin ayırma yöntemlerinden biridir. Bu teknolojiye basınç veya gerilim kullanılmaz. Çünkü bu ayırma yöntemi konsantrasyon farkına dayanmaktadır. Dolayısıyla sıvı membranlar ayırma işleminin sıvı membran film içindeki çözünürlük ve difüzivite farkı sebebiyle gerçekleştiği basit membranlardır [133].

Sıvı membranlar çok basit bir fikirle açıklanabilir: İki homojen ve birbiriyle tamamen karışabilen sıvının (*verici faz/besleme fazı (B)* ve *alıcı faz/sıyırma fazı (S)* olarak anılır), bu sıvılarla karışmayan ve pratik olarak bu iki sıvıda çözünmeyen üçüncü bir sıvı (*membran faz (M)*) ile ayrılmasıdır. Birkaç istisna dışında, *B* ve *S* sulu çözeltilerdir. Verici faz ve organik membran ara yüzeyinde oluşan uygun termodinamik şartlar nedeniyle, bazı bileşenler verici fazdan ekstrakte edilir ve membran sıvısı içine taşınır. Aynı anda membran/alıcı faz arayüzeyinde ters taşınımına uygun şartların oluşmasıyla belirtilen bileşenlerin sıvı membrandan alıcı faza ekstraksiyonu veya sıyırılması suretiyle burada birikmesi sağlanır [151]. Sistemde yer alan organik membran faz bir yarı geçirgen bariyer görevi görür ve homojen ya da heterojen (emülsiyon) olabilir [82]. Sıvı membran boyunca gerçekleşen taşınımın etkinliği ve seçiciliği, membran içerisinde bulunan kompleks oluşturuç mobil ajanın (taşıyıcı) varlığı ile önemli ölçüde arttırılabilir. Taşıyıcı, ayrılması istenen madde ile kompleks oluşturmak üzere hızlı ve tersinir bir reaksiyona girer. Sıvı membran proseslerinin bazı genel karakteristikleri şunlardır:

- 1) Sıvı membranla ayırma hızlı bir prosestir ve ayırma fazlar arası dengeye bağlı olarak değil bir kimysal potansiyel derecelenmesinden dolayı meydana gelir.

- 2) Sıvı membranlar proseste kullanılan maddelere göre değil onların fonksiyonlarına göre tanımlanır.

Geçirgenlik, itici gücü konsantrasyon olan membran bazlı kütle taşınım prosesi için kullanılan genel bir terimdir. Geçirgenlikteki farklılıklar, sabit itici güçte soluteler arasında bir ayırma prosesi meydana getirirler. Çünkü sıvılardaki difüzyon katsayısı mertebe olarak polimerlerden daha yüksektir ve böylece daha yüksek bir akı elde edilebilir. Basınç farkı, elektrik alan ya da sıcaklık uygulanması, prosesi büyük ölçüde kuvvetlendirir [159,160].

2.3.1. Sıvı Membranların Kullanım Alanları

Sıvı membran teknolojisi kimya ve ilaç endüstrisi, biyoteknoloji, gıda ve çevre mühendisliği alanlarında uygulamalar bulmaktadır [80]. Sıvı membranların kullanımı için en gelecek vaadeden alanlar biyokimya ve biyolojidir. Hücre membranlarında doğal olarak bulunan protein, antibiyotik ve diğer moleküllerden sağlanan taşıyıcıların kullanımı araştırmacılar için hızlı, etkin ve sürekli bir proses sağlar. Ayrıca sıvı membran prosesleri atık suların arıtılması, seyreltik çözeltilerinden değerli ya da toksik metallerin ayrılması/geri kazanımı, petrol kuyularının kontrolü, fermentasyon ürünlerinin ve diğer biyolojik sistemlerin geri kazanımı gibi endüstriyel alanlarda da kullanılır [152-159].

2.3.2. Sıvı Membran Proseslerinin Avantajları

Polimerik membranların genellikle düşük akı ve seçiciliğe sahip olmaları dezavantaj teşkil etmiş ve bunların endüstriyel uygulamalarını sınırlandırmıştır. Son yıllarda geleneksel polimer membranlara olan ilgi azalırken, sıvı membranların kullanımına yönelik ilgi artmıştır [161]. Yapılan çalışmalar, daha etkin ve daha seçici membran ayırma proseslerini geliştirmeye yönelik olmuştur. Sıvı membranlar polimerik membranların bazı kalıcı engellerini ortadan kaldırmak için uygun bir teknoloji olarak görülmektedir.

Sıvı membran prosesinin potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir [82,159]:

- ✓ Yüksek ayırma faktörleri,
- ✓ Yüksek difüzyon katsayıları,
- ✓ Daha az sayıda ayırma kademesi,
- ✓ Düşük enerji ihtiyacı,
- ✓ Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları,
- ✓ Çok yüksek seçicilik,
- ✓ Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme,
- ✓ Pahalı ekstraktanların kullanılması,
- ✓ Yüksek besleme/çözücü hacim oranları,
- ✓ Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi,
- ✓ Ölçeklendirme kolaylığı,
- ✓ Düşük sermaye ve işletme maliyeti.

Görüldüğü gibi sıvı membran kullanmanın faydalarından biri oldukça seçici olmasıdır. Özellikle taşınım mekanizmasında taşıyıcının kullanılmasıyla spesifik moleküler seçicilik başarılabılır. Aynı zamanda sıvı membranlar yüksek verimliliktedirler. Endüstriyel uygulamalarda talep görmektedir. Ancak bu noktada en büyük sorun olan stabilite problemi ortaya çıkmaktadır [162,163]. Zira sıvı membranlarda verimlilik için stabilite önemlidir. Eğer örneğin destekli membranlarda membran sıvısı gözeneklerden boşalırsa ya da basınç değişikliği veya türbülans dolaylı dağılırsa söz konusu membran doğru çalışmaz.

2.3.3. Sıvı Membranların Katı Membranlarla Karşılaştırılması

Sıvı membranların, katı membranlara göre iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki; sıvılardaki moleküler difüzyonun (süper-viskoz olanlar hariç) katılardakinden daha hızlı olmasıdır. Ayrıca bazı pertraksiyon metodlarında, sıvılardaki moleküler difüzyon, transfer prosesini güçlendiren Eddy difüzyonu ile yer değiştirir. Bu yüzden katı membranlar, mikronaltı kalınlıklarında bile transfer yoğunluğu bakımından sıvı membranlarla rekabete giremezler.

Genel bir kurala göre de polimer membranlar sıvı membranlara göre daha az seçicidir. Madde gruplarına karşı daha seçici olmalarına karşın, tek başına iyon ya da moleküllere karşı değildirler.

Fakat sıvı membranların bu iki avantajı, katı membranların “kullanılan cihazların basitliği ve operasyonun kararlılığı” gibi iki büyük üstünlüğünün yerini tutamaz. Çünkü kararlı bir pertraksiyon prosesini endüstriyel ölçekte gerçekleştirmek oldukça zor bir iştir [12].

2.3.4. Sıvı Membranların Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuyla Karşılaştırılması

Sıvı membranlar bilinen iki ayırma operasyonunun kombinasyonudur. Bunlar çözücü ekstraksiyonu ve sıyırmadır. Bu kombinasyon klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonunun üstünde iki avantaj sunmaktadır:

- ✓ Pertraksiyon maksimum itici güç sağlar. Bu sayede çok kademeli ve karşı akımlı proseslerin kullanımına gerek duyulmaz.
- ✓ Organik sıvı sadece kısa vadeli bir aracı olduğundan, ayırma kapasitesi başlıca öneme sahip değildir. Sonuç olarak, çözünmez, inert ve zararsız, çok az miktarda taşıyıcı içeren organik sıvılar aracı olarak kullanılabilirler [150].

2.3.5. Sıvı Membranların Sınıflandırılması / Türleri

Literatürde sıvı membranlarla ilgili farklı sınıflandırmalar mevcuttur. Kislik’e göre sıvı membranla ayırma işlemleri için modül tasarım konfigürasyonuna, taşınım mekanizmasına, uygulamaya, taşıyıcı tipine ve membran destek tipine göre pek çok farklı türde sınıflandırma mevcuttur [159].

Modül tasarım konfigürasyonuna göre sınıflandırma;

1. Kütlesel sıvı membranlar
2. Emülsiyon sıvı membranlar
3. Destekli sıvı membranlar

Taşıyım mekanizmasına göre sınıflandırma;

1. Basit taşıyım
2. Kolaylaştırılmış ya da taşıyıcılı taşıyım
3. Karşılıklı taşıyım (counter transport) ya da birlikte taşıyım (cotransport)
4. Aktif taşıyım

Uygulamalara göre sınıflandırma;

1. Metal ayırma – Konsantre etme
2. Biyoteknolojik ürün geri kazanımı – Ayırma
3. Farmasötik ürünlerin geri kazanımı – Ayırma
4. Organik bileşiklerin ayrılması, organik kirliliklerin atık sulardan geri kazanımı
5. Gaz ayırma
6. Fermentasyon ya da enzimatik çevrim – Geri dönüşüm – Ayırma (biyoreaktörler)
7. Analitik uygulamalar
8. Biyolojik bozunmayı da kapsayan atık su arıtımı – Ayırma

Taşıyıcı türüne göre sınıflandırma;

1. Suyla karışmayan, organik taşıyıcılar
2. Suda çözünür polimerler
3. Elektrostatik, iyon-değiştirici taşıyıcılar
4. Nötral, fakat polarlaşabilen taşıyıcılar

Membran destek tipine göre sınıflandırma;

1. Nötral hidrofobik, hidrofilik membranlar
2. Yüklü (iyon değiştirici) membranlar
3. Düz levha, spiral modüllü membranlar
4. Gözenekli fiber membranlar
5. Kapiler gözenekli fiber membranlar

Pattillo'ya göre, sıvı membranlar temelde *Emülsiyon* ve *Destekli Sıvı Membranlar* olmak üzere iki çeşitken verimliliğin arttırılması amacıyla 5 farklı kurulumla sahiptirler [163]. Bunlar;

- Kütlesel Sıvı Membranlar (Bulk Liquid Membranes),
- Emülsiyon Sıvı Membranlar (Emulsion Liquid Membranes),
- İnce Destekli Sıvı Membranlar (Thin Sheet Supported Liquid Membranes),
- Gözenekli Fiber Destekli Sıvı Membranlar (Hollow Fiber Supported Liquid Membranes)
- İki Kısımdan Oluşan Gözenekli Fiber Destekli Sıvı Membranlar (Two Hollow Fiber Supported Liquid Membranes).

Noble ve Stern'e göre; sıvı membranlar şu şekilde sınıflandırılabilirler [150]:

- A. Faz dispersiyonunun olmadığı metodlar
 1. Kütlesel sıvı membranlar
 2. Destekli sıvı membranlar
 3. Sıvı film pertraksiyonu
- B. Faz dispersiyonlu metodlar
 1. Emülsiyon sıvı membranlar
 2. Faz dispersiyonlu diğer metodlar

Porter'e göre; sıvı membranların hazırlanmasında iki farklı yöntem kullanılır. Bunlardan birincisinde, seçici sıvı bariyer malzeme bir yüzey aktif madde ile ince bir film haline getirilmiş emülsiyon tipi bir karışımdır (*desteksiz sıvı membranlar*). Sıvı membranların hazırlanmasında kullanılan diğer teknikte ise, mikro gözenekli bir polimer yapı sıvı membran faz ile doldurulur (*destekli sıvı membranlar*) [162].

Baker ise membranları sadece destekli sıvı membranlar ve emülsiyon sıvı membranlar olarak sınıflandırmıştır [161].

Bartsch ve Way'e göre de sıvı membranlar üç farklı konfigürasyona sahiptir. Bunlar; *Kütlesel Sıvı Membranlar*, *Emülsiyon Sıvı Membranlar* ve *Destekli Sıvı Membranlar*'dır [164].

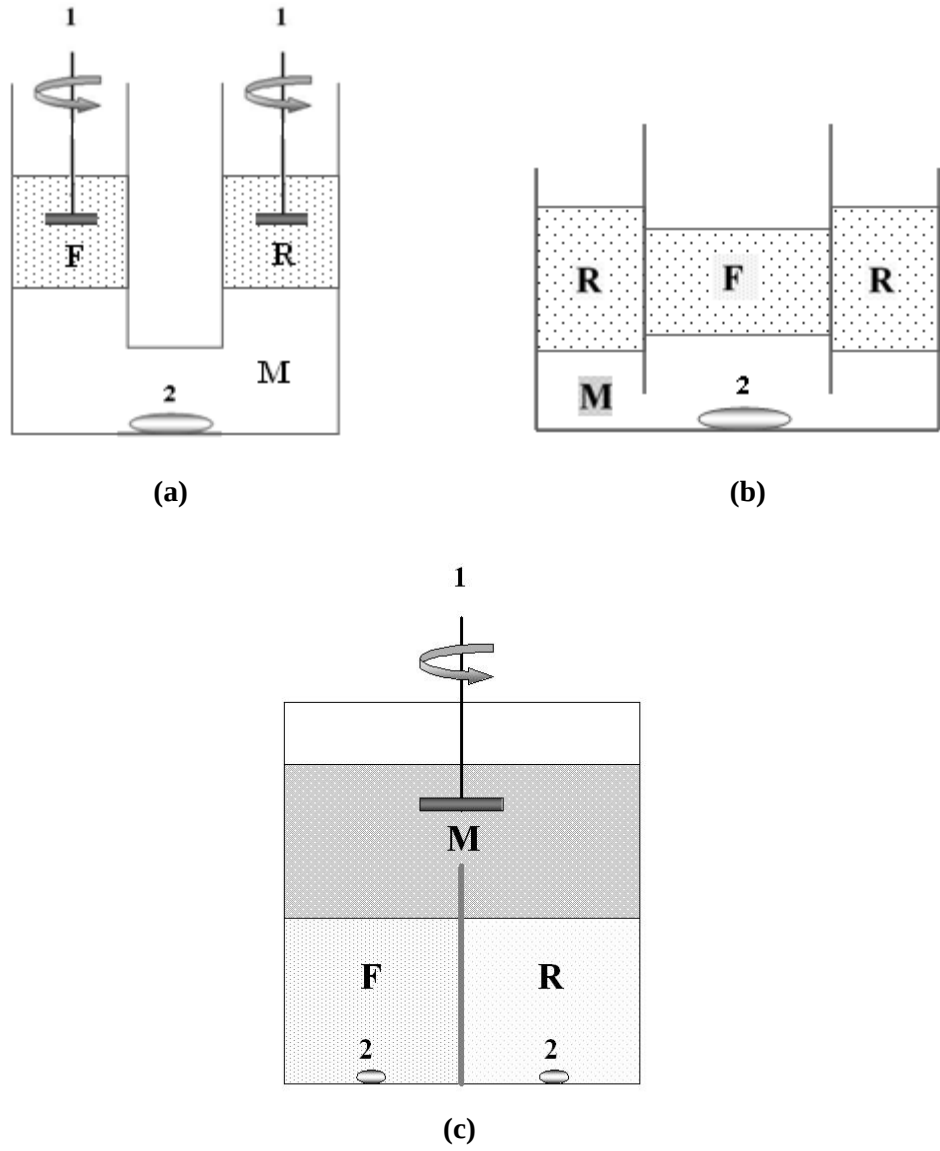
Bunların dışında farklı spesifik amaçlar için çeşitli tip ve büyüklükte özel dizayn edilmiş sıvı membran tipleri de mevcuttur. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda

kütlesel ve emülsiyon sıvı membran teknikleri kullanılmış olduğundan, bu iki ayırma prosesi üzerinde daha fazla durulacaktır.

2.3.5.1. Kütlesel Sıvı Membranlar

Kütlesel sıvı membran sistemleri iki sulu faz ve bir organik fazdan oluşan sistemlerdir. İki sulu fazdan biri ayrılması istenen maddeyi ihtiva eden besleme fazı (verici faz), diğeri ise bu maddeyi alacak olan sıyırma fazıdır (alıcı faz). Organik membran fazı ise bir bariyer gibi bu iki fazın arasında olup, fazların birbirine karışmasını engeller. Membran faz, uygun bir çözücüyle seyreltilmiş haldeki taşıyıcı maddeyi ihtiva eder. Genellikle sıvı fazların organik faza oranı 2/1 şeklindedir [82]. Membran faz her iki sıvı fazla da temas halindedir ve bu fazlar arasındaki transfer olayına etki eder. Örneğin sulu asit çözeltisinden asidin ayrılmasına ait bir proseste, besleme/membran arayüzeyinde membran fazda bulunan taşıyıcı madde ile besleme fazındaki asit arasında asit-amin kompleksi oluşur. Oluşan kompleks membran fazda alıkonulur. Kompleksin konsantrasyon derecelenmesine göre membran/sıyırma arayüzeyine doğru taşınımı gerçekleşir. Burada bir arayüzey iyon değişim reaksiyonu meydana gelir. Kompleksin bozulması ile sonuçlanan iyon değişimi neticesinde asit anyonu sıyırma fazına geçerken taşıyıcı amin yeniden kompleks oluşturmak üzere membran fazı boyunca besleme/membran arayüzeyine taşınır. Her üç fazın da yaklaşık aynı hızlarda karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma esnasında oluşacak türbülansın otürü besleme ve sıyırma fazlarının birbirine karışmamasına dikkat edilmelidir [165]. Fazlara ait yoğunluklar göz önünde bulundurularak kullanılan farklı sistemler Şekil 2.3'te verilmiştir.

Kütlesel sıvı membranların laboratuvar ölçekte kullanımı daha uygundur. Membranın yoğunluğu sulu fazların yoğunluğundan fazla ise genellikle U tipi hücreler, az ise H tipi hücreler kullanılır. Bu hücrelerin farklı tasarımları mevcuttur. Uygun bir çözücüde çözünmüş taşıyıcı sıvı tüpün alt ya da üst kısmına yerleştirilir. Bu, organik membran fazıdır. Tüplerin kollarına da besleme fazı ve alıcı faz yerleştirilir. Sistemin bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 100-300 devir/dak. arasındaki hızlarda karıştırılmasıyla transfer edilen madde miktarı alıcı faz konsantrasyonunun takip edilmesiyle hesaplanır.



Şekil 2.3. Kütlesel sıvı membran sistemleri için cam hücreler: (a) U-tipi (Schulmann köprüsü), (b) İç içe iki hücre, (c) Dikey ayırma duvarlı hücre

M: Membran fazı; F: Besleme fazı; R: Sıyırma fazı; 1: Mekanik karıştırıcı; 2: Manyetik karıştırıcı.

Kütlesel sıvı membran sistemlerinin avantajları şöyle sıralanabilir:

- ✓ Diğer sistemlere göre daha basit düzeneğe sahip olmaları [164],
- ✓ Fazların konsantrasyonlarının deneysel olarak belirlenebilmesi,
- ✓ Fazla miktarda taşıyıcı ve organik madde kaybı olmaması,
- ✓ Fazların ve arayüzeylerin görsel olarak gözlemlenebilir olmasıdır [58, 129].

Sistemin dezavantajları ise şunlardır:

- Sistemin stabilitesinin çok yüksek olmaması,
- Fazların karıştırılması esnasında türbülans oluşma olasılığı,
- Membran kalınlığına bağlı olarak taşınım miktarının düşük olması [164],
- Endüstriyel olarak fazla miktarda organik maddeye ihtiyaç olması,
- Ayırma işlemi süresinin nispeten uzun olmasıdır.

Bu nedenlerle; kütleli sıvı membran sistemleri daha çok taşınım mekanizması çalışmalarında ve membran taşıyıcısının yapısının taşınım etkinliği ve seçicilik üzerindeki etkisi çalışmalarında kullanılır. Pratik uygulamalarda kullanım potansiyeli yüksek değildir [164].

Kislik'e göre; son 10 yılda geliştirilmiş daha birçok teknoloji kütleli sıvı membran grubuna dahil edilmelidir. Bunlar kütleli sıvı membranlarla benzerlik teşkil eden; hibrit sıvı membran [166], gözenekli fiber sıvı membran [167,168], pertraksiyon [169-171], akıcı sıvı membranlar [172], membran bazlı ekstraksiyon ve sıyırma [90], multimembran hibrit sistem [173] ve membran iletken sistemlerdir [174]. Sürekli bir dinamik proses içerisinde solute-ekstraktan kompleksinin permselektif difüzyonu ve solutenin seçimli olarak sıyırılması işlemlerinin biraraya geldiği tüm bu sistemler, membran bazlı dağılmayan seçici ekstraksiyona dayanırlar [159].

2.3.5.2. Emülsiyon Sıvı Membranlar

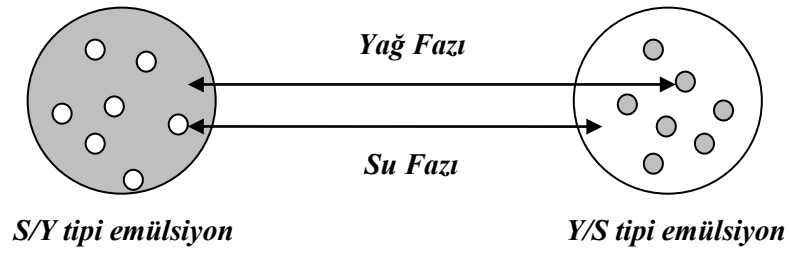
Emülsiyon

Emülsiyonlar birbiri içerisinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvının oluşturduğu heterojen karışımlardır. Bu sıvılardan biri (hidrofil) su fazını diğeri ise (hidrofob) yağ fazını oluşturmaktadır. Normal şartlar altında iki faz teşkil edecek bu sisteme dışarıdan uygun bir yüzey aktif madde eklendiği takdirde fazlardan biri diğerrinin içerisinde dağılır ve dıştaki faz içteki fazı damlacıklar halinde taşır. Dolayısıyla emülsiyon oluşturabilmek için en az 3 maddeye ihtiyaç vardır:

- Su fazı
- Yağ fazı
- Yüzey aktif madde

Sistem basit bir şekilde sadece iki fazdan oluşuyorsa emülsiyonun adlandırılması şu şekilde yapılır: Yağ fazı damlacıkları su fazı içinde dağılıyorsa buna Y/S (su içinde yağ) emülsiyonu, su fazı damlacıkları yağ içinde dağılıyorsa buna S/Y (yağ içinde su) emülsiyonu denilmektedir ve şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

Burada “yağ” terimi suda çözünmeyen bir akışkanı göstermek üzere genel bir sözcük olarak kullanılır.



Şekil 2.4. Basit emülsiyon sistemlerinin şematik gösterimi,
 ○; yağ fazı,●; su fazı

Fazlardan birinin (dış faz) sürekli olduğu, diğerinin (iç faz) ise böyle olmadığı açıkça görülmektedir. Genellikle hangisinin iç ya da dış faz olduğuna karar vermek çok güç değildir. Uzmanlar emülsiyonun durumuna adeta hissetmekle karar verebilirler. Daha objektif bir yöntem sisteme sıvılardan birini katmaya dayanır. Eğer katılan sıvı dış faz ise emülsiyon kolayca seyrelmiş olacaktır. Bir başka yöntemde ise sisteme fazlardan yalnız birinde çözünebilen bir boyaya katılır. Eğer boyanın çözüldüğü faz dış faz ise, boya genel bir renk vererek kolayca dağılacaktır. Ayrıca, Y/S emülsiyonlarının elektriksel iletkenliği S/Y emülsiyonlarınkinden çok daha yüksektir.

Bu tür sistemler tanecik boyutlarına göre makroemülsiyonlar ve mikroemülsiyonlar olmak üzere iki tiptirler.

Birbiri ile karışabilen iki sıvının bunlarla karışmayan bir sıvı ile ayrılması suretiyle oluşan emülsiyonlara ise çoklu emülsiyonlar denir. Çoklu emülsiyonlarda asılı faz damlacıkları içinde dağılmış halde daha küçük boyuttaki damlacıklar bulunmaktadır. Bu sistemler S/Y/S ve Y/S/Y olmak üzere iki çeşittir [175].

Hidrofil – Lipofil Dengesi

Emülsiyonların kullanıldığı çok geniş bir teknoloji vardır. Gözlemler bir dereceye kadar teoriye öncülük eder. Bu durumda kullanılacak maddelerin oluşturacağı emülsiyonların tipinin ve kalıcılığının önceden bildirilmesi söz konusudur. Örneğin daha fazla çözünebilenin dış faz olması kaba bir kuraldır [175].

Hidrofil – lipofil denge (HLD) sayısı olarak bilinen bir sayısal sıralama sistemi 1949 yılında Griffin tarafından geliştirilmiştir [176, 177]. Bu sistem başlangıçta sadece non-iyonik yüzey aktif maddeler için geliştirilse de daha sonra katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeleri de içine alacak şekilde genişletilmiştir. Yüksek HLD değerleri hidrofilik özellikleri, düşük HLD değerleri ise hidrofobik özellikleri göstermektedir.

Griffin, Atlas Powder Company’de çalışmıştır ve ürettikleri pek çok yüzey aktif maddenin deneysel HLD değerleri, uzun yıllar boyunca yaptıkları oldukça çok sayıdaki emülsiyonlaştırma çalışmalarına dayanmaktadır. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak Y/S emülsiyonlarıdır. Emülsiyonlaştırıcıların çok sıklıkla Y/S emülsiyonlaştırıcıları olarak kullanıldıkları bulunmuş ve bunlara 9 ile 12 arasında HLD değerleri verilmiştir. Diğer amaçlarla kullanılan yüzey aktif maddelerin değerleri ise korelasyon ile bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 2.3’te gösterilmiştir [177].

Tablo 2.3. Hidrofilik-lipofilik denge (HLD) çizelgesi

HLD Aralığı	Uygulama
4 – 6	S/Y emülsiyonu yapıcı
7 – 9	Islatma ajanı
8 – 18	Y/S emülsiyonu yapıcı
13 – 15	Deterjan
15 - 18	Çözündürücü

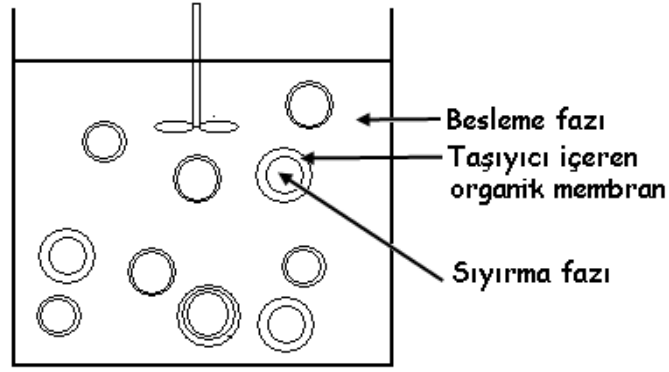
Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi

Emülsiyon sıvı membranlar ilk olarak 1968 yılında Li tarafından bulunmuştur [159,164].

Bu membranların çalışma prensibi, karışmayan iki sıvı arasındaki yüzey geriliminin indirgenmesi suretiyle emülsiyon oluşturulması prosesine dayanmaktadır [178]. Emülsiyon oluşumu ortama yüzey aktif madde eklenmesi suretiyle sağlanır. Emülsiyon tipi sıvı membranların hazırlanması şu şekilde yapılır: Önce uygun bir yüzey aktif madde kullanılarak alıcı faz-sıvı membran emülsiyonu oluşturulur, emülsiyon hazırlandıktan sonra üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki alıcı faz ile besleme fazı birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır [88,169]. Bu sebepten besleme fazı organik ise, emülsiyon yağ/su (su içinde yağ) tipidir. Buna mukabil besleme fazı sulu ise, emülsiyon su/yağ (yağ içinde su) tipidir. Dolayısıyla membran faz hem sulu hem de organik olabilmekle birlikte, literatür çalışmalarının çoğunda su/yağ emülsiyonları açıklanmıştır [47,52,164].

Bu sistemde çok ince bir membran mevcut olup birim besleme faz hacmi için geniş bir yüzey alanı söz konusudur. Bu da membrandaki taşınma hızını artırır. Alıcı fazdaki konsantrasyon, besleme fazı hacminin alıcı faz hacmine oranına bağlı olarak artar. Bu durum, organik faz emülsiyonu çok büyük miktardaki besleme fazına eklendiğinde dahi geçerlidir.

Membranın stabilitesi için gerekli tek şart hem membran çözücüsünün hem de taşıyıcının orta derecede hidrofobik olmalarıdır [163]. Şekil 2.5'te basit bir emülsiyon sıvı membran sistemine ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.5. Emülsiyon sıvı membran sistemi

Emülsiyon sıvı membran sisteminin avantajları şunlardır:

- ✓ Birim besleme fazı hacmi için geniş membran yüzey alanına sahip olması,
- ✓ Membrandaki taşınma hızının ve ekstraksiyon hızının yüksek olması,
- ✓ Membran inceliği dolayısıyla kısa difüzyon mesafesi,
- ✓ Düşük konsantrasyonlarda dahi hızlı ve yüksek geri kazanım,
- ✓ Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.

Bu sistemin emülsiyon oluşumuyla ilgili dezavantajları şunlardır:

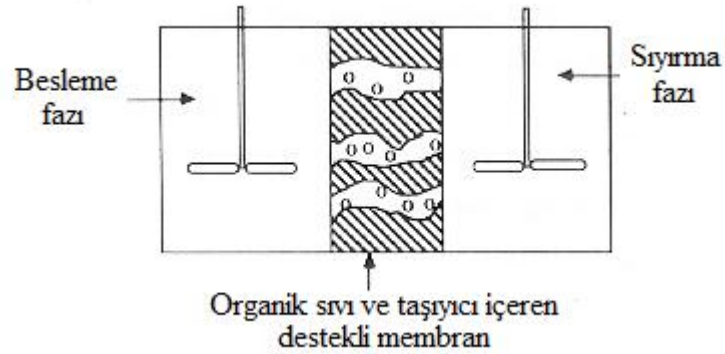
- Emülsiyon stabilitesini etkileyebilecek her şey kontrol edilmelidir. Örneğin; iyonik güç, pH... vb.
- Eğer herhangi bir nedenle operasyon sırasında membran emülsiyonu kırılırsa, bu noktaya kadar yapılmış ayırma işlemi bozulur.
- Alıcı fazı geri kazanmak ve membran fazını yeniden kullanabilmek için emülsiyonu kırmak gerekir. Bu zor bir iştir. Çünkü operasyon süresince emülsiyonu stabil yapmak için çalışılmıştır.

2.3.5.3. Destekli Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membranların hazırlanması oldukça basittir. Bunun için ilgili ihtiyaçları yerine getirecek seçici bariyere ve mikro gözenekli destek malzemesine ihtiyaç vardır. Destek malzemesi içindeki sıvı membran düşük viskoziteye ve buhar basıncına yani yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Şayet membran sulu çözelti içerisinde ise bunun yanında sudaki çözünürlüğü de düşük olmalıdır. Diğer yandan, bu sistemlerde membran kullanım ömrü daha sınırlıdır. Mikro gözenekli yapı yüksek poroziteye sahip

olmalıdır. Gözenek boyutu, sıvı membran fazı hidrostatik basınç altında, gözenek içerisinde tutmaya yetecek kadar küçük olmalı ve pekçok membran uygulamasında membran faz sulu besleme fazıyla temasta olduğu için polimer hidrofobik olmalıdır [162].

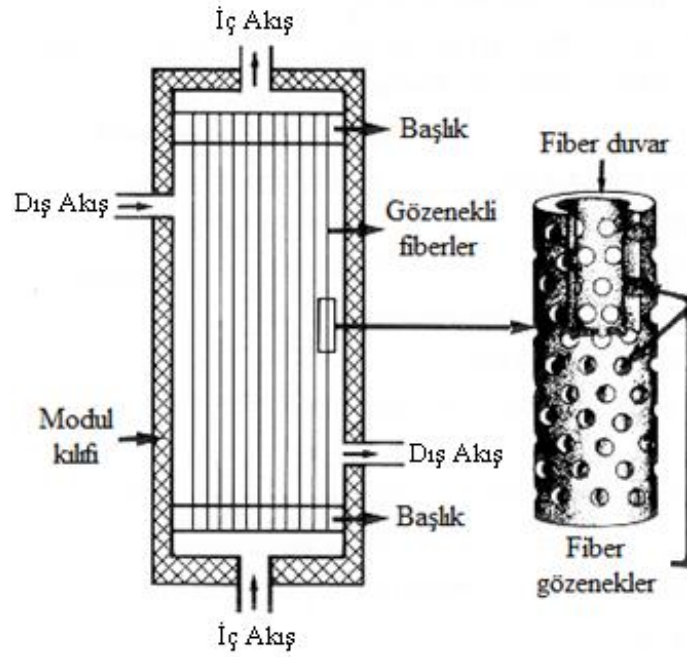
Destekli sıvı membranlar üç farklı geometride üretilebilirler. Düzlemsel veya düz levha destekli sıvı membranlar en basit dizayna sahip membran türü olmakla birlikte, laboratuvar ölçekli kullanılabilirler. Fakat levhaların yüzey alanlarının hacimlerine oranı endüstriyel uygulamalar için oldukça düşüktür [164]. Bu nedenle endüstriyel olarak tercih edilmezler. İnce destekli sıvı membranlar aslında sadece gözenekleri organik sıvı / membran ile doldurulmuş, düşük hızlarda karıştırılan besleme fazı ve alıcı faz arasına sabitlenmiş bir gözenekli polimer membrandır (Şekil 2.6). Bu sistemde stabilite, destek malzemesinin porları arasında membran sıvısı ile çözücünün tutunması suretiyle sağlanır. Diğer yandan işlem sonunda membran ve çözücünün bu porlardan uzaklaştırılması gerekir ki destek malzemesi tekrar kullanılabilsin. Bunun meydana gelmesi için iki yol mümkündür. Bunlardan ilki membran yada çözücünün buharlaştırılması, diğeri de membranın her iki tarafında yüksek bir basınç farkı oluşturarak gözeneklerdeki sıvının dışarı atılmasını sağlamaktır.



Şekil 2.6. İnce destekli sıvı membran

Diğer destekli membran türleri spiral ve gözenekli fiber şeklindeki membranlar olup, bunlar sıvı membran modüllerinin yüzey alanlarını artırmakta kullanılırlar. Gözenekli fiber modüllerin yüzey alanı / hacim oranları yaklaşık $104 \text{ m}^2/\text{m}^3$, spiral modüllerin ise yüzey alanı / hacim oranları yaklaşık $103 \text{ m}^2/\text{m}^3$ tür.

Gözenekli fiber destekli sıvı membranların dizaynı geniş bir elektrik kablosuna benzer. Bu membranlarda gözeneksiz basit bir malzemeden oluşan dış kabuk mevcuttur. Bu kabuk boyunca içindeki malzemeler dışarı taşınamazlar. Dış kabuğun iç tarafında kabuk boyunca peş peşe düzenli bir şekilde sıralanmış olan çok sayıda ince fiber mevcuttur. Besleme fazı sistem boyunca yukarıdan aşağıya doğru akar ve fiberlerin üzerindeki gözenekler organik faz ile doludur. Bu fazın içindeki taşıyıcılar (membran) besleme fazından alıcı faza transferi sağlar ve fiberin iç kısmı boyunca yukarı doğru akan alıcı faz kabuğun üst kenarından dışarı çıkar (Şekil 2.7) [163].



Şekil 2.7. Gözenekli fiber destekli sıvı membran

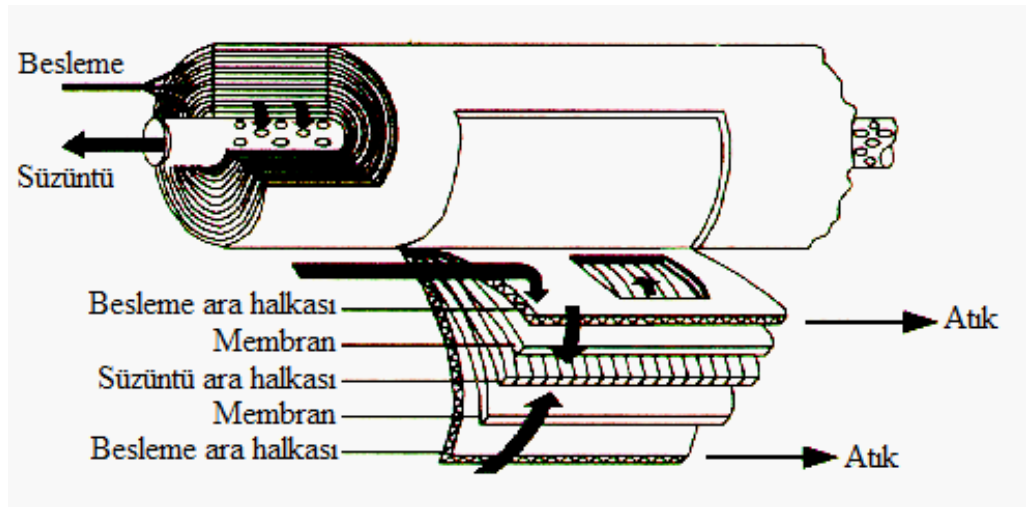
Gözenekli fiber sistemlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Yüzey alanı ve membran inceliği hızlı taşınım sağlar.
- Besleme fazı ve alıcı faz, emülsiyon sistemden daha kolay geri kazanılabilir.
- Besleme fazı ve alıcı fazların tümü herhangi bir anda membranla temasta bulunmaz.
- Sızma ve kirlilik kolaylıkla giderilir.

Bunun yanı sıra bu sistemden kaynaklanan çeşitli problemler de söz konusudur:

- Bütünlüğün devamını sağlamak için hidrofobik özelliği yüksek membran çözücülerine ihtiyaç vardır.
- Gözenekli fiber sistem, kullanım aralarında temizlenmelidir, aksi halde su ve kirlilik birikimi oluşur.
- Yüzey etkisi ve sistemdeki partiküllerden dolayı porların tıkanması söz konusu olabilir.
- Yüksek ilk yatırım maliyeti söz konusudur.

Spiral sarımlı membranlar ise delikli bir tüpün sarılı olduğu düz bir membran sandviçtir. Bu sandviç genellikle dört kattır; bir membran, bir besleme kanalı, diğer membran ve süzüntü kanalı. Bu kanallarla ayrılacak olan malzeme delikli tüpün merkezine doğru itilir. Bu membranlar, birim hacim başına yüzey alanı ve stabilite açısından düz levha destekli membranlarla gözenekli fiber destekli membranlar arasında bir adımdır [163].



Şekil 2.8. Spiral sarımlı modül destekli sıvı membran

Destekli sıvı membranların; durağan sıvı filmin sağlamlığı, gözenekli desteğin mekanik stabilitesi ve taşıyıcının kimyasal kararlılığı gibi çeşitli önemli stabilite sorunları vardır [164].

2.3.6. Sıvı Membranların Transfer Mekanizması

Diğer bazı membran proseslerinde olduğu gibi sıvı pertraksiyonda da membran fazında olan kütle transferi iki sıvı çözeltideki çözünen maddenin kimyasal potansiyel farkına bağlıdır. Taşınım mekanizmalarına göre sıvı membran teknikleri 4 temel mekanizmaya ayrılmaktadır.

Basit Taşınım

Basit taşınımına ait iki mekanizma türü Şekil 2.9 (a) ve (b)' de gösterilmiştir. İlkinde, çözünmüş maddenin geçişi sıvı membrandaki çözünürlüğüne bağlıdır. İlk durumda bu çözünürlüğe bağlı olarak çözünmüş madde A, besleme çözeltisinden membran fazına taşınır. Başlangıçta alıcı fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu sıfırdır. Daha sonra artmaya başlar fakat hala besleme fazınınkinden daha düşüktür. Bu durum konsantrasyon derecelenmesi nedeniyle gerçekleşir. Bu sayede A maddesi besleme fazından sıyırma fazına transfer olur.

Bu proses A'nın her iki çözeltideki aktivitesi eşitlenene kadar devam eder. Dolayısıyla transfer edilecek komponentler membran fazın her iki tarafında konsantrasyon bakımından eşitlendiğinde işlem sona erer. Solute sıvı membran ile kimyasal olarak reaksiyona girmez ve besleme ve sıyırma fazındaki ile aynı yapıda kaldığı farzedilir.

Basit zorlamalı taşınım (simple up-hill transport) olarak da bilinen ikinci mekanizma Şekil 2.9 (b)'de gösterilmektedir. Burada A çözünmüş maddesi membrandaki çözünürlüğüne bağlı olarak besleme fazından membran fazına ekstrakte olur. Aynı anda B'yi de içeren alıcı faz çözeltisi her bir A molekülünü sıyırarak AB bileşiği oluşturmak üzere tersinmez bir şekilde bağlar. AB bileşiği ya da onun disosiyasyon ürünleri sıvı membran içerisinde çözünmez. Bu mekanizmada çözünmüş A maddesi besleme fazından alıcı faza bir nevi pompalanır. Görülmektedir ki bu, konsantrasyon derecelenmesinin tersine bir durumdur. Sıyırma fazında oluşan AB'nin yüksek konsantrasyonunu göz önünde bulundurmazsak, bu fazdaki A konsantrasyonu her zaman besleme fazındaki A konsantrasyonundan daha düşüktür. Bu mekanizma ile zayıf organik asitler ve bazlar (fenoller, aminler, antibiyotikler vb.) transfer edilebilir ya da biriktirilebilirler. Taşınım ve seçicilik membran fazda çözünmüş halde bulunan maddenin sıyırma fazındaki bileşenlerle reaksiyonu sayesinde başarılıdır. Bazı

araştırmacılar bu tekniğin kolaylaştırılmış taşınım (facilitated transport) ile bağlantılı olduğunu söylerler [179].

Sıvı membran boyunca transfer edilen çözünmüş maddeleri tersinmez bir şekilde bağlamanın bir diğer yolu da enzim reaksiyonlarıyla mümkündür. Bu sistemlerde alıcı fazda çözünmüş madde, enzimler tarafından yok edilir ve yeni ürünlere dönüştürülür [150].

Kolaylaştırılmış (Taşıyıcılı) Taşınım

Sıvı membran boyunca taşıyıcı aracılığıyla gerçekleştirilen taşınım olayı supramoleküler kimyanın önemli uygulamalarındandır. Bu ayırma işleminde taşınım; ayırma, kompleks oluşturma ve difüzyon olayları ile açıklanır. Proses esnasında çözünmüş madde besleme/membran arayüzeyinde beslemeden ayrılarak taşıyıcı ile kimyasal reaksiyona girmek suretiyle kompleks oluşturur. Bu kompleks, membran/sıyırma fazı arayüzeyinde tersinir bir reaksiyonla bozunur ve çözünen madde sıyırma fazına geçmek üzere ayrılır. Bu mekanizma A permeatının membran sıvısında çözünürlüğünü gerektirmez. X ile gösterilen taşıyıcı aktif maddesinin A maddesi ile vermiş olduğu seçici ve tersinir reaksiyon genellikle şu şekilde ifade edilir:



Bu denklemde k_f ve k_r ileri ve geri reaksiyonların hız sabitleridir. Şekil 2.9(c)'de görüldüğü gibi AX kompleksi uygun termodinamik şartlar altında besleme fazında ya da besleme/membran ara yüzeyinde oluşur. Membran/sıyırma arayüzeyinde ise AX kompleksinin bozunmasına uygun şartlar meydana gelir ve A artık B ile AB yeni ürününü oluşturmak üzere tersinmez olarak bağlanır. Bu ürün membran sıvısında çözünmez. Aktif taşıyıcı olan X, AB ürününün oluşmasıyla serbest kalır ve membran içerisindeki konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak besleme/membran ara yüzeyine tekrar geri taşınarak A ile yeniden birleşmeye hazır hale gelir. Bu şekilde meydana gelen kolaylaştırılmış taşınım ayırma işlemini hızlandırır [150, 159].

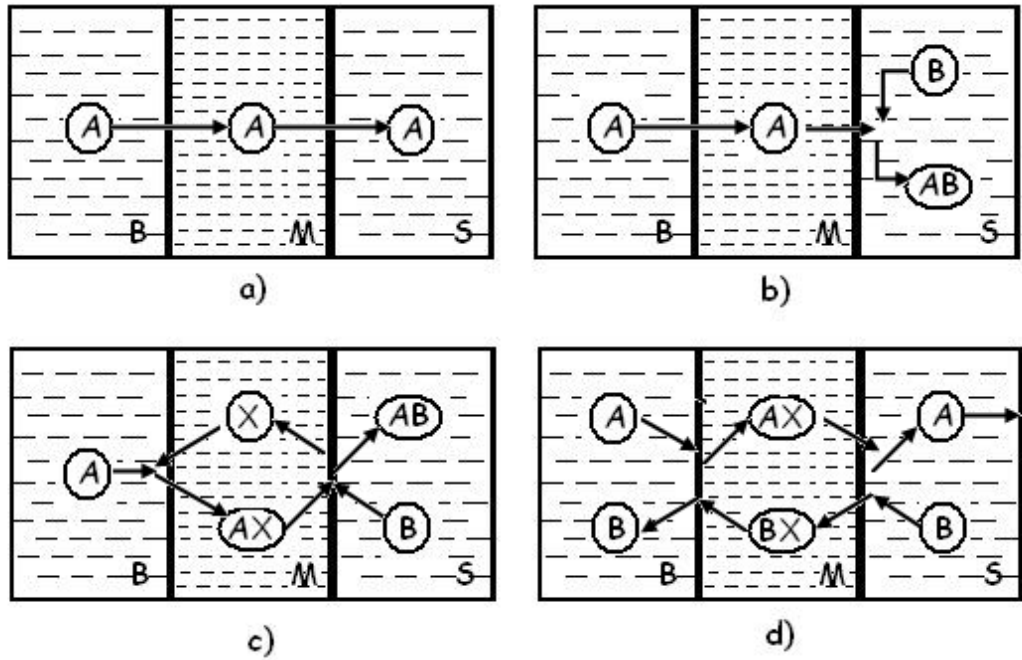
Özetle, eğer bir membran sisteminde sıyırma fazında bir reaksiyon mevcutsa ve permeat membran fazdan sıyırma fazına bu reaksiyonla geçiyorsa, bu membran sistemi “zorlamalı” bir sistemdir. Bu mekanizmaya ilave olarak, eğer membran faz içerisinde bir taşıyıcı varsa ve taşınım işlemi bu taşıyıcı tarafından oluşturulan kompleks bileşikler yardımıyla gerçekleştiriliyorsa, bu membran sistemi bir “kolaylaştırılmış” taşınım mekanizmasına sahiptir ve bu durumda membran sistemi için “kolaylaştırılmış zorlamalı” sıfatını kullanmak uygundur. Bu mekanizmaların dışında, permeat veya permeat çiftlerinin taşınım yönlerine göre membran sistemleri “karşılıklı çift taşınım” (coupled counter transport) veya “birlikte çift taşınım” (coupled co-transport) isimlerini de alabilir. Ayrıca eğer membran arayüzeylerinde veya besleme ya da sıyırma fazları içinde bir yükseltgenme-indirgenme, katalitik reaksiyon veya biyokimyasal dönüşüm söz konusu ise bu tip bir membran sisteminde de “aktif taşınım” söz konusudur denilebilir.

Karşılıklı veya Birlikte Taşınım

Şekil 2.9(d)’de karşılıklı çift taşınım mekanizması sunulmuştur. Bu bir iyon değişimi prosesidir. Besleme fazından ayrılan A çözünmüş maddesi aktif taşıyıcı X ile alıcı faza taşınır. Buna karşılık sıyırma fazında bulunan B çözünmüş maddesi tam tersi yönde, membran fazında bulunan X aktif taşıyıcısı ile besleme fazına taşınır. Dolayısıyla bu prosese ekivalent miktarda iyon (proton) karşılıklı olarak yer değiştirir. Bu tür bir taşınımın ait tipik bir örnek olarak metal iyonlarının nötral veya çok az asidik bir ortamdan oleofilik şelat ajanları kullanılarak ekstraksiyonu verilebilir. Birlikte taşınım prosesinde ise besleme fazından sıyırma fazı istikametine doğru en az iki maddenin yukarıda bahsedilen mekanizma eşliğinde paralel olarak taşınımı söz konusudur.

Aktif Taşınım

Aktif taşınım; membran arayüzeylerinde veya besleme ya da sıyırma fazları içinde yükseltgenme-indirgenme, katalitik reaksiyon ve biyokimyasal dönüşümler ile gerçekleştirilir. Pek çok durumda sıvı membrandaki kimyasal reaksiyonlar tersinir değildir. Bu proses prensip olarak oldukça seçicidir, bu tür taşınımın istenilen türlerin dışındakiler geçmez [159].



Şekil 2.9. Transfer mekanizmaları: a) basit taşınım; b) basit zorlamalı taşınım; c) kolaylaştırılmış zorlamalı taşınım; d) karşılıklı taşınım

2.3.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Schlosser ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada butirik asidin, taşıyıcı olarak trioktilamin kullanılmak suretiyle kütsel sıvı membran tekniği kullanılarak taşınımı incelenmiştir [129]. Yapılan çalışmada taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte butirik asidin difüzyon hızının fazla artmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla birlikte ise ekstraksiyon ara yüzeyindeki difüzyon hızı değişmezken, alıcı faz ara yüzeyindeki hızın arttığı görülmüştür.

Bir başka çalışmada ise organik asitlerin ayrılması ve geri kazanılmasında membran bazlı solvent ekstraksiyonu ve pertraksiyonunun çeşitli uygulamaları çalışılmış ve membran bazlı solvent ekstraksiyonunun gelişimine etki eden faktörler tartışılmıştır [109]. Söz konusu çalışmada membran ayırma tekniği kullanılarak yapılan ve çok kullanılan karboksilli asitlere ait toplam 43 adet çalışma refere edilmiş, bunların sonuçları irdelenmiştir.

Ruey-Shin Juang ve Li-Jiun Chen sitrik asidin sulu çözeltilerinden tri-n-oktilamin içeren destekli bir sıvı membran kullanarak taşınımını incelemişlerdir [40]. Alıcı faz olarak hem sodyum karbonat çözeltisi hem de deiyonize su kullanılmıştır. Su fazı film difüzyonu, arayüzey kimyasal reaksiyon ve membran difüzyonu prensiplerine göre bir taşınım modeli ileri sürülmüştür. Hesaplanan şartlarda, membran prosesinin arayüzey kimyasal reaksiyon ve membran difüzyonu karışımından etkilendiği görülmüştür. Hem sıcaklığın hem de membran fazına suda çözünmeyen organik asit eklenmesinin etkileri araştırılmıştır.

Lu-Kwang Ju ve Anoop Verma ise, laktik asidin taşıyıcı olarak tersiyer amin (alamin 336) içeren destekli sıvı membran prosesi kullanarak taşınımını incelemişlerdir [43]. Asit-amin kompleksinin hem ekstraksiyon denge sabiti hem de efektif difüzyon katsayısı çeşitli seyrelticiler kullanılarak hesaplanmıştır. Seyrelticiler kullanıldığında daha büyük denge sabiti değerlerine ve daha etkili bir ekstraksiyona ulaşıldığı görülmüştür.

