



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

**[NİKOTİNİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERDEN YEŞİL
ÇÖZÜCÜLERLE REAKTİF EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ]**

[Tural HASANOV]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ]**

**[II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Nilay BAYLAN]**

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Temel İşlemler ve Termodinamik Programı]

[İSTANBUL-2022]

Bu çalışma, 26.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

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

Doç. Dr. Emel AKYOL
YTÜ
Kimya-Metalurji Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte



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

ÖNSÖZ

Çalışmamda Nikotik Asid ekstraksiyonu, ekstraksiyonda kullanılan maddeler hakkında bilgiler ve deneysel sonuçlara yer verilmiştir. Çalışmada doğru bir şekilde ekstraksiyon deneylerinin yapılması, tezin doğru yazımı ve bilgilendirici olması amaçlanmıştır.

Tez yazım sürecinde, laboratuvar çalışmaları zamanı ve daha öncesinde başka ülkede olmama rağmen beni bilgisiz bırakmayan, hep benimle ilgilenen, tecrübe ve bilgilerine dayanarak bana doğru öneriler veren, bilmediğim her şeyi bana anlayabileceğim bir şekilde anlatan, zorluklarla karşılaştığım zaman yolumu aydınlatan değerli danışman hocam Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye teşekkür ederim.

Özellikle laboratuvar çalışmaları zamanı cihaz ve malzeme kullanımları, karışımların hazırlanması ve diğer konularda bana bilgi veren, sorunlarla karşılaştığımda ve yanlış yaptığımda bana yardım eden, neşesiyle moralimizi düzeltten değerli hocam Doç. Dr. Nilay BAYLAN'a ve Kimya Yüksek Mühendisi Tuba DEDECAN'a teşekkür ederim.

Türkiye`de yaşadığım süreçte moralimin hep yerinde olmasını sağlayan, İstanbul'u beraber keşfettiğim, öğrenci evimizi tamamlayan, bu yola birlikte başladığım, birlikte tüm zorlukları atlattığım değerli ev arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Başka ülkede olmama rağmen kendimi yabancı gibi hissettirmeyen, ellerinden geldiğince bize yardım etmeğe çalışan, kardeş olduğumuzu hissettiren değerli Türk halkına teşekkür ederim.

Üniversite dönemimde ve tabii ki, tüm hayatım boyunca bana hep destek olan, kocaman şehirlerde, ülkelerde bana yalnız olmadığımı hissettiren, çektikleri tüm zorluklara rağmen hep beni rahat ettirmeğe çalışan, aile bağlarının ne kadar önemli olduğunu bana gerçek anlamda hissettiren, hayattaki en önemli şeyim olan aileme sonsuz teşekkür ederim. |

Haziran 2022

|Tural HASANOV|

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU	4
2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON - KARBOKSİLİK ASİTLERİN REAKTİF EKSTRAKSİYONU	5
2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ETKİN PARAMETRELER	8
2.4. YEŞİL SIVILAR	8
2.5. NİKOTİNİK ASİTİN REAKTİF EKSTRAKSİYONUNA YÖNELİK LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR.....	11
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	13
3.1. NİKOTİNİK ASİT	13
3.2. SEYRELTİCİ OLARAK KULLANILAN YEŞİL ÇÖZÜCÜLER.....	14
3.2.1. Siklopentil Metil Eter (CPME).....	14
3.2.2. 1-Butil-3-Metilimidazolyum Hekzaflorofosfat [BMIM][PF ₆].....	17
3.2.3. 1-Bütül-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid [BMIM][Tf ₂ N]	18
3.2.4. 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid [HMIM][Tf ₂ N]	20
3.3. TAŞIYICI REAKTİFLER	21
3.3.1. Tribütül Fosfat (TBP).....	21
3.3.2. Tribütül Amin (TBA)	23
3.3.3. Trioktil Amin (TOA).....	24
3.3.4. Tridodesil Amin (TDDA).....	25