Reisinger ve Marr ilk olarak çinko ve kısmen modifiye edilmiş L-fenilalaninin permeasyonu için bir kütle transfer modeli önermişlerdir. Daha sonra bu modeli laktik asitin (taşıyıcı olarak bir sekonder amin olan Amberlit LA-2 kullanarak) ve L-lösinin (taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanarak) permeasyonundaki kütle transfer dirençlerinin hesaplanmasında kullanmışlardır [46]. Optimum koşullar altında laktik asitin permeasyonunun reaksiyon hızı ile kontrol edilebildiği, L-lösin' in permeasyonunun ise reaksiyon hızı ve emüsyon taneciklerinin difüzyonu ile kontrol edilebildiği görülmüştür. Model sonuçları laktik asit ve L-lösin'i gerçek fermentasyon sıvısından ayıran seri denemelerle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonuçlarına göre ayrılma hızının, pH düzenleyici ajanların birlikte taşınımından (co-transport), az miktarda da suyun birlikte taşınımından etkilendiği tespit edilmiştir.

Zigová ve arkadaşları butirik asidin *Clostridium butyricum* ile ekstraktif ve pertraktif fermentatif üretimi konusunda çalışmalar yapmışlardır [42]. Bu tip bir üretimde organik fazın özelliklerini incelemişlerdir. Butirik asidin su ile organik faz arasındaki dağılım katsayısının, fermentasyon ortamının pH'ının artmasıyla azaldığını göstermişler, hem

ekstraksiyon hem de pertraksiyon proseslerinin fermentasyon prosesi ile entegre olarak kullanılması için uygun olabileceğini söylemişlerdir.

Mok ve arkadaşları laktik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasında emülsiyon taneciklerindeki şişmenin kontrol edilebilmesi üzerine çalışmışlardır [47]. Yaptıkları çalışmalarda iki farklı emülsiyon sıvı membran sistemi kullanmışlardır. Şişmenin en önemli dezavantajlarının ayrılan ürünün seyreltik olması ve emülsiyonun kırılması olduğunu belirtmişlerdir. Sıvı parafin, sikloheksanon ve n-dekanol gibi çeşitli katkı maddelerinin emülsiyonun şişmesi ve laktik asidin ayrılma hızı üzerine etkisini araştırmışlardır. Eğer şişme yüzey aktif madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu ise, yüzey aktif maddedeki hidrofilik kısmın miktarının artmasıyla şişmenin artacağını söylemişlerdir. Bu nedenle şişmeyi azaltmak için hidrofilik – lipofilik denge değeri düşük bir yüzey aktif madde kullanılması gerektiğini önermişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda tri-n-oktil amin / Span 80 sistemine ikinci yüzey aktif madde olarak Span 85 katıldığında şişmenin azaldığını göstermişlerdir.

Rodríguez ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda valerik asidin (ağ. %0.01, 0.7) sulu çözeltilerinden ekstraktif ultrafiltrasyonla ayrılmasını incelemişlerdir [64]. Ekstraktan olarak Alamin 336, Amberlit LA-2 ve tributil fosfat kullanmışlardır. Ekstraktif ultrafiltrasyon, çözücü ekstraksiyonu ve membran filtrasyonunun bir kombinasyonudur. Denemeler 25 °C’de yapılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu için yapılan ön denemelerde çeşitli seyrelticiler kullanmışlardır. Tüm membran filtrasyon denemelerinde boru şeklinde seramik bir ultrafiltrasyon membranı kullanmışlardır. Ekstraksiyon sonuçlarına göre denemelerin çoğunda en iyi ekstraktanların Amberlit LA-2 ve tributil fosfat olduğunu bulmuşlardır. Buna karşılık ekstraktif ultrafiltrasyon tekniği kullanıldığında, tek başına amin içeren denemelerde ekstraksiyon derecesinin yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Lee ve arkadaşları asetik asidin fermentasyon ortamından hidrofobik gözenekli fiber membran ile ayrılması konusunda çalışmalar yapmışlardır [113]. Asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyon etkinliğinin artırılması için aside karşı yüksek ayırma katsayısı veren bir organik çözücü ile çalışılması gerektiğini belirtmişlerdir. Sıvı faz / organik faz ara yüzeyinde gerçekleşen reaktif ekstraksiyonda, amin ekstraktan büyük bir

rol oynar. Bu nedenle organik faza di-etilamin (DEA), tri-etilamin (TEA) ve tri-n-oktilamin (TOA) gibi çeşitli aminlerin eklenmesiyle dağılma katsayısının artmasına bağlı olarak ekstraksiyon performansının artırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ekstraksiyon prosesi üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Sulu fazdaki asetik asidin ayırma etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak arttığını tespit etmişlerdir. Ekstraksiyon performansının maksimum değerinin deneysel koşullara göre (TOA miktarı, organik çözücü seçimi ve sıcaklık) değişebildiği gözlemlenmiştir. Organik fazda metil izobutil keton (MIBK) / TOA içeren sistemlerde asetik asidin maksimum ayrılma değeri % 64, kloroform / TOA durumunda ise % 53 olarak bulunmuştur (ağ. % 40 TOA ihtivasında ve 25 °C’de). 2-oktanol / TOA sisteminde asetik asidin maksimum ayırma etkinliği % 30 TOA içeriğinde ve 50 °C’de % 67 olarak bulunmuştur. Enerji verimliliği gözönüne alındığında sulu fazdaki asetik asidin ekstraksiyonu için optimum organik faz koşullarının 25 °C’de % 40 MIBK / TOA sisteminin olduğunu hesaplamışlardır. Gözenekli fiber membran kontaktör içeren membran ekstraksiyon prosesi kullanılarak sabit bir dağılma katsayısı varsayılarak Wilson-Plot metoduyla toplam kütle transfer katsayısını hesaplamışlardır. Bu değerlere göre TOA miktarının artmasıyla kütle transfer hızında ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Buna ek olarak çözünen madenin dağılma difüzyon katsayılarının çarpılmasıyla ekstraksiyon performansının arttığını hesaplamışlardır.

Karakuş ve arkadaşları Hg (II)’nin sıvı membrandan yeni bir reaktif yardımıyla taşınımı ile ilgili kinetik çalışmalar yapmışlardır [94]. Taşıyıcı reaktif olarak yeni bir organoditiyofosfor türevi sentezlemişler ve daha sonra taşınım prosesinin kinetik davranışlarını (konsantrasyon, sıcaklık, sıyırma hızı ve çözücülere bağlı olarak) incelemişlerdir. Yapılan denemeler neticesinde sentezlenen bileşiğin, Hg(II) gibi toksik metal iyonların su ya da diğer çözeltilerden ayrılmasında basit ve kolay bir yol sağlayabildiği sonucuna varılmıştır.

Kaur ve Vohra asetik ve propiyonik asidin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kütsel sıvı membran tekniğini kullanarak denemeler yapmışlar ve bu prosese ait ayırma karakteristiklerini incelemişlerdir [133]. Membran faz olarak trioktil aminin toluen içindeki çözeltisini kullanmışlardır. Membran faz, asidik besleme fazı ve alkali sıyırma fazı ile temas halindedir. Denemeler kapsamında besleme fazının yapısı, sıyırma

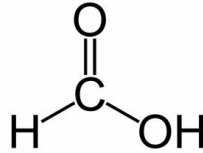
fazındaki NaOH konsantrasyonu ve membran fazdaki trioktil amin konsantrasyonu gibi asidin ekstraksiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Membran sistemlerinin asitleri ekstrakte edebilme potansiyelleri, ekstraksiyon yüzdesi ve kütle transfer katsayısının zamana bağlı olarak artışı ile saptanmıştır. Yapılan denemelerde belirlenmiş operasyon şartları altında asidin yaklaşık % 40'ı ilk 5 saat içerisinde ekstrakte edilebilmiştir. Deney şartlarının asetik asitle kıyaslandığında propiyonik asit için daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin sıyırma fazı etkinliğinin artması ile birlikte ekstraksiyon etkinliğindeki farkın genişlemesinin olduğu belirtilmiştir.

Kubiřová ve arkadaşları 5 metil-2-pirazinkarboksilik asidin (MPCA) tabakalı kütleli sıvı membran ile taşınımını incelemişlerdir [128]. Yapılan denemeler kapsamında MPCA'nın tabakalı sıvı membran boyunca pertraksiyonu ve taşıyıcı olarak trioktil amin (TOA) kullanılması durumunda taşınım etki eden faktörler incelenmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun 0.2 kmol/m^3 'ten 0.6 kmol/m^3 'e çıkarılmasıyla MPCA'nın dağılma katsayısı 2.8 katına çıkmış buna karşılık taşınım hızında bir artış meydana gelmemiştir. Besleme fazındaki H_2SO_4 ve sülfatlar MPCA'nın taşınımını fazla etkilememişler ancak sodyum klorür eklenmesi MPCA'nın akışını önemli ölçüde düşürmüş ve mineral asitlerin birlikte taşınımını arttırmıştır. 1 M sülfat çözeltisinden MPCA'nın pertraksiyonunda, sülfürik asit ve MPCA'nın molar akılarının oranı 1'e eşittir. 1 kmol/m^3 NaCl içeren besleme çözeltisinden pertraksiyonda bu oranın değeri 4'e yakın olmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. FORMİK ASİT

Sistemantik adlandırılışı *metanoik asittir*. Diğer isimleri; *formilik asit*, *hidrojen karboksilik asit* ve *aminik asittir*. Balda ve karıncaların kendilerini koruma amaçlı olarak salgıladıkları sıvıda doğal olarak bulunur. Zarkanatlılar sınıfındaki bu tür böceklerin ısırıklarında mevcuttur. Adı Latince karınca anlamına gelen *formica* kelimesinden gelmektedir.



Şekil 3.1. Formik asidin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Formik asit suyla ve en polar organik çözücülerle karışabilir. Bir dereceye kadar hidrokarbonlar içinde çözünebilir. Hidrokarbonlarda ve buhar fazında, tek başına bir molekülden ziyade hidrojen bağlı dimer yapıdadır. Formik aside ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.1’de verilmiştir [180].

Tablo 3.1. Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz , uçucu sıvı
Molekül formülü	CH ₂ O ₂
Molar ağırlığı	46.03 g mol ⁻¹
Yoğunluk	1.22 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	8 °C
Kaynama noktası	101 °C (1013 hPa’da)
Parlama noktası	48 °C
Suda çözünürlük	Çözünür
Viskozite	1.57 cP (26 °C’ de)
Kırılma indisi	1.3701 – 1.3721 (20 °C’de)
Asidite (pK_a)	3.75

Tarihçesi:

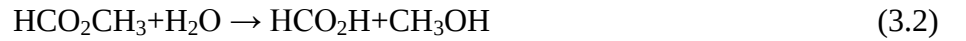
600 yılı aşkın süredir karınca tepelerinin asit buharlar yaydıkları doğabilimciler tarafından bilinmekteydi. 1671 yılında İngiliz doğabilimci John Ray çok sayıda ölü karıncayı topladı ve destile etti ve keşfettiği bu asit formik asit olarak günümüze taşındı. İlk formik asit sentezi Fransız kimyacı Josep Gay-Lussac tarafından hidrosiyamik asidin başlangıç kimyasalı olarak kullanılmasıyla elde edildi. 1855 yılında bir diğer Fransız kimyacı Marcellin Berthelot günümüzdekine benzer bir yöntemle karbonmonoksit senteziyle formik asit eldesi gerçekleştirdi [181].

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Metil Format ve Formamitten: Metanol ve karbonmonoksit kuvvetli bir baz varlığında bir araya geldiğinde aşağıdaki kimyasal eşitlikte görüldüğü gibi formik asit türevi olan metil formamit meydana gelir.



Endüstride bu reaksiyon yüksek basıçta ve sıvı fazda yürütülür. Tipik reaksiyon ortamı 80°C sıcaklık ve 40 atm basıçtır. En yaygın kullanılan baz sodyum metoksittir. Metil format hidrolizinden formik asit meydana gelir.



Etkin bir metil format hidrolizi çok miktarda su gerektirir. Bu nedenle farklı yollarla öncelikle metil formatın amonyak ile reaksiyonundan formamit elde edilir ve formamidin de sülfürik asitle hidrolizi sonucu formik asit açığa çıkar.

Asetik asit üretiminde yan ürün olarak: Önemli bir miktar formik asit diğer kimyasalların üretimi sırasında ara ürün olarak elde edilir. Örneğin alkanların oksidasyonu ile yüksek miktarda asetik asit üretiminden yüksek miktarda formik asit meydana gelir.

Karbondioksitin hidrojenasyonundan: Karbondioksitin katalik hidrojenasyonundan elde edilir.

Laboratuvar metotları ile: Laboratuvarlarda okzalik asitin susuz gliserol içinde ısıtılıp, buhar destilasyonu ile ekstraksiyonundan elde edilir. Diğer bir yöntem de etil izonitrilin HCl ile asit hidrolizidir.

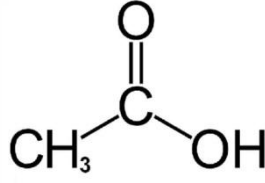
Kullanım Alanları:

Gıda, ilaç, deri, tekstil, plastik, çelik, kağıt sanayii gibi çok çeşitli sektörlerde dezenfektan, bronzlaştırıcı ajan, metal temizleyici, ağartıcı, kumaş boyama maddesi olarak kullanılan çok amaçlı bir maddedir. Formik asit kimyasal bir ara madde, solvent ve dezenfektan olarak kullanılır. Tekstil ve deri prosesi, elektrolizle kaplama ve latex kauçuğunun koagülasyonunda kullanılır.

Uygulamalar; kireç gidericide, boyamada sabit yün renkleri için indirgeyici olarak, hayvan derisi tüy-kıl gidermede, hayvan derisi doldurmada (kabartma), tabaklamada, elektrolizle kaplamada, hayvan yemi ve hububat (tahıl, arpa) muhafazası, eski kauçukların rejenerasyonunda katkı olarak, parfüm çözücüsü, verniklerde, alkoller için alkilasyon ajanı olarak, üçüncül bileşikler için karboksilasyon ajanı olarak kullanılır. Ayrıca kimya ve ilaç endüstrisinde bir çok ürünün üretiminde bir ara madde olarak kullanılır. Diğer kullanımları; kimyasal sentezler için başlatıcı ürün olarak, mahsül muhafaza ajanları, böcek öldürücüler, endüstriyel kimyasallar, boyalar, baca gazı, kauçuk endüstrisi, tekstil, plastikler olarak sıralanabilir [182]. Modifiye formik asidin kullanıldığı yakıt pillerinin de geleceği parlaktır [183].

3.2. ASETİK ASİT

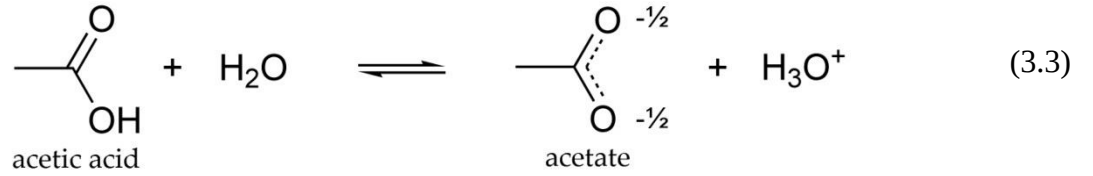
Asetik asit IUPAC tarafından tercih edilen ismidir. Kimyasal terminolojide eşanlamı olarak *Etanoik asit* olarak da kullanılır. Diğer isimleri; *metan karboksilik asit*, *asetil hidroksit* ve *hidrojen asetattır*. Asetik asit adı Latince sirke anlamına gelen asetumdan türemiştir. Sirke asidi olmasından dolayı en tanınmış organik kimyasal bileşik olup aynı zamanda en basit karboksilli asitlerden biridir. Ekşi tadı ve keskin kokusu vardır.



Şekil 3.2. Asetik asidin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Karboksilli asitlere asidik karakter veren karboksil ($-\text{COOH}$) grubundaki hidrojen atomunun ortama H^+ iyonu olarak verebilmesidir. Asetik asit sulu çözeltilerinde monoasit etkili bir zayıf asittir.



Asetik asitin kristal yapısı, moleküllerin hidrojen bağlarıyla bağlı dimerleri bir araya getirdiğini gösterir. Likit asetik asit etanol ve suya benzer şekilde hidrofilik (polar) protik çözücüdür. Sadece inorganik tuzlar ve şekerler gibi polar bileşikler değil, yağlar gibi apolar bileşikler ve kükürt, iyot gibi elementleri de çözerler. Ayrıca su, kloroform ve heksan gibi pek çok polar ve apolar çözücüyle de karışır. Bu çözücülük ve karışabilirlik özellikleri sayesinde endüstriyel kimyasal olarak oldukça yaygın şekilde kullanılırlar. Asetik aside ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz sıvı ya da Kristal
Molekül formülü	$C_2H_4O_2$
Molar ağırlığı	60.05 g mol^{-1}
Yoğunluk	1.049 g/mL, sıvı; 1.266 g/mL, katı
Erime noktası	$16.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($289.6 \pm 0.5 \text{ K}$)
Kaynama noktası	$118.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($391.2 \pm 0.6 \text{ K}$)
Parlama noktası	$43 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Suda çözünürlük	Karışır
Viskozite	1.22 cP ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de)
Kırılma indisi	1.37 ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de)
Asidite (pK_a)	4.76 (25°C ' de)

Tarihçesi:

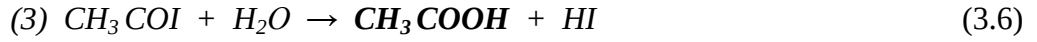
Karboksilli asitlerin en küçüklerindendir (en küçük olan formik asittir). Doğada karbonhidratların yükseltgenmesiyle oluşur. Sanayide asetik asit hem biyolojik yolla hem de sentetik yolla imal edilir. Tuz ve esterine asetat denir. Suda tamamen çözünür.

Asetik asidin kimyadaki kullanımı antik çağlara kadar uzanmaktadır. M.Ö. 3. yy'da Yunan filozof Theophrastos sirkenin metaller üzerine nasıl etki ettiğini tanımlayarak resim yapmada kullanılan pigmentleri üretmiştir. Bunlar beyaz kurşun (kurşun karbonat) ve bakır pası (bakır(II)asetat) içeren bakır tuzları karışımını (yeşil) kapsamaktadır. 8. yüzyılda Jabir Ibn Hayan sirkenin doğrudan destilasyonu ile ilk asetik asit eldesini gerçekleştirmiştir. Rönesans döneminde; derişik asetik asit metal asetatların kuru destilasyonu ile elde edilmiştir. 1874 yılında Alman kimyacı Hermann Kolbe inorganik bileşenlerden asetik asit sentezlemiştir . Bu reaksiyon dizisi karbon disülfidin karbon tetraklorite klorlanmasını (chlorination) içermektedir. Bunu daha sonra tetrakloroetilen pirolizi ve sulu klorlama ile trikloroasetik asit oluşumu ve elektrolitik indirgeme ile asetik asite dönüşmesi izler. Günümüzde hem metanol hem de karbonmonoksit kolay bulunan hammaddeler olduğundan asetik asitin büyük çoğunluğu metanol karbonilasyonu ile elde edilmektedir.

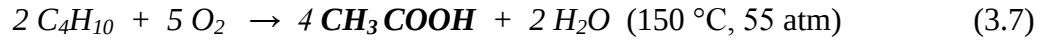
Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Asetik asit sanayide hem sentetik olarak hem de bakteriyel fermantasyonla üretilir. Asetik asit üretim yöntemleri 5 temel metotla ifade edilebilir. Bunlar [184]:

Metanol Karbonilasyonu: En saf asetik asit bu yöntemle üretilir. Bu proseste metanol ve karbon monoksit varlığında üç basamaktan oluşan bir reaksiyonla asetik asit oluşur.



Asetaldehit Oksidasyonu: Asetaldehit; bütan ya da hafif naftanın oksidasyonu ile veya etilenin hidrasyonu ile üretilir. Bütan ya da hafif nafta çeşitli metal iyonlarının varlığında hava ile ısıtılırsa asetik asit üretmek üzere bozunur.



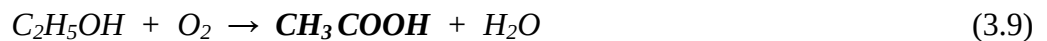
Bu reaksiyonda bütanon, etil asetat, formik asit ve propiyonik asit gibi bir çok yan ürün oluşabilir. Bunlar ticari değeri olan yan ürünlerdir.

Bütan oksidasyonundaki aynı şartlar altında ve aynı katalizör kullanılarak aset aldehitin havadaki oksijenle oksidasyonu ile asetik asit üretilir.



Modern katalizörler kullanılarak bu reaksiyonla % 95'in üzerinde bir verimle asetik asit elde edilebilir. Asetik asit oluşan değerli yan ürünlerden destilasyonlar ayrılabilir.

Oksidatif Fermentasyon: Sirke formundaki asetik asit *Asetobacter* türündeki bakteriler tarafından üretilir. Yeterli miktarda oksijen verilerek bu bakteriler çeşitli alkol içeren gıda maddelerinden sirke üretebilirler. Bu gıda maddeleri; elma şarabı, şarap ve fermente tahıl, malt, pirinç ve patates püresidir. Bakteriler tarafından gerçekleştirilen bu kimyasal reaksiyonun basitleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir:



Anaerobik Fermentasyon: Anaerobik bakterilerin *Clostridium* cinsinin pek çok üyesini kapsayan bazı türleri şekeri etanol kullanmadan doğrudan asetik aside dönüştürebilir.



Kullanım Alanları:

Sanayide asetik asitin geniş bir kullanım alanı vardır, çoğu kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır. En önemli kullanımı vinil asetat üretimidir ve bundan elde edilen polivinil asetat tahta tutkalı olarak kullanılır. Bunu asetik anhidrit ve asetik ester üretimi izler. Sirke üretiminde kullanımı nispeten önemsizdir. Asetik asitin bir diğer önemli kullanımı çözücü olaraktır. PET plastiklerin üretiminde kullanılan tereftalik asit üretiminde asetik asit çözücü olarak kullanılır, bu kullanım asetik asitin tüm kullanımının %5-10'unu oluşturur. Asetik asit gıda sanayisinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla bir katkı maddesi olarak kullanılır.

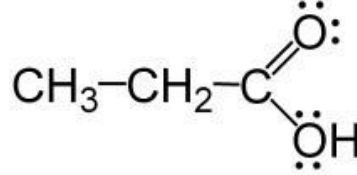
Asetik asidin türevlerinin de çeşitli kullanımları vardır. Örneğin, sodyum asetat dokuma sanayinde ve gıda katkı maddesi olarak (E262) kullanılır. Selüloz asetat fotoğraf filmi üretiminde kullanılır.

Asetik asidin zayıf bir asit olması onun özellikle ev içinde temizleme amacıyla kullanılmasının nedenidir. Seyreltik asetik asit (sirke) çaydanlıkların kireçten arındırılmasında, cam ve diğer parlak yüzeylerdeki madenî birikimleri temizlemekte kullanılabilir [183].

Asitlik sağlayıcı, lezzet verici, koruyucu, şelatlayıcı gibi görevlerde bulunur. Sirke imalatında, ilaç ve kozmetik ürünlerde, emprenye, apre dağlama maddelerinin yapımında asetik asit kullanılır. Bunların yanı sıra, kauçuk imalatında koagülatör olarak kullanılır. Ayrıca deri sanayisinde ve boya yapımında işlevi bulunmaktadır. Alüminyum asetat tuzu, taze kesilmiş yaralarda kan dindirici olarak kullanılır. Asetik asidin ayrıca koruma görevi vardır, gıdalarda ve soslarda koruma amaçlı kullanılır. Turşu imalatında da görev alması bu yüzdendir. Sağladığı asitli ortam birçok mikroorganizmanın oluşumuna engel teşkil etmektedir. Bu da turşulaşan sebzelerin ömrünü uzatır [185].

3.3. PROPİYONİK ASİT

Sistematik adlandırılışı *propanoik asit* şeklindedir. Diğer isimleri *etan karboksilik asit*, *etil formik asit* ve *metil asetik asittir*. Doğal olarak meydana gelen bir karboksilli asittir. Renksiz, keskin kokulu korozif bir sıvıdır.



Şekil 3.3. Propiyonik asidin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Propiyonik asit karboksilli asitlerin genel özelliklerini taşımaktadır. Amid, ester, anhidrit ve klorid türevleri formunda bulunabilir. Tuz ve esterlerinde bulunan $CH_3CH_2COO^-$ anyonları *propionat* olarak adlandırılır. Propiyonik asit suyla karışabilir. Fakat sudan tuz eklenerek ayrılabilir. Propiyonik aside ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir [186].

Tablo 3.3. Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz sıvı ya da kristal
Molekül formülü	$C_3H_6O_2$
Molar ağırlığı	74.08 g mol^{-1}
Yoğunluk	0.993 g/mL (20 °C'de)
Erime noktası	-20 °C
Kaynama noktası	141 °C (1013 hPa'da)
Parlama noktası	50 °C
Suda çözünürlük	Çözünür
Viskozite	$10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25 °C'de)
Kırılma indisi	1.386 (20 °C'de)
Asidite (pK_a)	4.88 (25°C'de)

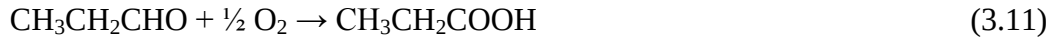
Tarihçesi:

Propiyonik asidi ilk olarak 1844 yılında şekerin degradasyon ürünleri arasında keşfeden Johann Gottlieb'dir. Sonraki birkaç yılda diğer kimyacılar tarafından çeşitli yollarla

propiyonik asit elde edilmiştir. Fakat hiçbiri aynı maddeyi keşfettiklerinin farkında olmamıştır. 1847 yılında Fransız kimyacı Jean-Baptiste Dumas tüm asitlerin aynı olduğunu fark etmiş ve Yunanca ilk anlamına gelen “protos” ve yağ anlamına gelen pion kelişmelerinden türeterek propiyonik asit olarak adlandırmıştır. Çünkü bu asit diğer yağ asitlerinin özelliklerini sergileyen en küçük asittir.

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Endüstriyel olarak propiyonik asit genellikle propiyonaldehitin hava ile oksidasyonundan meydana gelir. Bu reaksiyon ılıman sıcaklıkta ve kobalt ya da mangan iyonları varlığında hızlı bir şekilde ilerler. Kimyasal denklem aşağıdaki gibidir:



Propiyonik asit başlarda asetik asit üretiminde yan ürün olarak çok miktarda elde edilmekteydi. Ancak asetik asit üretim metodu değişince, asetik asit üretimi propiyonik asit eldesi için küçük bir kaynak haline geldi. Günümüzdeki en büyük propiyonik asit üreticisi, yaklaşık 80 kilo-ton/yıllık üretimiyle BASF (Baden Aniline and Soda Factory)'dir.

Propionibacterium cinsi bakteriler propiyonik asidi anaerobik metabolizmalarının son ürünü olarak üretirler. Bu sınıf bakteriler çoğunlukla geniş getiren hayvanların midelerinde ve insanların ter bezlerinde bulunurlar. Aktiviteleri ise İsviçre peynirinin ve ter kokusundan kısmen sorumlu olmalarıdır.

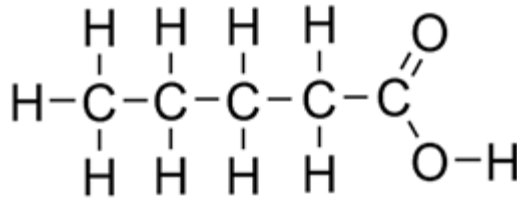
Kullanım Alanları:

Propiyonik asidin büyük bir çoğunluğu hayvanların ve insanların tükettiği besinlerde koruyucu olarak kullanılır. Hayvanların beslenmesinde doğrudan ya da amonyum tuzları şeklinde kullanılır. Ayrıca fırınlanmış gıdalarda koruyucu olarak; kalsiyum ve sodyum tuzları şeklinde kullanılır. Öte yandan propiyonik asit polimerler gibi bazı kimyasalların üretiminde yararlı bir ortam oluşturur. Selüloz asetat propiyonat yararlı bir termoplastiktir. Bazı özel uygulamalarla; pestisit ve ilaç üretiminde de kullanılır.

Propiyonik asit esterleri meyvemsi bir tada sahiptir ki bu nedenle bazı durumlarda çözücü ya da suni tatlandırıcı olarak kullanılır.

3.4. VALERİK ASİT

Sistemik adlandırılışı *pentanoik asit* şeklindedir. Diğer ismi *bütan-1-karboksilik asittir*. Tuz ve esterlerinde bulunan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ anyonları *pentanoat* ya da *valerat* olarak adlandırılır.



Şekil 3.4. Valerik asidin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Karbon sayısının daha yüksek olması sebebiyle daha az hidrofilik yapıdadır. Bu nedenle sudaki çözünürlüğü sınırlıdır. Valerik aside ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.4’te verilmiştir [187].

Tablo 3.4. Valerik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molar ağırlığı	$102.13 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	0.938 g/mL , sıvı
Erime noktası	$-32 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama noktası	$186 \text{ }^\circ\text{C}$ (1.013 hPa’da)
Parlama noktası	$86 \text{ }^\circ\text{C}$
Suda çözünürlük	40 g/L ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de)
Viskozite	$2.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de)
Kırılma indisi	1.4076 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de)
Asidite (pK_a)	4.82 (25°C ’ de)

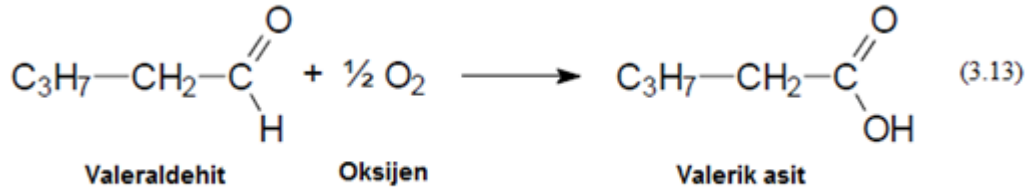
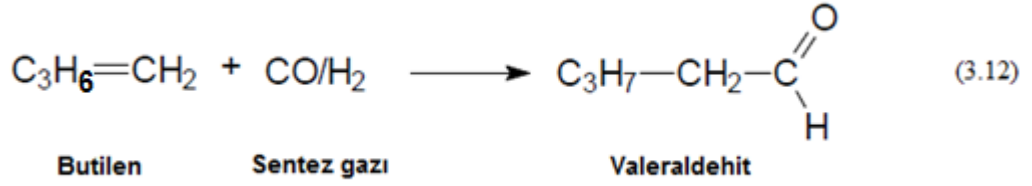
Tarihçesi:

Valerik asit düz zincirli bir alkil karboksilli asittir. Diğer düşük moleküllü karboksilli asitler gibi hoş olmayan bir kokuya sahiptir. Doğada; ismini aldığı “valeryan “bitkisinde

yer almaktadır. Valerik asitin uçucu esterleri hoş bir kokuya sahiptir ve bu nedenle parfüm ve kozmetik sektöründe kullanılır. Etil valerat ve pentil valerat ise meyvemsi tatlarından dolayı gıda katkıları olarak kullanılırlar.

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Dow okso sürecini kullanarak valerik asit üretir. Bütilen katalizör varlığında sentez gazları (karbon monoksit ve hidrojen karışımları) ile reaksiyona girer ve valeraldehit oluşur. Daha sonra valeraldehit oksidasyonu ile valerik asit oluşur [188].



Bunun yanı sıra valerik asit naylon üretimi sonucunda oluşan atık suda bulunmaktadır [39]. Valerik asit ayrıca endüstriyel olarak amil alkolün oksidasyonu ya da fermentasyon prosesleriyle ve adipik asit üretiminde yan ürün olarak elde edilir [41].

Kullanım Alanları:

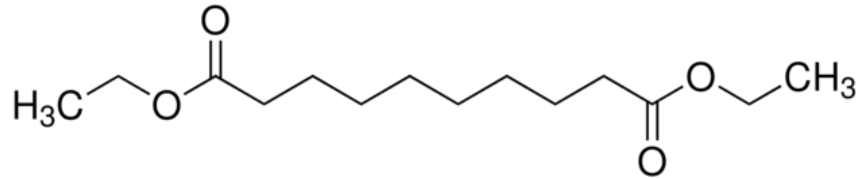
Valerik asit, izovalerik asit ve esterlerinin endüstride pek çok alanda hammadde olarak kullanımları vardır [189]:

- Plastikleştirici ve yağlayıcı
- Mühendislik plastikleri
- Epoksi kaplama ajanları
- Toz kaplama
- Parfüm ve ilaç
- Korozyon önleyici
- Elektrolit
- Vinil sabitleştirici

3.5. ÇÖZÜCÜLER

3.5.1. Dietil Sebakat

Sistemantik adlandırılışı *sebakik asit dietil esteri* şeklindedir. Diğer isimleri *dekandioik asit dietil esteri* ve *dietil dekandioat* şeklindedir.



Şekil 3.5. Dietil sebakatin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Dietil sebakata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.5’te verilmiştir [190,191].

Tablo 3.5. Dietil sebakatin fiziksel ve kimyasal özellikleri

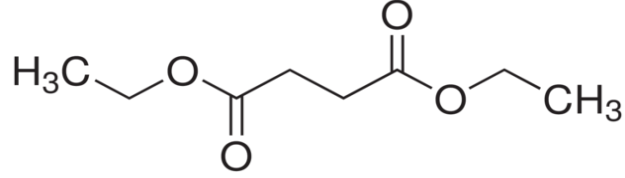
Görünüş	Berrak sıvı
Molekül formülü	$C_{12}H_{22}O_4$
Molar ağırlığı	$258.36 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$0.963 \text{ g/mL (25 } ^\circ\text{C’de)}$
Erime noktası	-3°C
Kaynama noktası	$172\text{-}175 \text{ } ^\circ\text{C (10 mmHg)}$
Parlama noktası	$71 \text{ } ^\circ\text{C}$
Suda çözünürlük	$0.08 \text{ g/L (20 } ^\circ\text{C’de)}$
Viskozite	$1.56 \text{ mPa}\cdot\text{s (86 } ^\circ\text{C’de)}$
Kırılma indisi	$1.436 \text{ (20 } ^\circ\text{C’de)}$

Kullanım Alanları:

Reçineler ve kauçuklar için plastikleştirici ve çözücü olarak kullanılır. Ayrıca UV stabilizatörleri, ilaçlar ve renklendiriciler gibi organik bileşiklerin üretiminde aracı olarak kullanılırlar.

3.5.2. Dietil Süksinat

Sistematik adlandırılışı *süksinik asit dietil esteri* şeklindedir. Diğer isimleri *bütandioik asit dietil esteri* ve *dietil bütandioat* şeklindedir.



Şekil 3.6. Dietil süksinatın yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Dietil süksinata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.6’da verilmiştir [192,193].

Tablo 3.6. Dietil süksinatın fiziksel ve kimyasal özellikleri

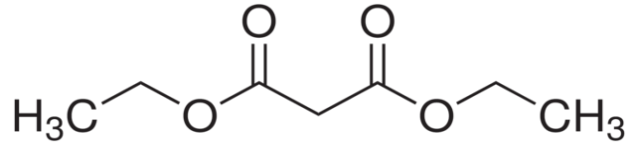
Görünüş	Berrak sıvı
Molekül formülü	C ₈ H ₁₄ O ₄
Molar ağırlığı	174.20 g mol ⁻¹
Yoğunluk	1.047 g/mL (25 °C’de)
Erime noktası	-20 °C
Kaynama noktası	97-99 °C (10 mmHg) / 218 °C
Parlama noktası	96 °C
Suda çözünürlük	2 g/L (25 °C’de)
Viskozite	2.47 mPa·s (25 °C’de)
Kırılma indisi	1.42 (20 °C’de)

Kullanım Alanları:

İlaç, tarım ve gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılır.

3.5.3. Dietil Malonat

Sistematik adlandırılışı *malonik asit dietil esteri* şeklindedir. Diğer isimleri *metandikarboksilik asit dietil esteri*, *1,3-dietil bütandioat* ve *propandioik asit dietil esteri* şeklindedir.



Şekil 3.7. Dietil malonatın yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

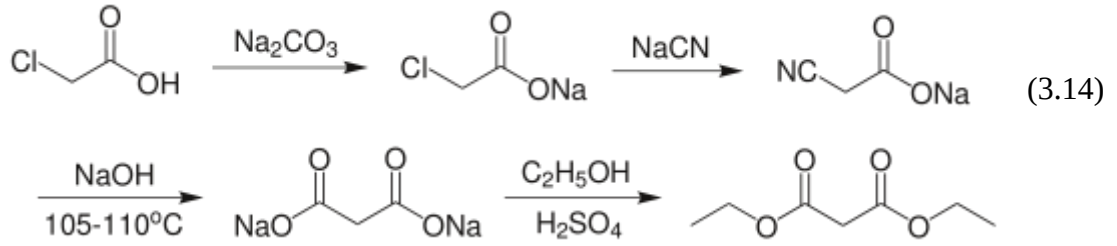
Dietil malonata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.7’de verilmiştir [194,195].

Tablo 3.7. Dietil malonatın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	C ₇ H ₁₂ O ₄
Molar ağırlığı	160.17 g mol ⁻¹
Yoğunluk	1.054 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	-50 °C
Kaynama noktası	91-95 °C (11 mmHg) / 199 °C
Parlama noktası	90 °C
Suda çözünürlük	20.8 g/L (20 °C’de)
Viskozite	1.88 mPa·s (20 °C’de)
Kırılma indisi	1.413 (20 °C’de)

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Kloroasetikasidin sodyum tuzunun sodyum siyanat ile reaksiyonu ve ardından oluşan nitrilli bileşiğin baz ile hidrolizi sonucu malonik asit sodyum tuzu oluşur. Fischer esterleşmesi ile de dietil malonat elde edilir.

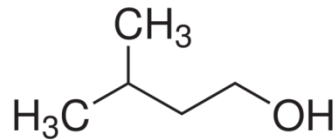


Kullanım Alanları:

Dietil malonat organik sentezlerde, mono-sübstütiye ve di-sübstütiye organik asidin hazırlanmasında kullanılır. İlaç sanayinde klorokin, bütazolidin ve barbital gibi ilaçların sentezinde kullanılır. Bunun yanında; boya ve pestisit endüstrisinde de kullanılmaktadır [196].

3.5.4. İzoamil Alkol

Sistemik adlandırılması *3-metil butanol* şeklindedir. Diğer bir ismi ise *izopentil alkol*'dür. İzoamil alkol sekiz izomerli amil alkollerden biridir. Primer alkoldür. Uyuşturucu özelliği vardır ve etanolden dört kat daha toksiktir. En yüksek uyuşturucu (narkotik) etkiye sahip amil alkoldür.



Şekil 3.8. İzoamil alkolün yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

İzoamil alkole ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.8'de verilmiştir [197].

Tablo 3.8. İzoamil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz, berrak sıvı
Molekül formülü	$C_5H_{12}O$
Molar ağırlığı	88.15 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0.809 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	-117.2 °C
Kaynama noktası	131-132 °C
Parlama noktası	43 °C
Suda çözünürlük	25 g/mL
Viskozite	3.692 mPa·s
Kırılma indisi	1.407 (20 °C’de)

Üretimi / elde edilme yöntemleri:

İlk olarak füzeli yağdan elde edilmiştir. Ayrıca melasın fermentasyonu ile etil alkol eldesinden de yan ürün olarak elde edilir. Daha sonralarda ise pentanların klorlanmasıyla elde edilmiştir. Son olarak Oxo Prosesi ile elde edilmiştir. Oxo prosesi C4 ve yüksek alkoller için genel bir prosesdir [198].

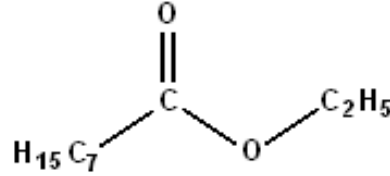
Kullanım Alanları:

İzoamil alkol; yazıcı mürekkepleri, lake, sakız, inhibitörler ve hidrolik akışkanlar için iyi bir çözücü ve seyrelticidir. Parafin vaks sıcak izoamil alkolde çözünür. Pekçok polar plastikler ve yüksek molekül ağırlığına sahip esterler de izoamil alkol bazlı çözücü sistemlerde çözünür.

Kimyasal ortamda izoamil alkoller çoğunlukla yüksek sıcaklıktaki çözücü esterlerinin esterleşmesi ve plastikleştirilmesinde öncül madde olarak kullanılırlar. İzoamil alkolün en eski ve yaygın kullanımı lake sanayinde amil asetat (muz yağı) üretimindedir. Fakat nitroselüloz lakelerin çok fazla tercih edilmemesi ve diğer çözücülerin avantajlarından dolayı günümüzde bu amaçla yaygın kullanımı yoktur. İzoamil alkol ayrıca gıda (tatlandırıcı) ve kozmetikte (parfüm) de kullanılır. Esterlerin organik sentezinde, ilaç üretiminde ve fotoğrafik kimyasallarda ve sentetik muz , kayısı, vişne, portakal ve viski aromalarının eldesinde kullanılır [199].

3.5.5. Etil Kaprilat

Sistemik adlandırılışı *etil oktanoat* şeklindedir. Diğer isimleri *oktanoik asit etil esteri* ve *kaprilik asit etil esteri* şeklindedir [199].



Şekil 3.9. Etil kaprilatın yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Etil kaprilata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.9’da verilmiştir [200].

Tablo 3.9. Etil kaprilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri

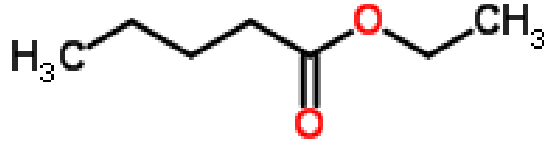
Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Molar ağırlığı	172,27 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0,867 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	-47 °C
Kaynama noktası	90-93 °C
Parlama noktası	81 °C
Suda çözünürlük	0,070 g/L (25 °C’de)
Viskozite	1,38 mPa·s (20 °C’de)
Kırılma indisi	1,418 (20 °C’de)

Kullanım Alanları:

Etil kaprilat sentetik koku verici ve tatlandırıcı ajan olarak gıda ve kozmetik endüstrisinde kullanılır [201].

3.5.6. Etil Valerat

Sistemik adlandırılışı *etil pentanoat* şeklindedir. Diğer isimleri *valerik asit etil esteri* ve *pentanoik asit etil esteri* şeklindedir [202].



Şekil 3.10. Etil valeratın yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Etil valerata ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.10’da verilmiştir [203].

Tablo 3.10. Etil valeratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Renksiz sıvı
Molekül formülü	C ₇ H ₁₄ O ₂
Molar ağırlığı	130.19 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0.874 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	-91 °C
Kaynama noktası	142-145 °C
Parlama noktası	34 °C
Suda çözünürlük	2.23 g/L (20 °C’de)
Viskozite	0.836 mPa·s (20 °C’ de)
Kırılma indisi	0.85 (20 °C’de)

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

Etil valerat, pentanoik asit ve etanolün reaksiyonundan elde edilir. Reaksiyon derişik sülfat asidi ve çözücü olarak benzen varlığında 48 saatte ısıtılarak gerçekleşir [204].



Kullanım Alanları:

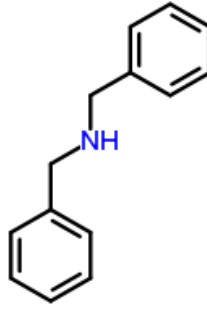
Etil valerat bir aroma ve tada sahip olduğundan gıda endüstrisinde (özellikle elma benzeri meyvelerin aromasını verebilmek için) katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [208]. Ayrıca ilaç, parfüm ve plastik endüstrisinde de kullanılır [202].

3.6. TAŞIYICI REAKTİFLER

3.6.1. Dibenzil Amin

Diğer isimleri *N*-(fenilmetil)-benzenmetanamin ve *N*-benzilbenzilamin şeklindedir [205].

Dibenzilamin sekonder bir amindir.



Şekil 3.11. Dibenzil aminin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Dibenzil amine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.11’de verilmiştir [206].

Tablo 3.11. Dibenzil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Sarı sıvı
Molekül formülü	C ₁₄ H ₁₅ N
Molar ağırlığı	197.28 g mol ⁻¹
Yoğunluk	1.026 g/mL (25 °C’de)
Erime noktası	-26 °C
Kaynama noktası	300 °C
Parlama noktası	143 °C
Suda çözünürlük	0.4 g/L (20 °C’de)
Viskozite	0.81 mPa·s (20 °C’de)
Kırılma indisi	1.574 (20 °C’de)

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

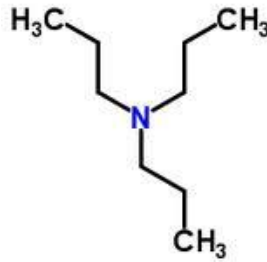
Dibenzilamin hidrojen ve inert organik bir çözücü içinde hidrojenasyon katalizörü varlığında benzaldehid ve amonyanın sentezinden elde edilir. Bu reaksiyonda amonyak konsantrasyonu her mol benzaldehitten 0.5 mol daha fazla olmalıdır ve hidrojenasyon katalizörü platin metal ve /veya demir metal gurubundan en az bir tanesini içermelidir. Metot düşük sıcaklıklarda (40-90 °C) yürütülür [207].

Kullanım Alanları:

Dibenzil amin organik sentezlerinde önemli bir yardımcıdır. Penisilin sentezinde, kauçuk ve plastik sanayinde kürleşme ajanı olarak kullanılır. En önemli kullanımı toksik olmayan yüksek verimli vulkanizasyon akseleratörlerinin üretimidir [208].

3.6.2. Tripropil Amin

Diğer isimleri *1,1-Dipropil-1-propanamin*, *tri-n-propilamin* ve *N,N-dipropilpropanamin* şeklindedir [209]. Trialkilamin sınıfından tersiyer bir amindir.



Şekil 3.12. Tripropil aminin yapısal formülü

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Tripropil amine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.12’de verilmiştir [210].

Tablo 3.12. Tripropil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Berrak sıvı
Molekül formülü	C ₉ H ₂₁ N
Molar ağırlığı	143.27 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0.756 g/mL (20 °C’de)
Erime noktası	-93.5 °C
Kaynama noktası	40-42 °C (11 mmHg’da) / 155-158 °C
Parlama noktası	34 °C
Suda çözünürlük	2.6 g/L (20 °C’de)
Viskozite	0.66 mPa·s (20 °C’de)

Üretimi / elde ediliş yöntemleri:

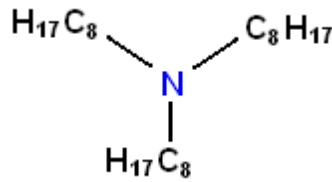
1-nitro-propandan tripropilamin eldesi sağlanabilir. Bu reaksiyonda CO, H₂O, katalizör olarak Rh₆(CO)₁₆- amin polimeri ve çözücü olarak 2-etoksi-etanol kullanılır. Reaksiyon 40°C’de yürütülür ve reaksiyon süresi 48 saattir [211].

Kullanım Alanları:

Tripropil amin esas olarak faz transfer katalizörü olan quatların üretiminde kullanılır. Bunun yanısıra proton tutucu olarak ya da mikrogözenekli inorganik katalizörlerin üretiminde molekül modeli olarak da kullanılmaktadırlar [212].

3.6.3. Trioktil Amin

Sistematik adlandırılışı N,N-dioktil-1-oktanamin şeklindedir. Trioktilamine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.13'te verilmiştir [213-215]. Trialkilamin sınıfından tersiyer bir amindir.



Şekil 3.13. Trioktil aminin yapısal formülü

Tablo 3.13. Trioktil aminin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Berrak sıvı
Molekül formülü	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$
Molar ağırlığı	$353.68 \text{ g mol}^{-1}$
Kaynama noktası	$164\text{-}168 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.7 mmHg) / $365\text{-}367 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Erime noktası	$-39 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Parlama noktası	$163 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Viskozite	8.33 mPa.s ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
Yoğunluk	0.809 g/mL ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

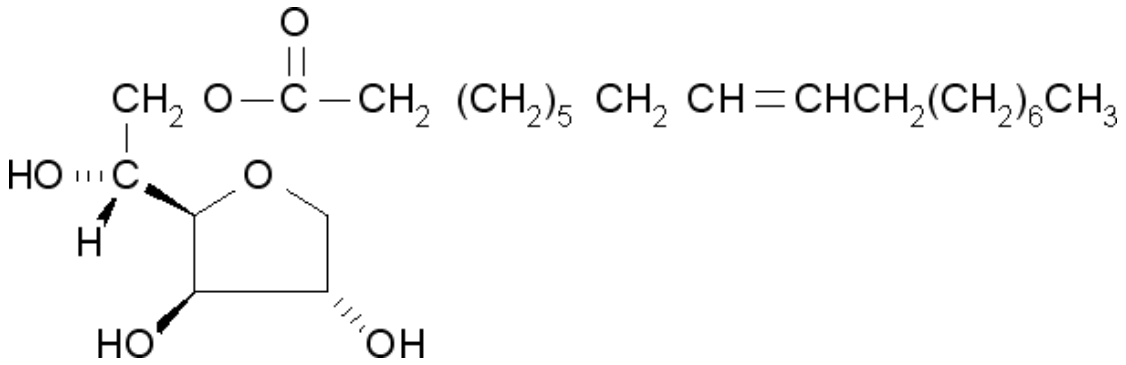
Kullanım Alanları:

İlaç, kimyasal tarım ürünleri, yüzey aktif madde, korozyon önleyiciler ve boya üretiminde çözücü ve yardımcı madde olarak kullanılır [213]. Ayrıca trioktil amin, süksinik asit ve asetik asit gibi organik asitler ve kıymetli metaller için de ekstraktan olarak kullanılmaktadır [215].

3.7. YÜZEY AKTİF MADDELER (SURFAKTANLAR)

3.7.1. Span 80

Ticari ismi Span 80 olan bu yüzey aktif maddenin kimyasal adlandırılışı *sorbitan monooleat* şeklindedir. Non-iyonik bir yüzey aktif olup emülsiyon yapıcı olarak kullanılır. Span 80'e ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.14'te verilmiştir [216,217].