3.4. DENEYSEL YÖNTEM	26
4. BULGULAR.....	29
4.1. OPTİMUM DENGE SÜRESİNİN BELİRLENMESİ	29
4.2. FARKLI SEYRELTİCİLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ	30
4.3. FARKLI TAŞIYICI REAKTAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	37
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	42
KAYNAKLAR.....	47
EKLER	54
ÖZGEÇMİŞ	55



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2: Karboksilik asitlerin eaktif ekstraksiyonun şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3: İdeal Çözücü Seçim Kriterleri	9
Şekil 3.1: Nikotinic asitin 2D ve 3D görünümü	13
Şekil 3.2: Nikotinic asit (niasin) ve Nikotin amid (niasinamid).....	13
Şekil 3.3: Siklopentil Metil Eterin 2D ve 3D görünümü.	14
Şekil 3.4: CPME'nin pratik sentezi	16
Şekil 3.5: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfatın 2D ve 3D görünümü.....	17
Şekil 3.6: 1-Bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfatın elde edilmesi.....	18
Şekil 3.7: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid'in 2D ve 3D görünümü.....	18
Şekil 3.8: 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imidin 2D ve 3D görünümü [52].	20
Şekil 3.9: Tribütül Fosfatın 2D ve 3D görünümü	21
Şekil 3.10: Tribütül Aminin 2D ve 3D görünümü	23
Şekil 3.11: Trioktil Aminin 2D ve 3D görünümü	24
Şekil 3.12: Tridodesil Aminin formulası ve 2D görünümü	25
Şekil 3.13: Deney Sistemi Şematik Gösterimi	27
Şekil 4.1: İncelenen seyrelticiler ve (reaktan+seyreltici) sistemi için rafinat fazda kalan nikotinic asit konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	29
Şekil 4.2: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+CPME) sisteme için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.	32
Şekil 4.3: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[BMIM][PF ₆]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	33
Şekil 4.4: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[BMIM][Tf ₂ N]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	34

Şekil 4.5: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[HMIM][Tf ₂ N]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	35
Şekil 4.6: İncelenen yeşil çözücüler için (TBP + seyreltici) sistemlerinde farklı başlangıç TBP konsantrasyonları için (a):d, (b): % E değerlerinin değişimi.....	36
Şekil 4.7: Farklı başlangıç TBA konsantrasyonuna bağlı olarak (TBA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	38
Şekil 4.8: Farklı başlangıç TOA konsantrasyonuna bağlı olarak (TOA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	39
Şekil 4.9: Farklı başlangıç TDDA konsantrasyonuna bağlı olarak (TDDA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.....	40
Şekil 4.10: Farklı (reaktan + CPME) sistemlerinde farklı başlangıç reaktan konsantrasyonları için (a):d, (b): % E değerlerinin değişimi.....	41
Şekil 5.1: 0,1 mol/L nikotinic asitin incelenen yeşil çözücülerle fiziksel ekstraksiyonuna ait (a): d ve (b): % E değerleri.....	42
Şekil 5.2: 0,1 mol/L nikotinic asitin incelenen yeşil çözücüler ve reaktanlarla fiziksel ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyona ait % E değerleri.....	43
Şekil 5.3: Farklı yeşil çözücüler için (TBP + seyreltici) sistemlerinde (a):d, (b): % E değerlerinin başlangıç TBP konsantrasyonlarına göre değişimi.....	44
Şekil 5.4: Farklı reaktanlar için (reaktan + CPME) sistemlerinde (a):d, (b): % E değerlerinin başlangıç reaktan konsantrasyonlarına göre değişimi.....	46