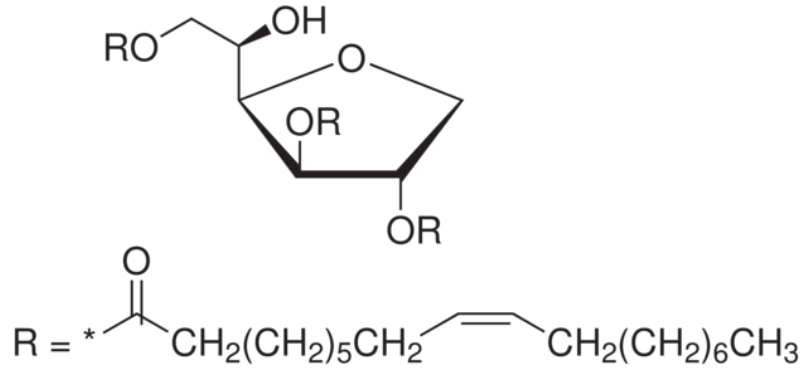
Şekil 3.14. Span 80'in yapısal formülü

Tablo 3.14. Span 80'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Berrak viskoz sıvı
Molekül formülü	C ₂₄ H ₄₄ O ₆
Molar ağırlığı	428.61 g mol ⁻¹
Sabunlaşma değeri	145-160
Parlama noktası	> 113 °C (kapalı kaplarda)
Viskozite	1200-2000 mPa.s (20 °C)
Yoğunluk	0.99 g/mL (20 °C)
HLB değeri	4.3±1.0
Hidroksil değeri	193-210
Sülfat külü	< % 0.5
Su miktarı	< % 0.2 (Karl Fisher metodu)

3.7.2. Span 85

Ticari ismi Span 85 olan bu yüzey aktif maddenin kimyasal adlandırılışı *sorbitan trioleat* şeklindedir. Span 85 non-iyonik bir yüzey aktif madde olup çoğunlukla ilaç, kozmetik, tekstil ve boya sanayinde emülsiyе edici ve inceltici olarak kullanılır. Span 85'e ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.15'te verilmiştir [218,219].



Şekil 3.14. Span 85'in yapısal formülü

Tablo 3.15. Span 85'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Görünüş	Berrak viskoz sıvı
Molekül formülü	C ₆₀ H ₁₀₈ O ₈
Molar ağırlığı	957.49 g mol ⁻¹
Sabunlaşma değeri	165-185
Viskozite	200-300 mPa.s (20 °C)
Yoğunluk	0.94 g/mL (20 °C)
HLB değeri	1.8±1.0
Asit değeri	≤15 (mgKOH/g)
Hidroksil değeri	60-80
Su miktarı	< % 0.2 (Karl Fisher metodu)

3.8. SIVI – SIVI DENGİ VERİLERİNE AİT DENEMELER

Karboksilli asitlerin sıvı membranlarla ayrılmasının incelendiği bu çalışma kapsamında elde edilecek olan sonuçların değerlendirilmesi ve konvansiyonel bir yöntem olan çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırılabilmesi için kullanılan asitlerin su ve çözücüler arasındaki sıvı-sıvı denge verilerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla anahtar asit olarak belirlenen formik ve valerik asitlerin su ve kullanılan çözücüler arasındaki (su + karboksilli asit + çözücü) üçlü sistemlerinin sıvı – sıvı denge verileri 298.15 K ve atmosfer basıncında deneysel olarak tayin edilmiştir.

Sıvı – sıvı ekstraksiyonunda üç bileşenli sistemlerin gösterilmesinde eşkenar üçgenler kullanılır (Şekil 3.16). Üçgenin köşeleri saf bileşenleri, kenarları ikili karışımları, iç bölgesi ise üçlü karışımı temsil eder. Dolayısıyla üçgen içerisindeki tüm noktalar üçlü tüm kompozisyonları karşılamaktadır. Üçgende, tepe ekstrakte edilecek bileşene, sol köşe ekstrakte edilecek ortam bileşenine ve sağ köşe de çözücüye karşılık gelmektedir. Birbirinde karışmayan veya kısmen karışarak faz oluşturan üçlü sistemlerin gösteriminde çözünürlük eğrisi önemlidir. Çözünürlük eğrisinin belirlenmesinde analiz veya titrasyon metodu kullanılır. Çözünürlük eğrisi altında/içinde kalan bölgede sistem iki fazlı (heterojen), dışında/üstünde kalan bölgede ise tek fazlıdır (homojen). İki fazlı bölgede seçilen herhangi bir noktadaki bileşime sahip üçlü karışım, belirli bir süre karıştırılıp dinlendirildiğinde (dengeye geldiğinde) rafinat ve ekstrakt olmak üzere iki faza ayrılacaktır. Bu iki fazın bileşimleri çözünürlük eğrisi üzerinde olup, bu bileşime tekabül eden noktalar birleştirildiğinde bağlantı doğrusu elde edilmiş olur. Denge kurulduktan sonra ekstrakt fazda bulunan solute (ekstrakte edilecek madde) miktarının rafinat fazda kalan solute miktarına oranı *dağılma katsayısı* (*d*) olarak adlandırılır (Denklem 3.14). Çözünürlük eğrisi altında sonsuz sayıda bağlantı doğrusu mevcuttur. Bağlantı doğrularının eğimi ise dağılma katsayılarının büyüklüğüne göre değişecektir [220].

$$d = \frac{\text{Ekstrakt fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu}}{\text{Rafinat fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu}} \quad (3.14)$$

Çözünmüş maddenin asit olması durumunda sırasıyla asidin (2) rafinat (1) ve ekstrakt (3) arasındaki dağılımı (d_2) ile suyun (1) rafinat (1) ve ekstrakt (3) fazlardaki dağılımı (d_1) şu şekilde yazılabilir:

$$d_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}} \quad (3.15)$$

$$d_1 = \frac{w_{13}}{w_{11}} \quad (3.16)$$

w_{23} : Asidin ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

w_{21} : Asidin rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

w_{13} : Suyun ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

w_{11} : Suyun rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

Ekstraksiyon prosesinde çözücünün uygulanabilmesine karar verilmesinde düşünülmesi gereken en önemli özelliklerden biri seçiciliktir. Çözücünün çözeltiden bir bileşeni diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bir çözücü bileşenlerden birini maksimum, diğerini minimum oranda çözmelidir. Herhangi bir C çözücüsünün A ve B maddelerini ayırmadaki etkinliği, eğer B'yi çözünen olarak kabul edersek ekstrakt fazda B'nin A' ya oranının rafinat fazdaki oranına bölünmesiyle belirtilir. Bu orana *seçicilik* (S) veya *ayırma faktörü* denir .

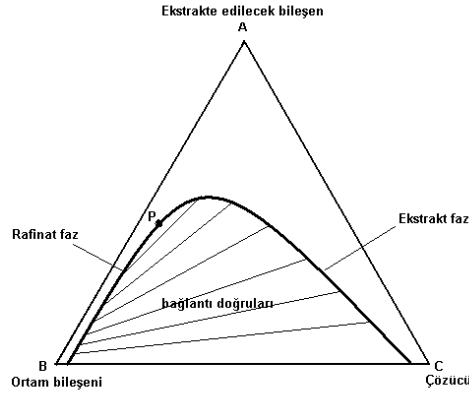
$$S = \frac{(B'nin ekstrakt fazdaki ağ.frak.)/(A'nın ekstrakt fazdaki ağ.frak.)}{(B'nin rafinat fazdaki ağ.frak.)/(A'nın rafinat fazdaki ağ.frak.)} \quad (3.17)$$

$$S = \frac{d_2}{d_1} \quad (3.18)$$

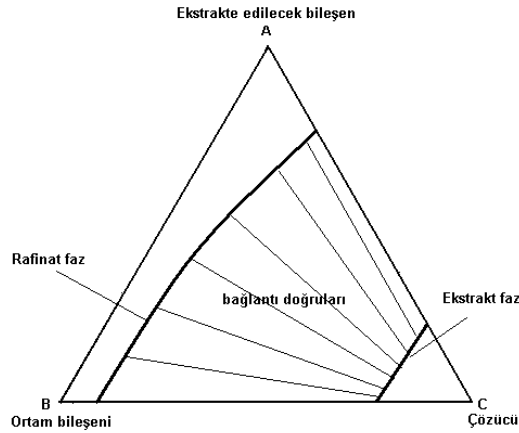
Dağılma katsayısı seçiciliği etkiler. Daha uygun dağılma katsayısı ($d > 1$) daha uygun bir seçiciliği sağlar. Büyük dağılma katsayısı olan çözücülerde sarfiyat daha az olacaktır. Ancak ayırmanın gerçekleşmesi için dağılma katsayısının 1'den büyük olması gerekmez.

Üçlü sistemlerin gösterildiği en alışılmış diyagram türü Şekil 3.16'da verilen "Tip I" diyagramıdır. Daha az kullanılan "Tip II" diyagramı ise Şekil 3.17'de gösterilmiştir [220]. Tip I'de ekstrakte edilecek bileşen (çözünen madde) ve çözücü her oranda

karışabilir. Tip II' de ise sınırlı çözünürlük gösterirler. Bir üçlü sistemin Tip I ya da Tip II olup olmadığı çoğunlukla sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 3.16. Tip I, bir karışmayan bileşen çifti



Şekil 3.17. Tip II, iki karışmayan bileşen çifti

3.8.1. Çözünürlük Eğrisinin Titrasyon Metodu İle Belirlenmesi

Çalışmamızda yer alan sistemlerde formik (Merck, %98-100) ve valerik asidin (Merck, ≥ 98), su ve 5 farklı çözücü ile oluşturdukları sıvı – sıvı denge verileri incelenmiştir. Çözücü olarak; dietil sebakat (Aldrich, ≥ 95), dietil süksinat (Fluka, ≥ 99), dietil malonat (Fluka, ≥ 97), izoamil alkol (Fluka, %98.5), etil kaprilat (Fluka, ≥ 98) ve etil valerat (Aldrich, %99) kullanılmıştır. Tüm denemelerde deiyonize ve bidestile su kullanılmıştır.

Yapılan denemelerde, Şekil 3.16 ve 3.17’de gösterilen üçgen diyagramlara göre A ile belirtilen tepe noktasına asit (ekstrakte edilmek istenen bileşen), B ile belirtilen köşeye su (ortam bileşeni) ve C ile belirtilen köşeye de çözücü yerleştirilmiştir.

Su – formik asit – çözücü sistemlerine ait diyagramlar Tip I diyagramları (Şekil 3.16) olduğu için formik asitli sistemlerde asit-su ve asit-çözücü noktaları arasında hazırlanan karışımlar homojendir. Bu şekilde hazırlanan farklı bileşimlerdeki asit-su karışımlarına çözücü ve asit-çözücü karışımlarına da su, sistem heterojen olana kadar damla damla ilave edilmiştir. Denemeler izotermal bir ceketli cam hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sistemin heterojen olup olmadığı görsel olarak denemeler en az üç kez tekrarlanmak suretiyle tespit edilmiştir. Titrasyonda harcanan su ve çözücü miktarlarından sarf edilen bu maddelerin kompozisyonları hesaplanmıştır. Ayrıca suyun ve çözücünün karşılıklı çözünürlükleri de bu yöntemle tespit edilmiştir. Hesaplanan tüm bu kompozisyonlar üçgen üzerinde işaretlenip noktalar birleştirilmiş ve çözünürlük eğrisi elde edilmiştir.

Su – valerik asit – çözücü sistemlerine ait diyagramlar ise Tip II diyagramlarıdır [221-223]. Belirlenen farklı bileşimlerde hazırlanan asit-çözücü homojen ikili karışımlarına ortam bileşeni olan su, sistemler heterojen oluncaya kadar damla damla ilave edilir. Ayrıca suyun asit ve çözücü içerisindeki sınırlı çözünürlüğü de tespit edilmiştir. Hesaplanan bu kompozisyonlar üçgen üzerinde işaretlenip noktalar birleştirilmiş ve çözücü kolundaki çözünürlük eğrisi elde edilmiştir. Su kolundaki çözünürlük eğrisi de benzer şekilde belirlenmiştir.

3.8.2. Bağlantı Doğrularının Belirlenmesi

Çözünürlük eğrisini belirledikten sonra heterojen bölgede olduğu bilinen üçlü karışımlar hazırlanmış ve sabit sıcaklıkta (298.15 K) çalkalayıcı bir banyoda 2 saat çalkalanmıştır. Bu süre daha önce yapılan ön denemelerle tespit edilmiş olup, sistemin fazlarının dengeye gelmesi için gerekli süredir. Denge haline ulaşıldıktan sonra karışımlar cam santrifüj tüplerine konularak NÜVEFUGE CN 180 marka santrifüj cihazında 20 dk boyunca 4000 devir/dakika’ da santrifüjlenmiştir. Fazlar ayrıldıktan

sonra hem organik fazda hem de sulu fazda volumetrik titrasyon metoduyla asit analizi ve Karl Fischer cihazıyla su analizi yapılmıştır. Bulunan noktaların çözünürlük eğrisi üzerinde işaretlenerek birleştirilmesi neticesinde bağlantı doğruları çizilmiştir.

3.8.3. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğruları verilerinin güvenilirliğini test etmek için Othmer ve Tobias tarafından önerilen bir korelasyon uygulanmıştır [224]. Buna göre;

$$\ln [(1 - w_{11}) / w_{11}] = a \ln [(1 - w_{33}) / w_{33}] + b \quad (3.19)$$

w_{11} : Suyun rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

w_{33} : Çözücünün ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

Korelasyon neticesinde $\ln [(1 - w_{33}) / w_{33}]$ ile $\ln [(1 - w_{11}) / w_{11}]$ değerleri arasında çizilen grafikteki doğrunun korelasyon katsayısının 1'e yaklaşması oranında deneysel verilerin güvenilir olduğu söylenir.

3.9. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİ

Sıvı membran sistemlerinde besleme fazından membran fazına kütle taşınımı reaktif ekstraksiyonla olmaktadır. Membran fazdan alıcı faza geçiş ise sıyırma ve reaksiyonla bağlama şeklinde olmaktadır. Dolayısıyla incelenen sıvı membran sistemlerinin performanslarını değerlendirmek amacıyla, kullanılan kimyasallarla salt reaktif ekstraksiyon denemeleri de yapılmıştır.

Organik asitlerin geri kazanılmasında kullanılan ve tersiyer bir aminle (R_3N) yapılan reaktif ekstraksiyona ait reaksiyonun adımları aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

1. Karboksilli asit ayrışması (dissosiyasyon)



2. Aminin proton aktarımı



3. Asit – amin kompleks oluşumu



4. Toplam reaksiyon



HA: Asit

R₃N: Tersiyer amin

p mol amin ile q mol aside ait toplam reaksiyon ve bu reaksiyona ait denge sabiti;



$$K = \frac{[(\text{R}_3\text{N})_p(\text{HA})_q]_{\text{org}}}{[\text{R}_3\text{N}]_{\text{org}}^p \cdot [\text{HA}]_{\text{aq}}^q} \quad (3.25)$$

şeklinde gösterilebilir. Aminin sekonder yapıda (R₂HN) olması durumunda da benzer denklemler geçerlidir.

Organik fazdaki toplam asit konsantrasyonunun yine organik fazdaki toplam amin konsantrasyonuna oranı *yükleme faktörü* (Z) olarak tanımlanır [36]. Yükleme faktörü, birim ekstraktanın kompleks olarak bağlayabildiği asit miktarı olarak ifade edilebilir.

$$Z = \frac{C_{HA,org}}{C_M} \quad (3.26)$$

Z : Yükleme faktörü
 $C_{HA,org}$: Organik fazdaki asit konsantrasyonu
 C_M : Organik fazdaki amin konsantrasyonu

Sistemlere ait etkinlik değerleri (E) besleme fazındaki asit konsantrasyonu göz önünde bulundurularak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir [32,41]:

$$E = \left[1 - \left(\frac{C_{A,B}}{C_{Ao}} \right) \right] \cdot 100 \quad (3.27)$$

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde organik fazda ekstraktan olarak tripropil amin (TPA) ve dibenzil amin (DBA), seyreltici olarak ise dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat kullanılmıştır. Aminlerin seyrelticiler içinde farklı konsantrasyonlardaki (0 - 1.0 mol/L aralığında) çözeltileri hazırlanmıştır. 5 mL ekstraktan karışımı (amin + seyreltici) ve 5 mL yaklaşık ağ. % 10'luk formik asit (veya ağ. % 3.4'lük valerik asit) çözeltileri bir erlene alınarak NÜVE ST 402 model bir çalkalayıcı su banyosunda 298.15 K'de 3 saat karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler santrifüj tüplerine alınıp 5000 rpm devirle 20 dakika santrifüj edilmiştir. Rafinat (sulu) fazlardan enjektör ile bir miktar numune tartılmak suretiyle alınıp 0.1 N (seyreltik numunelerde 0.05 N) NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilerek rafinat fazda kalan asit miktarları bulunmuştur. Organik fazdaki asit konsantrasyonu ise kütle balansından yola çıkarak hesaplandıktan sonra yükleme faktörleri ve ekstraksiyon etkinlikleri bulunmuştur.

3.10. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN DENEMELERİ

Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait denemeler daha önce Şekil 2.3(c)'de gösterilmiş olan cam deney hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hücrenin bir kolunda sulu besleme fazı (verici faz) bir kolunda da sulu sıyırma fazı (alıcı faz) bulunmaktadır. Üst kısımda ise her iki sulu fazla temas halinde olan organik membran faz bulunmaktadır. Arada bulunan cam bölme sulu fazların birbiri ile karışmasını önlemektedir. Mevcut sulu fazlar alttan manyetik balık ile, organik faz ise üstten mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Yapılan denemelerde besleme fazı olarak % 3.4, % 6 ve % 10' luk formik asit (FA), % 3.4' lük valerik asit (VA), % 3.4 ve % 10' luk asetik asit (AA) (Riedel-de Haën, %100) ve propiyonik asit (PA) (Merck, >%99), sıyırma fazı olarak da su, 0.1 N, 1 N, 2 N ve 3 N NaOH kullanılmıştır. Membran fazında ise taşıyıcı olarak farklı konsantrasyonlarda tripropil amin (TPA), dibenzil amin (DBA) ve trioktil amin (TOA), seyreltici olarak ise dietil sebakat (DESE), izoamil alkol (IAA), etil kaprilat (EC) ve etil valerat (EV) kullanılmıştır. Aminlerin çözücüler içerisindeki yaklaşık konsantrasyonları 0.5 ve 1 mol/L olacak şekilde seçilmiştir. Bütün fazlar yaklaşık 100 devir/dak hızda karıştırılmıştır. Besleme ve sıyırma fazları 7.5 mL; membran fazları ise 7.5 ve 15 mL olarak alınmıştır.

Deney şartlarında farklı karıştırma sürelerinde belirli aralıklarla besleme fazlarından numune alınarak fenolftalein indikatörlüğünde titrimetrik olarak asit tayini yapılmıştır. Ayırma kinetiğinin incelendiği çalışmalar için yapılan denemelerde ise besleme fazına ilaveten sıyırma fazından da numune alınarak titrimetrik yöntemlerle asit tayini yapılmıştır. Fazları oluşturan sıvı hacimlerinin değişmemesi için alınan numuneler analiz edildikten sonra, elde edilen sonuç oranında asit ihtiva eden sulu çözelti eksilen sisteme (eksildiği kadarıyla) geri verilmiştir. Asit analizleri, şahit numunelerle kontrol edilmiş ve hata oranının % 3'ü geçmediği görülmüştür.

Kütlesel sıvı membran denemelerine ait etkinlikler hesaplanırken de reaktif ekstraksiyon denemelerinde olduğu gibi (3.27) denklemi kullanılmıştır. Ayrıca hem

besleme fazından hem de sıyırma fazından numune alınan denemelerde sistemlere ait akılar hesaplanmıştır. Hem ekstraksiyon ara yüzeyindeki asidin başlangıç akısı (maksimum değerindedir) hem de sıyırma ara yüzeyindeki asidin maksimum akısı aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır [58,128,129].

$$J_B = -\frac{V_B}{A_B} \frac{dC_{A,B}}{dt} \quad (3.28)$$

$$J_S = \frac{V_S}{A_S} \frac{dC_{A,S}}{dt} \quad (3.29)$$

Eşitliklerde yer alan türevlerin değerleri deneysel verilerin korelasyonuyla elde edilen ampirik fonksiyonlardan hesaplanmıştır. Bu işlem için besleme ($C_{A,B}$) ve sıyırma ($C_{A,S}$) fazlarındaki asit konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini temsil eden eğrilere ait en uygun ($\max. R^2$) denklemler bulunmuştur. Daha sonra bu denklemlerin türevleri (dC_A/dt) alınmış ve her iki fazdaki başlangıç akı (initial flux) değerleri elde edilecek şekilde hesaplanan konsantrasyon derecelenmesi verileri (3.28) ve (3.29) numaralı eşitliklerde yerine konulmuştur.

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde birim amin konsantrasyonu başına organik fazda bulunan asit miktarına yükleme faktörü (Z) denildiği belirtilmiş ve (3.26) eşitliği ile ifade edilmişti. Birim aminin organik fazda bağlayabildiği asit miktarı aynı zamanda birim aminin besleme fazından aldığı asit miktarına eşittir. Bu düşünce tarzı kütleli membran sistemlerine uygulandığında, kütleli sıvı membran denemelerine ait yükleme faktörü (Z_B) “birim amin başına besleme fazından ayrılan asit miktarı” olarak ifade edilebilir ve aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir:

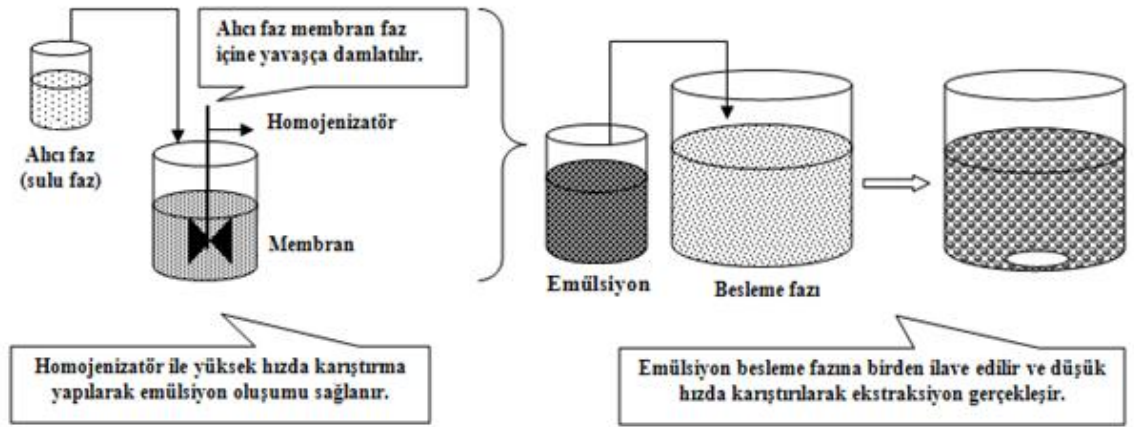
$$Z_K = \frac{C_{A0} - C_{A,B}}{C_M} \quad (3.30)$$

3.11. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN DENEMELERİ

Emülsiyon sıvı membran denemelerinde besleme fazı olarak % 10'luk formik asit, % 3,4'lük valerik asit, % 10'luk asetik asit ve % 10'luk propiyonik asit çözeltileri, yüzey aktif madde olarak sorbitan monooleat (Span 80) ve sorbitan trioleat (Span 85), çözücü olarak dietil sebakat (DESE), dietil süksinat (DESU), dietil malonat (DEM), etil kaprilat (EC) veya etil valerat (EV), amin olarak tripropil amin (TPA) veya dibenzil amin (DBA) ve alıcı faz olarak da 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

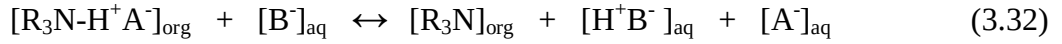
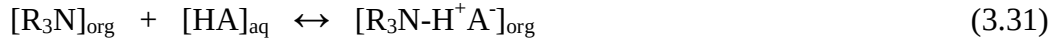
Emülsiyon sıvı membran denemeleri üç aşamadan oluşmaktadır:

1. **Emülsiyon Oluşturma:** Öncelikle bir erlende uygun oranlarda (çözücü + taşıyıcı amin + yüzey aktif madde) karışımı hazırlanmıştır. Emülsiyonun oluşabilmesi için alıcı faz olarak görev yapacak olan 0,1 M'lık NaOH çözeltisi, bu karışıma damla damla ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi için "Heidolph" marka "Silent Crusher M" model homojenizatör kullanılmış ve 10000 devir/dak hızda çalışılmıştır.
2. **Kütle Transferi:** Hazırlanan emülsiyon, bir erlen içinde bulunan 25 mL besleme fazına aniden ilave edilerek ve belirli bir süre manyetik balık ile 300 devir/dak hızla karıştırılarak emülsiyonun bu faz içerisinde dağılması sağlanmıştır. Böylece sürekli faz olan besleme fazından emülsiyon tanecikleri içine kütle transferi başlamıştır. Optimum karıştırma süresi, ayrıca yapılan denemelerle tespit edilmiştir.
3. **Dinlendirme:** Kütle transferi için öngörülen süre kadar karıştırıldıktan sonra fazların ayrılması için belirli bir süre beklenmiş ve besleme fazından numune alınarak volumetrik titrasyon yöntemiyle asit analizi yapılmıştır (Şekil 3.18). Fazların ayrılması için gereken süre yine denemelerle tespit edilmiştir.



Şekil 3.18. Emülsiyon sıvı membran sisteminin aşamaları

Besleme fazından membran fazına ve membran fazından da alıcı faza formik asidin taşınımı şu şekilde gösterilebilir [225]:



Bu denklemlerde R_3N tersiyer amini, HA karboksilli asidi, $R_3N-H^+A^-$ oluşan asit-amin kompleksini, B^- ise bazik sıyırma çözeltisi anyonunu göstermektedir. Besleme çözeltisindeki formik asit, besleme çözeltisi/membran faz ara yüzeyinde bulunan tersiyer amin ile kompleks oluşturur ve bu kompleks membran boyunca taşınır. Membran/iç faz ara yüzeyinde, bu kompleksteki formik asit iç fazda bulunan $NaOH$ ile iyon değiştirmek suretiyle alıcı faza geçer.

Daha önce reaktif ekstraksiyon ve kütleli sıvı membran sistemlerine ait yükleme faktörleri tanımlanmış ve denklemleri verilmişti (3.26 ve 3.30 eşitlikleri). Emülsiyon sıvı membran denemelerinde de kütleli sıvı membranlarda olduğu gibi yükleme faktörü (Z_E) “birim amin başına besleme fazından ayrılan asit miktarı” olarak ifade edilmekte ve aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$Z_E = \frac{C_{A0} - C_{A,B}}{C_M} \quad (3.33)$$

4. BULGULAR

4.1. SIVI – SIVI DENGE VERİLERİ

Karboksilli asitlerin sıvı membranlarla ayrılması kapsamında ileride elde edilecek olan sonuçların değerlendirilmesi ve konvansiyonel bir yöntem olan çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırılabilmesi için kullanılan asitlerin su ve çözücüler arasındaki sıvı-sıvı denge verilerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla temel asit olarak belirlenen en düşük karbon sayılı asit olan formik asit ile beş karbon içeren valerik asidin su ve kullanılan çözücüler arasındaki (su + karboksilli asit + çözücü) üçlü sistemlerine ait sıvı – sıvı denge verileri 298.15 K ve atmosfer basıncında deneysel olarak tayin edilmiştir. Çözücü olarak dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat kullanılmıştır.

Bu kapsamda öncelikle (su + karboksilli asit + çözücü) üçlü sistemlerinin çözünürlük eğrileri tespit edilmiştir. Çözünürlük eğrisi altında kalan heterojen bölgede farklı konsantrasyonlarda üçlü karışımlar hazırlanarak deneysel bağlantı doğruları belirlenmiştir. Elde edilen veriler tablolar halinde verilmiş ve üçgen diyagramlar üzerinde görsel olarak sunulmuştur.

4.1.1. Su – Formik Asit – Çözücü Sistemleri

Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.1’ de, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.2’ de verilmiştir.

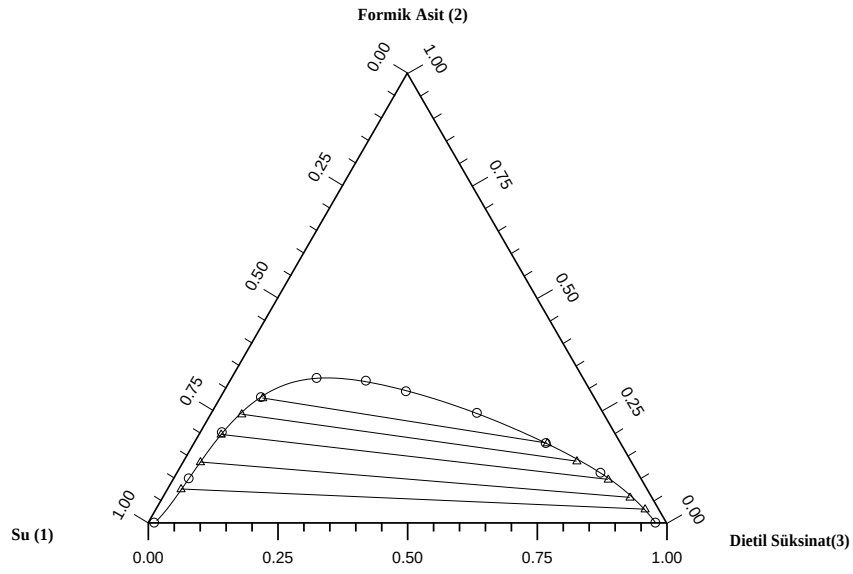
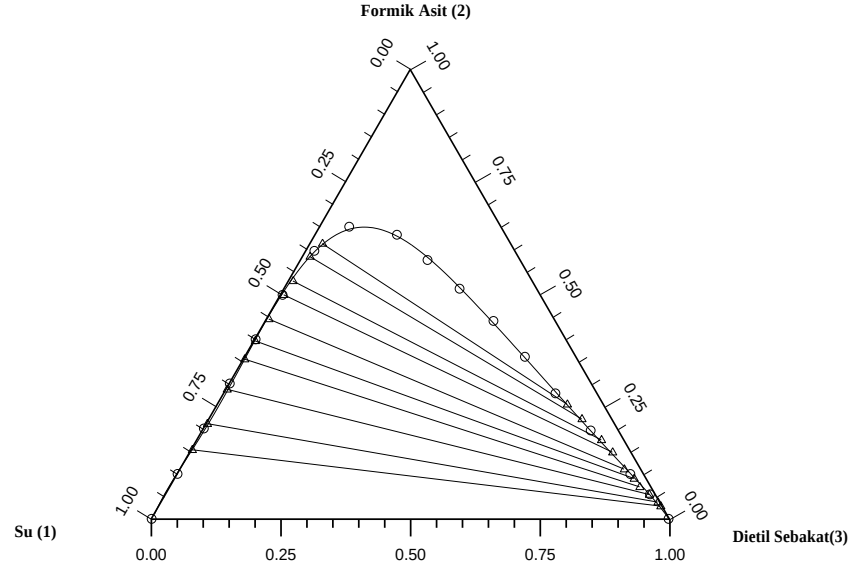
Tablo 4.1. Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri

w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
<i>Dietil Sebakat (3)</i>					
0.0019	0	0.9981	0.2101	0.6315	0.1584
0.0105	0.0544	0.9351	0.2932	0.6493	0.0575
0.0258	0.0995	0.8747	0.3873	0.5956	0.0171
0.0540	0.1963	0.7497	0.4976	0.4977	0.0047
0.0808	0.2787	0.6405	0.5989	0.3989	0.0022
0.0989	0.3601	0.5410	0.6979	0.3006	0.0015
0.1197	0.4399	0.4404	0.7980	0.2006	0.0014
0.1492	0.5116	0.3392	0.8990	0.0997	0.0013
0.1793	0.5753	0.2454	0.9990	0	0.0010
<i>Dietil Süksinat (3)</i>					
0.0069	0	0.9931	0.5144	0.3214	0.1642
0.0723	0.1106	0.8171	0.6430	0.2787	0.0783
0.1448	0.1766	0.6786	0.7573	0.2008	0.0419
0.2441	0.2437	0.5122	0.8725	0.0981	0.0294
0.3569	0.2919	0.3512	0.9387	0.0454	0.0159
0.4224	0.3153	0.2623	0.9978	0	0.0022
<i>İzoamil Alkol (3)</i>					
0.1030	0	0.8970	0.4949	0.3854	0.1197
0.1271	0.0855	0.7874	0.6312	0.3169	0.0519
0.1627	0.1683	0.6690	0.6649	0.2864	0.0487
0.2464	0.2759	0.4777	0.8225	0.1456	0.0319
0.3311	0.3513	0.3176	0.8978	0.0754	0.0268
0.3844	0.3793	0.2363	0.9784	0	0.0216
<i>Etil Kaprilat (3)</i>					
0.0036	0	0.9964	0.1072	0.8005	0.0923
0.0111	0.0491	0.9398	0.1987	0.7749	0.0264
0.0172	0.0988	0.8840	0.2976	0.6950	0.0074
0.0246	0.1949	0.7805	0.3987	0.5972	0.0041
0.0275	0.2919	0.6806	0.4954	0.5006	0.0040
0.0319	0.3883	0.5798	0.5969	0.4001	0.0030
0.0350	0.4826	0.4824	0.6981	0.2992	0.0027
0.0413	0.5750	0.3837	0.7982	0.1993	0.0025
0.0501	0.6647	0.2852	0.8971	0.1007	0.0022
0.0638	0.7484	0.1878	0.9979	0	0.0021
<i>Etil Valerat (3)</i>					
0.0262	0	0.9738	0.2618	0.6253	0.1129
0.0441	0.1199	0.8360	0.3097	0.6119	0.0784
0.0669	0.2369	0.6962	0.3882	0.5679	0.0439
0.0926	0.3385	0.5689	0.5732	0.3967	0.0301
0.1295	0.4422	0.4283	0.7103	0.2703	0.0194
0.1544	0.5152	0.3304	0.8529	0.1354	0.0117
0.2062	0.5894	0.2044	0.9238	0.0665	0.0097
0.2347	0.6118	0.1535	0.9942	0	0.0058

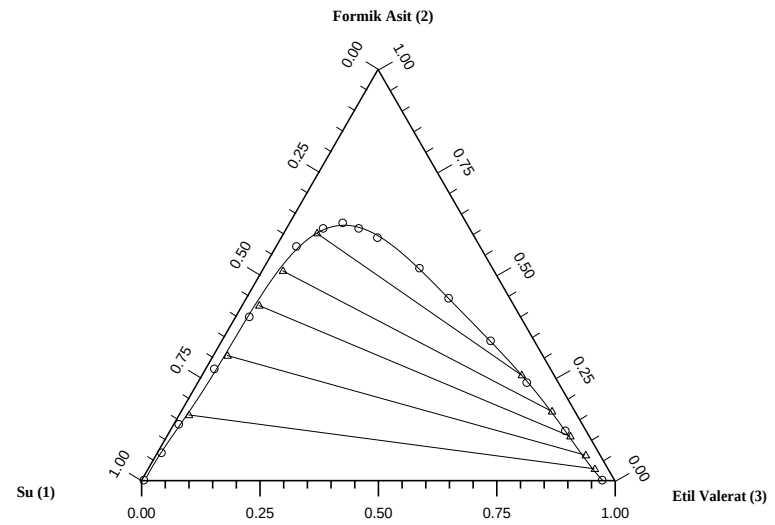
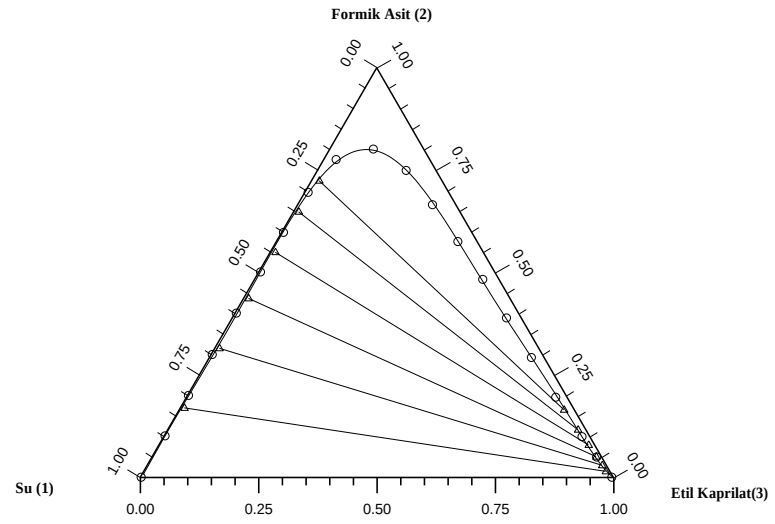
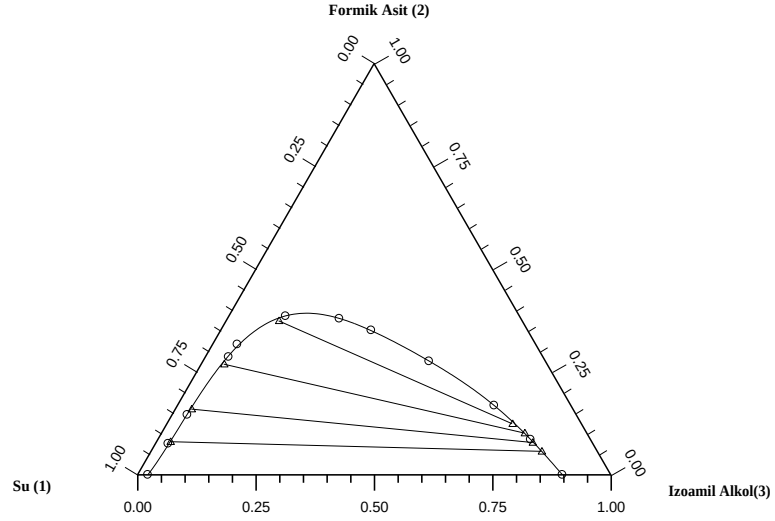
Tablo 4.2. Su (1) – formik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel bağlantı doğrusu verileri

Sulu Faz			Organik Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
<i>Dietil Sebakat (3)</i>					
0.8446	0.1542	0.0012	0.0035	0.0290	0.9675
0.7865	0.2122	0.0013	0.0047	0.0377	0.9576
0.7101	0.2885	0.0014	0.0127	0.0547	0.9326
0.6428	0.3557	0.0015	0.0226	0.0816	0.8958
0.6021	0.3963	0.0016	0.0242	0.0903	0.8855
0.5512	0.4450	0.0038	0.0328	0.1111	0.8561
0.4955	0.4987	0.0058	0.0365	0.1488	0.8147
0.4625	0.5296	0.0079	0.0445	0.1760	0.7795
0.4027	0.5838	0.0135	0.0587	0.2226	0.7187
0.3643	0.6126	0.0231	0.0706	0.2553	0.6741
<i>Dietil Süksinat (3)</i>					
0.9000	0.0752	0.0248	0.0276	0.0304	0.9420
0.8326	0.1352	0.0322	0.0434	0.0566	0.9000
0.7619	0.1967	0.0414	0.0655	0.0966	0.8379
0.6997	0.2417	0.0586	0.1056	0.1373	0.7571
0.6413	0.2776	0.0811	0.1426	0.1775	0.6799
<i>İzoamil Alkol (3)</i>					
0.8915	0.0804	0.0281	0.1190	0.0570	0.8240
0.8071	0.1598	0.0331	0.1273	0.0786	0.7941
0.6839	0.2689	0.0472	0.1327	0.1015	0.7658
0.5154	0.3744	0.1102	0.1472	0.1242	0.7286
<i>Etil Kaprilat (3)</i>					
0.8225	0.1697	0.0078	0.0100	0.0150	0.9750
0.6758	0.3151	0.0091	0.0102	0.0297	0.9601
0.5533	0.4370	0.0097	0.0120	0.0507	0.9373
0.4405	0.5496	0.0099	0.0138	0.0794	0.9068
0.3418	0.6481	0.0101	0.0177	0.1165	0.8658
0.2605	0.7240	0.0155	0.0229	0.1650	0.8121
<i>Etil Valerat (3)</i>					
0.8212	0.1598	0.0190	0.0298	0.0287	0.9415
0.6677	0.3042	0.0281	0.0322	0.0620	0.9058
0.5398	0.4259	0.0343	0.0417	0.1079	0.8504
0.4475	0.5103	0.0422	0.0501	0.1686	0.7813
0.3298	0.6017	0.0685	0.0699	0.2567	0.6734

Sistemlere ait çözünürlük diyagramları ise Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Su (1) - formik asit (2) - (dietil sebakat, dietil süksinat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K. o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu



Şekil 4.2. Su (1) - formik asit (2) - (izoamil alkol, etil kaprilat, etil valerat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları, 298.2 K. o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

Su – formik asit – çözücü sistemlerinde formik asidin deneysel olarak bulunan dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.3’ te verilmiştir.

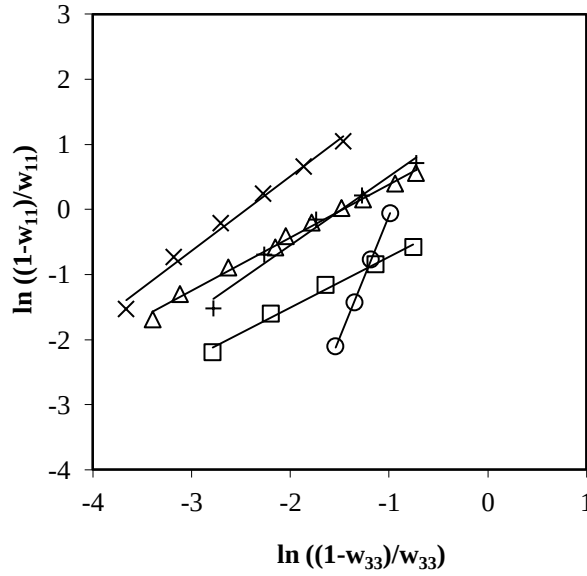
Tablo 4.3. Su (1) - formik asit (2)- çözücü (3) sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, 298.2 K.

d₁	d₂	S
<i>Dietil Sebakat</i>		
0.0041	0.1881	45.88
0.0060	0.1777	29.62
0.0179	0.1896	10.59
0.0352	0.2294	6.52
0.0402	0.2279	5.67
0.0595	0.2497	4.20
0.0737	0.2984	4.05
0.0962	0.3323	3.45
0.1458	0.3813	2.62
0.1938	0.4167	2.15
<i>Dietil Süksinat</i>		
0.0307	0.4043	13.17
0.0521	0.4186	8.03
0.0860	0.4911	5.71
0.1509	0.5681	3.76
0.2224	0.6394	2.88
<i>İzoamil Alkol</i>		
0.1335	0.7090	5.31
0.1577	0.4919	3.12
0.1940	0.3775	1.95
0.2856	0.3317	1.16
<i>Etil Kaprilat</i>		
0.0122	0.0884	7.25
0.0151	0.0943	6.25
0.0217	0.1160	5.35
0.0313	0.1445	4.62
0.0518	0.1798	3.47
0.0879	0.2279	2.59
<i>Etil Valerat</i>		
0.0363	0.1796	4.95
0.0482	0.2038	4.23
0.0773	0.2533	3.28
0.1120	0.3304	2.95
0.2119	0.4266	2.01

İncelenen sistemlere ait Othmer–Tobias korelasyon katsayıları Tablo 4.4 ve Şekil 4.3’ te verilmiştir.

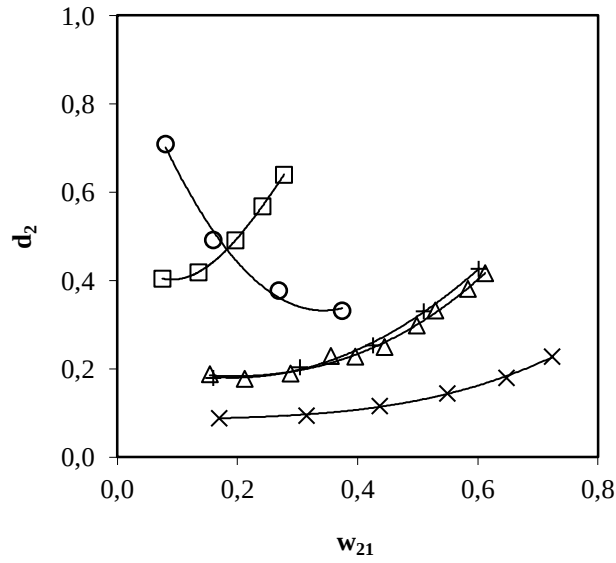
Tablo 4.4. Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde Othmer-Tobias Korelasyonuna ait korelasyon katsayıları

Çözücü	a	b	R ²
Dietil sebakat	0.8168	1.1969	0.9936
Dietil süksinat	0.7828	0.0552	0.9905
İzoamil alkol	3.7021	3.5959	0.9994
Etil kaprilat	1.1424	2.7944	0.9897
Etil valerat	1.0548	1.5591	0.9794



Şekil 4.3. Su (1) - formik asit (2)- çözücü (3) sistemlerine ait Othmer-Tobias Korelasyonları, 298.2 K. Δ; Dietil sebakat, □; Dietil süksinat, o; İzoamil alkol, ×; Etil kaprilat, +; Etil valerat

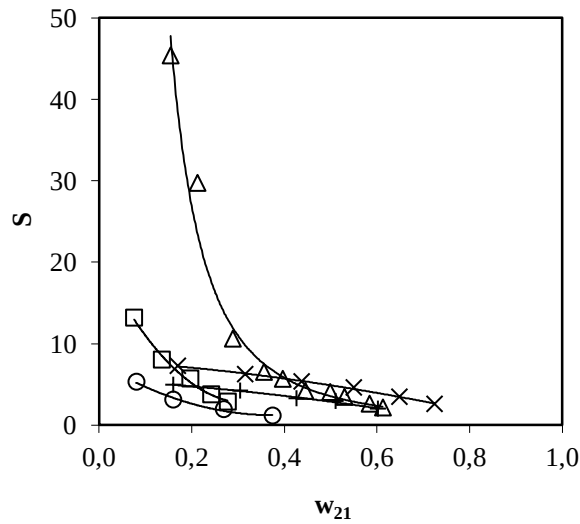
Su – formik asit – çözücü (dietil sebakat, dietil süksinat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat) sistemlerine ait dağılma katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.4’ te sunulmuştur.



Şekil 4.4. Su (1)- formik asit (2)- çözücü (3) sistemlerinde dağılım katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi

Δ; Dietil sebakat, □; Dietil süksinat, o; İzoamil alkol, ×; Etil kaprilat, +; Etil valerat

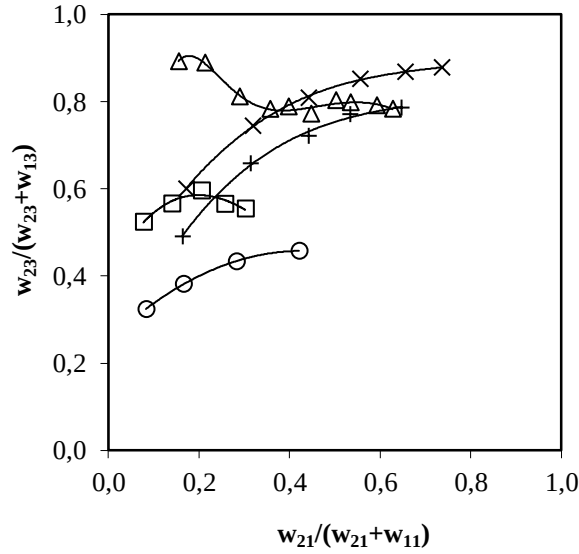
Daha sonra her bir çözücü sistemi için ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi incelenmiştir. Su – formik asit – çözücü (dietil sebakat, dietil süksinat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat) sistemleri için ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi

Δ; Dietil sebakat, □; Dietil süksinat, o; İzoamil alkol, ×; Etil kaprilat, +; Etil valerat

Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemleri seçicilik diyagramı ise Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Su (1) - formik asit (2) - çözücü (3) sistemleri seçicilik diyagramı, 298.2 K.

Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, o ; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Tüm sistemler incelendiğinde çözücü olarak etil kaprilat kullanılması durumunda daha büyük bir çözünmezlik alanının olduğu görülmektedir. En küçük çözünmezlik alanı ise çözücü olarak izoamil alkolün kullanılması durumunda elde edilmiştir. Bu asit için her bir çözücüde dağılma katsayısı değerlerinin 1'den küçük olduğu görülmektedir. Dietil süksinatın diğer çözücülerden daha büyük bir dağılma katsayısı verdiği görülmektedir. En büyük ayırma faktörü ise çözücü olarak dietil sebakat kullanılması durumunda elde edilmiştir.

Su – formik asit – çözücü sistemlerinde; dietil sebakat, dietil süksinat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat çözücüleri için Othmer-Tobias korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9936, 0.9905, 0.9994, 0.9897 ve 0.9794 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları değerleri deneysel verilerin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan çözücülerden dietil malonatla ilgili olarak su - formik asit - dietil malonat arasındaki sıvı-sıvı denge verileri literatürde mevcuttur [226].

4.1.2. Su – Valerik Asit – Çözücü Sistemleri

Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri Tablo 4.5’ te, deneysel bağlantı doğrusu verileri Tablo 4.6’ da verilmiştir.

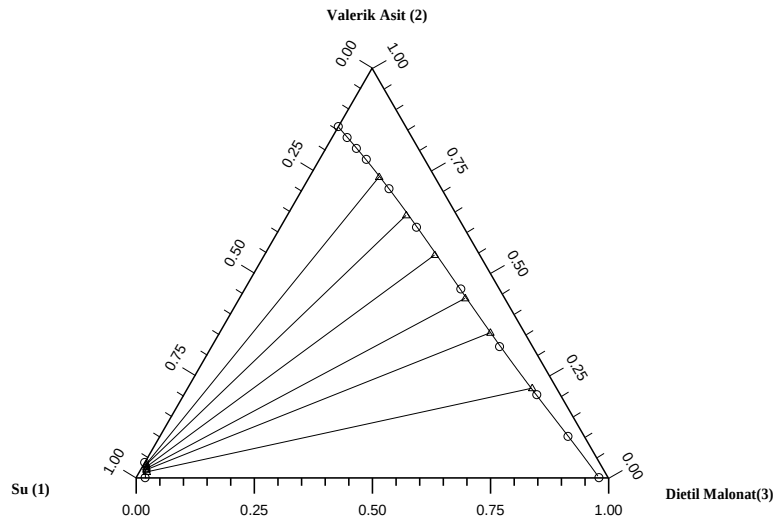
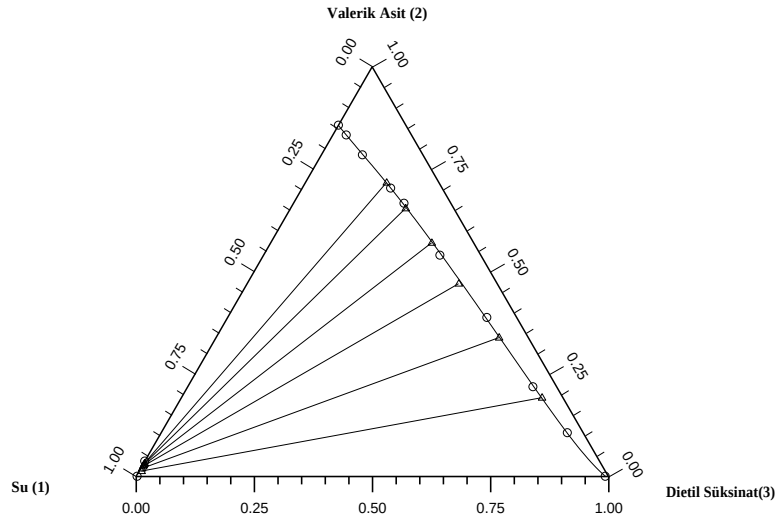
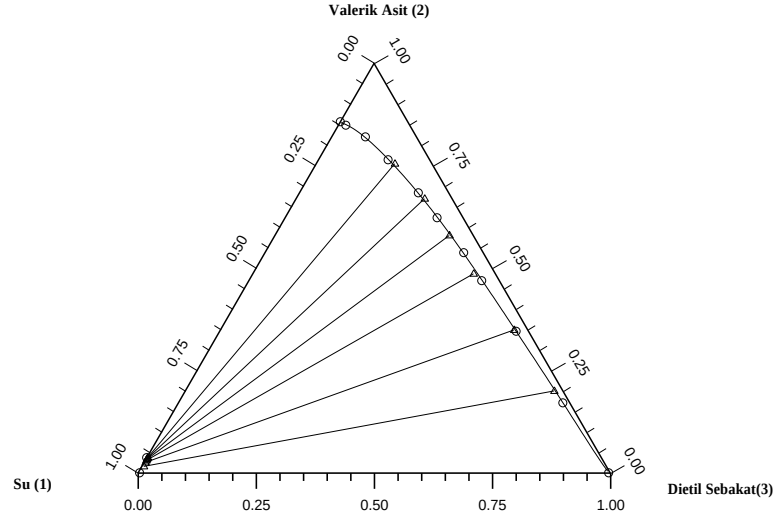
Tablo 4.5. Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel çözünürlük eğrisi verileri

W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
<i>Dietil Sebakat (3)</i>			<i>Dietil Süksinat (3)</i>		
0.0019	0	0.9981	0.0069	0	0.9931
0.0153	0.1705	0.8142	0.0341	0.1061	0.8598
0.0269	0.3451	0.6280	0.0509	0.2181	0.7310
0.0379	0.4688	0.4933	0.0639	0.3872	0.5489
0.0419	0.5370	0.4211	0.0870	0.5394	0.3736
0.0556	0.6222	0.3222	0.0998	0.6661	0.2341
0.0649	0.6831	0.2520	0.1097	0.7030	0.1873
0.0887	0.7638	0.1475	0.1288	0.7841	0.0871
0.1088	0.8196	0.0716	0.1389	0.8326	0.0285
0.1362	0.8479	0.0159	0.1436	0.8564	0
0.1436	0.8564	0	0.9978	0	0.0022
0.9990	0	0.0010	0.9632	0.0368	0
0.9632	0.0368	0			
<i>Dietil Malonat (3)</i>			<i>İzoamil Alkol (3)</i>		
0.0200	0	0.9800	0.1030	0	0.8970
0.0352	0.1005	0.8643	0.0998	0.1803	0.7199
0.0504	0.2022	0.7474	0.1063	0.3577	0.5360
0.0705	0.3196	0.6099	0.1093	0.5338	0.3569
0.0821	0.4603	0.4576	0.1119	0.6143	0.2738
0.1007	0.6108	0.2885	0.1250	0.6999	0.1751
0.1120	0.7049	0.1831	0.1294	0.7650	0.1056
0.1241	0.7765	0.0994	0.1301	0.8125	0.0574
0.1318	0.8032	0.0650	0.1410	0.8418	0.0172
0.1383	0.8297	0.0320	0.1436	0.8564	0
0.1436	0.8564	0	0.9784	0	0.0216
0.9806	0	0.0194	0.9632	0.0368	0
0.9632	0.0368	0			
<i>Etil Kaprilat (3)</i>			<i>Etil Valerat (3)</i>		
0.0036	0	0.9964	0.0262	0	0.9738
0.0136	0.1983	0.7881	0.0368	0.1358	0.8274
0.0261	0.3893	0.5846	0.0440	0.2867	0.6693
0.0456	0.5727	0.3817	0.0739	0.4636	0.4625
0.0662	0.7004	0.2334	0.0873	0.6388	0.2739
0.0760	0.7389	0.1851	0.1252	0.8214	0.0534
0.0906	0.7724	0.1370	0.1486	0.8514	0
0.1486	0.8514	0	0.9942	0	0.0058
0.9979	0	0.0021	0.9632	0.0368	0
0.9632	0.0368	0			

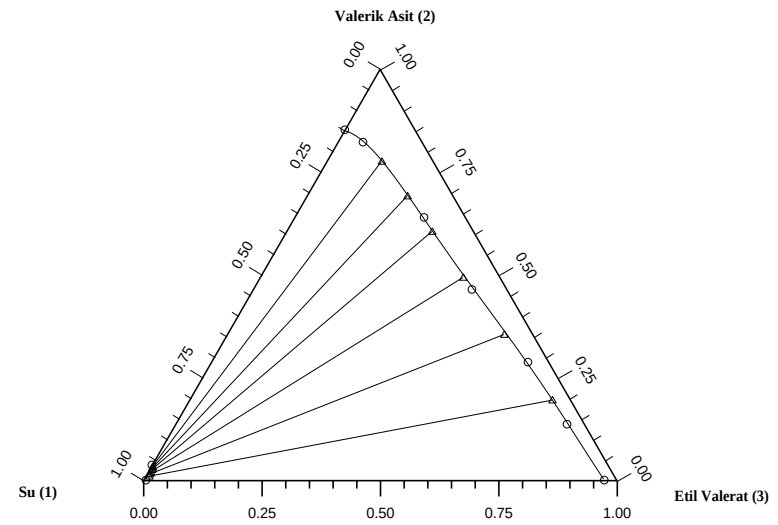
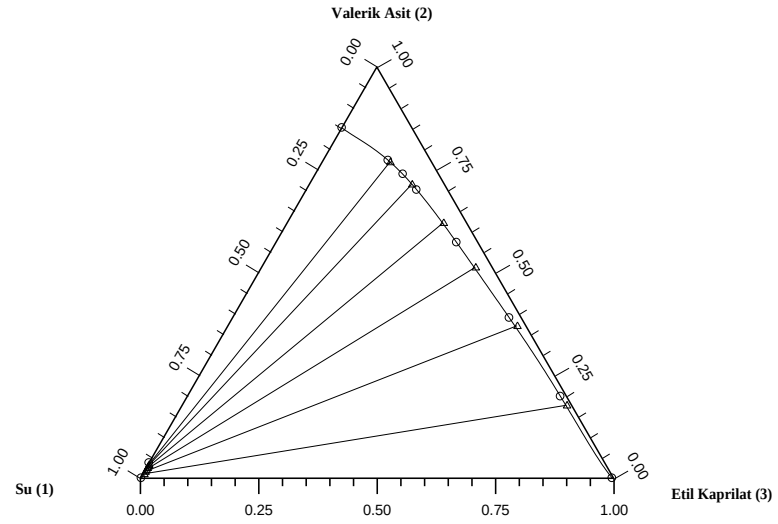
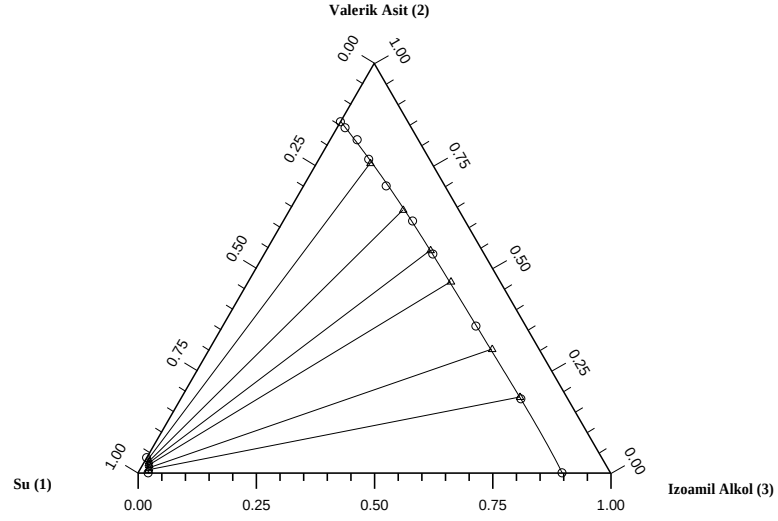
Tablo 4.6. Su (1) – valerik asit (2) – çözücü (3) sistemlerine ait deneysel bağlantı doğrusu verileri

Sulu Faz			Organik Faz		
W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃
<i>Dietil Sebakat (3)</i>					
0.9736	0.0189	0.0075	0.0197	0.2172	0.7631
0.9721	0.0258	0.0021	0.0301	0.3491	0.6208
0.9682	0.0305	0.0013	0.0472	0.4863	0.4665
0.9659	0.0329	0.0012	0.0518	0.5797	0.3685
0.9638	0.0351	0.0011	0.0595	0.6693	0.2712
0.9615	0.0375	0.0010	0.0799	0.7548	0.1653
<i>Dietil Süksinat (3)</i>					
0.9827	0.0132	0.0041	0.0456	0.1923	0.7621
0.9786	0.0195	0.0019	0.0632	0.3387	0.5981
0.9738	0.0247	0.0015	0.0826	0.4705	0.4469
0.9712	0.0274	0.0014	0.0900	0.5701	0.3399
0.9688	0.0299	0.0013	0.1033	0.6542	0.2425
0.9666	0.0323	0.0011	0.1123	0.7169	0.1708
<i>Dietil Malonat (3)</i>					
0.9709	0.0146	0.0145	0.0531	0.2287	0.7182
0.9692	0.0198	0.0110	0.0739	0.3540	0.5721
0.9676	0.0225	0.0099	0.0850	0.4382	0.4768
0.9659	0.0265	0.0076	0.0968	0.5437	0.3595
0.9646	0.0311	0.0043	0.1089	0.6405	0.2506
0.9625	0.0334	0.0041	0.1194	0.7339	0.1467
<i>İzoamil Alkol (3)</i>					
0.9746	0.0079	0.0175	0.1002	0.1955	0.7043
0.9717	0.0125	0.0158	0.1005	0.3024	0.5971
0.9676	0.0198	0.0126	0.1054	0.4671	0.4275
0.9667	0.0236	0.0097	0.1103	0.5436	0.3461
0.9635	0.0282	0.0083	0.1191	0.6421	0.2388
0.9624	0.0335	0.0041	0.1314	0.7360	0.1326
<i>Etil Kaprilat (3)</i>					
0.9875	0.0106	0.0019	0.0115	0.1934	0.7951
0.9821	0.0162	0.0017	0.0198	0.3704	0.6098
0.9777	0.0208	0.0015	0.0365	0.5128	0.4507
0.9732	0.0255	0.0013	0.0501	0.6211	0.3288
0.9695	0.0294	0.0011	0.0699	0.7146	0.2155
0.9659	0.0331	0.0010	0.0892	0.7685	0.1423
<i>Etil Valerat (3)</i>					
0.9841	0.0105	0.0054	0.0401	0.2075	0.7524
0.9794	0.0159	0.0047	0.0522	0.3549	0.5929
0.9750	0.0211	0.0039	0.0792	0.4937	0.4271
0.9701	0.0265	0.0034	0.0891	0.6053	0.3056
0.9677	0.0300	0.0023	0.0983	0.6915	0.2102
0.9650	0.0340	0.0010	0.1104	0.7756	0.1140

Sistemlere ait çözünürlük diyagramları ise Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. Bu sistemlere ait çözünürlük eğrilerinin “Tip II” şeklinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. Su (1) - valerik asit (2) - (dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları. 298.2 K. o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu



Şekil 4.8. Su (1) - valerik asit (2) - (izoamil alkol, etil kaprilat, etil valerat) (3) sistemlerine ait çözünürlük diyagramları. 298.2 K. o: çözünürlük eğrisi, Δ: bağlantı doğrusu

Su – valerik asit – çözücü sistemlerinde valerik asidin deneysel olarak bulunan dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri Tablo 4.7’ de verilmiştir.

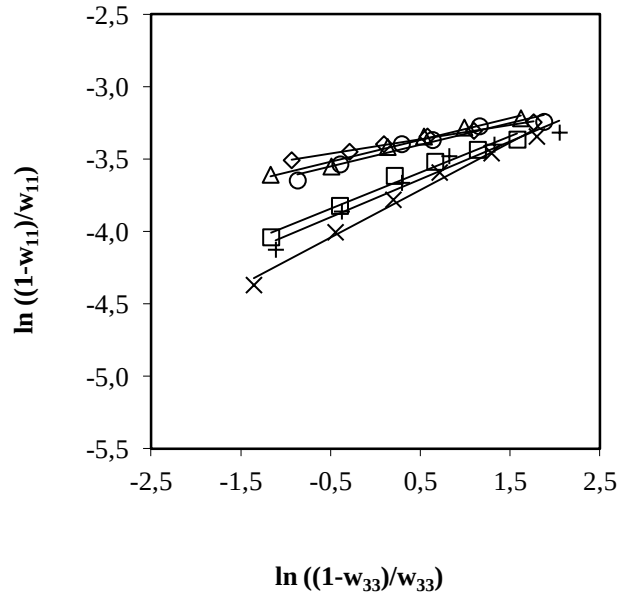
Tablo 4.7. Su (1) - valerik asit (2)- çözücü (3) sistemlerine ait deneysel dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, 298.2 K.

d_1	d_2	S
<i>Dietil Sebakat</i>		
0.0202	11.49	568.81
0.0310	13.53	436.45
0.0488	15.94	326.64
0.0536	17.62	328.73
0.0617	19.07	309.08
0.0831	20.13	242.24
<i>Dietil Süksinat</i>		
0.0464	14.57	314.01
0.0646	17.37	268.89
0.0848	19.05	224.65
0.0927	20.81	224.49
0.1066	21.88	205.25
0.1162	22.20	191.05
<i>Dietil Malonat</i>		
0.0547	15.66	286.29
0.0762	17.88	234.65
0.0878	19.48	221.87
0.1002	20.52	204.79
0.1129	20.59	182.37
0.1241	21.97	177.03
<i>İzoamil Alkol</i>		
0.1028	24.75	228.40
0.1034	24.19	233.95
0.1089	23.59	216.62
0.1141	23.03	201.84
0.1236	22.77	184.22
0.1365	21.97	160.95
<i>Etil Kaprilat</i>		
0.0116	18.25	1443.10
0.0202	22.86	1131.68
0.0373	24.65	660.86
0.0515	24.36	473.01
0.0721	24.31	337.17
0.0923	23.22	251.57
<i>Etil Valerat</i>		
0.0407	19.76	457.49
0.0533	22.32	351.50
0.0812	23.40	288.18
0.0918	22.84	248.80
0.1016	23.05	226.87
0.1144	22.81	199.39

İncelenen sistemlere ait Othmer–Tobias korelasyon katsayıları Tablo 4.8 ve Şekil 4.9’ da verilmiştir.

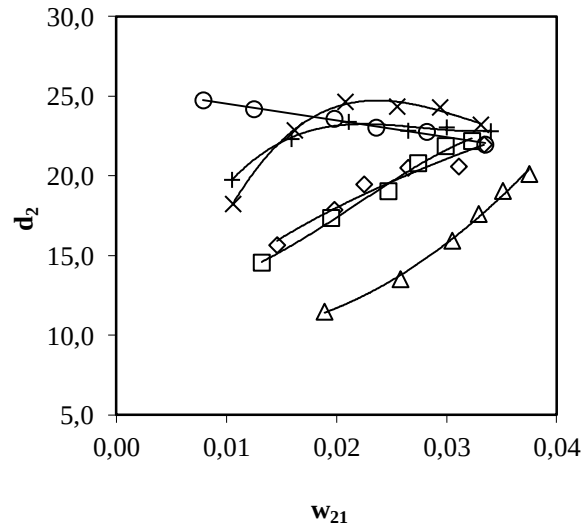
Tablo 4.8. Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde Othmer-Tobias Korelasyonuna ait korelasyon katsayıları

Çözücü	a	b	R ²
Dietil sebakat	0.1499	-3.4434	0.9817
Dietil süksinat	0.2501	-3.7176	0.9806
Dietil malonat	0.0986	-3.4123	0.9937
İzoamil alkol	0.1507	-3.4786	0.9486
Etil Kaprilat	0.3271	-3.8781	0.9871
Etil Valerat	0.2627	-3.7725	0.9613



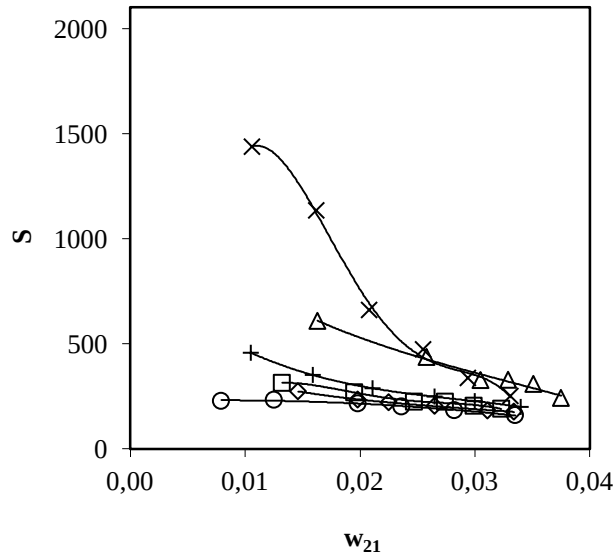
Şekil 4.9. Su (1) - valerik asit (2)- çözücü (3) sistemlerine ait Otmer-Tobias Korelasyonları, 298.2 K. Δ; Dietil sebakat, □; Dietil süksinat, ◇; Dietil malonat, ○; İzoamil alkol, x; Etil kaprilat, +; Etil valerat

Su – valerik asit – çözücü (dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat) sistemlerine ait dağılım katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi ise Şekil 4.10’ da sunulmuştur.



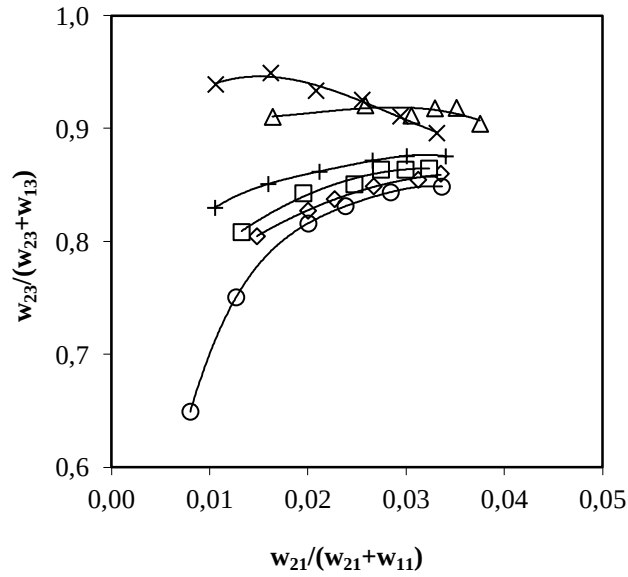
Şekil 4.10. Su (1)- valerik asit (2)- çözücü (3) sistemlerinde dağılım katsayılarının rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi. Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, x ; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Daha sonra her bir çözücü sistemi için ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi incelenmiştir. Su – valerik asit – çözücü (dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat) sistemleri için ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.11’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerinde ayırma faktörlerinin rafinat fazdaki asit konsantrasyonuna göre değişimi Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, x ; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemlerine ait seçicilik diyagramı ise Şekil 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Su (1) - valerik asit (2) - çözücü (3) sistemleri seçicilik diyagramı, 298.2 K.
 Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Su – valerik asit – çözücü (dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat) sistemleri incelendiğinde ise her altı sistemin de büyük bir çözünmezlik alanına sahip olduğu görülmektedir. Su ve valerik asidin karşılıklı olarak sınırlı çözünürlükleri söz konusu olduğundan bu sistemlere ait üçgen diyagramlar “Tip II” diyagramlardır. Bu asit için her bir çözücünde dağılma katsayısı değerlerinin 1’den büyük olduğu görülmektedir. En büyük dağılma katsayısı değerleri çözücü olarak izoamil alkol kullanılması durumunda, en büyük ayırma faktörü değerleri ise çözücü olarak etil kaprilat kullanılması durumunda elde edilmiştir. Yine etil kaprilatın seçiciliği diğer çözücülere göre daha yüksektir.

Su – valerik asit – çözücü sistemlerinde ise; dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat çözücüleri için Othmer-Tobias korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9817, 0.9806, 0.9937, 0.9486, 0.9871 ve 0.9613 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları değerleri deneysel verilerin güvenilir olduğunu göstermektedir.

4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON DENEMELERİNE AİT VERİLER

4.2.1. Su – Formik Asit – (Amin + Çözücü) Sistemleri

4.2.1.1. Formik Asidin Su ve Çeşitli Çözücüler Arasındaki Dağılımı

Başlangıç konsantrasyonu ağırlık % 10.0 (2.17 mol/L) olan formik asidin amin bulunmayan ortamda saf çözücüler kullanılarak sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılım katsayısı ve etkinlik değerleri Tablo 4.9’ da sunulmuştur.

Tablo 4.9. Formik asidin saf çözücülerle sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılım katsayıları ve ekstraksiyon etkinlikleri

Çözücü	$C_{FA,raf}$ (mol/L)	$C_{FA,org}$ (mol/L)	d_{FA}	E (%)
Dietil Sebakat	1.9505	0.2220	0.1138	10.22
Dietil Süksinat	1.6329	0.5396	0.3305	24.84
Dietil Malonat	1.6584	0.5141	0.3100	23.66
İzoamil Alkol	1.4402	0.7322	0.5084	33.71
Etil Kaprilat	2.0631	0.1094	0.0530	5.04
Etil Valerat	1.9727	0.1998	0.1013	9.20

4.2.1.2. Su (1) – Formik Asit (2) – (Amin + Çözücü) (3) Sistemlerine ait Reaktif Ekstraksiyon Sonuçları

Formik asidin tripropil amin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat kullanıldığı durumda; organik fazda bulunan amin konsantrasyonu (C_M), denge halinde rafinat ($C_{FA,raf}$) ve organik ($C_{FA,org}$) fazlarda bulunan asit konsantrasyonları, dağılım katsayıları (d_{FA}), yükleme faktörleri (Z) ile yüzde ekstraksiyon etkinliği değerleri (E) Tablo 4.10’ da verilmiştir.

Tablo 4.10. Su (1) - Formik Asit (2) - (TPA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{FA0} = 2.17$ mol/L.

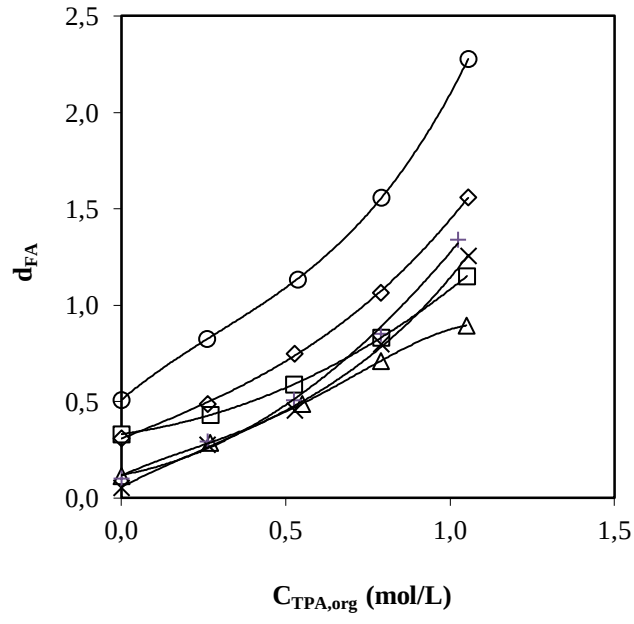
Amin	Çözücü	C_M (mol/L)	$C_{FA,raf}$ (mol/L)	$C_{FA,org}$ (mol/L)	d_{FA}	Z	E (%)
Tripropil Amin	Dietil Sebakat	0	1.9505	0.2220	0.1138	-	10.22
		0.2697	1.6884	0.4841	0.2867	1.7950	22.28
		0.5499	1.4597	0.7128	0.4883	1.2962	32.81
		0.7893	1.2699	0.9026	0.7108	1.1435	41.55
		1.0500	1.1466	1.0259	0.8947	0.9770	47.22
	Dietil Süksinat	0	1.6329	0.5396	0.3305	-	24.84
		0.2710	1.5180	0.6545	0.4312	2.4151	30.13
		0.5250	1.3672	0.8053	0.5890	1.5339	37.07
		0.7903	1.1858	0.9867	0.8321	1.2485	45.42
		1.0512	1.0102	1.1623	1.1506	1.1057	53.50
	Dietil Malonat	0	1.6584	0.5141	0.3100	-	23.66
		0.2623	1.4600	0.7125	0.4880	2.7164	32.80
		0.5267	1.2422	0.9303	0.7489	1.7663	42.82
		0.7891	1.0519	1.1206	1.0653	1.4201	51.58
		1.0549	0.8486	1.3239	1.5601	1.2550	60.94
	İzoamil Alkol	0	1.4402	0.7322	0.5084	-	33.71
		0.2605	1.1900	0.9825	0.8256	3.7716	45.22
		0.5366	1.0183	1.1542	1.1335	2.1510	53.13
		0.7908	0.8492	1.3233	1.5583	1.6734	60.91
		1.0556	0.6627	1.5098	2.2783	1.4303	69.50
	Etil Kaprilat	0	2.0631	0.1094	0.0530	-	5.04
		0.2618	1.7015	0.4710	0.2768	1.7991	21.68
		0.5275	1.4937	0.6788	0.4544	1.2868	31.25
		0.7904	1.2081	0.9644	0.7983	1.2201	44.39
		1.0558	0.9628	1.2097	1.2564	1.1458	55.68
	Etil Valerat	0	1.9727	0.1998	0.1013	-	9.20
		0.2620	1.6792	0.4933	0.2938	1.8828	22.71
		0.5246	1.4410	0.7315	0.5076	1.3944	33.67
		0.7891	1.1728	0.9997	0.8524	1.2669	46.02
		1.0240	0.9282	1.2443	1.3406	1.2151	57.28

Formik asidin dibenzil amin ile reaktif ekstraksiyonunda ise organik fazda bulunan amin konsantrasyonu (C_M), denge halinde rafinat ($C_{FA,raf}$) ve organik ($C_{FA,org}$) fazda bulunan asit konsantrasyonları, dağılma katsayıları (d_{FA}), yükleme faktörleri (Z) ile yüzde ekstraksiyon etkinliği değerleri (E) Tablo 4.11' de verilmiştir.

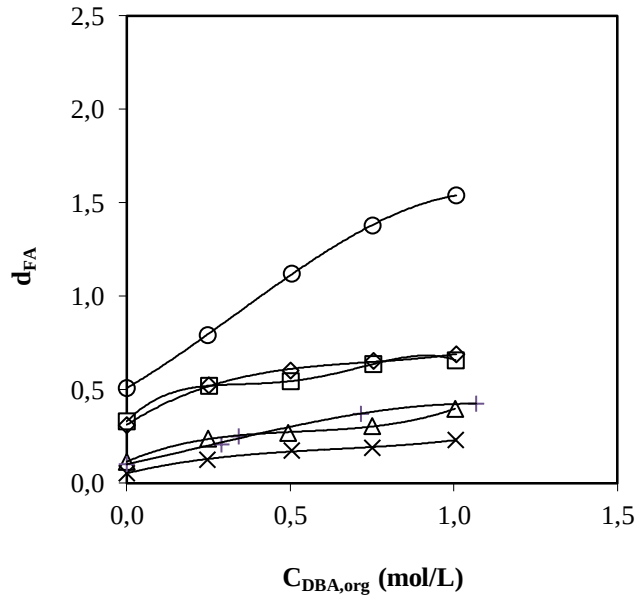
Tablo 4.11. Su (1) - Formik Asit (2) - (DBA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{FA0}=2.17$ mol/L.

Amin	Çözücü	C_M (mol/L)	$C_{FA,raf}$ (mol/L)	$C_{FA,org}$ (mol/L)	d_{FA}	Z	E (%)
Dibenzil Amin	Dietil Sebakat	0	1.9505	0.2220	0.1138	-	10.22
		0.2487	1.7550	0.4175	0.2379	1.6787	19.22
		0.4934	1.7127	0.4598	0.2685	0.9319	21.16
		0.7504	1.6647	0.5078	0.3050	0.6767	23.37
		1.0042	1.5549	0.6176	0.3972	0.6150	28.43
	Dietil Süksinat	0	1.6329	0.5396	0.3305	-	24.84
		0.2515	1.4288	0.7437	0.5205	2.9571	34.23
		0.5013	1.4060	0.7665	0.5452	1.5290	35.28
		0.7537	1.3273	0.8452	0.6368	1.1214	38.90
		1.0057	1.3112	0.8613	0.6569	0.8564	39.65
	Dietil Malonat	0	1.6584	0.5141	0.3100	-	23.66
		0.2509	1.4264	0.7461	0.5231	2.9737	34.34
		0.5009	1.3559	0.8166	0.6023	1.6303	37.59
		0.7545	1.3137	0.8588	0.6537	1.1382	39.53
		1.0075	1.2862	0.8863	0.6891	0.8797	40.80
	İzoamil Alkol	0	1.4402	0.7322	0.5084	-	33.71
		0.2475	1.2126	0.9599	0.7916	3.8784	44.18
		0.5045	1.0244	1.1481	1.1208	2.2757	52.85
		0.7515	0.9135	1.2590	1.3782	1.6753	57.95
		1.0072	0.8555	1.3170	1.5395	1.3076	60.62
	Etil Kaprilat	0	2.0631	0.1094	0.0530	-	5.04
		0.2465	1.9310	0.2415	0.1251	0.9797	11.12
		0.5044	1.8500	0.3225	0.1743	0.6394	14.84
		0.7506	1.8275	0.3450	0.1888	0.4596	15.88
		1.0057	1.7652	0.4073	0.2307	0.4050	18.75
	Etil Valerat	0	1.9727	0.1998	0.1013	-	9.20
		0.2894	1.8000	0.3725	0.2069	1.2871	17.15
		0.3422	1.7380	0.4345	0.2500	1.2697	20.00
		0.7159	1.5852	0.5873	0.3705	0.8204	27.03
		1.0681	1.5247	0.6478	0.4249	0.6065	29.82

Elde edilen bu veriler yardımıyla organik fazdaki amin konsantrasyonuna bağlı olarak formik asidin organik ve rafınat fazlar arasındaki dağılma katsayıları Şekil 4.13' te, yükleme faktörleri ise Şekil 4.14.'te grafiksel olarak gösterilmiştir.

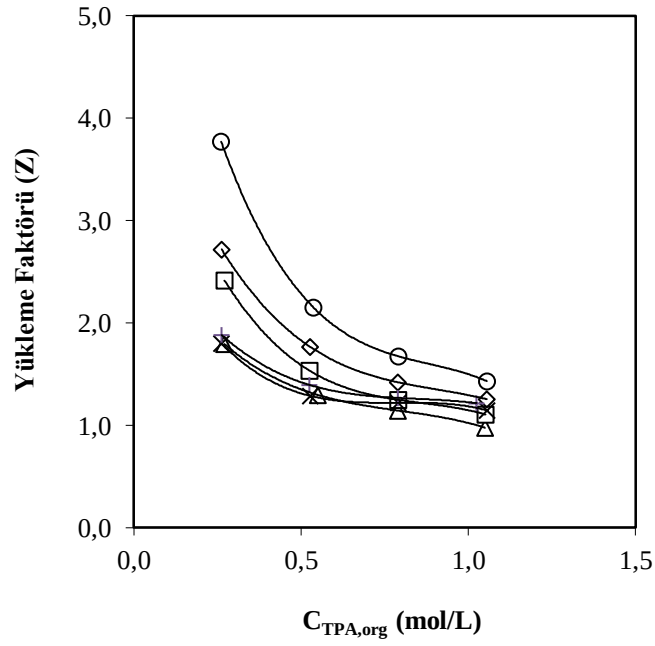


(a)

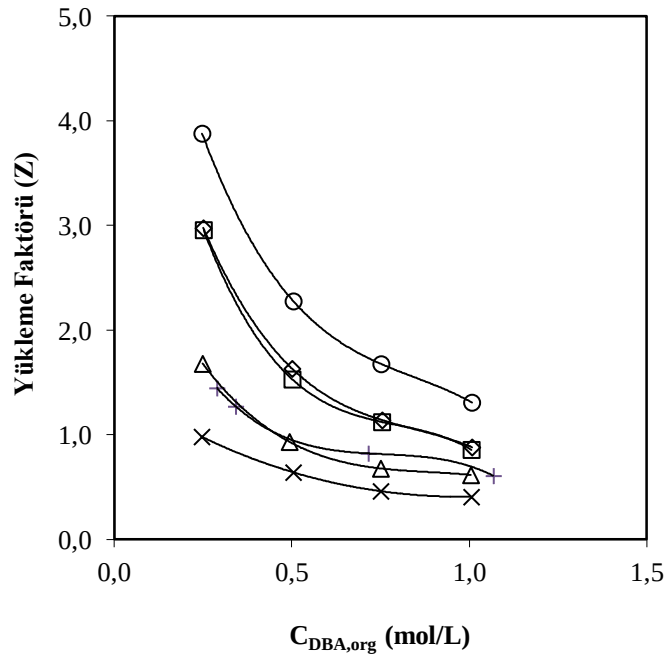


(b)

Şekil 4.13. Formik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için dağılma katsayılarının amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi. Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat



(a)



(b)

Şekil 4.14. Formik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için yükleme faktörlerinin amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi. Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Formik asidin ayrılmasının incelendiği denemelerde başlangıç asit çözeltisi olarak formik asidin ağı. %10'luk sulu çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Şekil 4.13'teki grafiklerden de görüldüğü gibi organik fazda ekstraktan konsantrasyonu arttıkça formik asidin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılma katsayılarının arttığı görülmüştür. Bu artış, beklenen bir sonuç olmakla birlikte DBA durumunda daha sınırlıdır. Saf çözücüler durumunda 1'in altında olan formik asit dağılma katsayısı değerleri, reaktif ekstraksiyon yönteminde, aminin konsantrasyonuna bağlı olarak bazı durumlarda 1'in üstüne çıkmıştır. Bu durum, amin varlığında kimyasal ekstraksiyonun etkili olduğunu göstermektedir. Ekstraktanlar açısından incelendiğinde ise TPA'nın DBA'ya göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Seyrelticiler açısından bakıldığında da her iki ekstraktan için de izoamil alkolün diğer seyrelticilere göre en iyi sonuçları verdiği görülmektedir. Amin olarak TPA kullanılması durumunda diğer çözücüler açısından belirgin bir farklılık olmakla birlikte, DBA kullanılması durumunda aşağıdaki gibi bir sıralamanın olduğu söylenebilir:

izoamil alkol > dietil malonat ≈ dietil süksinat > etil kaprilat ≈ etilvalerat ≈ dietil sebakat

Şekil 4.14'teki grafiklerden yükleme faktörleri incelendiğinde, DBA'nın etil kaprilat, etil valerat ve dietil sebakat ile seyreltildiği durumlar hariç, diğer bütün varyasyonlarda 1'in üzerinde yükleme faktörlerinin elde edildiği görülmektedir. Yükleme faktörünün 1'den büyük olması, birim aminin bağlamış olduğu asit miktarının da 1'den fazla olduğu anlamına gelmekte, dolayısıyla aminin performansının bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir.

4.2.2. Su – Valerik Asit – (Amin + Çözücü) Sistemleri

4.2.2.1. Valerik Asidin Su ve Çeşitli Çözücüler Arasındaki Dağılımı

Başlangıç konsantrasyonu ağırlık % 3.4 (0.3329 mol/L) olan valerik asidin amin bulunmayan ortamda saf çözücüler kullanılarak sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılım katsayısı ve etkinlik değerleri Tablo 4.12’ de sunulmuştur.

Tablo 4.12. Valerik asidin saf çözücülerle sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ait dağılım katsayıları ve ekstraksiyon etkinlikleri

Çözücü	$C_{VA,raf}$ (mol/L)	$C_{VA,org}$ (mol/L)	d_{VA}	E (%)
Dietil Sebakat	0.0282	0.3047	10.80	91.53
Dietil Süksinat	0.0263	0.3067	11.66	92.10
Dietil Malonat	0.0271	0.3059	11.29	91.86
İzoamil Alkol	0.0127	0.3203	25.22	96.19
Etil Kaprilat	0.0383	0.2946	7.69	88.50
Etil Valerat	0.0262	0.3067	11.71	92.13

4.2.2.2. Su (1) – Valerik Asit (2) – (Amin + Çözücü) (3) Sistemlerine ait Reaktif Ekstraksiyon Sonuçları

Valerik asidin tripropil amin ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak dietil sebakat, dietil süksinat, dietil malonat, izoamil alkol, etil kaprilat ve etil valerat kullanıldığı durumda; organik fazda bulunan amin konsantrasyonu (C_M), denge halinde rafinat ($C_{VA,raf}$) ve organik ($C_{VA,org}$) fazlarda bulunan asit konsantrasyonları, dağılım katsayıları (d_{VA}), yükleme faktörleri (Z) ile yüzde ekstraksiyon etkinliği değerleri (E) Tablo 4.13’ te verilmiştir.

Tablo 4.13. Su (1) - Valerik Asit (2) - (TPA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{VA0}=0.3329$ mol/L.

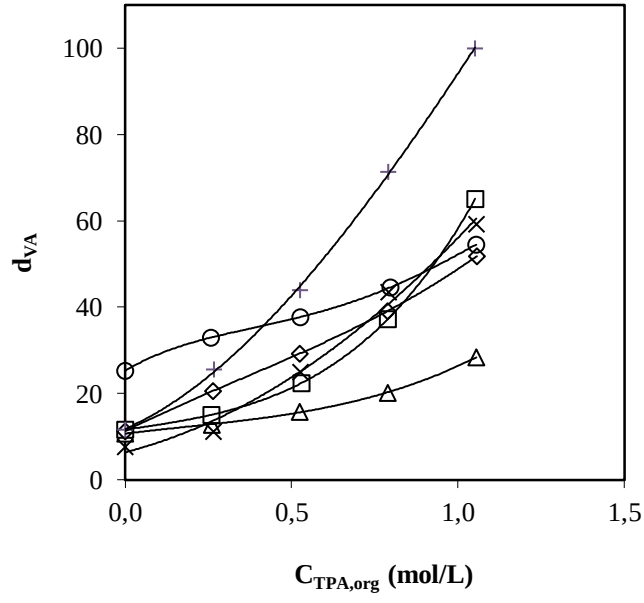
Amin	Çözücü	C_M (mol/L)	$C_{VA,raf}$ (mol/L)	$C_{VA,org}$ (mol/L)	d_{VA}	Z	E (%)
Tripropil Amin	Dietil Sebakat	0	0.0282	0.3047	10.80	-	91.53
		0.2603	0.0241	0.3088	12.81	1.1863	92.76
		0.5244	0.0198	0.3131	15.81	0.5971	94.05
		0.7891	0.0157	0.3172	20.20	0.4020	95.28
		1.0553	0.0113	0.3216	28.46	0.3047	96.61
	Dietil Süksinat	0	0.0263	0.3067	11.66	-	92.10
		0.2591	0.0207	0.3122	15.08	1.2049	93.78
		0.5299	0.0142	0.3187	22.44	0.6014	95.73
		0.7894	0.0087	0.3242	37.26	0.4107	97.39
		1.0522	0.0050	0.3279	65.58	0.3116	98.50
	Dietil Malonat	0	0.0271	0.3059	11.29	-	91.86
		0.2640	0.0154	0.3175	20.62	1.2027	95.37
		0.5246	0.0110	0.3219	29.26	0.6136	96.70
		0.7886	0.0083	0.3246	39.11	0.4116	97.51
		1.0571	0.0063	0.3266	51.84	0.3090	98.11
	İzoamil Alkol	0	0.0127	0.3203	25.22	-	96.19
		0.2577	0.0098	0.3231	32.97	1.2538	97.06
		0.5264	0.0086	0.3243	37.71	0.6161	97.42
		0.7972	0.0073	0.3256	44.60	0.4084	97.81
		1.0550	0.0060	0.3269	54.48	0.3099	98.20
	Etil Kaprilat	0	0.0383	0.2946	7.69	-	88.50
		0.2653	0.0272	0.3057	11.24	1.1523	91.83
		0.5269	0.0128	0.3201	25.01	0.6075	96.16
		0.7916	0.0075	0.3254	43.39	0.4111	97.75
		1.0558	0.0055	0.3274	59.53	0.3101	98.35
	Etil Valerat	0	0.0262	0.3067	11.71	-	92.13
		0.2668	0.0125	0.3204	25.63	1.2009	96.25
		0.5255	0.0074	0.3255	43.99	0.6194	97.78
		0.7905	0.0046	0.3283	71.37	0.4153	98.62
		1.0513	0.0033	0.3296	99.88	0.3135	99.01

Valerik asidin dibenzil amin ile reaktif ekstraksiyonunda ise organik fazda bulunan amin konsantrasyonu (C_M), denge halinde rafinat ($C_{VA,raf}$) ve organik ($C_{VA,org}$) fazda bulunan asit konsantrasyonları, dağılma katsayıları (d_{VA}), yükleme faktörleri (Z) ile yüzde ekstraksiyon etkinliği değerleri (E) Tablo 4.14' te verilmiştir.

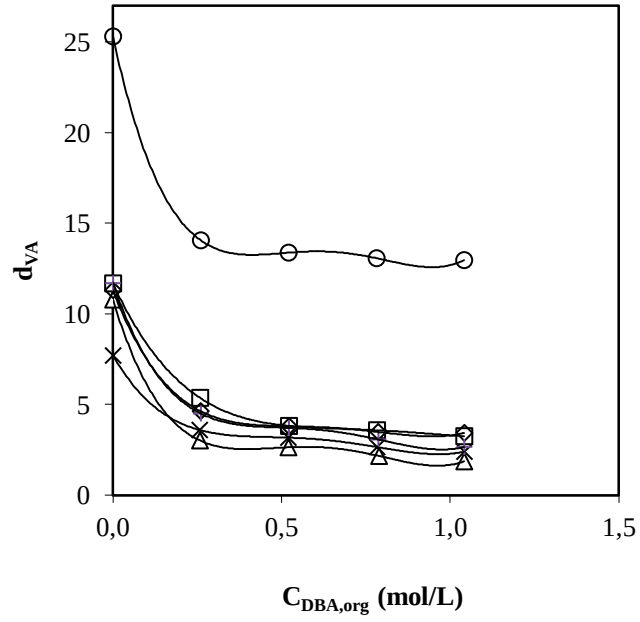
Tablo 4.14. Su (1) - Valerik Asit (2) - (DBA + Çözücü) (3) sistemlerine ait reaktif ekstraksiyon verileri, $C_{VA0}=0.3329$ mol/L.

Amin	Çözücü	C_M (mol/L)	$C_{VA,raf}$ (mol/L)	$C_{VA,org}$ (mol/L)	d_{VA}	E (%)
Dibenzil Amin	Dietil Sebakat	0	0.0282	0.3047	10.80	91.53
		0.2576	0.0829	0.2500	3.02	75.10
		0.5197	0.0915	0.2414	2.64	72.51
		0.7884	0.1054	0.2275	2.16	68.34
		1.0409	0.1163	0.2166	1.86	65.06
	Dietil Süksinat	0	0.0263	0.3067	11.66	92.10
		0.2581	0.0523	0.2806	5.37	84.29
		0.5214	0.0691	0.2638	3.82	79.24
		0.7823	0.0727	0.2602	3.58	78.16
		1.0410	0.0783	0.2546	3.25	76.48
	Dietil Malonat	0	0.0271	0.3059	11.29	91.86
		0.2597	0.0591	0.2738	4.63	82.25
		0.5217	0.0694	0.2635	3.80	79.15
		0.7859	0.0742	0.2587	3.49	77.71
		1.0413	0.0751	0.2578	3.43	77.44
	İzoamil Alkol	0	0.0127	0.3203	25.22	96.19
		0.2602	0.0221	0.3108	14.06	93.36
		0.5203	0.0232	0.3097	13.35	93.03
		0.7812	0.0237	0.3092	13.05	92.88
		1.0408	0.0238	0.3091	12.99	92.85
	Etil Kaprilat	0	0.0383	0.2946	7.69	88.50
		0.2568	0.0725	0.2604	3.59	78.22
		0.5196	0.0798	0.2531	3.17	76.03
		0.7828	0.0912	0.2417	2.65	72.60
		1.0415	0.0980	0.2349	2.40	70.56
	Etil Valerat	0	0.0262	0.3067	11.71	92.13
		0.2603	0.0605	0.2724	4.50	81.83
		0.5211	0.0707	0.2622	3.71	78.76
		0.7864	0.0818	0.2511	3.07	75.43
		1.0411	0.0909	0.2420	2.66	72.69

Elde edilen bu veriler yardımıyla organik fazdaki amin konsantrasyonuna bağlı olarak valerik asidin organik ve rafine fazlar arasındaki dağılım katsayıları Şekil 4.15'te, yükleme faktörleri ise Şekil 4.16.'da grafiksel olarak gösterilmiştir.

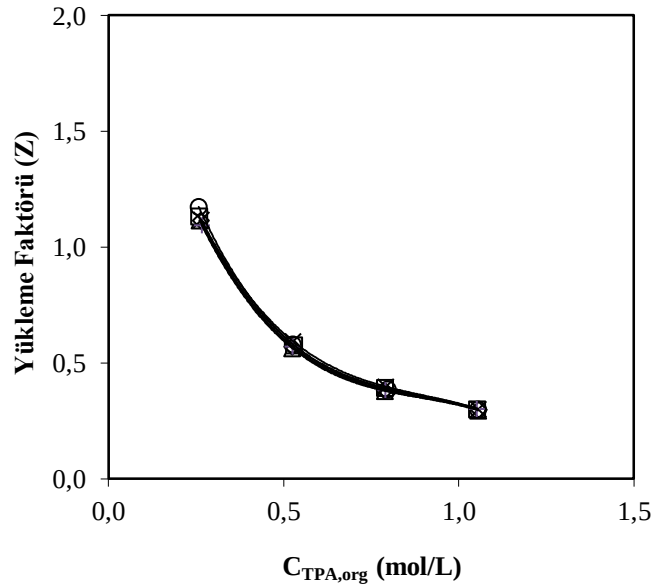


(a)



(b)

Şekil 4.15. Valerik asidin (a) tripropil amin (TPA) ve (b) dibenzil amin (DBA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için dağılım katsayılarının amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi. Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat



Şekil 4.16. Valerik asidin tripropil amin (TPA) ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan farklı çözücüler için yükleme faktörlerinin amin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi. Δ ; Dietil sebakat, $\square$; Dietil süksinat, $\diamond$; Dietil malonat, $\circ$; İzoamil alkol, $\times$; Etil kaprilat, $+$; Etil valerat

Valerik asidin ayrılmasının incelendiği denemelerde ise başlangıç asit çözeltisi olarak sınırlı çözünürlükten dolayı valerik asidin ağırlık % 3.4'lük sulu çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 3.3 (a)'da gösterilen sonuçlara göre, ekstraktan olarak TPA kullanılması halinde, dağılma katsayıları, artan amin konsantrasyonuna bağlı olarak çok yükselmiştir. En iyi sonucu etil valerat ve en kötü sonucu dietil sebakat vermekle birlikte, bu seyreltici durumunda dahi dağılma katsayı 28'nin üstünde çıkmıştır. Diğer seyrelticiler arasında performans açısından bir ayırım yapmanın pek mümkün olmadığı görülmektedir. TPA'nın aksine, ekstraktan olarak DBA kullanılması durumunda ise dağılma katsayıları, organik fazdaki amin konsantrasyonuna bağlı olarak azalma göstermiştir (Şekil 4.15 (b)). Bu durum, muhtemelen DBA'nın valerik asitle oluşturduğu kompleksin suda çözündüğü şeklinde açıklanabilir. Ayrıca DBA konsantrasyonunun artmasıyla birlikte organik fazda bulunan çözücünün miktarının oransal olarak azalması da dağılma katsayısının azalmasına katkıda bulunmuştur. Kompleksin oluşmaması dolayısıyla yükleme faktörlerinin fiziksel bir anlamı olmayacağından bu denemelere ait yükleme faktörleri hesaplanmamıştır. Dolayısıyla bundan sonraki aşamalarda membran fazında DBA kullanımının uygun olmayacağı sonucu ortaya çıkmıştır.

4.3. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER

4.3.1 Ayırma İşlemi Üzerine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi

Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait denemelerin ilk aşamasında ayırma etkinliği üzerine farklı parametrelerin etkisini incelemek üzere, her bir asit ile çeşitli çalışma koşullarında denemeler yapılmıştır. Bu aşamada denemeler süresince sadece besleme fazında kalan asidin zamanla değişimi incelenerek membran fazındaki karıştırmanın, asit türünün, başlangıç asit konsantrasyonunun, taşıyıcı türünün ve konsantrasyonunun, seyrelticilerin ve sıyırma fazı konsantrasyonunun ayırma üzerine etkileri gözlenmiştir.

Sıvı-sıvı denge verileri ve reaktif ekstraksiyon çalışmalarında olduğu gibi bu aşamada da karboksilli asit olarak molekül büyüklüğü bakımından en küçük yapıya sahip formik asit ile daha büyük molekül yapısına sahip valerik asit temel asitler olarak seçilmiş olup, bazı durumlarda asitlerin içerdiği C sayısının ayırma üzerine etkisini gözlemleyebilmek için asetik ve propiyonik asitler de kullanılmıştır.