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Nikotik asitin sulu ortamlardan ayrılmasına yönelik literatür çalışmaları.	12
Tablo 3.1: Nikotik asitin bazı fiziksel özellikleri	14
Tablo 3.2: Siklopentil Metil Eterin bazı fiziksel özellikleri	15
Tablo 3.3: 1-Bütil-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfatın bazı fiziksel özellikleri [42].	17
Tablo 3.4: 1-Bütil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid'in bazı fiziksel özellikleri [47,48].	19
Tablo 3.5: 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imidin bazı fiziksel özellikleri [53,54].	20
Tablo 3.6: Tribütil Fosfatın bazı fiziksel özellikleri [57].	22
Tablo 3.7: Tribütil Aminin bazı fiziksel özellikleri [59].	23
Tablo 3.8: Trioktil Aminin bazı fiziksel özellikleri [62].	24
Tablo 3.9: Tridodesil Aminin bazı fiziksel özellikleri [64].	26
Tablo 4.1: 0,1 mol/L nikotik asitin (TBP + seyreltici) sistemleri reaktif ekstraksiyon verileri.....	31
Tablo 4.2: 0,1 mol/L nikotik asitin (reaktan + CPME) sistemleri reaktif ekstraksiyon verileri.....	37

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
%E	: Ekstraksiyon etkinliği
(CA)_a(R)_b	: Kompleksleştirici reaktan ve karboksilik asitten oluşan kompleks
a	: Karboksilik asit moleküllerinin sayısı
A_{org}	: Organik fazdaki asit konsantrasyonu
A_{su}	: Su fazındaki asit konsantrasyonu
b	: Kompleks oluşturan reaktantın molekül sayısı
CA	: Karboksilik asit
C_{NA,org.}	: Organik fazdaki NA konsantrasyonu (mol/L)
C_{NA,raf.}	: Rafinat fazdaki NA konsantrasyonu (mol/L)
C_{NA0}	: NA başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
C_{Reaktan}	: Reaktanın çözücü içerisindeki konsantrasyonu (mol/L)
d	: Dağılım katsayısı
pH	: Hidrojen indeksi
pKA	: Asitlik kuvveti
R	: Reaktan
S_{org}	: Organik faz
S_{su}	: Su fazı
Z	: Yükleme değeri

Kısaltmalar	Açıklama
(C₄H₉)₃N	: Tribütil amin
[BMIM][PF₆]	: 1-Butil-3-Metilimidazolyum Hekzaflorofosfat
[BMIM][Tf₂N]	: 1-Bütil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
[EtHN₃] [NO₃]	: Etil amonyum nitrat
[HMIM][Tf₂N]	: 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
2-MeTHF	: 2-metiltetrahidrofuran
Al₂Cl₇	: Dialüminyum heptaklorür
C₄H₉OH	: Bütil alkol
C₆H₅NO₂	: Nikotik asit

CO₂	: Karbon dioksit
COOH	: Karboksil grubu
CPME	: Siklopentil Metil Eter
D2EHPA	: Di-(2-etilheksil)fosforik asit
DME	: Dimetoksietan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
EHS	: Çevre, Sağlık ve Güvenlik
ELINCS	: Avrupa Bildirilmiş Kimyasal Maddeler Listesi
Et₂O	: Dietil eter
H₂	: Hidrojen
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
IUPAC	: Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
MIBK	: Metil izobütül keton
MTBE	: Metil tert-bütül eter
NA	: Nikotinic asit
PO(OC₄H₉)₃	: Tribütül fosfat
POCl₃	: Fosfor oksiklorür
R3BS	: Remazol Red 3BS boyası
TBA	: Tribütül Amin
TBP	: Tribütül Fosfat
TDDA	: Tridodesil Amin
THF	: Tetrahidrofuran
TOA	: TtioktilAmin
TOPO	: Trioktilfosfin oksit
TSCA	: Toksik Maddeler Kontrol Yasası
ZSM-5	: Socony Mobil-5 zeolit

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[NİKOTİNİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERDEN YEŞİL ÇÖZÜCÜLERLE REAKTİF EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ]

[Tural HASANOV]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**]