Formik Asit ile Yapılan Denemeler

Formik asit ile yapılan ilk denemelerde *besleme / membran / sıyırma* fazlarının hacimce oranları sırasıyla 1:2:1 şeklinde alınmıştır. Bu denemelerde kullanılan varyasyonlar ve bunlara ait bileşenlerin parametreleri Tablo 4.15' te özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.15. Formik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, *besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranının 1:2:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler

Deney No	Besleme Fazı Başlangıç Konsantrasyonu, C _{FA0} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı Konsantrasyonu, C _{NaOH} (N)	Membran fazda karıştırma	
		Taşıyıcı		Seyreltici			
		Türü	Konsantrasyonu, C _M (mol/L)				
1	10.00	TPA	0.53	DESE	0.1	-	
2						+	
3			1.05			-	
4						+	
5			0.53	IAA	0.1	-	
6						+	
7					3.0	+	
8					0.1	-	
9			1.06			+	
10					3.0	+	
11					0.53	0.1	-
12							
13			1.06	-			
14				+			
15			0.53	EV	0.1	-	
16						+	
17			1.06			-	
18						+	
19		DBA	0.52	DESE	0.1	+	
20			1.04			+	
21			0.52	IAA		+	
22			1.04			+	
23			0.52	EC		+	
24			1.04			+	
25			0.52	EV		+	
26			1.04			+	

Yukarıdaki denemelerde, her bir karıştırma süresi sonunda besleme fazında kalan asit miktarları sistem dengeye ulaşınca kadar belirli aralıklarla analiz edilmiştir. Her bir denemeye ait sonuçlar Tablo 4.16’da deney numaralarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 4.16. Formik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar (*besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranı 1:2:1).

Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)
1	0	10.00	2	0	10.00
	60	9.02		10	8.89
	120	8.74		30	7.59
	180	8.56		60	6.06
	300	8.03		90	5.36
	420	7.50		150	4.49
	540	7.00		210	4.16
	660	6.33		270	3.86
	780	5.74		390	3.64
	900	4.98		510	3.35
	1020	4.57		630	3.11
	1140	3.88		750	3.07
	1200	3.73		870	3.06
	1260	3.50			
	1320	3.35			
	1380	3.37			
	1500	3.36			
3	0	10.00	4	0	10.00
	10	8.99		5	8.6
	50	7.70		20	6.38
	90	6.23		40	4.76
	150	5.02		60	3.99
	210	4.35		120	3.12
	270	3.41		180	2.74
	330	2.91		240	2.25
	390	2.59		300	2.05
	450	2.39		360	1.74
	510	2.18		450	1.48
	570	2.15		510	1.36
	630	2.14		600	1.35
	690	2.14			
5	0	10.00	6	0	10.00
	10	7.79		10	7.05
	30	6.75		25	5.39
	60	6.15		40	3.51
	180	4.74		60	2.36
	300	3.34		120	1.74
	420	2.51		180	1.64
	480	2.12		240	1.54
	540	1.88		300	1.55
	660	1.72			
	750	1.68			
	900	1.69			

(Tablo 4.16 devam)

Deney No	t (dak)	C _{FAB} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FAB} (%)
7	0	10.00	8	0	10.00
	10	7.25		10	6.35
	20	6.26		30	5.14
	30	5.57		60	4.20
	60	3.42		120	3.14
	90	2.19		180	2.14
	120	1.79		240	1.30
	150	1.43		300	0.92
	180	1.28		360	0.59
	210	1.15		420	0.42
	240	0.97		510	0.40
	270	0.94		600	0.39
	300	0.94			
9	0	10.00	10	0	10.00
	5	6.02		5	5.03
	10	2.48		10	2.43
	20	1.37		20	1.31
	30	0.73		30	0.80
	50	0.27		40	0.44
	90	0.12		50	0.34
	150	0.08		60	0.20
	210	0.08		90	0.13
	270	0.08		120	0.11
	300	0.08		150	0.11
11	0	10.00	12	0	10.00
	10	9.37		10	8.07
	30	9.01		30	6.97
	50	8.67		60	5.46
	90	8.10		120	4.31
	120	7.80		180	3.98
	180	7.04		300	3.67
	240	6.23		420	3.47
	300	5.81		540	3.30
	360	5.32		660	3.04
	420	5.07		810	2.94
	480	5.06		900	2.94
	600	5.04			
	690	5.04			

(Tablo 4.16 devam)

Deney No	t (dak)	C _{FAB} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FAB} (%)
13	0	10.00	14	0	10.00
	10	8.64		10	7.77
	30	7.33		20	6.18
	60	6.47		30	4.94
	120	5.37		40	3.63
	210	4.34		50	2.93
	270	3.85		60	2.40
	330	3.39		80	1.82
	390	2.85		100	1.39
	450	2.36		120	0.99
	510	1.98		140	0.71
	570	1.88		160	0.60
	630	1.83		180	0.51
	690	1.82		240	0.39
15	0	10.00	16	0	10.00
	10	8.51		10	5.79
	20	7.59		20	4.76
	60	6.43		50	4.01
	120	5.47		90	3.47
	210	4.45		180	2.94
	270	3.97		240	2.77
	390	3.64		360	2.46
	510	3.49		480	2.32
	630	3.47		600	2.30
17	0	10.00	18	0	10.00
	10	7.18		10	5.60
	20	6.11		20	3.39
	50	5.12		30	1.93
	90	4.36		50	1.02
	120	3.61		80	0.57
	180	2.91		110	0.39
	240	1.86		140	0.31
	300	1.03		190	0.30
	360	0.46		240	0.30
	420	0.32		290	0.30
	510	0.30			
	600	0.30			

(Tablo 4.16 devam)

Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)
19	0	10.00	20	0	10.00
	10	8.18		10	6.85
	20	7.35		20	6.22
	30	6.84		30	5.61
	60	6.22		40	5.29
	90	5.76		50	4.92
	120	5.38		60	4.51
	180	5.14		90	4.04
	240	4.98		120	3.82
	300	4.82		180	3.37
	360	4.64		240	3.23
	420	4.61		300	3.19
	480	4.60		360	3.04
	540	4.60		420	3.07
21	0	10.00	22	0	10.00
	10	7.63		10	7.79
	20	6.51		20	6.33
	30	5.69		30	4.93
	40	4.81		40	3.45
	50	4.05		50	2.08
	60	3.20		60	1.35
	90	2.39		90	0.85
	120	1.97		120	0.70
	180	1.89		180	0.70
	240	1.89		240	0.70
23	0	10.00	24	0	10.00
	10	8.17		10	7.18
	20	7.79		20	6.56
	30	7.47		30	5.90
	40	7.17		40	5.41
	50	7.00		50	5.06
	60	6.80		60	4.80
	90	6.39		90	4.16
	120	6.05		120	3.71
	180	5.84		180	3.36
	240	5.78		240	3.12
	300	5.74		300	3.12
	360	5.74	26	0	10.00
25	0	10.00		5	6.41
	5	7.38		10	5.26
	10	5.96		20	4.69
	20	5.55		30	4.37
	30	5.43		40	4.23
	40	5.30		50	4.18
	50	5.17		60	4.12
	60	5.02		90	4.11
	75	4.89			
	90	4.76			
	105	4.67			
	120	4.59			
	150	4.59			

Membran fazı hacminin ayırma performansı üzerine etkisini kıyaslayabilmek amacıyla, *besleme / membran / sıyırma* fazlarının hacimce oranları 1:1:1 olacak şekilde denemeler de yapılmıştır. Bu aşamada, daha önceki denemelerden membran fazının karıştırılmasının ayırma etkinliği üzerinde olumlu etkisi gözlemlendiğinden, membran fazı karıştırılarak denemelere devam edilmiştir. İlgili denemelere ait bileşimler Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.17. Formik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, *besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler

Deney No	Besleme Fazı Başlangıç Konsantrasyonu, C _{FA0} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı Konsantrasyonu, C _{NaOH} (N)	Membran fazda karıştırma
		Taşıyıcı		Seyreltici		
		Türü	Konsantrasyonu, C _M (mol/L)			
27	10.00	TPA	0.53	IAA	0.1	+
28					1	
29					2	
30					3	
31			1.06		0	
32					0.1	
33					1	
34					2	
35			0.96		3	
36		DBA	1.04		3	
37		TOA	1.13		3	
38	3.40	TPA	1.06		3	
39	6.00					

Yukarıdaki denemelerde, herbir karıştırma süresi sonunda besleme fazında kalan asit miktarları sistem dengeye ulaşmaya kadar belirli aralıklarla analiz edilmiştir. Herbir denemeye ait sonuçlar Tablo 4.18’de deney numaralarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 4.18. Formik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar (*besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranı 1:1:1).

Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)
27	0	10.00	28	0	10.00
	15	7.05		15	6.96
	30	6.28		30	6.00
	45	5.88		45	5.66
	60	5.72		60	5.49
	90	5.43		90	5.13
	120	5.18		120	4.97
	180	4.91		180	4.71
	240	4.86		240	4.67
	300	4.74		300	4.52
	360	4.73		360	4.47
29	0	10.00	30	0	10.00
	5	8.23		15	7.78
	15	7.00		30	7.26
	30	6.53		45	6.94
	45	6.35		60	6.50
	60	6.16		90	5.99
	90	5.91		120	5.55
	120	5.80		180	5.18
	180	5.60		240	4.96
	240	5.47		300	4.72
	300	5.31		360	4.46
	360	5.13		420	4.27
	420	4.99		480	4.26
	480	4.82			
	540	4.80			
31	0	10	32	0	10.00
	10	7.52		15	7.10
	30	5.74		30	5.84
	60	5.25		45	4.64
	120	4.73		60	4.23
	180	4.29		90	4.07
	240	3.95		135	4.00
	300	3.68		180	3.90
	360	3.71		240	3.75
				300	3.75

(Tablo 4.18 devam)

Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)		Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)
33	0	10.00		34	0	10.00
	15	7.57			15	6.49
	30	6.46			30	6.02
	45	5.59			45	5.74
	60	5.19			60	5.43
	90	4.75			90	4.97
	120	4.40			120	4.61
	180	3.63			180	3.99
	240	2.87			240	3.62
	300	2.43			300	3.25
	360	2.11			360	3.07
	480	1.94			420	2.84
	600	1.95			480	2.71
					540	2.60
					600	2.58
35	0	10.00		36	0	10.00
	15	5.87			10	8.31
	30	4.94			30	7.05
	60	4.36			60	6.09
	120	3.27			120	4.23
	180	2.90			180	2.75
	240	2.60			240	1.56
	300	2.42			300	1.16
	360	2.11			360	0.81
	420	1.86			420	0.79
	480	1.64			480	0.79
	540	1.35				
	600	1.04				
	660	0.87				
	720	0.81				
	780	0.63				
	840	0.43				
	900	0.30				
	960	0.30				
	1020	0.30				
	1080	0.30				
	1140	0.30				

(Tablo 4.18 devam)

Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)	Deney No	t (dak)	C _{FA,B} (%)
37	0	10.00	38	0	3.40
	10	7.92		10	1.54
	20	7.64		20	1.17
	30	7.54		30	0.96
	60	7.13		45	0.81
	120	6.45		60	0.61
	180	5.88		120	0.30
	240	5.40		180	0.12
	300	4.9		240	0.09
	390	4.25		300	0.05
	480	3.63		360	0.05
	540	3.23			
	660	2.91			
	780	2.83			
39	0	6.00			
	10	4.11			
	20	3.83			
	30	3.56			
	45	3.30			
	60	3.03			
	90	2.57			
	120	2.04			
	180	1.62			
	240	1.23			
	300	0.99			
	360	0.85			
	420	0.84			

Valerik Asit ile Yapılan Denemeler

Valerik asit ile yapılan ilk denemelerde kullanılan varyasyonlar ve bunlara ait bileşenlerin parametreleri Tablo 4.19' da özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.19. Valerik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, *besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler

Deney No	Besleme Fazı Başlangıç Konsantrasyonu, C _{V_{A0}} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı Konsantrasyonu, C _{NaOH} (N)	Membran fazda karıştırma
		Taşıyıcı		Seyreltici		
		Türü	Konsantrasyonu, C _M (mol/L)			
40	3.40	TPA	1.06	EV	0.1	+
41					1	
42					2	
43					3	
44				IAA	3	

Yukarıdaki denemelerde, herbir karıştırma süresi sonunda besleme fazında kalan asit miktarları sistem dengeye ulaşınca kadar belirli aralıklarla analiz edilmiştir. Herbir denemeye ait sonuçlar Tablo 4.20’ de deney numaralarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 4.20. Valerik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar

Deney No	t (dak)	C _{VA,B} (%)	Deney No	t (dak)	C _{VA,B} (%)
40	0	3.40	41	0	3.40
	10	2.43		10	2.31
	20	2.06		20	1.48
	30	1.58		30	1.07
	45	1.08		45	0.73
	60	0.81		60	0.57
	90	0.65		90	0.43
	120	0.44		120	0.35
	180	0.28		180	0.30
	240	0.27		240	0.27
	300	0.26		300	0.23
42	0	3.40	43	360	0.22
	10	2.22		0	3.40
	20	1.60		10	2.01
	30	1.33		20	1.48
	45	1.07		30	1.01
	60	0.75		45	0.80
	90	0.40		60	0.60
	120	0.28		90	0.32
	180	0.21		120	0.20
	240	0.18		180	0.16
	300	0.18		240	0.15
44	0	3.40		300	0.14
	10	0.74			
	20	0.41			
	30	0.31			
	45	0.25			
	60	0.21			
	120	0.17			
	180	0.14			
	240	0.12			
	300	0.11			

Asetik Asit ile Yapılan Denemeler

Asetik asit ile yapılan ilk denemelerde kullanılan varyasyonlar ve bunlara ait bileşenlerin parametreleri Tablo 4.21’ de özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.21. Asetik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, *besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler

Deney No	Besleme Fazı Başlangıç Konsantrasyonu, C _{AA0} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı Konsantrasyonu, C _{NaOH} (N)	Membran fazda karıştırma
		Taşıyıcı		Seyreltici		
		Türü	Konsantrasyonu, C _M (mol/L)			
45	3.40	TPA	1.06	IAA	3	+
46	10.00					
47	10.00	TOA	1.13			

Yukarıdaki denemelerde, herbir karıştırma süresi sonunda besleme fazında kalan asit miktarları sistem dengeye ulaşınca kadar belirli aralıklarla analiz edilmiştir. Herbir denemeye ait sonuçlar Tablo 4.22’ de deney numaralarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 4.22. Asetik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar

Deney No	t (dak)	$C_{AA,B}$ (%)	Deney No	t (dak)	$C_{AA,B}$ (%)
45	0	3.40	46	0	10.00
	10	1.04		10	5.88
	20	0.69		30	4.86
	30	0.37		60	4.30
	45	0.25		120	3.54
	60	0.23		180	2.73
	90	0.18		240	2.41
	150	0.18		300	2.21
	210	0.14		360	2.06
	270	0.13		420	1.96
47	0	10.00		480	1.91
	10	6.56		540	1.88
	20	6.21		600	1.87
	30	6.04		660	1.87
	60	5.57			
	120	4.88			
	180	4.12			
	240	3.62			
	300	3.20			
	360	2.79			
	420	2.35			
	480	2.04			
	540	1.96			
	600	1.95			

Propiyonik Asit ile Yapılan Denemeler

Propiyonik asit ile yapılan ilk denemelerde kullanılan varyasyonlar ve bunlara ait bileşenlerin parametreleri Tablo 4.23' te özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.23. Propiyonik asidin sıvı membran tekniği ile ayrılmasında, *besleme/membran/sıyırma* fazları hacim oranının 1:1:1 olarak seçildiği denemelere ait parametreler

Deney No	Besleme Fazı Başlangıç Konsantrasyonu, C _{PA0} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı Konsantrasyonu, C _{NaOH} (N)	Membran fazda karıştırma
		Taşıyıcı		Seyreltici		
		Türü	Konsantrasyonu, C _M (mol/L)			
48	3.40	TPA	1.06	IAA	3	+
49		TOA	1.13			
50	10.00	TPA	1.06			
51		TOA	1.13			

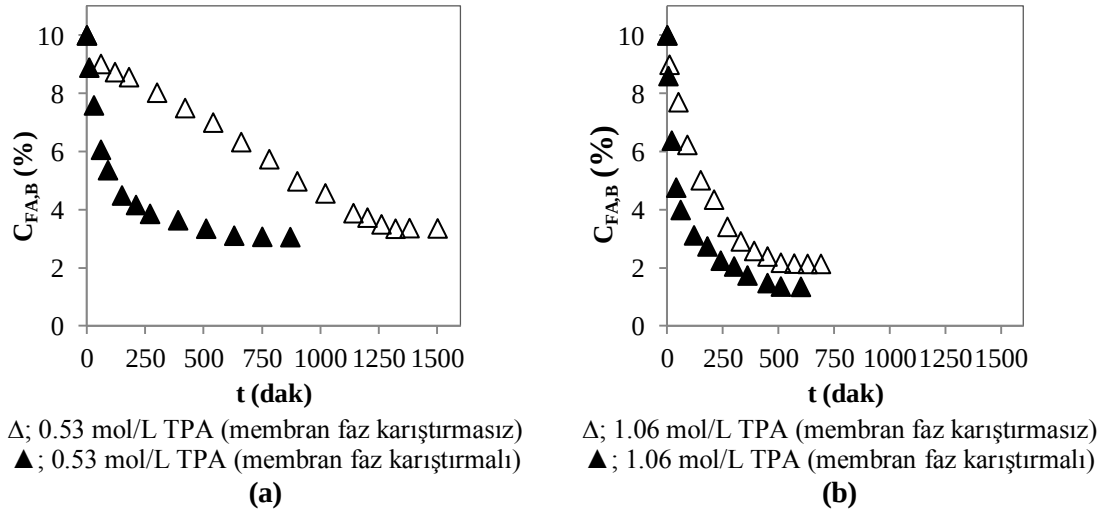
Yukarıdaki denemelerde, herbir karıştırma süresi sonunda besleme fazında kalan asit miktarları sistem dengeye ulaşınca kadar belirli aralıklarla analiz edilmiştir. Herbir denemeye ait sonuçlar Tablo 4.24' te deney numaralarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 4.24. Propiyonik asidin sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ayrılmasında elde edilen sonuçlar

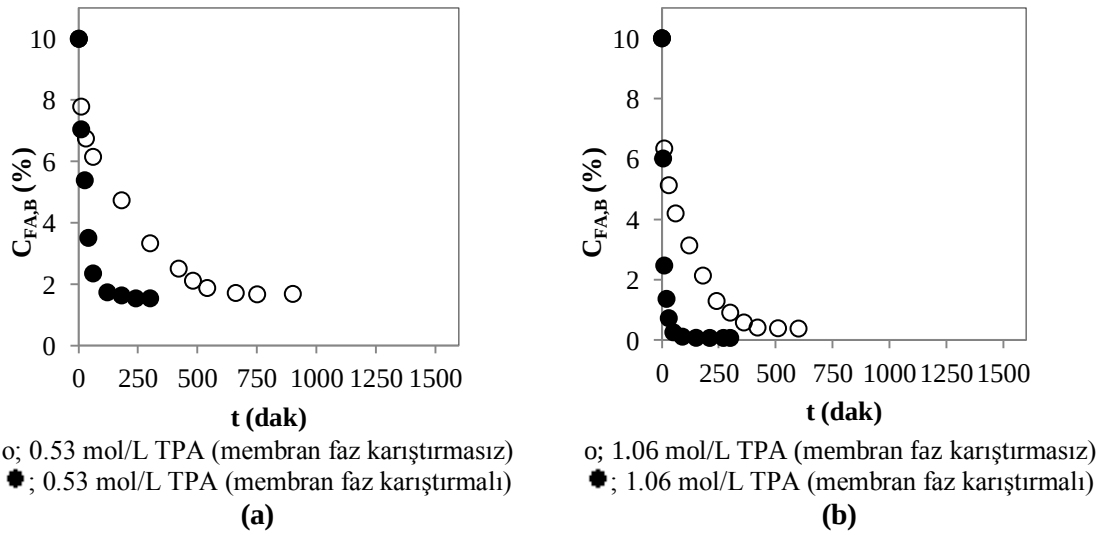
Deney No	t (dak)	$C_{PA,B}$ (%)	Deney No	t (dak)	$C_{PA,B}$ (%)
48	0	3.40	49	0	3.40
	5	1.83		5	1.92
	10	0.80		10	0.95
	20	0.58		20	0.58
	30	0.49		30	0.52
	60	0.46		60	0.48
	90	0.44		90	0.46
	120	0.42		120	0.45
	180	0.40		180	0.43
	240	0.38		240	0.41
	300	0.38		300	0.41
50	0	10.00	51	0	10.00
	5	6.13		5	6.60
	10	4.27		10	5.10
	20	3.44		20	4.14
	30	3.07		30	3.53
	60	2.50		60	2.84
	120	1.88		120	2.21
	180	1.36		180	1.89
	240	1.04		240	1.52
	300	0.96		300	1.28
	360	0.96		360	1.16
				420	1.01
				480	1.01
				600	1.01

4.3.1.1. Membran Fazın Karıştırılmasının Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

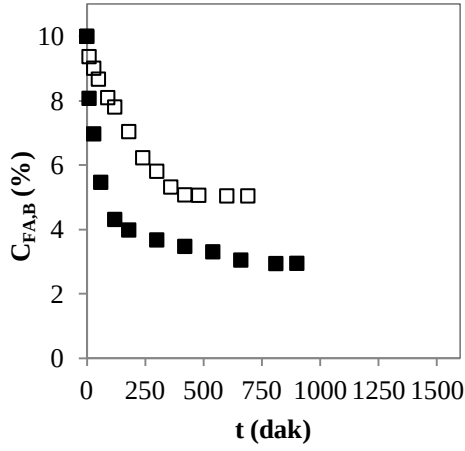
Besleme fazında % 10 formik asit, sıyırma fazında 0.1 N NaOH ve **besleme / membran / sıyırma** fazlarının oranlarının 1:2:1 olduğu durumda, membran bileşiminde TPA'nın farklı seyrelticilerle birlikte kullanıldığı her bir sistem için iki ayrı deneme yapılmıştır (Deney No:1-2-3-4-5-6-8-9-11-12-13-14-15-16-17-18). Bu denemelerden birincisinde membran fazı karıştırılmazken, ikincisinde üstten mekanik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar membran fazın karıştırılmasının ayırma işlemi üzerine etkisini görebilmek için karşılaştırılmış ve Şekil 4.17 – 4.20'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Membran olarak TPA / DESE kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi

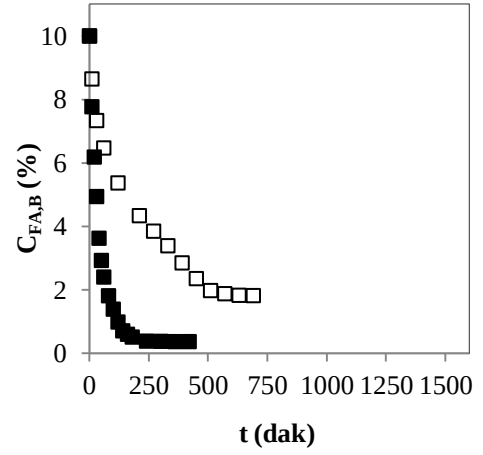


Şekil 4.18. Membran olarak TPA / IAA kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi



□; 0.53 mol/L TPA (membran faz karıştırmasız)
 ■; 0.53 mol/L TPA (membran faz karıştırırmalı)

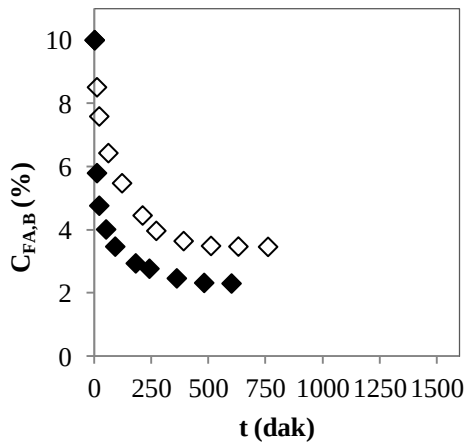
(a)



□; 1.06 mol/L TPA (membran faz karıştırmasız)
 ■; 1.06 mol/L TPA (membran faz karıştırırmalı)

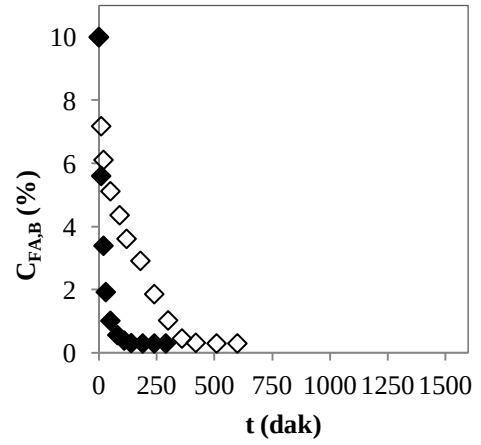
(b)

Şekil 4.19. Membran olarak TPA / EC kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi



◇; 0.53 mol/L TPA (membran faz karıştırmasız)
 ◆; 0.53 mol/L TPA (membran faz karıştırırmalı)

(a)



◇; 1.06 mol/L TPA (membran faz karıştırmasız)
 ◆; 1.06 mol/L TPA (membran faz karıştırırmalı)

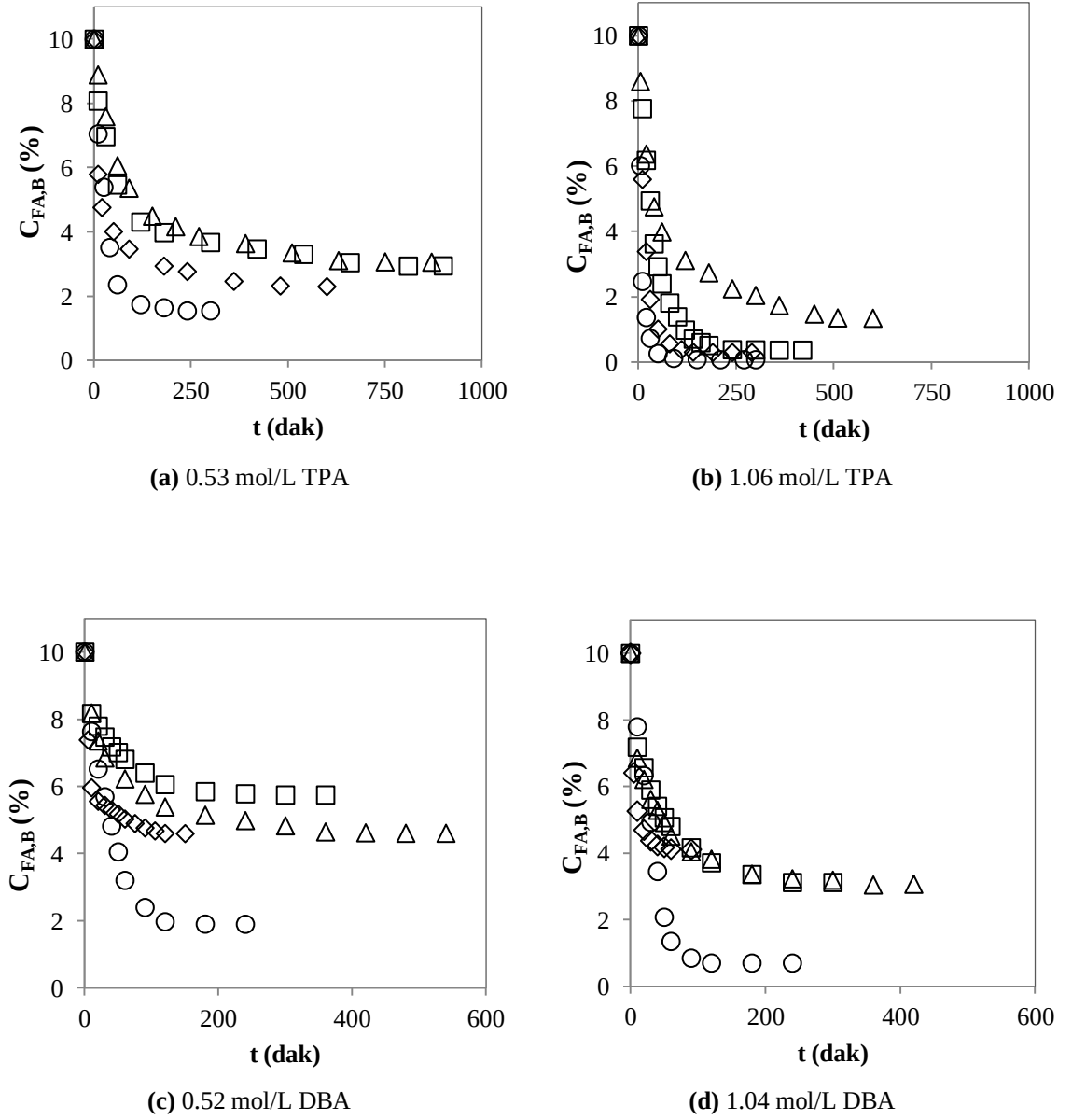
(b)

Şekil 4.20. Membran olarak TPA / EV kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi

Genel olarak membran fazın karıştırılmasının bütün sistemlerde olumlu etki yaptığı görülmüştür. Karıştırma sonucu besleme fazından membran fazına olan kütle taşınımı artmıştır. Sonuç olarak membran fazın karıştırılması neticesinde hem ayırma süresi kısalmış hem de besleme fazında kalan asit miktarı azalmıştır. Bunun nedeninin karıştırmaya bağlı olarak her iki ara yüzeydeki sınır tabaka kalınlıklarının azalması sonucunda akının artması olduğu düşünülmektedir [94]. Formik asidin ayrılmasında kullanılan çözücüler içerisinde en iyi sonucu IAA vermiştir. Membran fazda amin (TPA) konsantrasyonu arttığında ise, yine ayırma süresi kısalmış ve besleme fazın nihai konsantrasyonu düşmüştür.

4.3.1.2. Farklı Membran Seyrelticilerinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Besleme fazında % 10 formik asit, sıyırma fazında 0.1 N NaOH ve **besleme / membran / sıyırma** fazlarının oranlarının 1:2:1 olduğu durumda, membran taşıyıcılarını (TPA ve DBA) seyreltmek için farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında farklı çözücüler kullanılarak denemeler yapılmıştır (Deney No: 2-4-6-9-12-14-16-18-19-20-21-22-23-24-25-26). Elde edilen sonuçlar seyreltici türünün ayırma işlemi üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla karşılaştırılmış ve grafiksel olarak Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



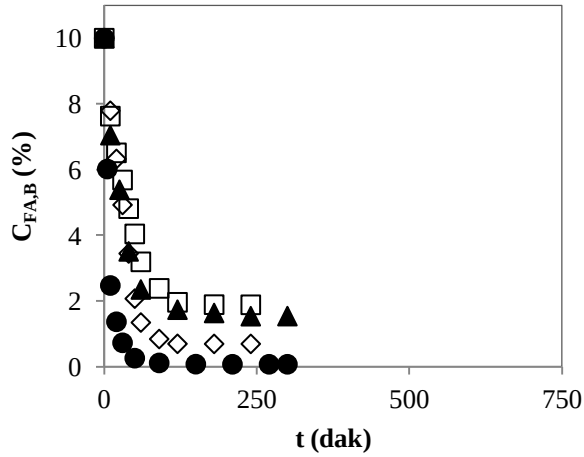
Şekil 4.21. Farklı amin türü ve konsantrasyonlarında, farklı membran çözücülerinde zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının (C_{FAB}) değişimi
 Δ ; DESE, o ; IAA, $\square$; EC, $\diamond$; EV

Şekil 4.21’den görüldüğü üzere formik asidin sulu çözeltilerinden kütsel sıvı membran prosesi ile ayrılmasında membran seyrelticisi olarak kullanılan çözücülerden en iyi sonucu IAA vermiştir. Bu durumun reaktif ekstraksiyon denemelerine ait sonuçlarla da uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca genel olarak TPA'nın DBA'ya göre daha iyi sonuçlar verdiği ve amin konsantrasyonu arttıkça ayırma etkinliğinin de arttığı açıkça görülmektedir.

4.3.1.3. Farklı Amin Türleri ve Konsantrasyonlarının Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Kullanılan seyrelticiler arasında IAA'nın en iyi ayırma performansını sergilediği görüldüğünden, seyreltici olarak IAA kullanmak suretiyle, besleme fazında % 10 formik asit, sıyırma fazında 0.1 N NaOH ve **besleme / membran / sıyırma** fazlarının oranlarının 1:2:1 olduğu durumda, farklı membran taşıyıcıları (TPA ve DBA) ve bu taşıyıcıların farklı konsantrasyonları kullanılarak denemeler yapılmıştır (Deney No: 6-9-21-22). Elde edilen sonuçlar taşıyıcı türünün ve konsantrasyonunun ayırma işlemi üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla karşılaştırılmış ve grafiksel olarak Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



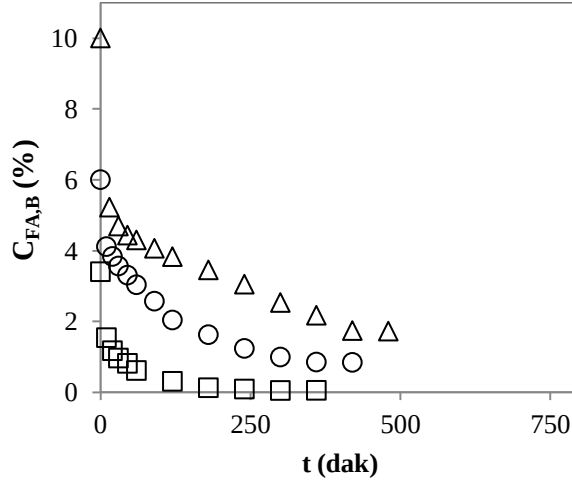
Şekil 4.22. Farklı amin türü ve konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının (C_{FAB}) değişimi

▲; 0.53 mol/L TPA, ●; 1.06 mol/L TPA, □; 0.52 mol/L DBA, ◇; 1.04 mol/L DBA

Şekil 4.22'den görüldüğü üzere amin konsantrasyonunun artması kullanılan amin türüne bağlı olmaksızın besleme fazının nihai konsantrasyonunu düşürmüştür, dolayısıyla sistemin performansını arttırmıştır. Kullanılan aminlerden TPA'nın DBA'ya göre nispeten daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

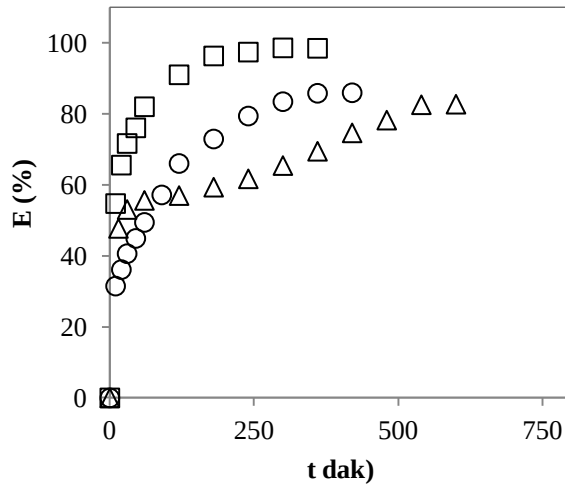
4.3.1.4. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Membran taşıyıcısının 1.06 mol/L TPA ve seyrelticisinin IAA, sıyırma fazının 3 N NaOH ve *besleme / membran / sıyırma* fazlarının oranlarının 1:1:1 olduğu sistemlerde formik asidin başlangıç konsantrasyonu % 3.4, % 6 ve % 10 alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.23’ te gösterilmiştir (Deney No: 35-38-39).



Şekil 4.23. Farklı besleme fazı başlangıç konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi
 Δ ; % 10 FA, $\circ$; % 6 FA, $\square$; % 3.4 FA

Şekil 4.23’ te sistemdeki tüm parametreler sabit tutulup sadece besleme fazının asit konsantrasyonu değiştirilmiş ve başlangıç asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte sistemlerin nihai denge konsantrasyonlarına gelme sürelerinin arttığı görülmüştür. Başlangıç asit konsantrasyonunun ayırma etkinliği üzerine etkisini görebilmek için (3.24) eşitliğine göre etkinlik hesaplanarak 4.24 grafiği çizilmiştir.



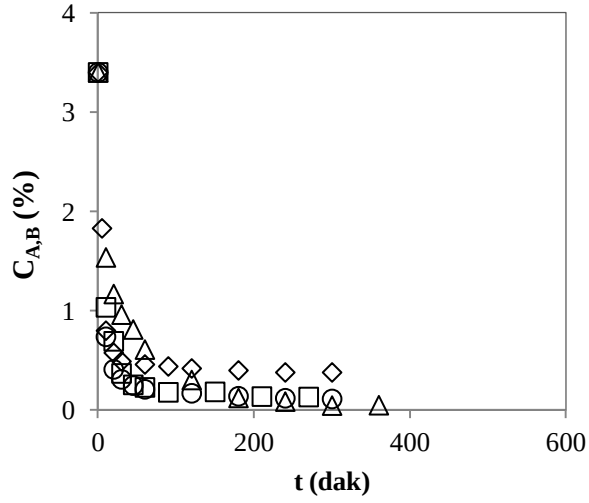
Şekil 4.24. Farklı besleme fazı başlangıç konsantrasyonlarında ayırma işlemi etkinliğinin zamanla değişimi

Δ; % 10 FA, o; % 6 FA, □; % 3.4 FA

Görüldüğü gibi düşük başlangıç asit konsantrasyonunda en yüksek etkinliğe ulaşılmıştır.

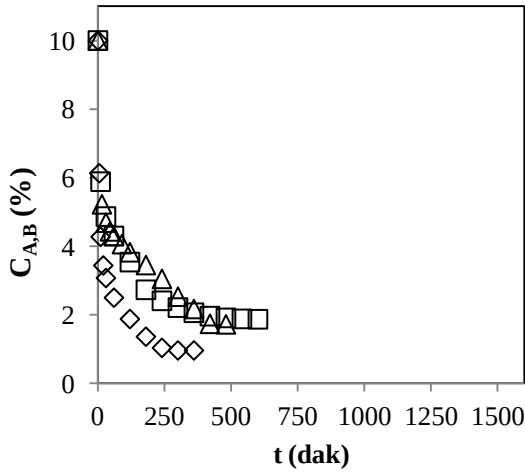
4.3.1.5. Sulu Çözeltilerinden Ayrılacak Olan Asidin Türünün Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Mevcut membran sistemlerinin asit seçiciliklerini kıyaslayabilmek amacıyla besleme fazında aynı konsantrasyonlarda farklı asit türlerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Membran taşıyıcısının 1.06 mol/L TPA ve seyrelticisinin IAA, sıyırma fazının 3 N NaOH ve **besleme / membran / sıyırma** fazlarının oranlarının 1:1:1 olduğu sistemlerde, besleme fazı olarak FA, VA, AA veya PA' nın % 3.4'lük çözeltisi alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25' te gösterilmiştir (Deney No: 38-44-45-48). % 3.4'lük değer VA'ın sudaki sınırlı çözünürlüğü dolayısıyla seçilmiştir.



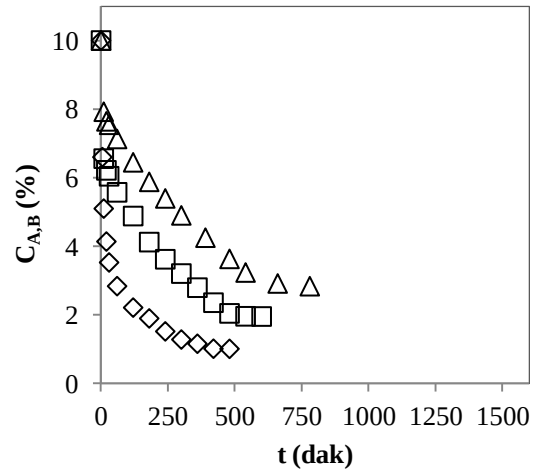
Şekil 4.25. Farklı asit türleri kullanılması durumunda zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{A,B}$) değişimi
 Δ ; % 3.4 FA, o; % 3.4 VA, $\square$; % 3.4 AA, $\diamond$; % 3.4 PA

Benzer şekilde membran taşıyıcısının 1.06 mol/L TPA veya 1.13 mol/L TOA, seyrelticisinin IAA, sıyırma fazının 3 N NaOH ve *besleme / membran / sıyırma* fazlarının oranlarının 1:1:1 olduğu sistemlerde, besleme fazı olarak FA, AA veya PA'nın % 10' luk çözeltisi alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.26' da gösterilmiştir (Deney No: 35-46-50, 37-47-51). TOA, reaktif ekstraksiyonda sıkça kullanılan bir tersiyer amindir [40,56,167,227-237].



(a) TPA

Δ ; % 10 FA, $\square$; % 10 AA, $\diamond$; % 10 PA



(b) TOA

Δ ; % 10 FA, $\square$; % 10 AA, $\diamond$; % 10 PA

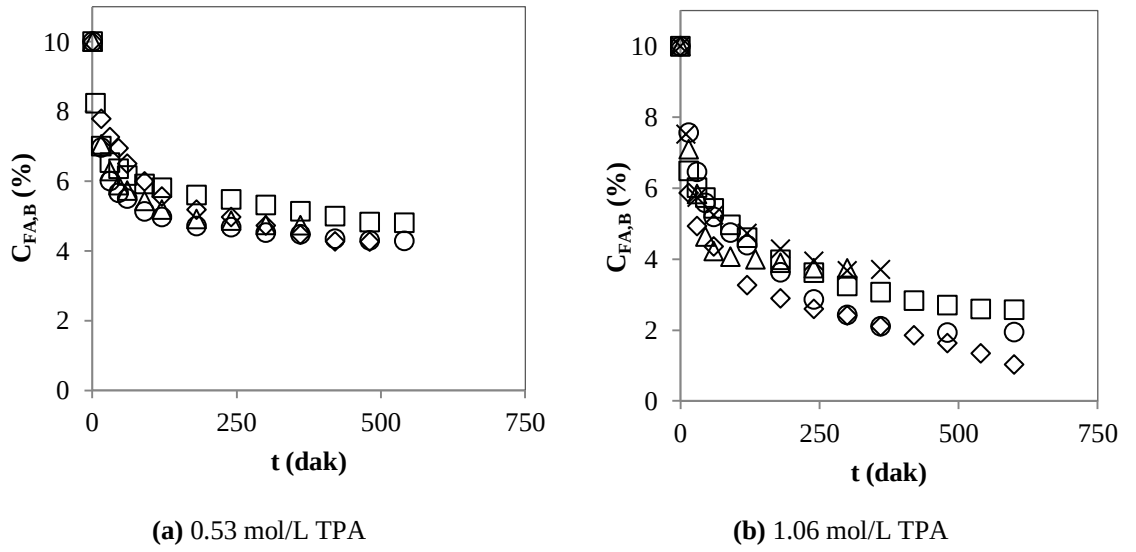
Şekil 4.26. Amin türlerinin zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{A,B}$) değişimine etkisi

Şekil 4.25’ te; düşük besleme fazı konsantrasyonlarında asit türünün ayırma performansı üzerinde fazla etkili olmadığı görülmüştür. Asit konsantrasyonlarının arttığı (% 10) Şekil 4.26.a’ da propiyonik asidin diğer asitlere oranla daha iyi ayrıldığı görülmüştür. Bu durumun propiyonik asidin kullanılan diğer asitlere göre daha apolar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Taşıyıcı olarak TOA’ nun kullanıldığı Şekil 4.26.b’ de ise asit türlerinin ayırma performansı üzerine etkileri daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Mevcut asitlerin molekül zincirlerinin büyümesine ve polaritelerinin azalmasına bağlı olarak sulu çözeltilerinden ayrılmaları daha kolay olmuştur. Bu denemelerde en iyi sonucu PA verirken en kötü sonucu FA vermiştir.

4.3.1.6. Sıyırma Fazı Konsantrasyonunun Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Bu aşamada sıyırma fazının etkinliğini daha iyi görebilmek amacıyla membran fazın hacmi azaltılarak, **besleme / membran / sıyırma** fazlarının hacim oranları 1:1:1 olarak alınmıştır. Bu durum aminin toksisite problemi dolayısıyla da uygun görülmüştür.

Besleme fazında % 10 formik asit ve membran bileşiminde ise IAA içinde çözünmüş halde bulunan iki farklı konsantrasyonda TPA kullanılarak, farklı sıyırma fazı (NaOH) başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır (Deney No: 27-28-29-30-31-32-33-34-35). Elde edilen sonuçlar sıyırma fazı konsantrasyonunun ayırma işlemi üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla karşılaştırılmış ve grafiksel olarak Şekil 4.27’de gösterilmiştir.

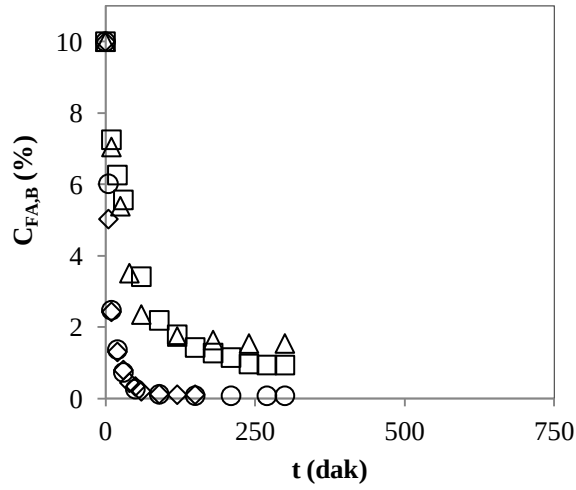


Şekil 4.27. Farklı sıyırma fazı konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının (C_{FAB}) değişimi

x; 0 N NaOH, Δ ; 0.1 N NaOH, o; 1 N NaOH, $\square$; 2 N NaOH, $\diamond$; 3 N NaOH

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi genel olarak sabit amin konsantrasyonunda sıyırma fazının konsantrasyonunun artması sistemin performansı üzerinde önemli değişiklikler yapmamıştır.

Sistemlerin performans kriterleriyle ilgili daha net bir gözlem yapabilmek amacıyla, besleme fazında % 10 formik asit, membran bileşiminde iki farklı konsantrasyondaki TPA’nın IAA ile birlikte kullanıldığı ve *besleme / membran / sıyırma* fazlarının oranlarının 1:2:1 olduğu durumda, membran taşıyıcılarının konsantrasyonlarıyla birlikte sıyırma fazı konsantrasyonlarının da farklı olduğu sistemler karşılaştırılmıştır (Deney No: 6-7-9-10). İlgili denemelere ait sonuçlar Şekil 4.28’ de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Farklı amin ve sıyırma fazı konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak besleme fazında kalan asit miktarının ($C_{FA,B}$) değişimi

Δ; 0.53 mol/L TPA – 0.1 N NaOH, o; 1.06 mol/L TPA – 0.1 N NaOH,
□; 0.53 mol/L TPA – 3 N NaOH, ◇; 1.06 mol/L TPA – 3 N NaOH

Şekil 4.28' den de görüldüğü üzere aynı amin konsantrasyonunda sıyırma fazının etkisinin olmadığı ve amin konsantrasyonunun ayırma performansı üzerinde sıyırma fazı konsantrasyonundan daha etkili olduğu görülmüştür.

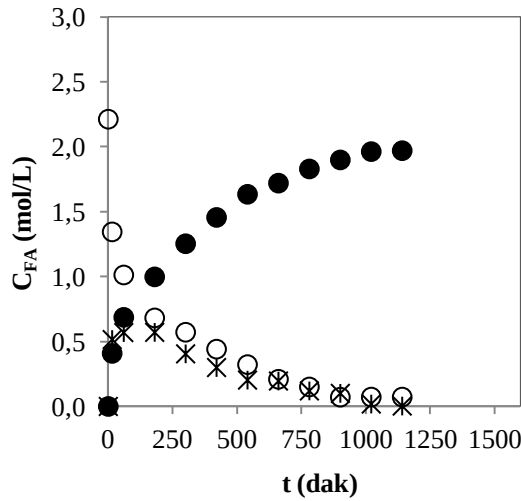
4.3.2. Ayırma Kinetiğinin İncelenmesi

Bu aşamada, uygun görülen çalışma koşullarında (sıyırma fazı konsantrasyonu: 3 N NaOH, besleme/membran/sıyırma fazları hacim oranı:1/1/1, membran faz seyreltici: IAA, taşıyıcı konsantrasyonu: ~1 mol/L) ayırma kinetiğinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda deneme başladığı andan itibaren belirli zaman aralıkları ile hem besleme hem de sıyırma fazlarından ayrı ayrı numuneler alınmış ve bu numunelerde asit analizleri yapılmıştır. Elde edilen değerler madde balansında kullanılmak suretiyle ilgili zamanlarda membran fazda bulunan asit miktarları hesaplanmıştır. Böylece zamana bağlı olarak besleme ($C_{FA,B}$), sıyırma ($C_{FA,S}$) ve membran ($C_{FA,M}$) fazlarındaki konsantrasyon değişimleri takip edilmiştir. Aşağıda bu kapsamda farklı membran sistemleri ile farklı asitlerin ayrılmasının incelendiği denemelere ait sonuçlar tablolar (Tablo 4.25-4.32) ve grafikler (Şekil 4.29-4.36) halinde sunulmuştur.

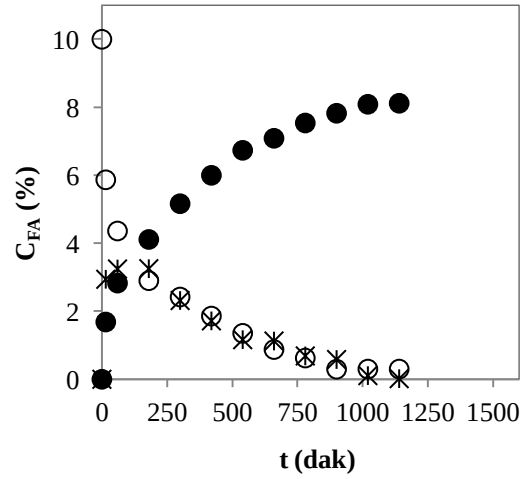
TPA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Formik Asidin Ayrılması ($C_{FA0} = \% 10$)

Tablo 4.25. Formik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{FA0} = \% 10$, Deney No:35.

t (dak)	$C_{FA,B}$		$C_{FA,S}$		$C_{FA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	2.2124	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
15	1.3445	5.87	0.4087	1.68	0.5154	2.94
60	1.0127	4.36	0.6864	2.83	0.5691	3.24
180	0.6819	2.90	0.9980	4.11	0.5707	3.25
300	0.5716	2.42	1.2533	5.16	0.4051	2.32
420	0.4413	1.86	1.4559	6.00	0.2998	1.72
540	0.3223	1.35	1.6341	6.73	0.2029	1.17
660	0.2094	0.87	1.7200	7.09	0.1961	1.13
780	0.1501	0.63	1.8291	7.54	0.1195	0.69
900	0.0714	0.30	1.8986	7.82	0.1010	0.58
1020	0.0722	0.30	1.9629	8.09	0.0188	0.11
1140	0.0722	0.30	1.9700	8.12	0.0033	0.02



a)



b)

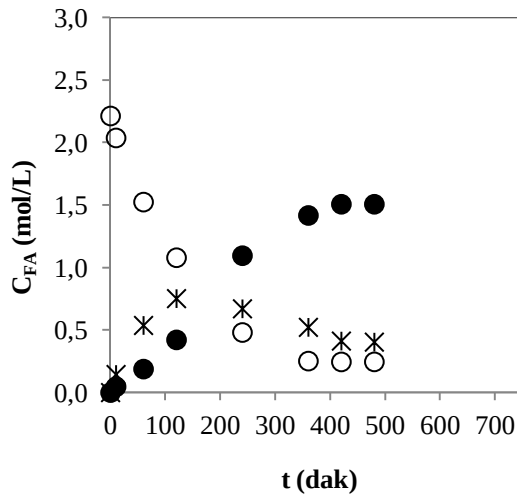
Şekil 4.29. Formik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{FA,B}$, •; $C_{FA,S}$, *; $C_{FA,M}$.

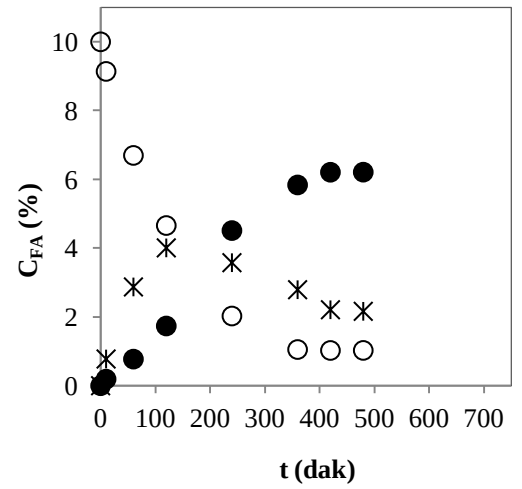
DBA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Formik Asidin Ayrılması ($C_{FA0} = \% 10$)

Tablo 4.26. Formik asidin DBA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{FA0} = \% 10$, Deney No:36

t (dak)	$C_{FA,B}$		$C_{FA,S}$		$C_{FA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	2.2124	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10	2.0367	9.14	0.0465	0.19	0.1444	0.78
60	1.5237	6.70	0.1878	0.77	0.5368	2.87
120	1.0787	4.66	0.4215	1.74	0.7515	4.01
240	0.4805	2.03	1.0949	4.51	0.6699	3.58
360	0.2517	1.05	1.4167	5.84	0.5216	2.79
420	0.2453	1.03	1.5064	6.21	0.4120	2.21
480	0.2456	1.03	1.5063	6.21	0.4034	2.16



a)



b)

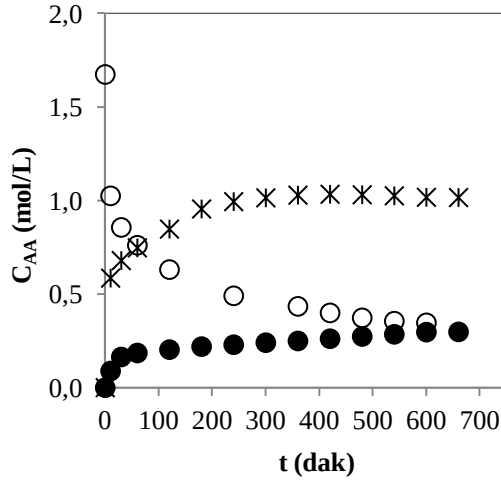
Şekil 4.30. Formik asidin DBA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{FA,B}$, •; $C_{FA,S}$, *; $C_{FA,M}$.

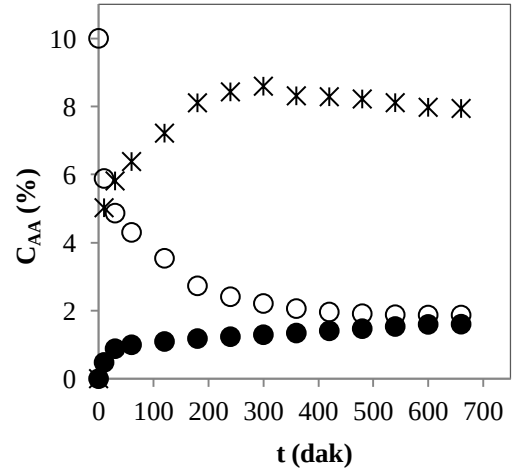
TPA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Asetik Asidin Ayrılması ($C_{AA0} = \% 10$)

Tablo 4.27. Asetik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{AA0} = \% 10$, Deney No:46

t (dak)	$C_{AA,B}$		$C_{AA,S}$		$C_{AA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	1.6732	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10	1.0247	5.88	0.0890	0.48	0.5853	5.02
30	0.8561	4.86	0.1640	0.88	0.6789	5.81
60	0.7608	4.30	0.1854	1.00	0.7470	6.38
120	0.6309	3.54	0.2033	1.09	0.8472	7.21
180	0.4908	2.73	0.2194	1.18	0.9548	8.11
240	0.4345	2.41	0.2296	1.23	0.9938	8.43
300	0.3996	2.21	0.2403	1.29	1.0141	8.59
360	0.3730	2.06	0.2496	1.34	1.0286	8.31
420	0.3553	1.96	0.2617	1.41	1.0332	8.28
480	0.3464	1.91	0.2735	1.47	1.0306	8.22
540	0.3411	1.88	0.2852	1.53	1.0252	8.11
600	0.3393	1.87	0.2968	1.60	1.0169	7.97
660	0.3393	1.87	0.2980	1.60	1.0157	7.94



a)



b)

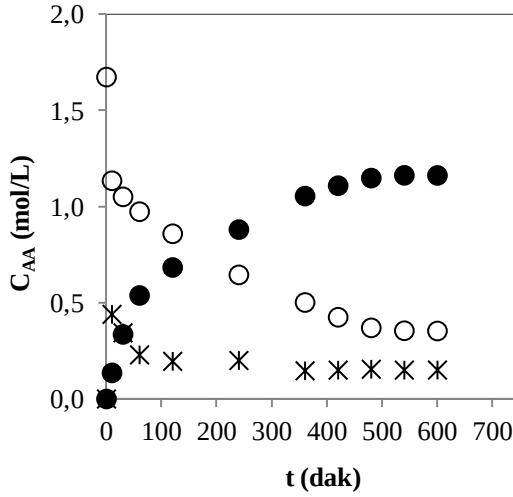
Şekil 4.31. Asetik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{AA,B}$, •; $C_{AA,S}$, *; $C_{AA,M}$.

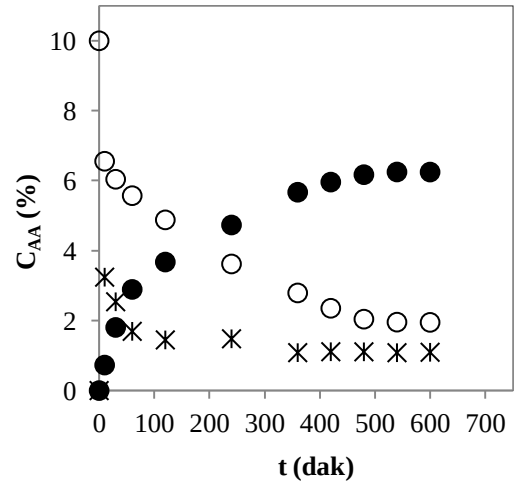
TOA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Asetik Asidin Ayrılması ($C_{AA0} = \% 10$)

Tablo 4.28. Asetik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{AA0} = \% 10$, Deney No:47

t (dak)	$C_{AA,B}$		$C_{AA,S}$		$C_{AA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	1.6732	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10	1.1343	6.56	0.1356	0.73	0.4400	3.24
30	1.0506	6.04	0.3358	1.81	0.3440	2.54
60	0.9736	5.57	0.5380	2.89	0.2291	1.69
120	0.8587	4.88	0.6835	3.67	0.1958	1.45
240	0.6451	3.62	0.8806	4.73	0.2001	1.48
360	0.5016	2.79	1.0547	5.67	0.1465	1.08
420	0.4248	2.35	1.1086	5.96	0.1500	1.11
480	0.3697	2.04	1.1481	6.17	0.1546	1.11
540	0.3547	1.96	1.1625	6.25	0.1500	1.08
600	0.3535	1.95	1.1620	6.25	0.1504	1.10



a)



b)

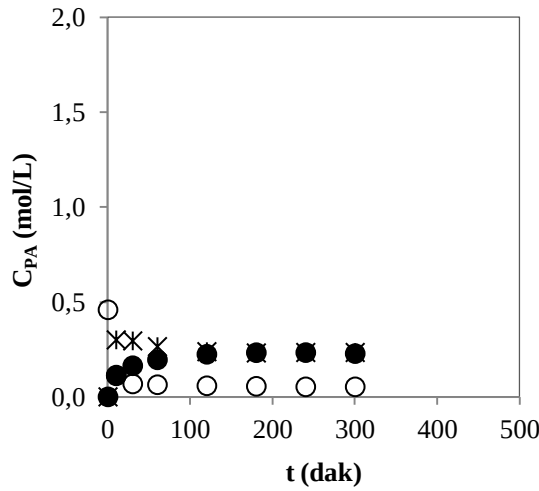
Şekil 4.32. Asetik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{AA,B}$, •; $C_{AA,S}$, *; $C_{AA,M}$.

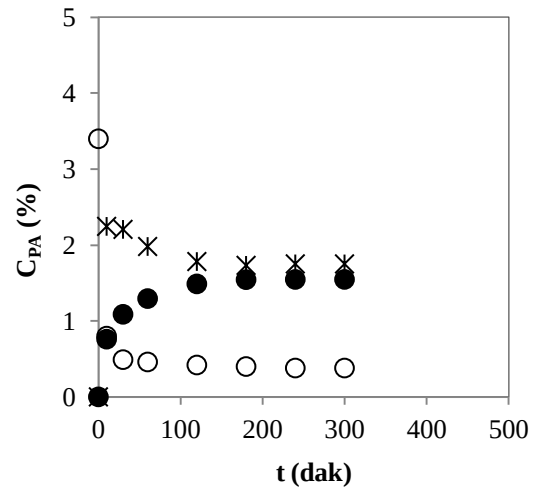
TPA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Propiyonik Asidin Ayrılması ($C_{PA0} = \% 3.4$)

Tablo 4.29. Propiyonik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 3.4$, Deney No:48

t (dak)	$C_{PA,B}$		$C_{PA,S}$		$C_{PA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	0.4589	3.4000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
10	0.1109	0.8001	0.1146	0.7600	0.3002	2.2457
30	0.0682	0.4907	0.1640	1.0875	0.2950	2.2066
60	0.0640	0.4600	0.1953	1.2950	0.2646	1.9809
120	0.0584	0.4200	0.2244	1.4883	0.2381	1.7828
180	0.0557	0.4000	0.2328	1.5442	0.2313	1.7326
240	0.0529	0.3800	0.2332	1.5469	0.2340	1.7521
300	0.0529	0.3800	0.2280	1.5471	0.2339	1.7518



a)



b)

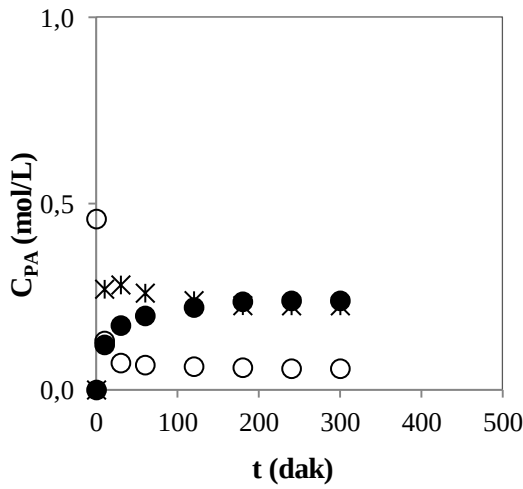
Şekil 4.33. Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 3.4$) TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{PA,B}$, •; $C_{PA,S}$, *; $C_{PA,M}$.

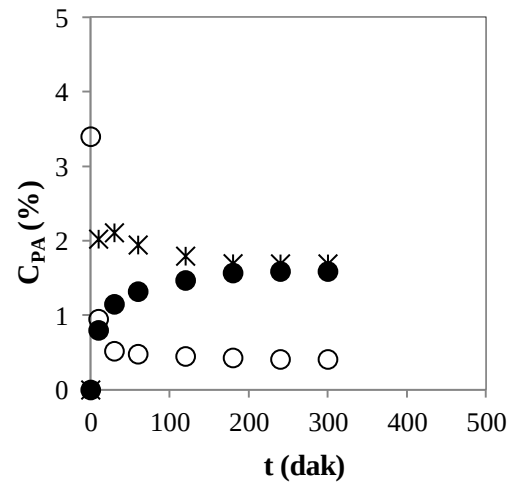
TOA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Propiyonik Asidin Ayrılması ($C_{PA0} = \% 3.4$)

Tablo 4.30. Propiyonik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 3.4$, Deney No:49

t (dak)	$C_{PA,B}$		$C_{PA,S}$		$C_{PA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	0.4589	3.4000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
10	0.1315	0.9500	0.1210	0.8000	0.2705	2.0249
30	0.0723	0.5200	0.1729	1.1500	0.2820	2.1099
60	0.0667	0.4800	0.1988	1.3200	0.2600	1.9463
120	0.0626	0.4500	0.2214	1.4700	0.2399	1.7964
180	0.0598	0.4300	0.2368	1.5700	0.2263	1.6951
240	0.0570	0.4100	0.2392	1.5900	0.2260	1.6927
300	0.0570	0.4100	0.2393	1.5900	0.2259	1.6923



a)



b)

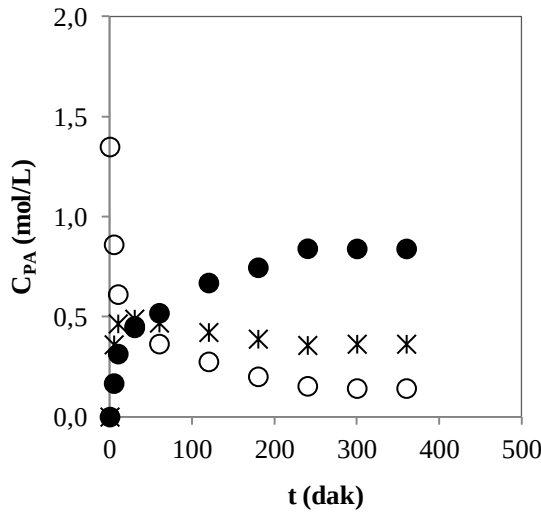
Şekil 4.34. Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 3.4$) TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{PA,B}$, ●; $C_{PA,S}$, *; $C_{PA,M}$.

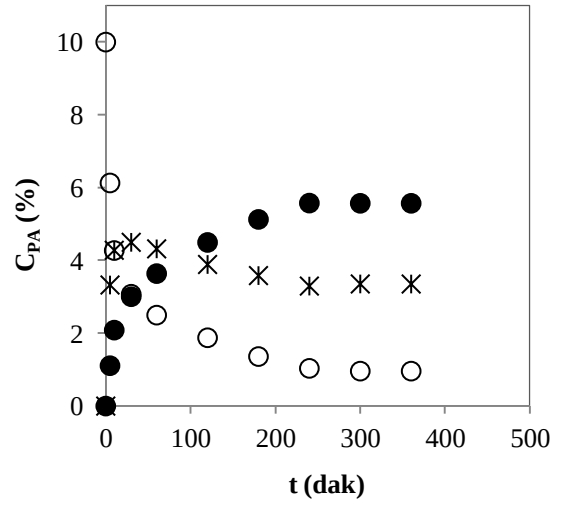
TPA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Propiyonik Asidin Ayrılması ($C_{PA0} = \% 10$)

Tablo 4.31. Propiyonik asidin TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 10$, Deney No:50

t (dak)	$C_{PA,B}$		$C_{PA,S}$		$C_{PA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	1.3490	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
5	0.8604	6.13	0.1673	1.11	0.3609	3.33
10	0.6118	4.27	0.3146	2.09	0.4654	4.28
30	0.4456	3.07	0.4531	3.01	0.4893	4.50
60	0.3646	2.50	0.5185	3.64	0.4696	4.32
120	0.2757	1.88	0.6697	4.50	0.4226	3.89
180	0.2011	1.36	0.7459	5.13	0.3892	3.59
240	0.1536	1.04	0.8409	5.58	0.3578	3.30
300	0.1425	0.96	0.8400	5.57	0.3641	3.36
360	0.1425	0.96	0.8400	5.57	0.3639	3.35



a)



b)

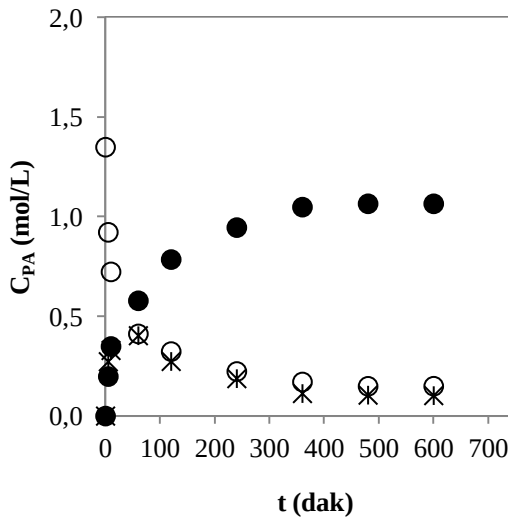
Şekil 4.35. Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 10$) TPA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{PA,B}$, •; $C_{PA,S}$, *; $C_{PA,M}$.

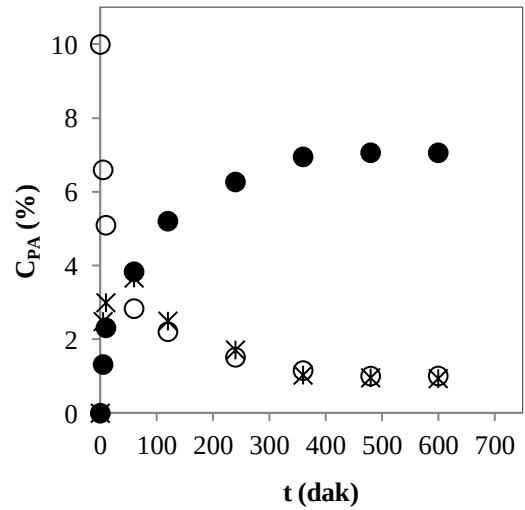
TOA-IAA Sıvı Membran Sistemi ile Propiyonik Asidin Ayrılması ($C_{PA0} = \% 10$)

Tablo 4.32. Propiyonik asidin TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında besleme, sıyırma ve membran fazlarındaki konsantrasyon değerleri, $C_{PA0} = \% 10$, Deney No:51

t (dak)	$C_{PA,B}$		$C_{PA,S}$		$C_{PA,M}$	
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L	%
0	1.3490	10.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
5	0.9219	6.60	0.1983	1.32	0.2728	2.49
10	0.7234	5.10	0.3492	2.32	0.3292	3.00
60	0.4122	2.84	0.5784	3.84	0.4032	3.67
120	0.3235	2.21	0.7852	5.21	0.2740	2.50
240	0.2236	1.52	0.9456	6.27	0.1878	1.71
360	0.1711	1.16	1.0482	6.95	0.1131	1.03
480	0.1494	1.01	1.0651	7.06	0.1051	0.96
600	0.1498	1.01	1.0650	7.06	0.1027	0.94



a)



b)

Şekil 4.36. Propiyonik asidin ($C_{PA0} = \% 10$) TOA-IAA sıvı membran sistemi ile sulu çözeltilerden ayrılmasında zamana bağlı olarak fazlardaki asit miktarlarının (a) mol/L ve (b) % olarak değişimi,

o; $C_{PA,B}$, •; $C_{PA,S}$, *; $C_{PA,M}$.

Bu verileri kullanarak besleme fazından membran fazına ve membran fazından sıyırma fazına olan kütle transferlerine ait molar akılar (3.25) ve (3.26) eşitliklerine göre hesaplanmıştır. İncelenen her bir sistem için yapılan ön hesaplamalarda $t=10$. dakika

anındaki molar akıların başlangıç aktivitesini temsil ettiği görülmüş ve bu t anındaki molar akılar nümerik olarak hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Besleme ve sıyırma fazlarına ait hacimler, ara yüzey alanları ve molar akılar tablo 4.33' te verilmiştir.

Tablo 4.33. Farklı sıvı membran sistemlerinde besleme/membran ve membran/sıyırma arayüzeyleri için $t=10$ dakikadaki molar akılar

Deney No	Asit	C_{Ao} (%)	Membran	Faz	V (cm ³)	A (cm ²)	$(dC_A/dt)_{t=10 \text{ dak}}$	$J_{t=10 \text{ dak}}$ (mol/cm ² dak)
35	FA	10	TPA/IAA	B	9.33	4.50	-0.0147	0.0305
				S	8.51	5.00	0.0034	0.0057
36			DBA/IAA	B	7.37	4.50	-0.0098	0.0160
				S	6.71	5.00	0.0055	0.0074
37			TOA/IAA	B	9.13	4.50	-0.0122	0.0247
				S	8.33	5.00	0.0519	0.0865
46	AA	10	TPA/IAA	B	9.26	4.50	-0.0192	0.0395
				S	8.33	5.00	0.0045	0.0075
47			TOA/IAA	B	9.26	4.50	-0.0171	0.0351
				S	8.33	5.00	0.0129	0.0214
48	PA	3.4	TPA/IAA	B	9.30	4.50	-0.0162	0.0335
				S	8.33	5.00	0.0072	0.0120
49			TOA/IAA	B	9.30	4.50	-0.0148	0.0306
				S	8.33	5.00	0.0080	0.0134
50		10	TPA/IAA	B	9.31	4.50	-0.0327	0.0676
				S	8.33	5.00	0.0167	0.0278
51			TOA/IAA	B	9.31	4.50	-0.0263	0.0543
				S	8.33	5.00	0.0142	0.0236

B: Besleme

S: Sıyırma

Görüldüğü gibi genel olarak TPA ve TOA besleme fazından membran fazına geçişte benzer (yüksek) akılar meydana getirirken, membran fazdan sıyırma fazına geçişte ise TOA genelde daha yüksek akılar vermiştir. DBA diğer aminlere göre daha yavaş bir kütle transferine neden olmuştur. Asidin molekül ağırlığı arttıkça membran faza geçişte molar akıların da arttığı görülmektedir. Başlangıç asit konsantrasyonunun artmasıyla molar akılar da artmıştır.

4.3.3. Ayırma Performansının İncelenmesi

Kütlesel sıvı membran sistemlerinde ayırma performansları, sistemlerin etkinlik ve yükleme faktörleri değerleri karşılaştırılarak incelenmiştir. Membran fazın karıştırıldığı ve *besleme / membran / sıyırma* fazları hacim oranlarının 1:1:1 olduğu denemelerde

besleme fazında kalan asit konsantrasyonları ($C_{A,B}$), dağılma katsayıları (d), etkinlikler (E) ve yükleme faktörleri (Z_K) değerleri Tablo 4.34'te verilmiştir.

Tablo 4.34. Muhtelif kütsel sıvı membran sistemlerinde dağılma katsayıları (d), etkinlikler (E) ve yükleme faktörleri (Z_K).

Deney No	Besleme Fazı	C _{A0} (%)	Membran Fazı			Sıyırma Fazı C _{NaOH} (N)	C _{A,B} (%)	d	E	Z _K
			Taşıyıcı		Seyreltici					
			Türü	C _M (mol/L)						
27	FA	10	TPA	0.53	IAA	0.1	4.73	1.11	52.70	2.2775
28						1	4.28	1.34	57.20	2.4599
29						2	4.80	1.08	52.00	2.2486
30						3	4.26	1.35	57.40	2.4688
31						0	3.71	1.70	62.90	1.3438
32						0.1	3.75	1.67	62.50	1.3676
33			1.06	1		1.95	4.13	80.50	1.6903	
34				2		2.58	2.88	74.20	1.6032	
35				3		0.30	32.33	97.00	2.0029	
36			DBA	1.04		3	1.03	8.71	89.70	1.8918
37			TOA	1.13		3	2.38	3.20	76.20	3.7096
38		3.40	TPA	1.06		3	0.05	67.00	98.53	0.6914
39		6.00					0.84	6.14	86.00	1.0733
40	VA	3.40	TPA	1.06	EV	0.1	0.26	12.08	92.35	0.2928
41						1	0.22	14.45	93.53	0.2959
42						2	0.18	17.89	94.71	0.3000
43						3	0.14	23.29	95.88	0.3036
44			1.06	IAA	3	0.11	29.91	96.76	0.3059	
45	AA	3.40	TPA	1.06	IAA	3	0.13	25.15	96.18	0.5173
46		10					1.87	4.35	81.30	1.3099
47							TOA	1.13	1.95	4.13
48	PA	3.40	TPA	1.06	IAA	3	0.38	7.95	88.82	0.3886
49			TOA	1.13			0.41	7.29	87.94	0.9500
50		10	TPA	1.06			0.96	9.42	90.40	1.1699
51			TOA	1.13			1.01	8.90	89.90	2.6816

Tablo 4.34' den görüldüğü gibi ayrılması istenen asitin molekül büyüklüğü arttıkça kütsel sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri de artmıştır. Buna karşılık yükleme faktörleri azalma göstermiştir.

Asitlerin başlangıç konsantrasyonlarının % 3.4'den % 10'a çıkmasıyla propiyonik asit durumunda yükleme faktörlerinin TPA varlığında 0.3886' dan 1.1699'a (~3 kat); TOA varlığında da 0.95'den 2.6816' ya (~3 kat) arttığı gözlenmiştir. Formik ve asetik asitler durumunda da benzer eğilimler görülmüştür.

4.4. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN DENEMELERİNE AİT VERİLER

4.4.1. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Bileşimleri

Emülsiyon sistemlerinin hazırlanmasında karşılaşılan en büyük zorluklardan birisi emülsiyonun stabil olmasının sağlanmasıdır. Diğer taraftan arzu edilen her oranda emülsiyon oluşumu da söz konusu değildir. Emülsiyon araştırmalarının daha önceki aşamalarında görülmüştür ki yağ ve suyun hacim miktarları o kadar da önemli değildir, emülsiyon tipi ve stabilitesi öncelikle yüzey aktif madde yapısına bağlı olarak hesaplanmıştır [238]. Bu iki önemli sınırlama dolayısıyla da öncelikle ön denemeler yapılarak tekrarlanabilir şekilde stabil emülsiyonların oluşumunun gerçekleşmesi sağlanmış, daha sonra mümkün olabildiği ölçüde karşılaştırmalı kompozisyon varyasyonları yapılmıştır. Bu kapsamda karboksilli asit olarak formik asit, amin olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak da Span 80 kullanılarak hazırlanan membran sistemlerine ait bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.35'te verilmiştir.

Tablo 4.35. Formik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
FA1	DESE	3.6045	89.95
	TPA	0.2017	5.03
	Span 80	0.2012	5.02
	NaOH	5.0497	-
FA2	DESE	1.5010	74.96
	TPA	0.3514	17.55
	Span 80	0.1501	7.50
	NaOH	3.1273	-
FA3	DESU	3.0089	83.11
	TPA	0.2043	5.64
	Span 80	0.4074	11.25
	NaOH	4.0076	-
FA4	EC	8.0004	79.97
	TPA	1.0001	10.00
	Span 80	1.0039	10.03
	NaOH	5.0623	-
FA5	EV	4.0025	79.53
	TPA	0.4630	10.21
	Span 80	0.5672	13.93
	NaOH	3.5054	-

Tablo 4.35'te görüldüğü gibi FA1 ve FA2 numaralı sistemlerin her ikisinde de çözücü olarak DESE kullanılmış olup, FA2 numaralı sistemde TPA ve yüzey aktif madde oranı arttırılırken buna bağlı olarak DESE oranı azaltılmıştır. FA3, FA4 ve FA5 numaralı sistemler ise farklı çözücülerle oluşturulabilen emülsiyonlara ait kompozisyonları göstermektedir.

Formik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri ve sistemlere ait bileşenlerin kompozisyonları ise Tablo 4.36'da verilmiştir.

Tablo 4.36. Formik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
FA6	DESE	3.5048	87.12
	DBA	0.2007	4.99
	Span 80	0.3174	7.89
	NaOH	5.0610	-
FA7	DESE	1.5455	72.93
	DBA	0.3948	18.63
	Span 80	0.1789	8.44
	NaOH	3.4575	-
FA8	DESU	3.0018	74.57
	DBA	0.2181	5.42
	Span 80	0.8058	20.02
	NaOH	3.0583	-
FA9	EC	3.0345	76.79
	DBA	0.3073	7.77
	Span 80	0.6102	15.44
	NaOH	3.0502	-
FA10	EV	4.0000	76.88
	DBA	0.4017	7.72
	Span 80	0.8013	15.40
	NaOH	4.0046	-

Tablo 4.36'da görüldüğü üzere FA6 ve FA7 numaralı sistemlerde çözücü olarak DESE kullanılmıştır. Burada amaç aynı maddelerden oluşan sistemlerde çözücü miktarını azaltıp amin miktarını arttırarak sistemdeki etkinlik değişimini incelemektir. FA8, FA9 ve FA10 numaralı denemelerde ise farklı çözücülerle çalışılmış olup çözücü değişiminin etkisi incelenmiştir. Tablo 4.36'daki sistemlerde de emülsiyonlar tek bir yüzey aktif

madde (Span 80) kullanılarak oluşturulmuştur. Söz konusu tüm denemelerle ilgili karşılaştırma yapmak amacıyla daha önce aynı sistemlere ait reaktif ekstraksiyon denemeleri de sunulmuş olup, formik asit için en iyi sonuçların IAA ve DEM ile elde edildiği bir önceki bölümde belirtilmiştir. Ancak bu iki çözücüyle yapılan denemelerde stabil bir emülsiyon elde edilememiş olduğu için yukarıdaki sistemler içerisinde bu iki çözücü yer almamaktadır.

Ayrıca membran fazda taşıyıcı olarak TPA ihtiva eden sistemler için yüzey aktif madde karışımının (Span 80+Span 85) kullanıldığı emülsiyonlar da elde edilmiş ve bu sistemlere ait bileşenler ve bu bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.37’de verilmiştir.

Tablo 4.37. Formik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
FA11	DESE	3.3002	82.37
	TPA	0.2004	5.00
	Span 80	0.2503	6.25
	Span 85	0.2555	6.38
	NaOH	4.0008	-
FA12	DESU	3.3005	81.61
	TPA	0.2052	5.07
	Span 80	0.2521	6.23
	Span 85	0.2863	7.08
	NaOH	4.0793	-
FA13	DEM	3.3002	82.43
	TPA	0.2014	5.03
	Span 80	0.2502	6.25
	Span 85	0.2517	6.29
	NaOH	4.0124	-
FA14	EC	3.3002	82.44
	TPA	0.2012	5.03
	Span 80	0.2507	6.26
	Span 85	0.2511	6.27
	NaOH	4.0021	-
FA15	EV	3.3004	82.43
	TPA	0.2003	5.00
	Span 80	0.2511	6.27
	Span 85	0.2523	6.30
	NaOH	4.0244	-

Bu denemelerin yanı sıra daha büyük molekül yapısına sahip karboksilli asitlerin de (valerik, asetik ve propiyonik asit) sulu ortamlardan emülsiyon sıvı membran yöntemiyle ayrılması incelenmiştir.

Bunlardan valerik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri ve bu sistemlere ait bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.38’de verilmiştir.

Tablo 4.38. Valerik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
VA1	DESE	3.6088	89.97
	TPA	0.2023	5.04
	Span 80	0.2001	4.99
	NaOH	5.0144	-
VA2	DESU	3.0019	74.88
	TPA	0.2031	5.07
	Span 80	0.8042	20.06
	NaOH	4.0253	-
VA3	EC	4.0029	79.95
	TPA	0.4500	8.99
	Span 80	0.5538	11.06
	NaOH	5.1590	-
VA4	EV	4.0060	79.74
	TPA	0.4624	9.20
	Span 80	0.5557	11.06
	NaOH	3.6659	-

Tablo 4.38’de görüldüğü gibi valerik asidin emülsiyon sıvı membran kullanılarak sulu çözeltisinden ayrılması için hazırlanmış olan sistemlerde yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanılmıştır. Mevcut dört sistemde farklı çözücülerle (seyreltici) çalışılmış olup, çözücü türlerinin sistemlerin ayırma performansları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Valerik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri ve bu sistemlere ait bileşenlerin kompozisyonları ise Tablo 4.39’da verilmiştir.

Tablo 4.39. Valerik asidin ayrılması için DBA kullanılarak yapılan emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
VA5	DESE	3.5021	86.94
	DBA	0.2018	5.01
	Span 80	0.3244	8.05
	NaOH	5.0216	-
VA6	DESU	3.0047	74.95
	DBA	0.2025	5.05
	Span 80	0.8017	20.00
	NaOH	3.0022	-
VA7	EC	3.0343	76.79
	DBA	0.3072	7.77
	Span 80	0.6101	15.44
	NaOH	3.0500	-
VA8	EV	4.0043	76.87
	DBA	0.4035	7.75
	Span 80	0.8016	15.39
	NaOH	3.5071	-

Taşıyıcı olarak DBA'nın kullanıldığı emülsiyon sıvı membran denemelerinde de farklı çözücülerle çalışılmış olup çözücü türünün etkisi incelenmiştir. İlgili sistemlerin tümünde tek bir yüzey aktif madde (Span 80) kullanılmıştır.

Ayrıca membran fazında taşıyıcı olarak TPA ihtiva eden sistemler için yüzey aktif madde karışımı (Span 80+Span 85) kullanılarak da emülsiyonlar elde edilmiş ve bu sistemlere ait bileşenler ve bu bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.40'ta verilmiştir.

Tablo 4.40. Valerik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
VA9	DESE	3.3005	82.46
	TPA	0.2000	5.00
	Span 80	0.2513	6.28
	Span 85	0.2506	6.26
	NaOH	4.0137	-
VA10	DESU	3.3001	82.35
	TPA	0.2000	4.99
	Span 80	0.2556	6.38
	Span 85	0.2516	6.28
	NaOH	4.0009	-
VA11	DEM	3.3008	82.44
	TPA	0.2001	5.00
	Span 80	0.2523	6.30
	Span 85	0.2508	6.26
	NaOH	4.0009	-
VA12	EC	3.3013	82.47
	TPA	0.2007	5.01
	Span 80	0.2500	6.25
	Span 85	0.2508	6.27
	NaOH	4.0192	-
VA13	EV	3.3006	82.42
	TPA	0.2003	5.00
	Span 80	0.2524	6.30
	Span 85	0.2512	6.27
	NaOH	4.0091	-

Bu aşamaya kadar yapılan çalışmaların neticesinde çift yüzey aktif madde kullanmanın bazı durumlarda ayırma performansı açısından belirgin bir fark göstermezken emülsiyon stabilitesi açısından daha olumlu sonuçlar verdiği göz önünde bulundurularak, bundan sonraki aşamalarda yüzey aktif madde olarak (Span 80 + Span 85) karışımı kullanılmıştır.

Bu kapsamda asetik asidin sulu ortamlardan ayrılması için oluşturulan emülsiyonlarda membran fazda taşıyıcı olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak da (Span 80+Span 85) karışımı kullanılmış, bu sistemlere ait bileşenler ve bu bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.41’de verilmiştir.

Tablo 4.41. Asetik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
AA1	DESE	3.3000	81.76
	TPA	0.2056	5.09
	Span 80	0.2507	6.21
	Span 85	0.2797	6.93
	NaOH	4.0006	-
AA2	DESU	3.3003	82.25
	TPA	0.2109	5.26
	Span 80	0.2506	6.25
	Span 85	0.2506	6.25
	NaOH	4.0140	-
AA3	DEM	3.3004	82.46
	TPA	0.2001	5.00
	Span 80	0.2506	6.26
	Span 85	0.2512	6.28
	NaOH	4.0010	-
AA4	EC	3.3003	82.42
	TPA	0.2000	4.99
	Span 80	0.2520	6.29
	Span 85	0.2520	6.29
	NaOH	4.0073	-
AA5	EV	3.3000	82.01
	TPA	0.2000	4.97
	Span 80	0.2704	6.72
	Span 85	0.2537	6.30
	NaOH	4.0052	-

Benzer şekilde propiyonik asidin sulu ortamlardan ayrılması için oluşturulan emülsiyonlarda da membran fazında taşıyıcı olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak (Span 80+Span 85) karışımı kullanılmış, bu sistemlere ait bileşenler ve bu bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.42’de verilmiştir.

Tablo 4.42. Propiyonik asidin ayrılması için TPA kullanılarak yapılan çift yüzey aktifli emülsiyon sıvı membran sistemleri

Sistem No	Bileşen	Miktar (g)	Membran Bileşimi (%)
PA1	DESE	3.3005	82.47
	TPA	0.2000	5.00
	Span 80	0.2500	6.25
	Span 85	0.2516	6.29
	NaOH	4.0059	-
PA2	DESU	3.3003	82.46
	TPA	0.2010	5.02
	Span 80	0.2504	6.26
	Span 85	0.2505	6.26
	NaOH	4.0006	-
PA3	DEM	3.3006	82.46
	TPA	0.2002	5.00
	Span 80	0.2504	6.26
	Span 85	0.2516	6.29
	NaOH	3.9999	-
PA4	EC	3.3006	82.47
	TPA	0.2001	5.00
	Span 80	0.2515	6.28
	Span 85	0.2501	6.25
	NaOH	4.0087	-
PA5	EV	3.3006	82.47
	TPA	0.2000	5.00
	Span 80	0.2513	6.28
	Span 85	0.2502	6.25
	NaOH	4.0000	-

4.4.2. Emülsiyon Sıvı Membran Denemelerinde Ayırma İşlemi Üzerine Dinlendirme ve Karıştırma Sürelerinin Etkisi

4.4.2.1. Dinlendirme Süresinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

Formik asit için yapılacak olan denemelerdeki en uygun şartları belirlemek ve ayrıca karıştırma sürelerinin (t_k) ayırma işlemine etkisini ortaya koyabilmek amacıyla, öncelikli olarak dinlendirme sürelerinin (t_d) ayırma işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma süresi, emülsiyonun besleme fazı ile temasa geldiği andan itibaren fazların ayrılması için dinlendirilmeye bırakılmasına kadar geçen zaman dilimi olup, dinlendirme süresi ise, karıştırma işlemi bittikten sonra fazların ayrılması için beklenen süredir. Dinlendirme süresinin sonunda besleme fazından numune alınarak asit analizleri yapılmıştır.

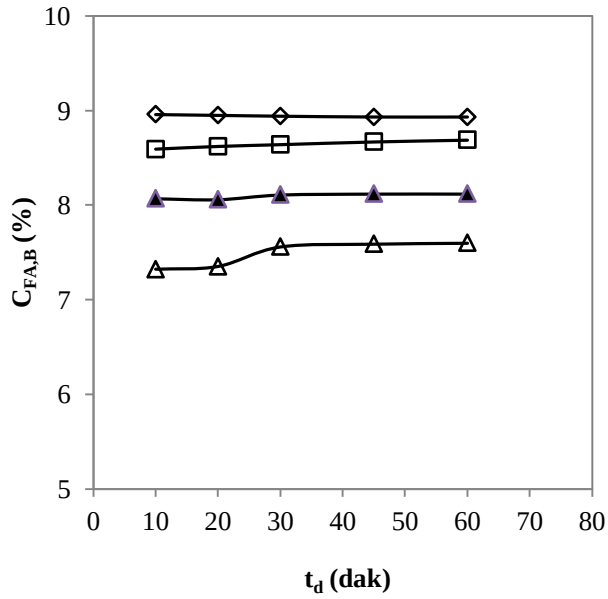
İlk olarak FA1 numaralı sistemde; yukarıda anlatılan prosedürün 2. aşamasında besleme faz içerisinde dağılmış olan membran faz, ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesi için 30 dakika karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi durdurulmuş, 10 dakika fazların ayrılması için beklenmiş ve 10'ar dakika aralıklarla besleme fazından numune alınarak asit miktarı analiz edilmiştir. Aynı işlem FA1 numaralı sistemin bu kez 60 dakika karıştırılması suretiyle tekrar edilmiş ve karıştırma işlemi sona erdikten sonra 10'ar dakikalık aralıklarla besleme fazından numune alınmıştır.

Daha sonra farklı bir kompozisyona sahip (aynı bileşenler, fakat daha az oranda DESE, daha fazla TPA) olan FA2 numaralı sistem için, karıştırma süresi 60 dakika olmak suretiyle deneme tekrarlanmıştır. Böylece her iki emülsiyon sıvı membran sisteminde karışma süresinin ve karıştırma işlemi sonrasında asit analizi için geçen dinlendirme süresinin sistemin etkinliği üzerine etkisi hesaplanmıştır.

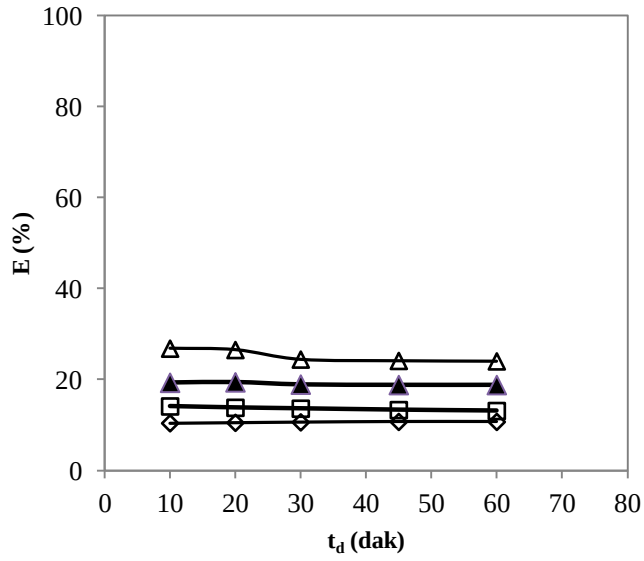
Aynı denemeler amin olarak DBA'nın kullanıldığı FA7 sistemine de uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.43'te ve Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Etkinlik değişimi ise Şekil 4.37'de görülmektedir.

Tablo 4.43. Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında dinlendirme sürelerinin etkisi ($C_{FA0} = \% 10$)

Sistem No	t_k (dak)	t_d (dak)	$C_{FA,B}$ (%)	E (%)
FA1	30	10	7.32	26.80
		20	7.35	26.50
		30	7.56	24.40
		45	7.59	24.10
		60	7.60	24.00
FA1	60	10	8.07	19.30
		20	8.06	19.40
		30	8.11	18.90
		45	8.12	18.80
		60	8.12	18.80
FA2	60	10	8.59	14.10
		20	8.62	13.80
		30	8.64	13.60
		45	8.67	13.30
		60	8.69	13.10
FA7	60	10	8.96	10.40
		20	8.95	10.50
		30	8.94	11.60
		45	8.93	10.70
		60	8.93	10.70



Şekil 4.36. Besleme fazı asit konsantrasyonunun ($C_{FA,B}$) dinlendirme süresine bağlı olarak değişimi. Δ ; FA1 (30 dak. karıştırma), $\blacktriangle$; FA1 (60 dak. karıştırma), $\square$; FA2 (60 dak. karıştırma), $\diamond$; FA7 (60 dak. karıştırma)



Şekil 4.37. Dinlendirme sürelerinin sistemlerin etkinliği üzerine etkisi. Δ; FA1 (30 dak. karıştırma), ▲; FA1 (60 dak. karıştırma), □; FA2 (60 dak. karıştırma), ◇; FA7 (60 dak. karıştırma)

Her dört sistemde de, son aşamada faz ayrımı ve asit analizi için geçen dinlendirme süresinin sistemin etkinliğini çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Bundan sonraki denemelerde işlem süresinin kısa tutulması amacıyla dinlendirme süresi **$t_k=10$ dakika** olarak alınmıştır.

FA1 sisteminin 30 ve 60 dak. olan karıştırma süreleri karşılaştırıldığında, 30 dakikalık karıştırmanın daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu sonuç, karıştırma süresinin emülsiyonun stabilitesi üzerinde etkili olduğunun göstergesidir. Karıştırma sürelerinin etkileri, bir sonraki aşamada detaylı olarak incelenmiştir.

60 dak. karıştırmaya tabi tutulmuş FA1, FA2 ve FA7 sistemleri kıyaslandığında, çözücü olarak DESE kullanılan FA1 ve FA2 sistemlerinde etkinliğin daha iyi olduğu görülmekte, bunun da taşıyıcı olarak kullanılan TPA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer sistemi DBA ile oluşturduğumuzda etkinliğin nispeten azaldığı görülmektedir (FA7). FA1 sisteminin çözücü miktarı azaltılarak oluşturulmuş olan FA2 sisteminde etkinliğin azaldığı tespit edilmiştir. Bu da taşıyıcıyı seyreltmek üzere kullanmış olduğumuz çözücünün miktarının etkinlik üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Literatürde yapılan araştırmalarda, kullanılan çözücü miktarı arttıkça

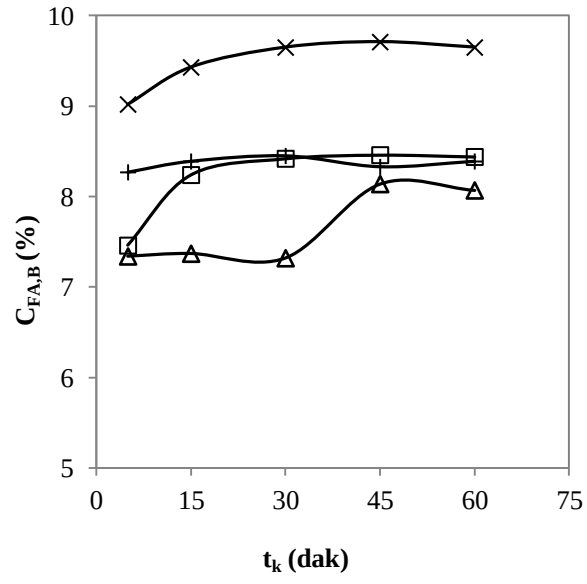
ortamın viskozitesi azalacağından kütle transferinin de kolaylaştığı görülmüştür. Çözücünün az olduğu durumlarda ise, emülsiyonun tanecik boyutunun artması ve bunun sonucu olarak birim hacimdeki kütle transfer yüzey alanının azalması söz konusu olacağından etkinlik de azalacaktır [47]. Sonuç olarak, FA2 sisteminde kullanılan DESE miktarının azalmasıyla etkinlik de azalmıştır.

4.4.2.2. Karıştırma Süresinin Ayırma İşlemi Üzerine Etkisi

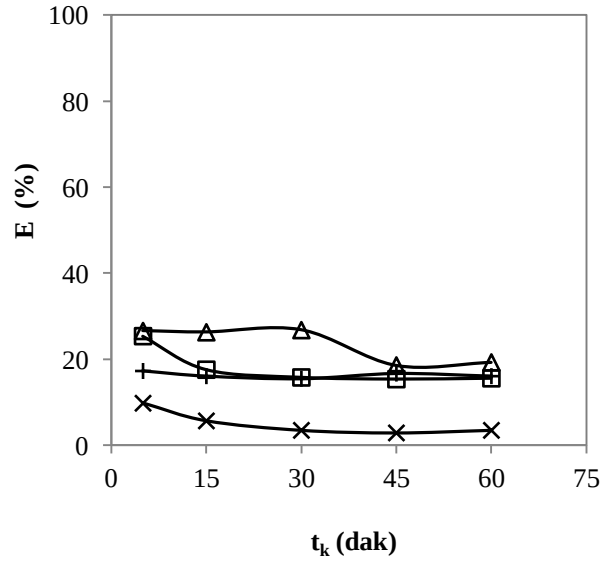
Emülsiyon sıvı membran sisteminin kütle transferi aşamasında (2. aşama) gerçekleşen karıştırma işleminde en uygun sürenin tespit edilebilmesi için FA1, FA3, FA4 ve FA5 numaralı sistemler farklı sürelerde karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve tüm sürelerin sonunda besleme fazında kalan asit miktarları 10 dakikalık dinlendirme süresinin ardından analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.44'te ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Etkinlik değerleri ise Şekil 4.39'da verilmiştir.

Tablo 4.44. Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında karıştırma sürelerinin etkisi ($C_{FA0} = \% 10$)

Sistem No	t_k (dak)	$C_{FA,B}$ (%)	E (%)
FA1	5	7.34	26.60
	15	7.37	26.30
	30	7.32	26.80
	45	8.14	18.60
	60	8.07	19.30
FA3	5	7.46	25.40
	15	8.24	17.60
	30	8.42	15.80
	45	8.46	15.40
	60	8.44	15.60
FA4	5	9.02	9.80
	15	9.43	5.70
	30	9.65	3.50
	45	9.71	2.90
	60	9.65	3.50
FA5	5	8.27	17.30
	15	8.39	16.10
	30	8.45	15.50
	45	8.33	16.70
	60	8.39	16.10



Şekil 4.38. Besleme fazı asit konsantrasyonunun ($C_{FA,B}$) karıştırma süresine bağlı olarak değişimi. Δ ; FA1, $\square$; FA3, $\times$; FA4, $+$; FA5



Şekil 4.39. Etkinliklerin karıştırma sürelerine bağlı olarak değişimi. Δ ; FA1, $\square$; FA3, $\times$; FA4, $+$; FA5

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin ikinci aşamasında uygulanan karıştırma işleminin sürelerinin incelendiği denemelerin sonucunda, karıştırma süresi arttıkça etkinlik değerlerinde bir miktar azalmanın meydana geldiği görülmüştür. Bu durum

emülsiyonun stabilitesi ile ilgili olabilir. Bu sonuçlar gözönünde bulundurularak bundan sonraki denemelerde karıştırma süresi $t_k=15$ **dakika** olarak alınmıştır.