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

II. Danışman : Doç. Dr. Nilay BAYLAN]

Nikotinik asit (piridin-3-karboksilik asit) suda çözünen bir vitamindir. Nikotinik asit, kimyasal, biyokimyasal ve terapötik alanlarda çok çeşitli uygulamalarda kullanılır. Nikotinik asit biyolojik olarak aktif bir moleküldür ve bu nedenle gıda katkı maddesi, yem, kozmetik sanayii ve bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında gittikçe artan kullanımı bulunmaktadır. Ayrıca dislipidemi tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek kolesterol seviyelerini kontrol etmeye ve azaltmaya yardımcı olan çok önemli bir polipidemik ilaç olarak kabul edilir. Gıda ve kozmetik alanındaki yaygın kullanım, nikotinik asitin fermentatif üretimine önem kazandırmıştır. İlaç endüstrisinin yüksek dozlarda kısmen arıtılmış veya arıtılmamış atık suları nikotinik asit içerebilir. Gerek üretim gerekse atıksu ortamından nikotinik asitin ayrılması çalışmaları önem kazanmaktadır. Karboksilik asitleri sulu çözeltilerden ayırmak için iyon değişim reçineleri, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, membran bazlı ekstraksiyon ve membran elektrodializ dahil olmak üzere çeşitli yöntemler uygulanabilir. Ayırma etkinliğini arttırmak amacı ile reaktan kullanılan reaktif ekstraksiyon yöntemi de yaygın olarak kullanılan bir diğer

yöntemdir. Çevresel sorunlara gittikçe artan hassasiyet geleneksel çözücüler yerine alternatif ve çevre dostu çözücülerin araştırılması ve geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Çalışmamızda sulu nikotinic asit çözeltisinin (0.1 mol/L) reaktif ekstraksiyonunda farklı seyreltici ve reaktanların ayırma etkinliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla seyreltici olarak yeşil çözücüler siklopentil metil eter (CPME), 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [BMIM][PF₆], 1-butil-3-metilimidazolyum bis(triflomometilsülfonil)imid [BMIM][Tf₂N] ve 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflomometilsülfonil)imid [HMIM][Tf₂N] kullanılmıştır. Tributülfosfat (TBP tributil amin (TBA), trioktil amin (TOA) ve tridodesil amin (TDDA) ise) taşıyıcı reaktan olarak kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar ışığında nikotinic asitin sulu çözeltilerinden geri kazanımında incelenen yeşil çözücüler içinde CPME nin gerek d ve % E değerleri, gerekse incelenen iyonik sıvılara nazaran daha ekonomik oluşu ile seyreltici olarak tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır. İncelenen iyonik sıvıların reaktan olarak TBP varlığında yaklaşık olarak aynı d ve % E değerlerine sahip oldukları; yeşil çözücü olarak CPME kullanıldığı durumda ise incelenen reaktanlar arasında TBA ile en yüksek d ve % E değerlerinin elde edildiği görülmüştür. |

Temmuz 2022, [70] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Nikotinic asit, yeşil çözücüler, iyonik sıvılar, reaktif ekstraksiyon. |

SUMMARY

[M.Sc. THESIS]

[INVESTIGATION OF NICOTINIC ACID RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY REACTIVE EXTRACTION USING GREEN SOLVENTS]

[Tural HASANOV]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemical Engineering]

Supervisor : [Prof. Dr. [Süheyla ÇEHRELİ]

[Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nilay BAYLAN]

Nicotinic acid (pyridine-3-carboxylic acid) is a water-soluble vitamin. Nicotinic acid has broad applications in the chemical, biochemical and therapeutic fields. Nicotinic acid is a biologically active molecule and therefore has an increasing usage in the food additive, feed, cosmetic industry and various fields of science and technology. It is also widely used in the treatment of dyslipidemia and is considered a very important polypidemic drug that helps control and reduce high cholesterol levels. Widespread use in food and cosmetics has given importance to the fermentative production of nicotinic acid. High doses of partially treated or untreated wastewater from the pharmaceutical industry may contain nicotinic acid. Thus, studies on the separation of nicotinic acid from both production and wastewater are gaining importance. Various methods can be applied to separate carboxylic acids from aqueous solutions including ion-exchange resins, liquid-liquid extraction, membrane-based extraction, and membrane

electrodialysis. Reactive extraction method, which uses reactants to increase separation efficiency, is another commonly used method. Increasing sensitivity to environmental problems has led to the need to research and develop alternative and environmentally friendly solvents instead of traditional solvents.