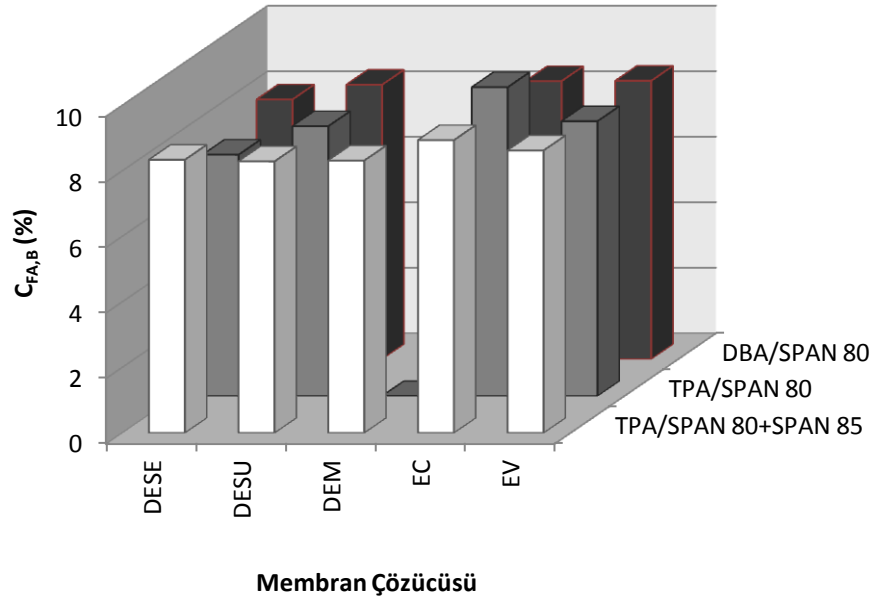
4.4.3. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Etkinliklerinin İncelenmesi

4.4.3.1. Formik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

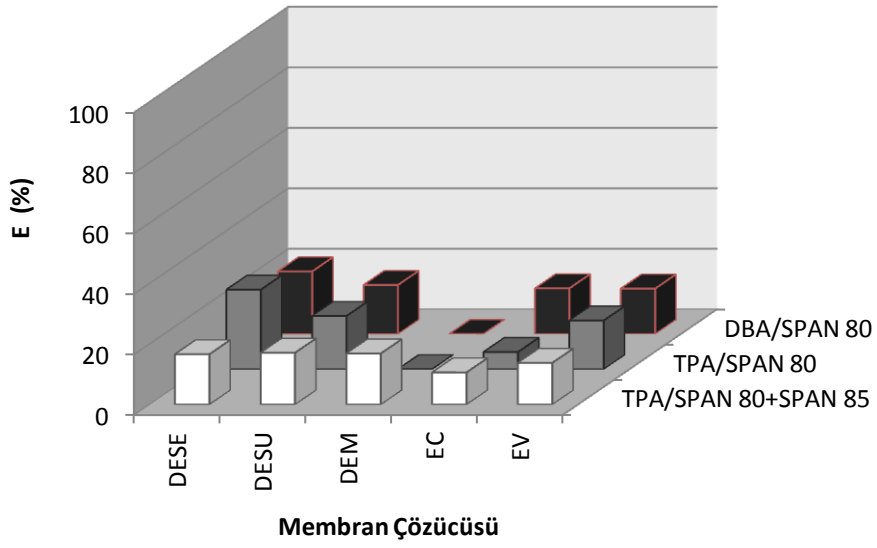
Besleme fazında formik asit ihtiva eden ve Tablo 4.35, 4.36 ve 4.37’de bileşimleri verilen tüm sistemler ile yapılan denemelerde, 15 dakikalık karıştırma ve 10 dakikalık dinlendirme sürelerinin ardından besleme fazlarında kalan asit miktarları analiz edilmiş, bulunan sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.45’te, elde edilen grafikler ise Şekil 4.40 ve 4.41’de gösterilmiştir.

Tablo 4.45. Formik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{FA0} = \% 10$)

Sistem No	Yüzey Aktif Madde	Amin	Çözücü	C _{FA,B} (%)	d	E (%)	Z _E	
FA1	Span 80	TPA	DESE	7.37	0.36	26.30	10.95	
FA3			DESU	8.24	0.21	17.60	7.31	
FA4			EC	9.43	0.06	5.70	0.49	
FA5			EV	8.39	0.19	16.10	2.95	
FA6		DBA	DESE	7.93	0.26	20.70	12.00	
FA8			DESU	8.38	0.19	16.20	8.69	
FA9			EC	8.49	0.18	15.10	5.75	
FA10			EV	8.50	0.18	15.00	4.37	
FA11		Span 80 + Span 85	TPA	DESE	8.34	0.20	16.60	7.03
FA12				DESU	8.29	0.21	17.10	7.07
FA13	DEM			8.32	0.20	16.85	7.10	
FA14	EC			8.94	0.12	10.60	4.50	
FA15	EV			8.63	0.16	13.75	5.85	



Şekil 4.40. Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan formik asit miktarları



Şekil 4.41. Formik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri

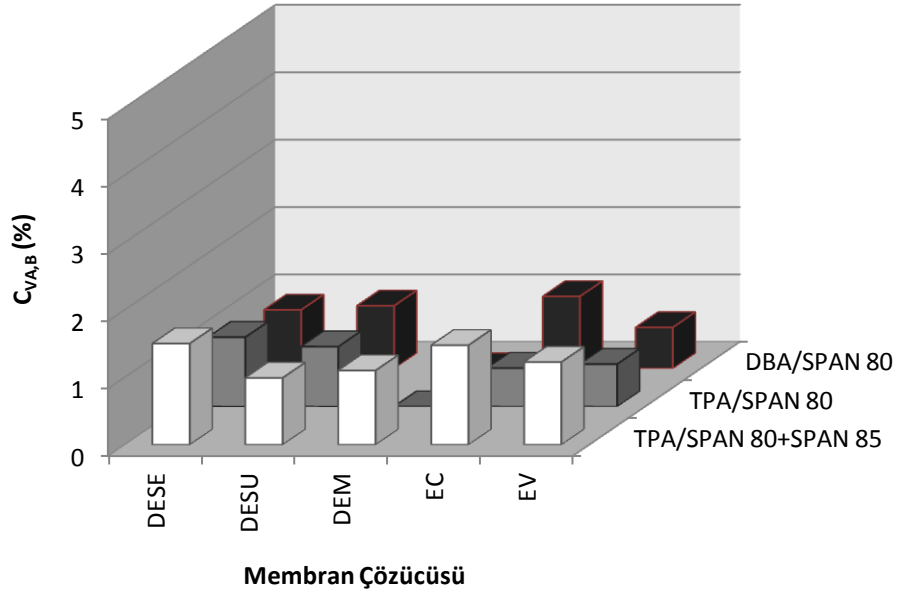
Buna göre; hazırlanan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin genelinde ayırma etkinliğinin birbirine yakın olduğu, etkinlik değerlerinin yüksek olmadığı, çözücü olarak EC ve yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanılması durumunda DBA'nın TPA'ya göre daha yüksek etkinlik gösterdiği görülmüştür. Bu sistemde TPA'nın etkinliği çift yüzey aktif madde kullanılarak bir miktar arttırılabilmektedir. Ayrıca gerek TPA gerekse DBA kullanılması durumunda seyrelticiler karşılaştırıldığında, DESE'nin diğer çözücülere göre daha etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca yükleme faktörleri (Z_E) açısından bakıldığında da birim amin başına besleme fazından uzaklaştırılabilen asit miktarının yine seyreltici olarak DESE'nin kullanıldığı membran sistemlerinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Çift yüzey aktif madde kullanılmasının (daha sonraki denemelerden de görüleceği üzere) stabiliteyi bir miktar arttırdığı ve hatta DEM ile de emülsiyon oluşumuna imkan verdiği gözlenmiştir.

4.4.3.2. Valerik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

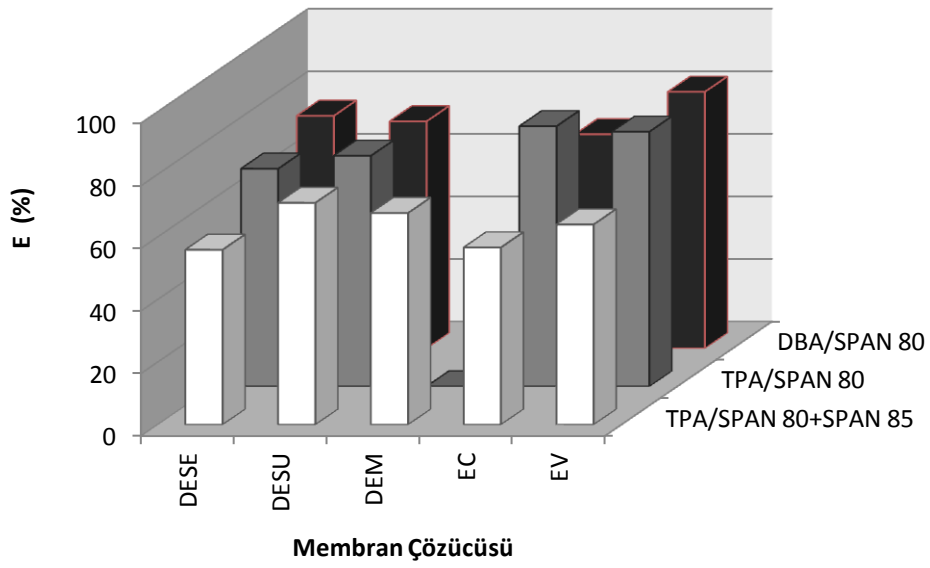
Besleme fazında valerik asit ihtiva eden tüm sistemler ile yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.46'da elde edilen grafikler ise Şekil 4.42'de ve Şekil 4.43'te gösterilmiştir.

Tablo 4.46. Valerik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{VA0} = \% 3.4$)

Sistem No	Yüzey Aktif Madde	Amin	Çözücü	$C_{VA,B}$ (%)	d	E (%)	Z_E
VA1	Span 80	TPA	DESE	1.0300	8.71	69.62	4.15
VA2			DESU	0.8900	10.24	73.75	4.37
VA3			EC	0.5700	16.54	83.19	2.22
VA4			EV	0.6300	14.87	81.42	2.11
VA5		DBA	DESE	0.8700	10.49	74.34	6.11
VA7			DESU	0.9300	9.75	72.57	5.95
VA8			EC	1.0700	8.35	68.44	3.70
VA9			EV	0.6100	15.39	82.01	3.36
VA10			DESE	1.5000	5.67	55.88	3.38
VA11	Span 80 + Span 85	TPA	DESU	0.9900	9.10	70.88	4.27
VA12			DEM	1.1000	8.09	67.65	4.08
VA13			EC	1.4750	5.78	56.62	3.41
VA14			EV	1.2250	7.16	63.97	3.86



Şekil 4.42. Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan valerik asit miktarları



Şekil 4.43. Valerik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri

Buna göre; emülsiyon sıvı membran sistemlerinin genelinde taşıyıcı amin olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak Span 80'nin tek başına kullanıldığı durumlarda ayırma etkinliğinin özellikle EC ve EV bulunan sistemlerde daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak yükleme faktörleri açısından değerlendirildiğinde TPA/DESU membran sisteminin en optimum sonucu verdiği göze çarpmaktadır. Buna karşılık DBA'lı sistemlerde seyreltici olarak DESE kullanılması durumunda en iyi performans sergilenmiştir. Formik asit denemelerinde olduğu gibi, çift yüzey aktif madde kullanılmasının stabiliteyi bir miktar arttırdığı ve DEM ile de emülsiyon oluşumuna imkan verdiği gözlenmiştir.

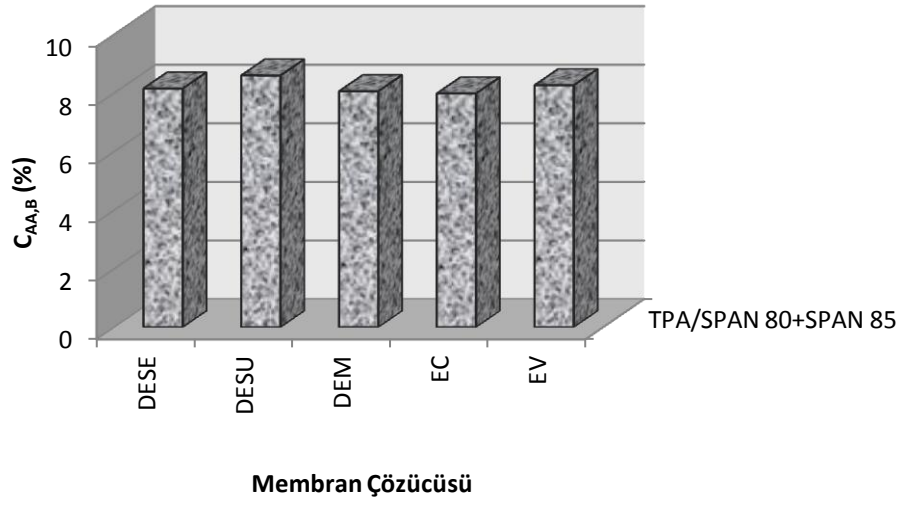
4.4.3.3. Asetik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

Bölüm 4.4'de belirtildiği gibi, çift yüzey aktif madde kullanmanın bazı durumlarda ayırma performansı açısından belirgin bir fark göstermezken emülsiyon stabilitesi açısından daha olumlu sonuçlar verdiği göz önünde bulundurularak, bundan sonraki aşamalarda yüzey aktif madde olarak (Span 80 + Span 85) karışımı kullanılmıştır.

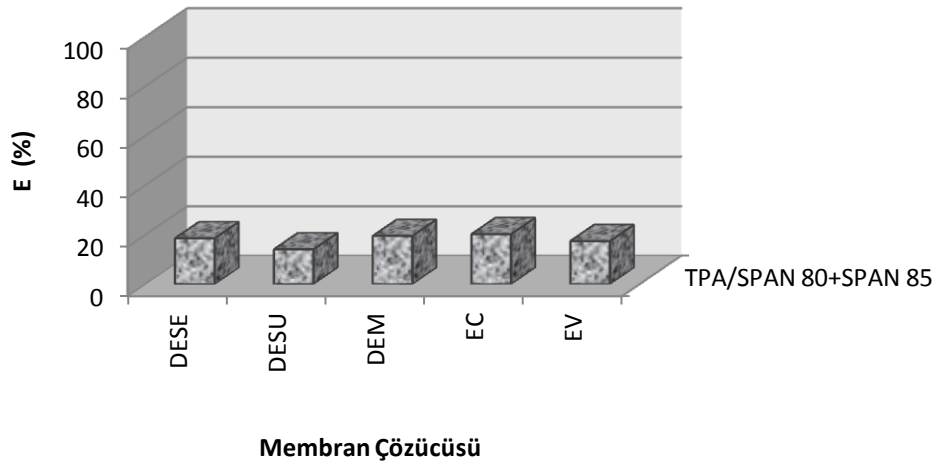
Besleme fazında asetik asit ihtiva eden sistemler ile yapılan denemelerden bulunan sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.47'de, elde edilen grafikler ise Şekil 4.44ve 4.45'te gösterilmiştir.

Tablo 4.47. Asetik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{AA0} = \% 10$)

Sistem No	Yüzey Aktif Madde	Amin	Çözücü	$C_{AA,B}$ (%)	d	E (%)	Z_E
AA1	Span 80 + Span 85	TPA	DESE	8.15	0.23	18.50	5.84
AA2			DESU	8.60	0.16	14.05	4.35
AA3			DEM	8.06	0.24	19.45	6.31
AA4			EC	7.98	0.25	20.20	6.55
AA5			EV	8.26	0.21	17.40	5.66



Şekil 4.44. Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan asetik asit miktarları



Şekil 4.45. Asetik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri

Mevcut sistemlerde membran seyrelticisi olarak farklı çözücüler denenmiştir. Buna göre; ayırma etkinliklerinin çözücü türleri ile çok değişmemekle birlikte, etkinliğin en yüksek sonucu verdiği seyrelticinin EC olduğu görülmüştür. Aynı sistem yükleme değeri bakımından da iyi bir sonuç verdiği için, asetik asitin sulu çözeltilerden

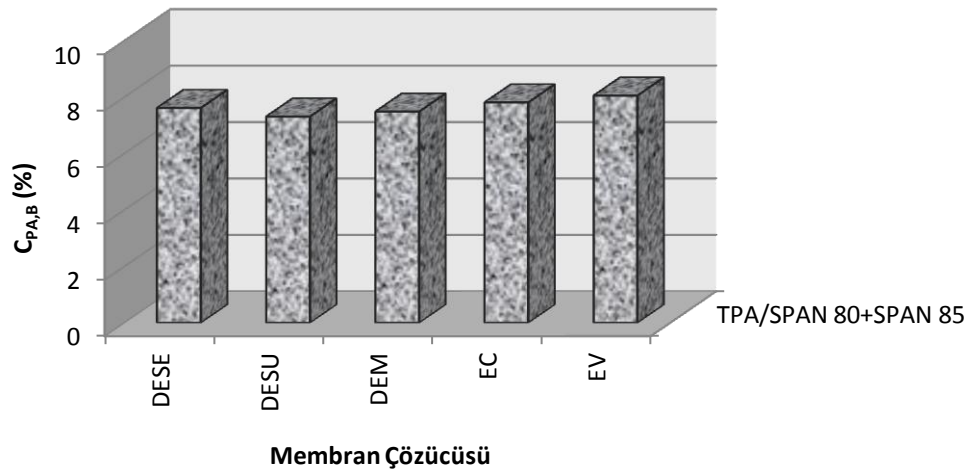
ayrılmasında oluşturulan emülsiyon sıvı membran sistemleri içerisinde tercih edilebilir bir sistem olarak dikkat çekmektedir.

4.4.3.4. Propiyonik Asit ile Yapılan Emülsiyon Sıvı Membran Sistemleri

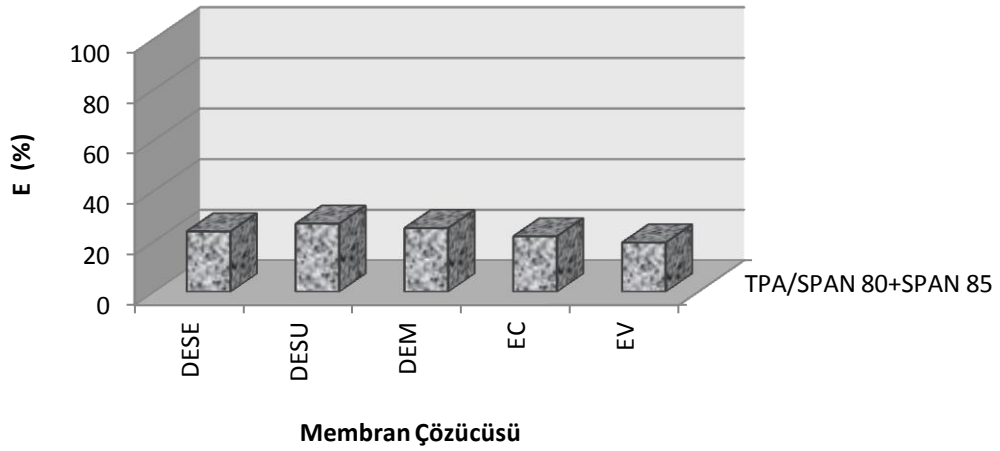
Besleme fazında propiyonik asit ihtiva eden sistemler ile yapılan denemelerden bulunan sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.48’de elde edilen grafikler ise Şekil 4.46 ve 4.47’de gösterilmiştir.

Tablo 4.48. Propiyonik asidin emülsiyon sıvı membranla ayrılmasında kullanılan sistemlerin etkinlikleri ($C_{PA0} = \% 10$)

Sistem No	Yüzey Aktif Madde	Amin	Çözücü	$C_{PA,B}$ (%)	d	E (%)	Z_E
PA1	Span 80 + Span 85	TPA	DESE	7.62	0.31	23.85	6.24
PA2			DESU	7.31	0.37	26.90	6.98
PA3			DEM	7.49	0.34	25.15	6.57
PA4			EC	7.81	0.28	21.90	5.74
PA5			EV	8.06	0.24	19.45	5.11



Şekil 4.46. Kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinde besleme fazında kalan propiyonik asit miktarları



Şekil 4.47. Propiyonik asidin ayrılmasında kullanılan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin etkinlikleri

Mevcut sistemlerde taşıyıcı olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak da Span 80+Span 85 karışımı kullanılmış, membran seyrelticisi olarak ise farklı seyrelticiler denenmiştir. Buna göre; seyrelticiler arasında önemli farklar görülmemekle birlikte DESU nispeten daha iyi bir sonuç vermiştir. Aynı sistem yükleme faktörü değerleri bakımından da iyi bir sonuç verdiği için, propiyonik asitin sulu çözeltilerden ayrılmasında oluşturulan emülsiyon sıvı membran sistemleri içerisinde en tercih edilebilir sistem olarak ele alınabilir.

4.4.3.5. Emülsiyon Sıvı Membran Sistemlerinin Stabilitelerinin İncelenmesi

Hazırlanan emülsiyon sıvı membran sistemlerinin stabilitelerini inceleyebilmek için Bölüm 4.4.1’de bileşimleri verilen emülsiyonlar besleme fazı içerisinde çeşitli karıştırma sürelerine tabi tutulmuş ve her bir karıştırma işlemi sonunda 10 dakika faz ayrımı için beklemek suretiyle besleme fazında kalan asit miktarı volumetrik titrasyon yöntemiyle tespit edilmiştir.

Formik asitle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.49’da gösterilmiştir.

Tablo 4.49. Stabilité denemelerinde formik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağılı olarak değişimi

Sistem No	Amin	Yüzey Aktif Madde	Çözücü	t _k (dak)	C _{FA,B} (%)	E (%)
FA11	TPA	Span 80 + Span 85	DESE	5	7.86	21.40
				15	8.34	16.60
				30	8.30	17.00
				45	8.53	14.70
				60	8.37	16.30
FA12			DESU	5	8.30	17.05
				15	8.29	17.10
				30	8.32	16.80
				45	8.32	16.80
				60	7.34	26.65
FA13			DEM	5	8.27	17.35
				15	8.32	16.85
				30	8.28	17.20
				45	8.29	17.15
				60	8.30	17.05
FA14			EC	5	9.12	8.80
				15	8.94	10.60
				30	8.84	11.60
				45	8.59	14.10
				60	8.51	14.90
FA15			EV	5	8.68	13.20
				15	8.63	13.75
				30	8.64	13.65
				45	8.65	13.55
				60	8.62	13.80

Valerik asitle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.50’de gösterilmiştir.

Tablo 4.50. Stabilité denemelerinde valerik asidin emülsiyon sıvı membran tekniğı ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağılı olarak değışimi

Sistem No	Amin	Yüzey Aktif Madde	Çözücü	t _k (dak)	C _{VA,B} (%)	E (%)
VA9	TPA	Span 80 + Span 85	DESE	5	1.3000	61.76
				15	1.5000	55.88
				30	1.4400	57.65
				45	1.2400	63.53
				60	1.3300	60.88
VA10			DESU	5	1.0900	67.94
				15	0.9900	70.88
				30	1.0300	69.71
				45	1.0550	68.97
				60	1.0600	68.82
VA11			DEM	5	1.1000	67.65
				15	1.1000	67.65
				30	1.1000	67.65
				45	1.1000	67.65
				60	1.0600	68.82
VA12			EC	5	1.1950	64.85
				15	1.4750	56.62
				30	1.3050	61.62
				45	1.2150	64.26
				60	1.2200	64.12
VA13			EV	5	1.2350	63.68
				15	1.2250	63.97
				30	1.1600	65.88
				45	1.1850	65.15
				60	1.5950	53.09

Asetik asitle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.51’de gösterilmiştir.

Tablo 4.51. Stabilité denemelerinde asetik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağılı olarak değışimi

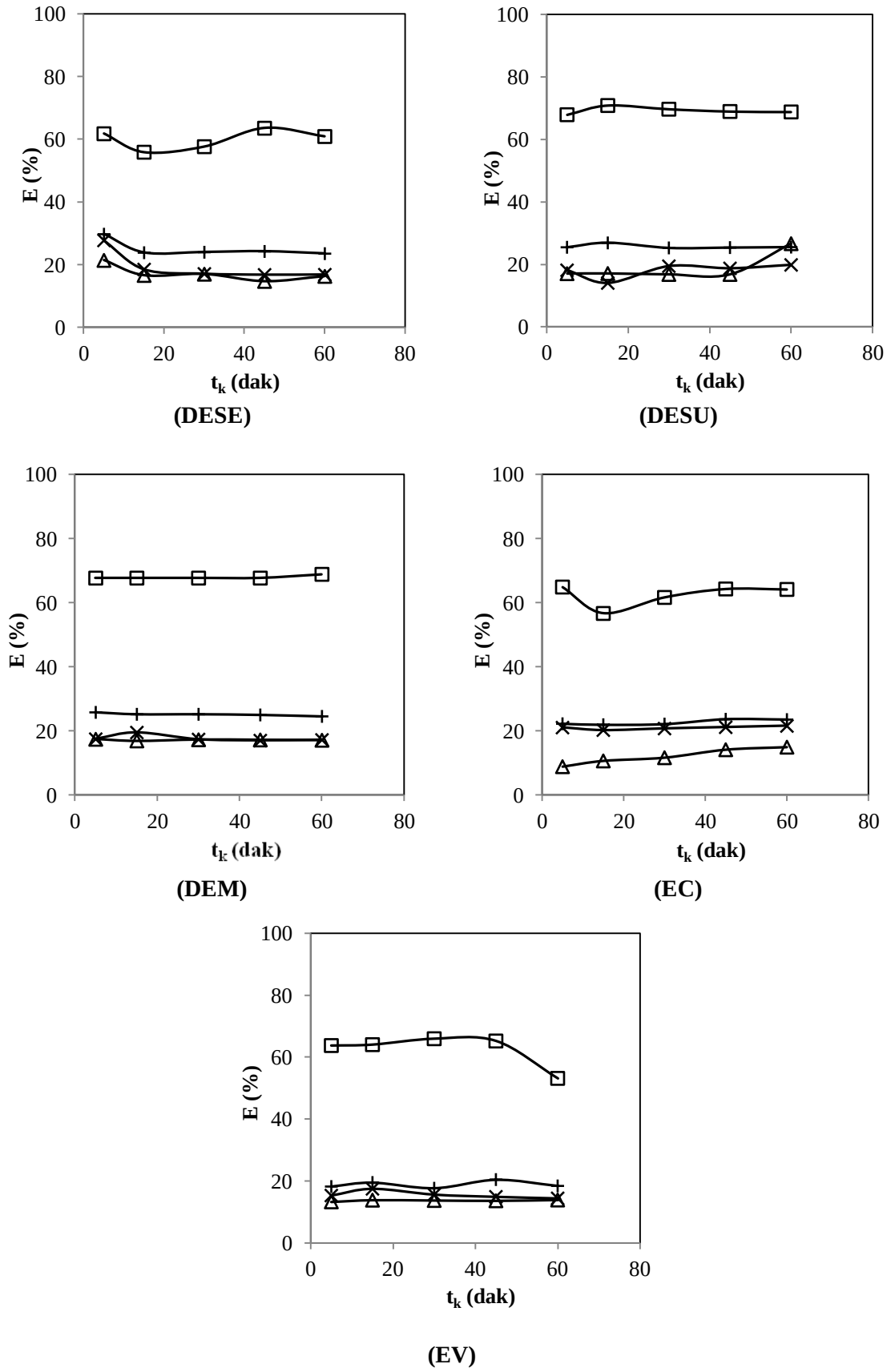
Sistem No	Amin	Yüzey Aktif Madde	Çözücü	t _k (dak)	C _{AA,B} (%)	E (%)
AA1	TPA	Span 80 + Span 85	DESE	5	7.23	27.75
				15	8.15	18.50
				30	8.29	17.10
				45	8.32	16.80
				60	8.32	16.85
AA2			DESU	5	8.19	18.15
				15	8.60	14.05
				30	8.06	19.45
				45	8.13	18.75
				60	8.02	19.85
AA3			DEM	5	8.26	17.40
				15	8.06	19.45
				30	8.27	17.30
				45	8.31	16.95
				60	8.29	17.15
AA4			EC	5	7.90	21.00
				15	7.98	20.20
				30	7.93	20.70
				45	7.89	21.10
				60	7.85	21.50
AA5			EV	5	8.48	15.25
				15	8.26	17.40
				30	8.45	15.55
				45	8.52	14.85
				60	8.57	14.35

Propiyonik asitle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan etkinlik değerleri Tablo 4.52’de gösterilmiştir.

Tablo 4.52. Stabilite denemelerinde propiyonik asidin emülsiyon sıvı membran tekniği ile ayrılmasına ait etkinliklerin karıştırma süresine bağlı olarak değişimi

Sistem No	Amin	Yüzey Aktif Madde	Çözücü	t _k (dak)	C _{PA,B} (%)	E (%)
PA1	TPA	Span 80 + Span 85	DESE	5	7.03	29.75
				15	7.62	23.85
				30	7.60	24.00
				45	7.58	24.25
				60	7.65	23.55
PA2			DESU	5	7.45	25.50
				15	7.31	26.90
				30	7.47	25.30
				45	7.46	25.40
				60	7.45	25.55
PA3			DEM	5	7.43	25.75
				15	7.49	25.15
				30	7.49	25.15
				45	7.51	24.95
				60	7.55	24.50
PA4			EC	5	7.78	22.20
				15	7.81	21.90
				30	7.79	22.10
				45	7.64	23.60
				60	7.65	23.50
PA5			EV	5	8.19	18.15
				15	8.06	19.45
				30	8.24	17.60
				45	7.96	20.40
				60	8.17	18.35

Verilen bu sistemlere ait etkinliklerin değerleri her bir seyreltici için ayrı ayrı karşılaştırılmış ve elde edilen grafikler Şekil 4.48’de gösterilmiştir.



Şekil 4.48. Stabilité denemelerinde karıştırma sürelerine bağlı olarak etkinliklerin değişimi.

Δ ; FA, $\square$, VA, $\times$; AA, +; PA

Şekil 4.48’de görüldüğü gibi genel olarak çift yüzey aktif madde ile oluşturulmuş emülsiyon sistemlerinin etkinliklerinin yaklaşık 60 dak. boyunca değişmediği, buradan yola çıkarak oluşturulan emülsiyonların bu süre zarfında stabil olduğu söylenebilir. Oysa sadece Span 80 kullanılan emülsiyon sistemlerinin bazılarının 15. dakikadan, bazılarının da 30. dakikadan itibaren etkinliklerinin düşmeye başladığı gözlenmişti (Şekil 4.39).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. SIVI – SIVI DENGİ VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Formik asit ile yapılan denemeler incelendiğinde çözücü olarak EC kullanılması durumunda daha büyük bir çözünmezlik alanının oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.2). En küçük çözünmezlik alanı ise çözücü olarak IAA'nın kullanılması durumunda elde edilmiştir (Şekil 4.2). Bu asit için her bir çözücüde dağılma katsayısı değerlerinin 1'den küçük olduğu görülmektedir (Tablo 4.3). DESU'nun diğer çözücülerden daha büyük bir dağılma katsayısı verdiği görülmektedir (Şekil 4.4). En büyük ayırma faktörü ise çözücü olarak DESE kullanılması durumunda elde edilmiştir (Şekil 4.5).

Valerik asit ile yapılan denemelerde ise her altı sistemin (DESE, DESU, DEM, IAA, EC, EV) de büyük bir çözünmezlik alanına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.7-4.8). Su ve valerik asidin karşılıklı olarak sınırlı çözünürlükleri söz konusu olduğundan bu sistemlere ait üçgen diyagramlar “Tip II” diyagramlardır. Bu asit için her bir çözücüde dağılma katsayısı değerlerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7). En büyük dağılma katsayısı değerleri çözücü olarak IAA kullanılması durumunda, en büyük ayırma faktörü değerleri ise çözücü olarak EC kullanılması durumunda elde edilmiştir (Şekil 4.10-4.11). Yine EC'nin seçiciliği diğer çözücülere göre daha yüksektir (Şekil 4.12).

5.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Formik asit ile yapılan denemeler sonunda organik fazdaki ekstraktan konsantrasyonu arttıkça formik asidin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılma katsayılarının arttığı görülmüştür. Bu artış DBA durumunda daha sınırlıdır (Şekil 4.13). Reaktif ekstraksiyonla, formik asidin saf çözücülerde 1'in altında olan dağılma katsayısı, amin konsantrasyonuna bağlı olarak IAA'de 1'in üstüne çıkarılabilmektedir (Tablo 4.11). Bu durum, amin varlığında kimyasal ekstraksiyonun etkili olduğunu göstermektedir.

Ekstraktan olarak TPA, DBA'ya göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Seyrelticilerden ise IAA'nın daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu durum, polar yapıda olan formik asidin (ve oluşan polar kompleksin) diğer çözücülere göre daha polar olan izoamil alkolü tercih ettiği şeklinde açıklanabilir. Amin olarak TPA kullanılması durumunda diğer çözücüler açısından belirgin bir farklılık olmakla birlikte, DBA kullanılması durumunda aşağıdaki gibi bir sıralamanın olduğu söylenebilir:

izoamilalkol>diethylmalonat~diethylsuccinat>ethylcaprilat~ethylvalerat~diethylsebakat

Yükleme değerleri incelendiğinde (Şekil 4.14), TPA'nın tüm varyasyonlarında, DBA'nın ise EC, EV ve DESE ile seyreltildiği durumlar hariç diğer bütün varyasyonlarda 1'in üzerinde yükleme değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Yükleme değerinin 1'den büyük olması, birim aminin bağlamış olduğu asit miktarının da 1'den fazla olduğu anlamına gelmekte, dolayısıyla aminin performansının bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir.

Valerik asit ile yapılan reaktif ekstraksiyon deneyleri incelendiğinde ise; TPA ekstraktının kullanıldığı deneylerde, amin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak dağılma katsayıları oldukça yükselmiştir (Şekil 4.15 (a)). Ekstraktan olarak DBA kullanılması durumunda ise dağılma katsayıları, organik fazdaki amin konsantrasyonuna bağlı olarak azalma göstermiştir (Şekil 4.15 (b)). Bu durum, muhtemelen DBA'nın valerik asitle oluşturduğu kompleksin suda çözündüğü şeklinde açıklanabilir. Ayrıca DBA konsantrasyonunun artmasıyla birlikte organik fazda bulunan çözücünün miktarının oransal olarak azalması da dağılma katsayısının azalmasına katkıda bulunmuştur.

5.3. KÜTLESEL SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Kütlesel sıvı membran denemelerinde, uygun deney koşullarının tespit edilmesi amacıyla farklı deney şartlarında çalışılmıştır.

Besleme ve sıyırma fazlarının yanında membran fazın da karıştırılmasının genel olarak bütün sistemlerde olumlu etki yaptığı görülmüştür (Şekil 4.17-4.20). Karıştırma sonucu besleme fazından membran fazına olan kütle taşınımı artmıştır.

Formik asidin sulu çözeltilerinden kütlesel sıvı membran prosesi ile ayrılmasında membran seyreltici olarak kullanılan çözücülerden en iyi sonucu IAA vermiştir (Şekil 4.21). Bu durumun reaktif ekstraksiyon denemelerine ait sonuçlarla da uyumlu olduğu görülmüştür.

Genel olarak TPA'nın DBA'ya göre daha iyi sonuçlar verdiği ve amin konsantrasyonu arttıkça ayırma etkinliğinin de arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.21, 4.22). Elde edilen bu sonuçların da reaktif ekstraksiyon denemelerine ait sonuçlara uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca membran fazında bulunan amin konsantrasyonunun artması kullanılan amin türüne bağlı olmaksızın besleme fazının nihai konsantrasyonunu düşürmüş, dolayısıyla sistemin performansını arttırmıştır (Şekil 4.22).

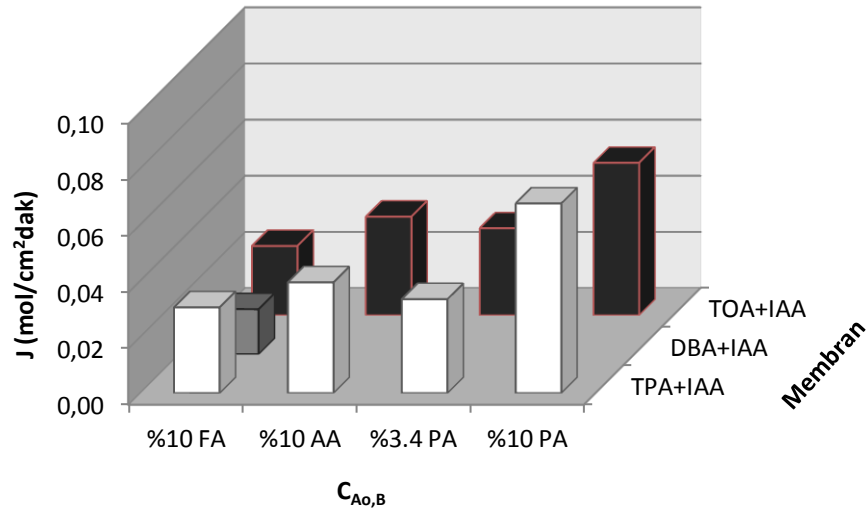
Tüm parametreler sabit tutulup sadece besleme fazının başlangıç asit konsantrasyonunun (% 3.4-6-10 FA) artmasıyla birlikte sistemlerin nihai denge konsantrasyonlarına gelme sürelerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.23). Etkinlik değerleri kıyaslandığında ise düşük başlangıç asit konsantrasyonunda en yüksek etkinliğe ulaşılmıştır (Şekil 4.24).

Düşük besleme fazı konsantrasyonlarında (% 3.4) asit türünün ayırma performansı üzerinde fazla etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 4.25). Daha yüksek asit konsantrasyonunda (% 10), propiyonik asidin diğer asitlere oranla daha iyi ayrıldığı görülmüştür (Şekil 4.26). Bu durumun propiyonik asidin kullanılan diğer asitlere göre daha apolar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Taşıyıcı olarak TPA yerine TOA kullanıldığında asit türlerinin ayırma performansı üzerine etkileri daha belirgin

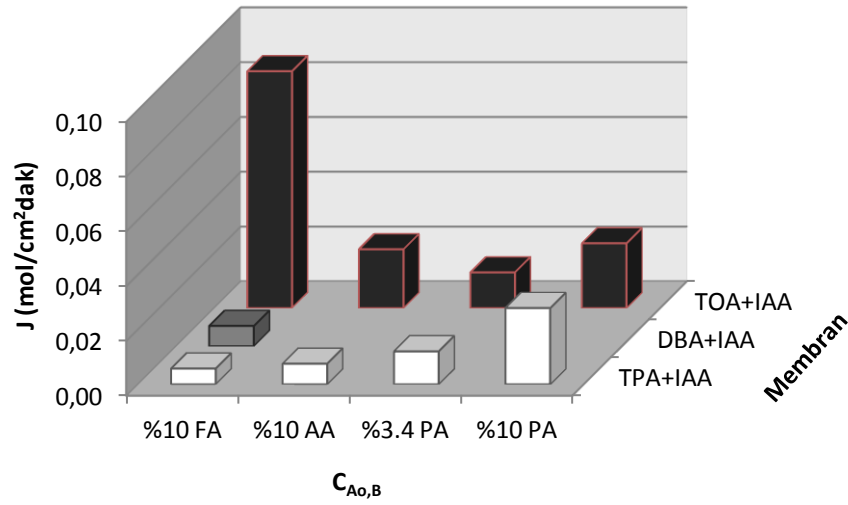
olarak ortaya çıkmıştır. Mevcut asitlerin molekül zincirlerinin büyümesine ve polaritelerinin azalmasına bağlı olarak sulu çözeltilerinden ayrılmaları daha kolay olmuştur. Bu denemelerde en iyi sonucu propiyonik asit verirken en kötü sonucu formik asit vermiştir.

Amin konsantrasyonunun ayırma performansı üzerinde sıyırma fazı konsantrasyonundan daha etkili olduğu görülmüştür (Şekil 4.28).

Yapılan kinetik çalışmalar sonucu hesaplanan ve daha önce Tablo 4.32’de verilen akı değerlerine ait grafikler Şekil 5.1 ve 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait besleme / membran ara yüzeyi akı değerleri



Şekil 5.2. Kütlesel sıvı membran sistemlerine ait membran / sıyrma ara yüzeyi akı değerleri

Şekil 5.1’deki denemeler karşılaştırıldığında formik asidin sulu ortamdan ayrılmasında membran fazında TPA’nın kullanılmasının besleme/membran ara yüzeyinde daha yüksek akıyla kütle transferini gerçekleştirdiği görülmüştür. Buna karşılık membran/sıyrma ara yüzeyindeki akı ise TOA kullanıldığı durumda en yüksek değere ulaşmıştır. Yükleme faktörleri de hem TPA hem de TOA için yüksek değerler vermiştir.

Asetik asidin ayrılmasının incelendiği denemelerde de formik asidin ayrılmasına benzer şekilde TPA’nın besleme/membran ara yüzeyinde daha yüksek akı değerleri verdiği, buna karşılık membran/sıyrma ara yüzeyindeki akının TOA’ya göre düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu sistemler yükleme faktörleri açısından karşılaştırıldığında TPA’nın nispeten daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir (Tablo 4.34).

Propiyonik asidin ayrılmasının incelendiği denemelerde TPA ve TOA’nın aynı etkinlik değerleri gösterdiği ve başlangıç asit konsantrasyonunun % 3.4’den % 10’a çıkmasıyla besleme/membran ara yüzeyindeki molar akının 0.0335 mol/(cm²·dak) değerinden 0.0676 mol/(cm²·dak) değerine (~2 kat) arttığı görülmüştür. Bu durumda yükleme faktörleri ise TPA varlığında 0.3886’ dan 1.1699’a (~3 kat); TOA varlığında da 0.95’den 2.6816’ ya (~3 kat) artmıştır.

TPA-IAA membran kombinasyonunda % 10 başlangıç asit konsantrasyonu ile formik, asetik ve propiyonik asitlerin kullanıldığı denemelerde ise besleme/membran ara yüzeyindeki molar akının asidin molekül yapısı büyüdükçe arttığı görülmektedir. Benzer şekilde; asidin molekül yapısı büyüdükçe membran/sıyırma ara yüzeyindeki molar akıların da arttığı görülmektedir. Bu durum asidin molekül yapısının büyümesiyle birlikte membran fazdaki asit-amin kompleksinin zayıfladığının bir göstergesi olabilir.

5.4. EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan ön denemeler sonucunda karıştırma süresi olarak $t_k=15$ dakika ve dinlendirme süresi olarak da $t_d=10$ dakikanın uygun olduğu görülmüştür. Formik asit ile yapılan emülsiyon sıvı membran denemelerinin genelinde düşük etkinlik değerleri (% 5.70 – 26.30) elde edilmiştir (Şekil 4.41). Yükleme faktörleri ise (%0.49-12.00) değerleri arasında değişmiştir. Gerek TPA gerekse DBA kullanılması durumunda seyrelticiler karşılaştırıldığında, DESE' nin diğer çözücülere göre daha etkin olduğu görülmektedir. Çift yüzey aktif madde (Span 80 + Span 85) kullanımı emülsiyon stabilitesini arttırmış (Şekil 4.48) ancak bazı durumlarda taşınım etkinliğini bir miktar azaltmıştır. Bu durum muhtemelen güçlü bir emülsiyon oluşumundan dolayı membran fazında bir direncin oluşmasıyla açıklanabilir. Ayrıca çift yüzey aktif madde kullanımı DEM ile emülsiyon oluşumuna da imkan vermiştir.

Valerik asit ile yapılan emülsiyon sıvı membran denemelerinde ($t_k=15$ dak. ve $t_d=10$ dak.) ise genel olarak diğer asitlere göre daha yüksek etkinlik değerlerine (% 55.88-83.19) ulaşmakla birlikte daha düşük yükleme faktörleri (% 2.11-6.11) elde edilmiştir (Şekil 4.43). Besleme fazındaki valerik asidin başlangıç konsantrasyonunun % 3.4 gibi düşük bir değer olması etkinliğin yüksek çıkmasına sebep olmuştur. Ancak ayırma işlemi sırasında amin kullanımının en az olması istendiğinden düşük yükleme faktörleri istenmeyen bir durumdur. Bu açıdan değerlendirildiğinde valerik asidin diğer asitlere göre birim amin tarafından taşınabilme kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir. TPA içeren membran sistemlerinde seyreltici olarak DESU, DBA içeren membran sistemlerinde ise seyreltici olarak DESE kullanılması durumunda en uygun ayırma koşulları elde edilmiştir. Formik asitte olduğu gibi çift yüzey aktif madde kullanımının genel olarak etkinlikleri azalttığı ancak stabiliteyi arttırdığı görülmüştür. Yine bu

sistemlerde de DEM ile yüzey aktif madde karışımı kullanılarak, tek başına Span 80 kullanıldığında oluşturulamayan emülsiyonun oluşumu sağlanabilmiştir.

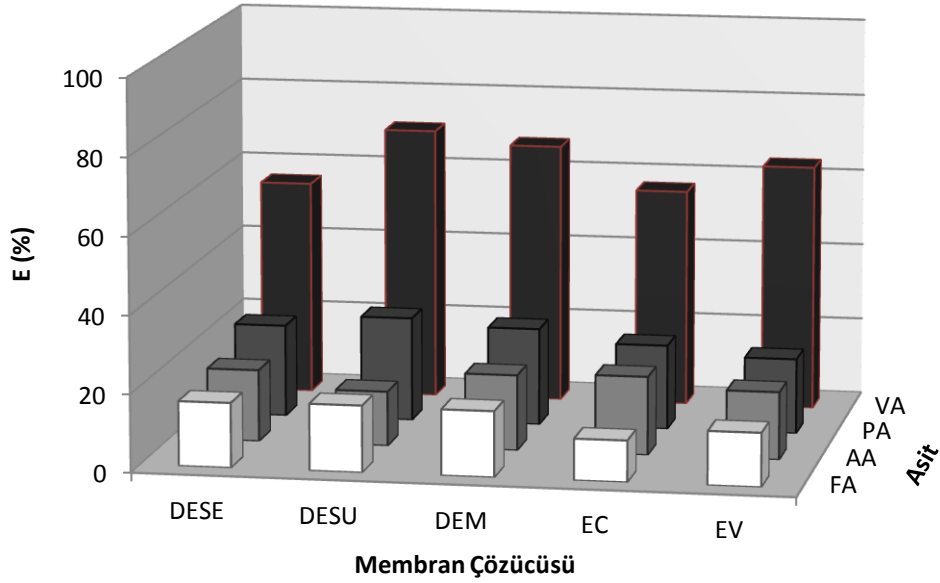
Emülsiyon sıvı membran denemelerinde yapılan laboratuvar denemelerinin pilot ölçekli uygulanabilirliği konusunda karşılaşılan en önemli sorunlardan bir tanesi stablitedir. Çift yüzey aktif madde kullanılarak stablilelerin arttığı göz önünde bulundurularak asetik asit ve propiyonik asitle yapılan denemeler sadece çift yüzey aktif madde kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Asetik ve propiyonik asitlerin emülsiyon sıvı membranlarla ayrılmasında

($t_k=15$ dak. ve $t_d=10$ dak.) emülsiyon oluşturmak için taşıyıcı olarak TPA ve yüzey aktif madde olarak da (Span 80 + Span 85) karışımı kullanılmış olup, genel olarak düşük etkinlik değerlerine (asetik asit için %14.05-20.20, propiyonik asit için % 19.45-26.90) ve çözücüler arasında belirgin bir farklılığın olmadığı sonucuna ulaşmakla birlikte,asetik asit için en iyi sonucu EC'nin, propiyonik asit için ise DESU'nun verdiği görülmüştür (Şekil 4.45 ve 4.47).

Kullanılan asitlerin emülsiyon sıvı membranlarla ayrılmasında en yüksek yükleme faktörleri değerleri formik asit durumunda elde edilmiştir. Bu sonuca göre formik asit haricindeki diğer asitlerin ayrılmasında, kullanılan aminlerin etkinliğinin daha az olduğu ve yükleme faktörü değerinin tanımından yola çıkarak, işlem için kullanılan birim aminin daha az miktarda asit taşıyabildiği söylenebilir.

Şekil 5.3'te çift emülgatörlü emülsiyon sıvı membran sistemlerine ait $t_k=15$. dakikadaki etkinlik değerlerinin çözücü ve asit türüne bağlı olarak değişimi karşılaştırmalı özet olarak tek grafik halinde verilmiştir.



Şekil 5.3. Çift emülgatörlü emülsiyon sıvı membran sistemlerine ait $t_k=15$. dakikadaki etkinlik değerlerinin çözücü ve asit türüne bağlı olarak değişimi.

Bu grafikten de görülebileceği gibi emülsiyon sistemlerinin etkinliklerinin farklı seyrelticiler kullanılması durumunda çok fazla değişmediği görülmüştür. Sistemlerin genelinde etkinlik değerleri ayrılması istenen asidin molekül ağırlığıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü karboksilli asitlerin molekül yapısı büyüdükçe polariteleri azalır ve buna bağlı olarak organik faza geçme eğilimleri artar [32].

Stabilite açısından değerlendirildiğinde, Şekil 4.48’de görüldüğü gibi genel olarak çift yüzey aktif madde ile oluşturulmuş emülsiyon sistemlerinin etkinliklerinin yaklaşık 60 dak. boyunca değişmediği, buradan yola çıkarak oluşturulan emülsiyonların bu süre zarfında stabil olduğu söylenebilir. Pratik anlamda bu sürenin emülsiyon tipi membranlarla çalışırken yeterli bir süre olduğu kabul edilebilir.

5.5. GENEL DEĞERLENDİRME

Emülsiyon sıvı membran denemelerine ait performans sonuçları Tablo 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48’de ve kütleli sıvı membran denemelerine ait sonuçlar da Tablo 4.34’te sunulmuştur. Her iki sistemin genel olarak değerlendirilmesini yapmak üzere bu tablolardan faydalanarak Tablo 5.1 üretilmiştir. Tablo 5.1, bu çalışma kapsamında yapılan farklı koşullarda farklı kimyasallarla çalışan emülsiyon, kütleli sıvı membran ve reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait dağılım katsayısı (d), etkinlik (E) ve yükleme faktörü (Z_E , Z_K , Z) değerlerinin mertebelerini özet olarak göstermektedir.

Tablo 5.1. Farklı kimyasallarla çalışan emülsiyon, kütleli sıvı membran ve reaktif ekstraksiyon sistemlerine ait dağılım katsayısı (d), etkinlik (E) ve yükleme faktörü (Z_E , Z_K , Z) değerleri

Ayrırma İşlemi	Asit	C_{A0} (%)	$C_{A,B}$ (%)	d	E (%)	$Z_E / Z_K / Z$
Emülsiyon Sıvı Membran	FA	10	7.37 – 9.43	0.06 – 0.36	5.70 – 26.30	0.49 – 12.00
	AA		7.98 – 8.60	0.16 – 0.25	14.05 – 20.20	4.35 – 6.55
	PA		7.31 – 8.06	0.24 – 0.37	19.45 – 26.90	5.11 – 6.98
	VA	3.4	0.57 – 1.50	5.67 – 16.54	55.88 – 83.19	2.11 – 6.11
Kütleli Sıvı Membran	FA	10	0.30 – 4.80	1.08 – 32.33	52.00 – 97.00	0.69 – 3.71
	AA		1.87 – 1.95	4.13 – 4.35	80.50 – 81.30	1.21 – 1.31
	PA		0.96 – 1.01	8.90 – 9.42	89.90 – 90.40	1.17 – 2.68
	VA	3.4	0.11 – 0.26	12.08 – 29.91	92.35 – 96.76	0.29 – 0.31
Reaktif Ekstraksiyon	FA	10	3.05 – 8.89	0.13 – 2.28	11.12 – 69.50	0.41 – 3.88
	VA	3.4	0.01 – 1.45	1.86 – 99.88	65.06 – 99.01	0.30 – 1.25

Görüldüğü gibi, mevcut deney şartlarında genel olarak emülsiyon sıvı membranların kütleli sıvı membranlara göre daha düşük ayırma verimi (E) değerlerine sahip olduğu söylenebilir. Buna karşılık, yükleme faktörleri (Z_E , Z_K , Z) kıyaslandığında ise emülsiyon sıvı membranlarda çok daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Bu da emülsiyon sistemlerinde birim aminin daha fazla asit bağlayabildiği anlamına gelmektedir. Reaktif etkileri nedeniyle ayırma etkinliği üzerinde çok olumlu sonuçlar verebilen aminlerin toksik özellikleri dolayısıyla kullanım miktarlarının az olması istenmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde ise emülsiyon sıvı membranların daha olumlu sonuçlar verdiğini söylenebilir.

Kütlesel sıvı membranların yüksek etkinlik değerlerine karşılık emülsiyon sıvı membran sistemlerinin düşük etkinlik değerleri vermesinin sebebi, her iki sistemin çalışma koşullarına özgü olarak farklı fiziksel şartlara sahip olmasıdır. Bu fiziksel şartlar ilgili sistemlerin kararlı çalışabilmeleri için gerekli olan koşullardır ve bu durum şu şekilde açıklanabilir: Kütlesel sıvı membranlarda besleme ve membran fazı hacimleri birbirine eşittir (denemelerde $B/M=1/1$). Emülsiyon tipi sıvı membranlarda ise daha fazla miktarda besleme fazı çok daha az miktarda membran faz ile temas halindedir (denemelerde $B/M\approx 6/1$). Bu durum emülsiyonun oluşup kararlı bir şekilde çalışabilmesi için gerekli bir koşuldur. Diğer taraftan kütlesel sıvı membranda da besleme, membran ve sıyırma fazlarının birbirine karışmadan çalışmasını sağlayacak koşullar, sınırlayıcı koşullardır.

Emülsiyon sıvı membranlarda, membran faz küçük emülsiyon tanecikleri haline getirildiğinden besleme/membran arayüzeyi kütlesel sıvı membranlara göre çok daha büyüktür. Bu durum, emülsiyon sıvı membranlarda birim aminin besleme fazından almış olduğu asit miktarını, dolayısıyla yükleme faktörü değerini arttırmıştır. Kütlesel sıvı membranlarda ise besleme/membran temas yüzeyi sistemin yapısına bağlı olarak emülsiyon sıvı membrana göre daha düşüktür.

Emülsiyon sıvı membranlarda besleme fazı hacminin membran hacmine göre daha fazla olması, besleme fazında bulunan asit miktarının daha fazla olmasına neden olmakta, bu durum da doğal olarak ayırma etkinliğinin (3.27) eşitliğine göre düşük çıkmasına sebep olmaktadır.

Özet olarak Tablo 5.1'den de görüleceği üzere genel olarak sıvı membranlar salt reaktif ekstraksiyon işlemlerine göre daha etkili bir ayırma yöntemidir. Kütlesel sıvı membranlar emülsiyon sıvı membranlara göre daha yüksek etkinlik göstermektedirler. Proses esnasında (emülsiyon sıvı membranlara göre) daha yüksek miktarda amin kullanılmaktadır. Dolayısıyla ekonomik ve çevresel faktörler ile aminin fermentasyon ortamına veya suya karşı olan toksikliği kontrol edilebildiği ölçüde kütlesel sıvı membranlar tercih edilebilir. Bu sistemler aynı zamanda ilk kurulum ve işletme maliyetleri açısından da emülsiyon sıvı membranlara göre avantajlı durumdadır. Emülsiyon sıvı membranlar ise yükleme faktörlerinin yüksek olması sebebiyle

kullanılan aminden daha verimli faydalanma imkanı sunarlar ve dolayısıyla çevresel açıdan alternatif bir ayırma yöntemi olarak görülebilirler. Ancak emülsiyon oluşturma esnasında kullanılan kimyasallar açısından sınırlayıcı koşullar ve işletme esnasında da kararlılık problemleri vardır.

KAYNAKLAR

- [1] STRATHMANN, H., GIORNO, L., DRIOLI, E., 2006, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 978-8880800637.
- [2] KOÇAK, İ., 2007, *Ters Osmoz Sistemi ile Sudan Borun Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] BAKER, R.W., 2000, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, 0 07 135440 9.
- [4] ŞAHİN, S., KIRBAŞLAR, Ş.İ., BİLGİN, M., 2009, (Liquid + Liquid) Equilibria of (Water + Lactic Acid + Alcohol) Ternary Systems, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 97-102.
- [5] TİK, 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.
- [6] YANG, S.T., 2006, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources: New Technologies and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, 9780444521149.
- [7] ALJIMAZ, A.S., FANDARY, M.S.H., ALKANDARY, J.A., FAHIM, M.A., 2000, Liquid - Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Heptanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(2), 301-303.
- [8] ARCE, A., BLANCO, A., SOUZA, P., VIDAL, 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.
- [9] COLOMBO, A., BATTILANA, P., RAGAINI, V., BIANCHI, C.L., 1999, Liquid - Liquid Equilibria of the Ternary Systems Water + Acetic Acid + Ethyl Acetate and Water + Acetic Acid + Isophorone (3,3,5-Trimethyl-cyclohexen-1one), *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(1), 35-39.
- [10] FAHIM, M.A., QADER, A., HUGHES, M.A., 1992, Extraction Equilibria of Acetic and Propionic Acids from Dilute Aqueous Solution by Several Solvents, *Seperation Science and Technology*, 27(13), 1809-1821.

- [11] FAHİM, M.A., AL-MUHTASEB, A.A., 1996, Liquid - Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 2-Methyl-2-butanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41(6), 1311-1314.
- [12] FAHİM, M.A., AL-MUHTASEB, A.A., AL-NASHEF, I.M., 1997, Liquid - Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Hexenol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(1), 183-186.
- [13] INCE, E., KIRBASLAR, S.I., 2002, Liquid - Liquid Equilibria of the Water-Acetic Acid-Butyl Acetate System, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 243-254.
- [14] INCE, E., 2005, Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Dimethyl Adipate, *Fluid Phase Equilibria*, 230(1-2), 58-63.
- [15] SÓLIMO, H.N., BONATTI, C.M., ZURITA, J.L., DE DOZ, M.B.G., 1997, Liquid-Liquid Equilibria for the System Water + Propionic Acid + 1-Butanol at 303.2 K, Effect of Addition of Sodium Chloride, *Fluid Phase Equilibria*, 137(1-2), 163-172.
- [16] TAGHIKHANI, V., VAKILI-NEZHAAD, G.R., KHOSHKBARCHI, M.K., SHARIATY-NIASSAR, M., 2001, Liquid-Liquid Equilibria of Water + Propionic Acid + Metyl Butyl Ketone and of Water + Propionic Acid + Metyl Isopropyl Ketone, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(5), 1107-1109.
- [17] TREVOR, M., LETCHER, T.M. AND REDHI, G.G., 2001, Phase Equilibria for Liquid Mixtures of (Benzonitrile + a Carboxylic acid + Water) at T = 298.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(11), 1555-1565.
- [18] WARDELL, J.M., KING, C.J., 1978, Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(2), 144-148.
- [19] WEIBIN, C., SHENLIN, Z., XIANGLAN, P., 2001, Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate – Containing Extractants, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(6), 1472-1475.
- [20] 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.
- [21] BRANCKER, A.V., HUNTER, T.G., NASH, A.W., 1940, The Quaternary System Acetic acid + Chloroform + Acetone + Water at 25°C, *Journal of Physical Chemistry*, 44(6), 683-698.
- [22] GOMIS, V., PRATS, D., RUIZ, F., ASENSI, J.C., REUS, F., 1995, Quaternary Liquid - Liquid Equilibrium: Water + Acetic Acid + 2-Butanone + Cyclohexane at 25°C, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 106(1-2), 203-211.

- [23] KIM, J.K., PARK, D.W., 2005, Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System of o-Xylene(1) + Water(2) + Propionic Acid(3) + 1-Butanol(4) at 298.15 K and Atmospheric Pressure, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 483-488.
- [24] BILGIN, M., 2006, Measurements of Quaternary 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.
- [25] CEHRELI, S., BILGIN, M., 2004, Quaternary Liquid – Liquid Equilibrium of Water + Acetic Acid + Propionic Acid + Solvent (Amyl Alcohol, Cyclohexyl Acetate, or Toluene) Systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49 (5), 1456 -1459.
- [26] CEHRELI, 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.
- [27] JANG, Y., PARK, D.W., 2000, Liquid-Liquid Equilibria for Quaternary Systems Containing Acetic acid-Water and Binary Solvent, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 11(6), 642-650.
- [28] MALMARY, G., FAIZAL, M., ALBET, J., MOLINIER, J., 1997, Liquid - Liquid Equilibria of Acetic, Formic, and Oxalic Acids Between Water and Tributyl Phosphate + Dodecane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 42(5), 985-987.
- [29] TİK, 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.
- [30] WASEWAR, K.L., HEESINK, A.B.M., VERSTEEG, G.F. ,PANGARKAR, V.G., 2002, Reactive Extraction of Lactic Acid Using Alamine 336 in MIBK: Equilibria and Kinetics, *Journal of Biotechnology*, 97(1), 59-68.
- [31] HONG, Y.K., HONG, W.H., 1999, Reactive Extraction of Lactic Acid with Mixed Tertiary Amine Extractants, *Biotechnology Techniques*, 13, 915- 918.
- [32] BİLGİN, M., ARISOY, Ç., KIRBAŞLAR, Ş.İ., 2009, Extraction Equilibria of Propionic and Butyric Acids with Tri-*n*-octylphosphine Oxide/Diluent Systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 3008-3013.
- [33] BİLGİN, M., KIRBAŞLAR, Ş.İ., ÖZCAN, Ö., DRAMUR, U., 2006, Distribution of Butyric Acid between Water and Several Solvents, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(5), 1546-1550.
- [34] KERTES, A.S., KING, C.J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnology and Bioengineering*, 28(2), 269-282.

- [35] VOLAUFOVA, E., 1994, Amine extraction of hydroxycarboxylic acids. 2. Comparison of equilibria for lactic, malic, and citric acids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(6), 1565-1573.
- [36] TAMADA, J.A., KERTES, A.S., KING, C.J., 1990, Extraction of carboxylic acids by amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modelling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1316-1326.
- [37] TAMADA, J.A., KING, C.J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1327-1333.
- [38] INCÍ, Ľ., 2003, Investigation of Adsorption of Gluconic Acid from Aqueous Solutions by Activated Carbon, *Asian Journal of Chemistry*, 15, 325-330.
- [39] RODRÍGUEZ, M., LUQUE, S., ALVAREZ, J.R., COCA, J., 2000, A Comparative Study of Reverse Osmosis and Freeze Concentration for the Removal of Valeric Acid from Wastewaters, *Desalination*, 127(1), 1-11.
- [40] JUANG, R.S., CHEN, L.J., 1996, Analysis of the Transport Rates of Citric Acid through a Supported Liquid Membrane Containing Tri-*n*-octylamine, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(5), 1673-1679.
- [41] RUBIO, B., ESCUDERO, I., RUIZ, M.O., CABEZAS, J.L., ALVAREZ, J.R., COCA, J., 2000, Application of Crossflow Ultrafiltration to Emulsion Separation of Valeric Acid with Tri-*n*-butyl Phosphate, *Separation Science and Technology*, 35(6), 811-823.
- [42] ZIGOVÁ, J., ŠTURDÍK, E., VANDÁK, D., SCHLOSSER, Š., 1999, Butyric Acid Production by *Clostridium Butyricum* with Integrated Extraction and Pertraction, *Process Biochemistry*, 34(9), 835-843.
- [43] JU, L.K., VERMA, A., 1994, Characteristics of Lactic Acid Transport in Supported Liquid Membranes, *Separations Science and Technology*, 29, 2299 – 2315.
- [44] BASU, R., SIRKAR, K.K., 1992, Citric Acid Extraction with Microporus Hollow Fibers, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(1), 119-143.
- [45] JUANG, R.S., CHANG, H.L., 1995, Column Sorbtion of Citric Acid from Aqueous Solution Using Tri-*n*-octylamine-Impregnated Macroporous Resins, *Separation Science and Technology*, 30(6), 917-931.
- [46] REISINGER, H., MARR, R., 1993, Comparison of the Separation of Lactic Acid and L-leucine by Liquid Emulsion Membranes, *Journal of Membrane Science*, 80(1), 85-97.

- [47] MOK, Y.S., LEE, K.H., LEE, W.K., 1996, Control of Swelling in Liquid Emulsion Membranes Employed for Lactic Acid Separation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 65(4), 309-316.
- [48] LEE, S.C., LEE, H.K., 2005, Development of an Emulsion Liquid Membrane System for Extraction of a Neutral Species, *Journal of Membrane Science*, 264(1-2), 13-19.
- [49] JUANG, R.S., CHANG, H.L., 1995, Distribution Equilibrium of Citric Acid between Aqueous Solutions and Tri-n-octylamine-Impregnated Macroporous Resins, 1995, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(4), 1294-1301.
- [50] KINUGASA, T., WATANABE, K., TAKEUCHI, H., 1989, Effect of Organic Solvents on Stability of Liquid Surfactant Membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 22(6), 593-597.
- [51] ATA, O.N., BEŞE, A.V., ÇOLAK, S., DÖNMEZ, B., ÇAKICI, A., 2004, Effect of Parameters on the Transport of Zinc Ion through Supported Liquid Membrane, *Chemical Engineering and Processing*, 43(7), 895-903.
- [52] SCHÖLLER, C., CHAUDHURI, J.B., PYLE, D.L., 1993, Emulsion Liquid Membrane Extraction of Lactic Acid from Aqueous Solutions and Fermentation Broth, *Biotechnology and Bioengineering*, 42(1), 50-58.
- [53] CHAUDHURI, J.B., PYLE, D.L., 1992, Emulsion Liquid Membrane Extraction of Organic Acids I: A Theoretical Model for Lactic Acid Extraction with Emulsion Swelling, *Chemical Engineering Science*, 47(1), 41-48.
- [54] CHAUDHURI, J.B., PYLE, D.L., 1992, Emulsion Liquid Membrane Extraction of Organic Acids II: Experimental, *Chemical Engineering Science*, 47(1), 49-56.
- [55] MIYAKO, E., MARUYAMA, T., KAMIYA, N., GOTO, M., 2003, Enzyme-Facilitated Enantioselective Transport of (S)-ibuprofen through a Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids, *Chemical Communications*, 23, 2926-2927.
- [56] JUANG, R.S., HUANG, W.T., 1994, Equilibrium Studies on the Extraction of Citric Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27(4), 498-504.
- [57] YIN, S., GRÖNBERG, L., JÖNSSON, J.Å., 1994, Experimental Studies on the Enrichment of Carboxylic Acids with Tri-n-octylphosphine Oxide as Extractant in a Supported Liquid Membrane, *Analytica Chimica Acta*, 292(1-2), 31-39.
- [58] CICHY, W., SCHLOSSER, Š., SZYMANOWSKI, J., 2005, Extraction and Pertraction of Phenol through Bulk Liquid Membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(2), 189-197.

- [59] DZYGIEL, P., WIECZOREK, P., 2000, Extraction of Amino Acids with Emulsion Liquid Membranes Using Industrial Surfactants and Lecithin as Stabilisers, *Journal of Membrane Science*, 172(1-2), 223-232.
- [60] BOEY, S.C., GARCIA DEL CERRO, M.C., PYLE, D.L., 1987, Extraction of Citric Acid by Liquid Membrane Extraction, *Chemical Engineering Research and Design*, 65, 218.
- [61] TONG, Y., HIRATA, M., TAKANASHI, H., HANO, T., KUBOTA, F., GOTO, M., NAKASHIO, F., MATSUMOTO, M., 1998, Extraction of Lactic Acid from Fermented Broth with Microporous Hollow Fiber Membranes, *Journal of Membrane Science*, 143(1-2), 81-91.
- [62] RAGHURAMAN, B., WIENCEK, J., 1993, Extraction with Emulsion Liquid Membranes in a Hollow-Fiber Contactor, *AIChE Journal*, 39(11), 1885-1889.
- [63] RODRÍGUEZ, M., GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J., LUQUE, S., ALVAREZ, J.R., COCA, J., 2006, Extractive Ultrafiltration for the Removal of Carboxylic Acids, *Journal of Membrane Science*, 274(1-2), 209-218.
- [64] RODRÍGUEZ, M., LUQUE, S., ALVAREZ, J.R., COCA, J., 2006, Extractive Ultrafiltration for the Removal of Valeric Acid, *Journal of Membrane Science*, 120(1), 35-43.
- [65] PAUGAM, M.F., BIEN, J.T., SMITH, B.D., CHRISSTOFFELS, A.J.C., DE JONG, F., REINHOUDT, D.N., 1996, Facilitated Catecholamine Transport through Bulk and Polymer-Supported Liquid Membranes, *Journal of the American Chemical Society*, 118(41), 9820-9825.
- [66] SAHOO, G.C., GHOSH, A.C., DUTTA, N.N., MATHUR, R.K., 1996, Facilitated Transport of 7-aminophalosporanic Acid in a Bulk Liquid Membrane, *Journal of Membrane Science*, 112(2), 147-154.
- [67] ALTIN, S., ALEMDAR, S., ALTIN, A., YILDIRIM, Y., 2011, Facilitated Transport of Cd(II) through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier, *Separation Science and Technology*, 46(5), 754-764.
- [68] PARK, S.W., KIM, G.W., KIM, S.S., SOHN, I.J., 2001, Facilitated Transport of Cr(VI) through a Supported Liquid Membrane with Trioctylmethylammonium Chloride as a Carrier, *Separation Science and Technology*, 36(10), 2309-2326.
- [69] YAHAYA, G.O., BRISDON, B.J., ENGLAND, R., 2000, Facilitated Transport of Lactic Acid and Its Ethyl ester by Supported Liquid Membranes Containing Functionalized Polyorganosiloxanes as Carriers, *Journal of Membrane Science*, 168(1-2), 187-201.
- [70] ŠCHLOSSER, S., SABOLOVÁ, E., KERTÉSZ, R., KUBIŠOVÁ, L., 2001, Factors Influencing Transport through Liquid Membranes and Membrane Based Solvent Extraction, *Journal of Separation Science*, 24(7), 509-518.

- [71] OZADALI, F., GLATZ, B.A., GLATZ, C.E., 1996, Fed-batch Fermentation with and without On-line Extraction for Propionic and Acetic Acid Production by *Propionibacterium Acidipropionici*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44(6), 710-716.
- [72] BASU, R., SIRKAR, K.K., 1991, Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Separation of Citric Acid, *AIChE Journal*, 37(3), 383-393.
- [73] KUMAR, A., SASTRE, A.M., 2000, Holow Fiber Supported Liquid Membrane for the Separation/Concentration of Gold(I) from Aqueous Cyanide Media: Modeling and Mass Transfer Evaluation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(1), 146-154.
- [74] EYAL, A.M., BRESSLER, E., 1993, Industrial Separation of Carboxylic and Amino Acids by Liquid Membranes: Applicability, Process Considerations and Potential Advantage, *Biotechnology and Bioengineering*, 41(3), 287-295.
- [75] BOYADZHIEV, L., DIMITROV, K., METCHEVA, D., 2006, Integration of Solvent Extraction and Liquid Membrane Separation: An Efficient Tool for Recovery of Bio-active Substances from Botanicals, *Chemical Engineering Science*, 61(12), 4126-4128.
- [76] ŞANLI, O., ASMAN, G., 2003, İyonmerik Aljinik Asit Membranların Sodyum Klorür, Üre, Kreatinin Geçirgenlikleri, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(1), 55-62.
- [77] JUANG, R.S., HUANG, R.H., 1997, Kinetic Studies on Lactic Acid Extraction with Amine Using a Microporous Membrane-Based Stirred Cell, *Journal of Membrane Science*, 129(2), 185-196.
- [78] JUN, Y.S., LEE, E.Z., HUH, Y.S., HONG, Y.K., HONG, W.H., LEE, S.Y., 2007, Kinetic Study for the Extraction of Succinic Acid with TOA in Fermentation Broth; Effects of pH, Salt and Contaminated Acid, *Biochemical Engineering Journal*, 36(1), 8-13.
- [79] DE RAUCOURT, A., GIRARD, D., PRIGENT, Y., BOYAVAL, P., 1989, Lactose Continuous Fermentation with Cells Recycled by Ultrafiltration and Lactate Separation by Electrodialysis: Modelling and Simulation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 521-527.
- [80] DAI, X.P., YANG, Z.F., LUO, R.G., SIRKAR, K.K., 2000, Lipase-Facilitated Separation of Organic Acids in a Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Module, *Journal of Membrane Science*, 171(2), 183-196.
- [81] SAHOO, G.C., DUTTA, N.N., DASS, N.N., 1999, Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin-C from Fermentation Broth, *Journal of Membrane Science*, 157(2), 251-261.

- [82] OTHMAN, N., GOTO, M., MAT, H., 2004, Liquid Membrane Technology for Precious Metals Recovery from Industrial Waste, *Regional Symposium on Membrane Science and Technology 2004*, 21-25 April 2004, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bahru, Johor, Malaysia.
- [83] SAN ROMÁN, M.F., BRINGAS, E., IBAÑEZ, R. ORTÍZ, I., 2010, Liquid Membrane Technology: Fundamentals and Review of its Applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(1), 2-10.
- [84] OSHIMA, T., INOUE, K., FURUSAKI, S., GOTO, M., 2003, Liquid Membrane Transport of Amino Acids by a Calix[6]arene Carboxylic Acid Derivative, *Journal of Membrane Science*, 217(1-2), 87-97.
- [85] GÜREL, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., 2006, İleri Arıtımda Sıvı Membranlar, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 30-44.
- [86] LARSSON, N., OTREMBKA, P., VILLAR, M., JÖNSSON, J.Å., 2011, Liquid Phase Micro-Extraction of Linear Alkylbenzene Sulfonate Anionic Surfactants in Aqueous Samples, *Membranes*, 1(4), 299-313.
- [87] VIEGAS, R.M.C., RODRÍGUEZ, M., LUQUE, S., ALVAREZ, J.R., COELHO, I.M., CRESPO, J.P.S.G., 1998, Mass Transfer Correlations in Membrane Extraction: Analysis of Wilson-Plot Methodology, *Journal of Membrane Science*, 145(1), 129-142.
- [88] LARSON, K., RAGHURAMAN, B., WIENCEK, J., 1994, Mass-Transfer Model of Mercury Removal from Water via Microemulsion Liquid Membranes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(6), 1612-1619.
- [89] JUANG, R.S., CHEN, J.D., 2000, Mass Transfer Modelling of Citric and Lactic Acids in a Microporous Membrane Extractor, *Journal of Membrane Science*, 164(1-2), 67-77.
- [90] KUBIŠOVÁ, L., SABOLOVÁ, E., ŠCHLOSSER, S., MARTÁK, J., KERTÉSZ, R., 2004, Mass-transfer in Membrane Based Solvent Extraction and Stripping of 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic Acid and Co-transport of Sulphuric Acid in HF Contactors, *Desalination*, 163(1-3), 27-38.
- [91] JUANG, R.S., LEE, S.H., SHIAU, R.C., 1997, Mass-Transfer Modelling of Permeation of Lactic Acid Across Amine-Mediated Supported Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science*, 137(1), 231-239.
- [92] ATA, O.N., 2007, Mathematical Modelling of Unsteady-State Transport of Metal Ions through Supported Liquid Membranes, *Hydrometallurgy*, 87(3-4), 148-156.
- [93] ALPOĞUZ, H.K., KAYA, A., KARAKUŞ, M., 2005, Mechanism and Kinetics of Copper(II) Transport through a Liquid Membrane Containing a

- Dithiophosphonate Derivative as Carrier, *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 345-353.
- [94] KARAKUŞ, M., ALPOĞUZ, H.K., KAYA, A., ACAR, N., GÖRGÜLÜ, A.O., 2011, A Kinetic Study of Mercury(II) Transport through a Membrane Assisted by New Transport Reagent, *Chemistry Central Journal*, 5(1), 43-48.
- [95] KUBIŠOVÁ, L., SABOLOVÁ, E., ŠCHLOSSER, S., MARTÁK, J., KERTÉSZ, R., 2002, Membrane Based Solvent Extraction and Stripping of a Heterocyclic Carboxylic Acid in Hollow Fiber Contactors, *Desalination*, 148(1-3), 205-211.
- [96] SOLICHIEEN, M.S., O'BRIEN, D., HAMMOND, E.G., GLATZ, C.E., 1999, Membrane-Based Extractive Fermentation to Produce Propionic and Acetic Acids: Toxicity and Mass Transfer Considerations, *Enzyme and Microbial Technology*, 17(1), 23-31.
- [97] KERTÉSZ, R., SIMO, M., ŠCHLOSSER, S., 2005, Membrane Based Solvent Extraction and Stripping of Phenylalanine in HF Contactors, *Journal of Membrane Science*, 257(1-2), 37-47.
- [98] DE GYVES, J., DE SAN MIGUEL, E.R., 1999, Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2182-2202.
- [99] ATA, O.N., 2005, Modelling of Copper Ion through Supported Liquid Membrane Containing LIX 984, *Hydrometallurgy*, 77(3-4), 269-277.
- [100] ATA, O.N., ÇOLAK, S., 2005, Modelling of Zinc Transport through Supported Liquid Membrane, *Hydrometallurgy*, 80(3), 155-162.
- [101] TARDITI, A.M., MARCHESE, J., CAMPDERRÓS, M.E., 2008, Modelling of Zinc(II) Transport through a PC-88A Supported Liquid Membrane, *Desalination*, 228(1-3), 226-236.
- [102] KOCHERGINSKY, N., YANG, Q., SEELAM, L., 2007, Recent Advances in Supported Liquid Membrane Technology, *Separation and Purification Technology*, 53(2), 171-177.
- [103] SALT, Y., DİNÇER, S., 2006, Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 1-23.
- [104] YORDANOV, B., BOYADZHIEV, L., 2004, Pertraction of Citric Acid by Means of Emulsion Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science*, 238(1-2), 191-197.
- [105] MARTÁK, J., ŠCHLOSSER, S., VLČKOVÁ, S., 2008, Pertraction of Lactic Acid through Supported Liquid Membranes Containing Phosphonium Ionic Liquid, *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 298-310.

- [106] MARTÁK, J., ŠCHLOSSER, S., 2006, Pertraction of Organic Acids through Liquid Membranes Containing Ionic Liquids, *Desalination*, 199(1-3), 518-520.
- [107] ASMAN, G., ŞANLI, O., TUNCEL, D., 2007, Poli(Vinil-g-Akrilamid) Membranlardan Salisilik Asit Salınımına pH ve Sıcaklığın Etkisi, 21. *Ulusal Kimya Kongresi*, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [108] WENTEN, I.G., 2003, Recent Development in Membrane Science and its Industrial Applications, *Membrane Science and Technology*, 24, 1009-1024.
- [109] SCHLOSSER, Š., KERTESZ, R., MATRAK, J., 2004, Recovery and Separation of Organic Acids by Membrane-based Solvent Extraction and Pertraction: An overview with a case study on recovery of MPCA, *Separation and Partification Technology*, 41(3), 237 – 266.
- [110] FRIESEN, D.T., BABCOCK, W.C., BROSE, D.J., CHAMBERS, A.R., 1991, Recovery of Citric Acid from Fermentation Beer Using Supported Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science*, 56(2), 127-141.
- [111] LI, S.J., CHEN, H.L., ZHANG, L., 2009, Recovery of Fumaric Acid by Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane with Strip Dispersion Using Trialkylamine Carrier, *Separation and Purification Technology*, 66(1), 25-34.
- [112] REIS, M.T.A., DE FREITAS, O.M.F., ISMAEL, M.R.C., CARVALHO, J.M.R., 2007, Recovery of Phenol from Aqueous Solutions Using Liquid Membranes with Cyanex 923, *Journal of Membrane Science*, 305(1-2), 313-324.
- [113] LEE, Y.M., KANG, J.S., NAM, S.Y., CHOI, C.H., 2001, Removal of Acetic Acid with Amine Extractants from Fermentation Broth Using Hydrophobic Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Separation Science and Technology*, 36(3), 457-471.
- [114] RODRÍGUEZ, M., VIEGAS, R.M.C., LUQUE, S., COELHO, I.M., CRESPO, J.P.S.G., ALVAREZ, J.R., 1997, Removal of Valeric Acid from Wastewaters by Membrane Contactors, *Journal of Membrane Science*, 137(1-2), 45-53.
- [115] SANO, T., EJIRI, S., YAMADA, K., KAWAKAMI, Y., YANAGISHITA, H., 1997, Separation of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation through Silicalite Membrane, *Journal of Membrane Science*, 123(2), 225-233.
- [116] JUANG, R.S., HUANG, R.H., WU, R.T., 1997, Separation of Citric and Lactic Acids in Aqueous Solutions by Solvent Extraction and Liquid Membrane Processes, *Journal of Membrane Science*, 136(1-2), 89-99.
- [117] NAREBSKA, A., STANISZEWSKI, M., 1997, Separation of Fermentation Products by Membrane Techniques. I. Separation of Lactic Acid/Lactates by Diffusion Dialysis, *Separation Science and Technology*, 32(10), 1669-1682.

- [118] LUCCIO, M.D., SMITH, B.D., KIDA, T., BORGES, C.P., ALVES, T.L.M., 2000, Separation of Fructose from a Mixture of Sugars Using Supported Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science*, 174(2), 217-224.
- [119] ACAR., F.N., MALKOÇ, E., 2002, Sıvı Membranların Mekanizması ve Uygulama Alanları, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 255-263.
- [120] JUANG, R.S., CHOU, T.C., 1996, Sorption Kinetics of Citric Acid from Aqueous Solutions by Macroporous Resins Containing a Tertiary Amine, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29(1), 146-151.
- [121] JUANG, R.S., CHOU, T.C., 1996, Sorption of Citric Acid from Aqueous Solutions by Macroporous Resins Containing a Tertiary Amine Equilibria, *Seperation Science and Technology*, 31(10), 1409-1425.
- [122] SZPAKOWSKA, M., NAGY, O.B., 1996, Stability of Supported Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier, *Journal of Membrane Science*, 129(2), 251-261.
- [123] MA, M., CHEN, B., LUO, X., TAN, H., HE, D., XIE, Q., YAO, S., 2004, Study on the Transport Selectivity and Kinetics of Amino Acids through Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid-Kerosene Bulk Liquid Membrane, *Journal of Membrane Science*, 234(1-2), 101-109.
- [124] WAN, Y., ZHANG, X., 2002, Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science*, 196(2), 185-201.
- [125] MANZAK, A., TUTKUN, O., 2011, The Extraction of Lactic Acid by Emulsion Type of Liquid Membranes Using Alamine 336 in Escaid 100, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(6), 1458-1463.
- [126] BELLONA, C., DREWES, J.E., 2005, The Role of Membrane Surface Charge and Solute Physico-chemical Properties in the Rejection of Organic Acids by NF Membranes, *Journal of Membrane Science*, 249(1-2), 227-234.
- [127] NEPLENBROEK, A.M., BARGEMAN, D., SMOLDERS, C.A., 1990, The Stability of Supported Liquid Membranes, *Desalination*, 79(2-3), 303-312.
- [128] KUBIŠOVÁ, L., MARTÁK, J., ŠCHLOSSER, S., 2002, Transport of 5-Methyl-2-pyrazinecarboxylic Acid through a Layered Bulk Liquid Membrane, *Chemical Papers*, 56(6), 418-425.
- [129] SCHLOSSER, Š., SABOLOVÁ, E., 1999, Transport of Butyric Acid through Layered Bulk Liquid Membranes, *Chemical Papers*, 53(6), 403 – 411.
- [130] TIMMER, J.M.K., VAN DER HORST, H.C., ROBBERTSEN, T., 1993, Transport of Lactic Acid through Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 85(2), 205-216.

- [131] MIYAKO, E., MARUYAMA, T., KAMIYA, N., GOTO, M., 2003, Transport of Organic Acids through a Supported Liquid Membrane Driven by Lipase-Catalyzed Reactions, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 96(4), 370-374.
- [132] KOUKI, N., TAYEB, R., ZARROUGUI, R., DHAHBI, M., 2010, Transport of Salicylic Acid through Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids, *Separation and Purification Technology*, 76(1), 8-14.
- [133] KAUR, A., VOHRA, D.K., 2009, Study of Bulk Liquid Membrane as a Separation Technique to Recover Acetic and Propionic Acids from Dilute Solutions, *Indian Journal of Chemical Technology*, 17(2), 133-138.
- [134] RUIZ, M.O., CABEZAS, J.L., ESCUDERO, I., COCA, J., 2005, Valeric Acid Extraction with Tri-*N*-butyl Phosphate Impregnated in a Macroporous Resin. I. Equilibrium and Mass Transfer Rates, *Separation Science and Technology* 39(1), 77-95.
- [135] WENG, Y.H., WEI, H.J., TSAI, T.Y., CHEN, W.H., WEI, T.Y., HWANG, W.S., WANG, C.P., HUANG, C.P., 2009, Separation of Acetic Acid from Xylose by Nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, 67(1), 95-102.
- [136] WENG, Y.H., WEI, H.J., TSAI, T.Y., LIN, T.H., WEI, T.Y., GUO, G.L., HUANG, C.P., 2010, Separation of Furans and Carboxylic Acids from Sugars in Dilute Acid Rice Straw Hydrolyzates by Nanofiltration, *Bioresource Technology*, 101(13), 4889-4894.
- [137] WILLIAMS, M.E., HESTEKIN, J.A., SMOTHERS, C.N., BHATTACHARYYA, D., 1999, Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(10), 3683-3695.
- [138] LÓPEZ-MUÑOZ, M.J., ARSUAGA, J.M., SOTTO, A., 2010, Separation of Phenols and their Advanced Oxidation Intermediate Products in Aqueous Solution by NF/RO Membranes, *Separation and Purification Technology*, 71(2), 246-251.
- [139] SCHUTTE, C.F., 2003, The Rejection of Specific Organic Compounds by Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, 158(1-3), 285-294.
- [140] BÖDDEKER, K. W., 2008, *Liquid Separations with Membranes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York-USA, 978-3-540-47451-7.
- [141] KING, C. J., 1980, *Separation Processes Second Edition*, McGraw-Hill Book Company, New York-USA, 0-07-034612-7.
- [142] MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0-7923-4247-X (HB).

- [143] JONES, A. J., 1987, *Membrane and Separation Technology: The Australian Perspective*, Australian Government Publishing Service, Canberra, 9780644058599
- [144] NOLLET, J. A., 1995, Investigations on the Causes for the Ebullition of Liquids, *Journal of Membrane Science*, 100, 1-3.
- [145] NOLLET, J. A., 1748, *Lecons de physique experimentale*, Hippolyte-Louis Guerin and Louis-Francios Delatour, Paris-France.
- [146] KOŁTUNIEWICZ, A. B., 2005, *The History and State of Art in Membrane Technologies* [online], Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, http://www.etseq.urv.es/assignatures/ops/presentacio_membranes.pdf [Ziyaret Tarihi: 22 Şubat 2012].
- [147] TUNCEL, D., 2006, *Poli(vinil alkol-aşı-itakonik asit) ve Poli(vinil alkol-aşı-akrilamid) Membranlardan Salisilik Asitin Kontrollü Salınımı*, Yüksek Lisans, Gaiz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [148] SALT, Y., DİNÇER, S., 2006, Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4.
- [149] STRATHMANN, H., GIORNO, L., DRIOLI, E., 2006, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma-Italy, 978-8880800637.
- [150] NOBLE, R. D., STERN, S. A., 1995, *Membrane Separations Technology Principles and Applications*, Elsevier Science B. V., Amsterdam-The Netherlands, 0 444 81633 X.
- [151] LI, N. N., US Patent No. 3 416 194, Nov. 12, 1968
- [152] BAL, M., 2006, *Seyreltik Bakır Çözeltilerinden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [153] AYYILDIZ TURAN, N., 2006, *Sularda Bulunan Siyanürün Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderimi*, Doktora, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [154] KALELİ, B., 2006, *Atık Suların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [155] EYÜPOĞLU, V., 2007, *Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Kromun Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

- [156] YILDIZ, Y., 2008, *Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Sıvı Membranlarla Ayrılması*, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [157] BÜYÜKDERE, A., 2008, *Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Membran Teknolojilerin İle Arıtılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [158] AYYILDIZ, H., F., 2004, *İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi*, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [159] KISLIK, V.S., 2010, *Liquid Membranes Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Amsterdam-The Netherlands, 978-0-444-53218-3.
- [160] NOBLE, R.D., KOVAL, C.A., PELLEGRINO, J.J., 1989, Facilitated Transport Membrane System, *Chemical Engineering Progress*, 58-70
- [161] BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications (Second Edition)*, John Wiley and Sons, England, 9780470854457.
- [162] PORTER, M.C., 1990, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey-USA, 0815512058.
- [163] PATTILLO, C., 1995, *Membranes: Liquid Membranes in Particular*, Rensselaer Polytechnic Institute, <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/patillo/membrane.biochem/mem.html>
- [164] BARTSCH, R.A., WAY, J.D., 1996, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, 9780841234475.
- [165] SAHOO G.C., DUTTA N.N., 2002, Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics, *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 75, 209-242.
- [166] EYAL, A., KISLIK, V., 1999, Aqueous Hybrid Liquid Membrane: A Novel System for Separation of Solutes Using Water-Soluble Polymers as Carriers, *Journal of Membrane Science*, 161(1-2), 207-221.
- [167] BASU, R., SIRKAR, K.K., 1991, Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Separation of Citric Acid, *AlChE Journal*, 37(3), 383-393.
- [168] SCHLOSSER, Š., SABOLOVÁ, E., 2002, Three-Phase Contactor with Distributed U-Shaped Bundles of Hollow-Fiber for Pertraction, , *Journal of Membrane Science*, 210(2), 331-347.
- [169] ZHIVKOVA, S., DIMITROV, K., KYUCHOUKOV, G., BOYADZHIEV, 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.

- [170] NABIEYAN, B., KARGARI, A., KAGHAZCHI, T., MAHMOUDIAN, A., SOLEIMANI, M., 2007, Bench-Scale Pertraction of Iodine Using a Bulk Liquid Membrane System, *Desalination*, 214(1-3), 167-176.
- [171] WÓDZKI, R., SZCZEPAŃSKA, G., SZCZEPAŃSKI, P., 2004, Unsteady State Pertraction and Separation of Cations in a Liquid Membrane System: Simple Network and Numerical Model of Competitive M^{2+}/H^+ Counter-Transport, *Separation and Purification Technology*, 36(1), 1-16.
- [172] TERAMOTO, M., SHIMIZU, S., MATSUYAMA, H., MATSUMIYA, N., 2005, Ethylene/Ethane Separation and Concentration by Hollow Fiber Facilitated Transport Membrane Module with Permeation of Silvernitrate Solution, *Separation and Purification Technology*, 44(1), 19-29.
- [173] WODZKI, R., NOWACZYK, J., 2002, Propionic and Acetic Acid Pertraction through a Multimembrane Hybrid System Containing TOPO or TBP, *Separation and Purification Technology*, 26(2), 207-220.
- [174] SANGUPTA., A., 2002, Degassing a Liquid with a Membrane Contactor, US Patent 6,402,818.
- [175] BAYKUT, S., BİRAN, M., 1986, *Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası*, İstanbul Üniversitesi Yayınları Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 3385-68.
- [176] MARRIOTT, J.F., WILSON, K.A., LANGLEY, C.A., BELCHER, D., 2006, *Pharmaceutical Compounding and Dispensing*, Pharmaceutical Press, Aston University, Birmingham, 9780853695752.
- [177] GRIFFIN, W.C., 1949, Classification of surface- active agents by HLB, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1, 311-326.
- [178] SÖNMEZOĞLU, M., 2008, *Asetik Asidin Sıvı Membran Prosesi ile Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [179] CHAKRABORTY M., BHATTACHARYA C., DATTA S., 2004, Study of the Stability of W/O/W- Type Emulsion the Extraction of Nickel via Emulsion Liquid Membrane, *Separation Science and Technology*, 39(11), 2609-2625.
- [180] http://www.merckmillipore.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-TR-Site/tr_TR/-/TRY/ViewSearch-Dispatch, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [181] www.chm.bris.ac.uk, [Ziyaret Tarihi: 22 Şubat 2012].
- [182] <http://www.kimyasalfiyatlari.com/>, [Ziyaret Tarihi: 22 Şubat 2012].
- [183] COHEN, J.B., 1930, *Practical Organic Chemistry*, McMillan Press Ltd., London.

- [184] BAŞLIOĞLU, B., 2007, *Su-Karboksilik Asit Karışımı-Çözücü Dörtlü Sistemlerinin Sıvı-Sıvı Denge Verileri*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [185] <http://www.ammaddeler.com>, [Ziyaret Tarihi: 1 Mart 2012].
- [186] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/propionic-acid/MDA_CHEM-800605/p_9OSb.s1LH_IAAAEWWh.EfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=propionic+acid&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [187] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/pentanoic-acid/MDA_CHEM-800821/p_uuid&PortalCatalogUUID=7wSb.s1Oy2YAAAEiMH5wJBKu&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [188] http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0148/0901b80380148caa.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00420.pdf&fromPage=GetDoc, [Ziyaret Tarihi: 1 Mart 2012].
- [189] www.chemicaland21.com, [Ziyaret Tarihi: 1 Mart 2012].
- [190] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/246077?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 2 Mart 2012].
- [191] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/diethyl-sebacate/MDA_CHEM-800757/p_1P2b.s1LvaMAAAEWruEfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=diethyl+sebacate&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [192] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/diethyl-succinate/MDA_CHEM-800680/p_2P6b.s1Lc8IAAAEWi.EfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=diethyl+succinate&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2012].
- [193] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/07429?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 4 Mart 2012].
- [194] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>, [Ziyaret Tarihi: 4 Mart 2012].
- [195] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/diethyl-malonate/MDA_CHEM-800898/p_2P6b.s1Lc8IAAAEWi.EfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=diethyl+malonate&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [196] http://www.cnahjb.com/pages/pro3_en.htm, [Ziyaret Tarihi: 4 Mart 2012].
- [197] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/59092?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 5 Mart 2012].

- [198] http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Isoamyl_alcohol/Isoamyl-2520alcohol_Introduction.pdf, [Ziyaret Tarihi: 5 Mart 2012].
- [199] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4852670.htm, [Ziyaret Tarihi: 6 Mart 2012].
- [200] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w237701?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 6 Mart 2012].
- [201] <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1056351.html>, [Ziyaret Tarihi: 6 Mart 2012].
- [202] <http://www.chemicalland21.com/specialtychem/perchem/ETHYL%20VALERATE.htm>, [Ziyaret Tarihi: 7 Mart 2012].
- [203] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/30784?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 7 Mart 2012].
- [204] <http://www.lookchem.com/Ethyl-valerate/>, [Ziyaret Tarihi: 7 Mart 2012].
- [205] <http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/DIBENZYLAMINE.htm>, [Ziyaret Tarihi: 8 Mart 2012].
- [206] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/33680?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 8 Mart 2012].
- [207] <http://www.freepatentsonline.com/5430187.html>, [Ziyaret Tarihi: 8 Mart 2012].
- [208] http://www.huayangchem.com/pages/pro202_en.htm, [Ziyaret Tarihi: 9 Mart 2012].
- [209] <http://www.chemicalland21.com/industrialchem/organic/TRIPROPYLAMINE.htm>, [Ziyaret Tarihi: 9 Mart 2012].
- [210] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/93240?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 02 Nisan 2012].
- [211] <http://www.lookchem.com/Tripropylamine/>, [Ziyaret Tarihi: 9 Mart 2012].
- [212] <http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/TRIPROPYLAMINE>, [Ziyaret Tarihi: 9 Mart 2012].
- [213] <http://www.chemicalland21.com/industrialchem/organic/TRIOCTYLAMINE.htm>, [Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2012].
- [214] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/trioctylamine/MDA_CHEM-808649/p_qBSb.s1L2uIAAAEWk.EfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=Trioctylamine&BackButtonText=search+results, [Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2012].

- [215] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t81000?lang=en®ion=TR&cm_sp=Customer_Favorites_-Detail_Page_-Text-T81000, [Ziyaret Tarihi: 11 Mart 2012].
- [216] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/85548?lang=en®ion=TR>, [Ziyaret Tarihi: 12 Mart 2012].
- [217] <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/Monograph1/Additive-432.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 13 Mart 2012].
- [218] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>, [Ziyaret Tarihi: 13 Mart 2012].
- [219] http://www.jyhychem.com/pages/pro106_en.htm, [Ziyaret Tarihi: 13 Mart 2012].
- [220] TREYBAL, R.E., 1963, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill Book Company, United States of America, 0070651868.
- [221] SENOL, A., 2005, Liquid – Liquid Equilibria for Ternary Systems of (Water + Carboxylic Acid + 1-Octanol) at 293.15 K: Modeling Phase Equilibria Using a Solvatocromic Approach, *Fluid Phase Equilibria*, 227(1), 87-96.
- [222] SENOL, A., 2005, Liquid – Liquid Equilibria for Mixtures of (Water + Carboxylic Acid + 1-Octanol/Alamine 336) at 293.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2), 713-718.
- [223] SENOL, A., 2004, Liquid – Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic Acid + Methylcyclohexanol) at 293.15 K: Modeling Considerations, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(6), 1815-1820.
- [224] OTHMER, D.F., TOBIAS, P.E., 1942, Tie Line Correlation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (6), 693 – 696.
- [225] MANZAK, A., 2004, *Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarla Laktik Asidin Ekstraksiyonu*, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [226] BİLGİN, M., BİRMAN, İ., 2011, Liquid Phase Equilibria of (Water + Formic Acid + Diethyl Carbonate or Diethyl Malonate or Diethyl Fumarate) Ternary Systems at 298.15 K and Atmospheric Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 302(1-2), 249-253.
- [227] ROOS, M., BART, H.J., 2001, Extraction of Acetic Acid with Tri-*n*-octylamine: Physical Properties and Phase Equilibria, *Journal of the American Chemical Society*, 46 (5), 1198-1202.
- [228] MATSUMOTO, M., OTONO, T., KONDO, K., 2001, Synergistic Extraction of Organic Acids with Tri-*n*-octylamine and Tri-*n*-butylphosphate, *Separation and Purification Technology*, 24 (1-2), 337-342.

- [229] YANKOV, D., MOLINIER, J., ALBET, J., MALMARY, G., KYUCHOUKOV, G., 2004, Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Tri-*n*-octylamine Dissolved in Decanol and Dodecane, *Biochemical Engineering Journal*, 21 (1), 63-71.
- [230] SATO, T., 1965, Extraction of some Mineral Acids by Tri-*n*-octylamine, *Journal of Applied Chemistry*, 15 (1), 10-16.
- [231] HONG, Y.K., HONG, W.H., 2005, Removal of Acetic Acid from Aqueous Solutions Containing Succinic Acid and Acetic Acid by Tri-*n*-octylamine, *Separation and Purification Technology*, 42(2), 151-157.
- [232] CHAUDRY, M.A., AMIN, S., MALIK, M.T., 2006, Tri-*n*-octylamine-Xylene-Based Supported Liquid Membranes and Transport of Ce(IV) Ions, *Separation Science and Technology*, 31(9), 1309-1326.
- [233] HARADA, M., SHIOMI, N., YAMAZAKI, F., 1984, Separation of Metals by Liquid Membrane with Tri-*n*-octylamine, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17(6), 567-572.
- [234] CHAUDRY, M.A., MALIK, M.T., ALI, A., 2006, Transport of Mo(VI) Ions through Tri-*n*-octylamine-Xylene Based Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, 25(3), 263-291.
- [235] CHAUDRY, M.A., AHMAD, S., MALIK, M.T., 1998, Supported Liquid Membrane Technique Applicability for Removal of Chromium from Tannery Wastes, *Waste Management*, 17 (4), 211-218.
- [236] KIRSCH, T., MAURER, G., 1996, Distribution of Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-*n*-octylamine, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(5), 1722-1735.
- [237] LIU, X., HE, D., MA, M., 2007, Transfer and Separation of Cd(II) Chloride Species from Fe(III) by a Hybrid Liquid Membrane Containing Tri-*n*-octylamine-Secondary Octylalcohol-Kerosene, *Chemical Engineering Journal*, 133 (1-3), 265-272.
- [238] KABALNOV, A., WENNERSTRÖM, H., 1996, Microemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited, *Langmuir*, 12, 276 – 292.

ÖZGEÇMİŞ

22.11.1981 tarihinde İstanbul'da doğdu. 1992 yılında Bahçelievler İlkokulu'nu, 1995 yılında Medeni Berk Ortaokulu'nu ve 1999 yılında da İsmail Rüştü Olcay Lisesi'ni bitirdi. 1999 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki eğitimini 2004 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl Ukip Kozmetik'te Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalışmaya başladı. 2005 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programı'na yüksek lisans eğitimini almak üzere kabul edildi. Aynı zamanda Ukip Kozmetik'teki görevinden ayrılarak Pak Müessesesi'nde Mesul Müdür olarak göreve başladı. 2006 yılında bu görevinden ayrılarak Koloğlu Kimya'da Pazarlama Uzmanı olarak çalışmaya başladı. 2007 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programı'nda doktora eğitimine başladı. 2008 yılında Koloğlu Kimya'daki görevinden ayrılarak Pak Sağlık Ürünleri'nde Kalite Yönetim Sistem Temsilcisi olarak başladığı görevinden 2009 yılının sonunda ayrıldı. Halen doktora eğitimine devam etmektedir.