In our study, the effects of different diluents and reactants on the separation efficiency of the reactive extraction of aqueous nicotinic acid (of 0.1 mol/L) solution were investigated. For this purpose, green solvents cyclopentyl methyl ether (CPME), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF₆], 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIM][Tf₂N] and 1-hexyl are used as diluents. 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [HMIM][Tf₂N] was used. Tributyl phosphate (TBP) tributyl amine (TBA), trioctyl amine (TOA) and tridodecyl amine (TDDA) was used as carrier reactant. From the experimental results, it has been concluded that CPME can be preferred as a diluent among the green solvents studied, both with its *d* and % *E* values, and because of economical aspect. In the presence of TBP as the reactant, the investigated ionic liquids have approximately the same *d* and % *E* values; In the case where CPME was used as the green solvent, it was observed that the highest *d* and % *E* values were obtained with TBA among the investigated reactants. |

July 2022, 70 pages.

Keywords: | Nicotinic acid, green solvents, ionic liquids, reactive extraction |

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler, bir veya daha fazla karboksil grubuna sahip küçük organik asitlerdir ve bu asitler bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu alanlara gıda endüstrisi, kimya ve ilaç endüstrisi örnek gösterilebilir. Bunun yanı sıra karboksilik asitler biyolojik olarak parçalanabilen polimerler için de ham madde olarak kullanılabilirler [1].

Karboksilik asitler halihazırda ya kimyasal sentez yoluyla petrol bazlı hammaddeden ya da fermantasyon yoluyla karbonhidratlardan üretilmektedir. Yirminci yüzyılın ortalarından itibaren petrokimya prosesleri biyokimyasal proseslerin yerini almaya başlamıştır. Bu proseslerin kullanıldığı yöntemler asetik, bütirik, propiyonik, fumarik, malik, akrilik ve nikotinik asitler de dahil olmak üzere birçok karboksilik asit üretimi için birincil endüstriyel üretim yöntemleri olarak bilinmektedir.

Son zamanlarda artan petrol fiyatları, petrokimya süreçlerinden kaynaklanan çevre kirliliği ile ilgili endişeler ve doğal gıda bileşenlerine yönelik tüketici talebi ile birlikte, biyoprosesler kullanılarak yenilenebilir kaynaklardan karboksilik asitlerin üretilmesine yüksek düzeyde ilgi duyulmuştur [2].

Dünya petrol rezervlerinin tükenmesi ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesine yönelik gereksinimler, fermantasyon yoluyla biyo-bazlı karboksilik asit üretiminin dinamik araştırmalarına yol açmıştır. Geleneksel ayırma yönteminde asit, kalsiyum hidroksitle kalsiyum tuzu olarak çökeltilerek geri kazanılmaktaydı. Bu prosedür kalsiyum tuzu çökeltilmesi, süzülerek geri kazanılması ve sülfürik asit ilavesi ile asite dönüştürme adımlarını içermekteydi. Bu yöntem büyük miktarlarda sülfürik asit gerektirdiği ve kalsiyum sülfat şeklinde katı atık ürettiği için çevre dostu olmayan bir prostestir. Sulu çözeltilerden karboksilik asitlerin geri kazanılması için bir dizi başka ayırma yöntemi araştırılmıştır. Bunlara örnek olarak membran ayırma, adsorpsiyon, elektrodializ, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi ve ters ozmoz yöntemleri gösterilebilir. Tüm bu yöntemlerin, düşük verimlilik, yüksek karmaşıklık, yüksek maliyet ve enerji tüketimi ve büyük miktarda atık su ve yan ürün üretimi gibi belirli dezavantajları vardır. Son zamanlarda, reaktif ekstraksiyon işlemi, fermentasyon ortamından ve sulu çözeltilerden karboksilik asit ayırmanın alternatif ve etkili bir yöntemi olarak ilgi görmüştür [3].

Niasin olarak da bilinen nikotinik asit hayvan yemi takviyesinde ve tıpta kullanılan önemli bir karboksilik asit ve suda çözünür bir vitamindir (B3 vitamini) [4]. Nikotinik asit B vitamini olarak maya, et, balık, süt, yumurta, yeşil sebzeler ve tahıl taneleri gibi birçok gıdada bulunmaktadır. Nikotinik asit çeşitli polimerlerin üretiminde, gıda, ilaç ve biyokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanımı nedeniyle son yıllarda nikotinik asite talep gittikçe artmaktadır [5, 6]. Nikotinik asit temel olarak yüksek sıcaklık ve basınçta başlangıç materyali olarak 3-pikolin veya 2-metil-5-etil-piridin kullanılarak kimyasal sentez yoluyla elde edilmektedir [4].

Karboksilik asitlerin sulu ortamlardan geri kazanımında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri reaktif ekstraksiyondur. Reaktif ekstraksiyonda reaktan ve seyreltici sistemi bir arada kullanılmaktadır. Bu durumda ekstraksiyon, reaktan ve ekstrakte edilecek madde arasında oluşan reaksiyon sonucunda gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşmuş kompleks bileşenler sonradan organik fazda çözünmekte ve ayrılma işlemi gerçekleşmektedir [7].

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu ile ayrılması işleminde genellikle organik çözücüler kullanılmaktadır. Ayırma işleminde organik çözücülerin kullanımı toksisite, çevre kirliliği, düşük işlem güvenliği, çözücünün zor rejenerasyonu ve biyokimyasal maddelerin aktivitesi üzerinde olumsuz bir etkisi gibi çeşitli dezavantajları vardır [3]. Bu yüzden de yeni çözücülerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda “Yeşil Kimya” kapsamında yeşil çözücülerin kullanılması ilgi görmekte ve bu kapsamda yapılan bilimsel çalışmalarda artış gözlemlenmektedir.

Bu çalışmada yeşil çözücü olarak sınıflandırılan siklopentil metil eter ve imidazolyum bazlı iyonik sıvılar seyreltici olarak, tribütil fosfat (TBP), tribütil amin (TBA), trioktil amin (TOA) ve tridodesil amin (TDDA) ise reaktan olarak kullanılarak nikotinik asidin sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı çözücü ve reaktan konsantrasyonlarının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan dağılım katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır. |

2. GENEL KISIMLAR

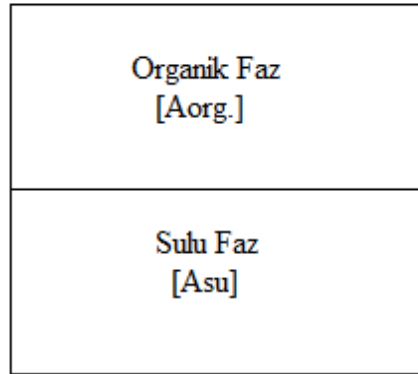
Kimya mühendisliği alanında en sık karşılaşılan problemlerden biri, bir çözeltinin bileşenlerine ayrılmasıdır. Karboksilik asitlerin yaygın kullanımları nedeni ile üretim proseslerindeki ayırma ve saflaştırmaları da hem bilimsel hem de ticari açıdan önem kazanmıştır. Petrol maliyetlerindeki artış nedeniyle, fermantasyon yoluyla karboksilik asit üretimi ilgi odağı olmuştur [8]. Ancak bu asitleri üretmek için fermentasyonun kullanılmasındaki en büyük dezavantaj, içinde üretildikleri seyreltik çözeltilerden geri kazanımın zorluğudur. Fermantasyona dayalı proste, sonraki saflaştırma maliyeti, yani ürün geri kazanımı, üretim maliyetinin %60-70'ini oluşturur [9]. Bu nedenle fermentasyon ortamından bu asitlerin ekonomik geri kazanım işlemine ihtiyaç vardır. Adsorpsiyon, çökeltme, damıtma, membranlar, iyon değişimi, diyaliz ve reaktif ekstraksiyon karboksilik asitleri fermentasyon veya sulu ortamlardan geri kazanmak için kullanılan yöntemlerdir. Bununla birlikte, bazı yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Kalsiyum hidroksit çökeltme yöntemi üretilen her bir ton asit için büyük miktarda atık üreten büyük miktarlarda reaktifler (H_2SO_4 ve kireç) tüketir. Atık bertaraf sorunu ve çok zayıf sürdürülebilirlik bu yöntemin bir diğer dezavantajıdır. Elektrodializ, asidin aynı anda ayrılmasına ve konsantrasyonuna izin vermesine rağmen, bununla ilgili ana problem daha yüksek enerji tüketimidir. Diyaliz, membran tıkanması gibi dezavantajlara sahiptir ve bu nedenle, fermenter ile karşılaştırıldığında sık temizlik gereksinimi ve daha büyük diyaliz ünitesi gereksinimi vardır. Daha fazla enerji tüketimi ihtiyacı ise destilasyon yönteminin başlıca dezavantajıdır. İyon değişimi büyük miktarda kimyasal gerektirir ve büyük miktarda atık üretir [10-15]. Reaktif ekstraksiyon, ekstraktantlar ve ekstrakte edilen materyaller arasındaki reaksiyonları kullanır. Organik fazdaki reaktanlar sulu fazdaki malzeme ile reaksiyona girer ve bu şekilde oluşan reaksiyon kompleksleri daha sonra organik fazda çözülür. Artan etkinlik, proses atıklarını ve üretim maliyetlerini azaltmak için proses beslemesi olarak yüksek konsantrasyonlu bir substratın kullanılması ve baz ilavesi gerektirmeden reaktör pH kontrolünün kolaylığı, reaktif ekstraksiyon prosesinin bazı avantajlarıdır [16]. Çözücülerin mikrobiyal suşlara karşı toksisite sorunları, yüksek seçicilik ve ekstraksiyon sağlamasına rağmen reaktif ekstraksiyonun ana dezavantajıdır. Çoğu organik çözücü, mikroorganizmalar için bir dereceye kadar toksiktir. Organik bir çözücünün varlığı hücre zarına zarar vererek zar yırtılmasına ve metabolit sızıntısına neden olabilir [17]. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar organik çözücüler yerine toksik olmayan yeşil çözümlerin ikamesine odaklanmıştır [1].

2.1. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Bir çözünenin birbiriyle karışmayan iki çözücü arasında dağılımı esasına dayanan ayırma, hem laboratuvar da hem de endüstride kullanılan önemli bir tekniktir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından sıvı-sıvı dağılımı olarak ifade edilen bu yöntem genel olarak çözücü ekstraksiyonu ya da solvent ekstraksiyonu olarak da tanımlanır. Solvent ekstraksiyonu, geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır, bunlar:

- inorganik komplekslerin denge ve kinetik temellerini anlamak ve ayırma prosedürlerini geliştirmek
- analitik kimyada
- inorganik, organik, ecza ve biyokimya endüstrisinde büyük ölçek ayırma işlemlerinde
- endüstriyel atıkların arıtımı olarak sıralanabilir.

Solvent ekstraksiyonu temel olarak Şekil 2.1. de gösterildiği gibi şematize edilebilir.



Şekil 2.1: Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun şematik gösterimi.

Ayırma işleminin gerçekleştiği ortamda biri genellikle su (S_{su}), diğeri ise organik çözücü olan ($S_{org.}$) iki sıvı faz mevcuttur. Şekildeki örnekte organik çözücü sudan daha hafiftir (daha düşük yoğunluğa sahiptir), ancak bunun tersi de mümkündür. Başlangıçta iki sıvıdan sadece birinde çözünen A, iki faz arasında dağılıma uğrar. Dengeye ulaşıldığında su fazındaki çözünen konsantrasyonu $[A_{su}]$, organik fazda çözünen konsantrasyonu $[A_{org.}]$ olarak ifade edilirse A çözüneni için dağılım katsayısı (d):

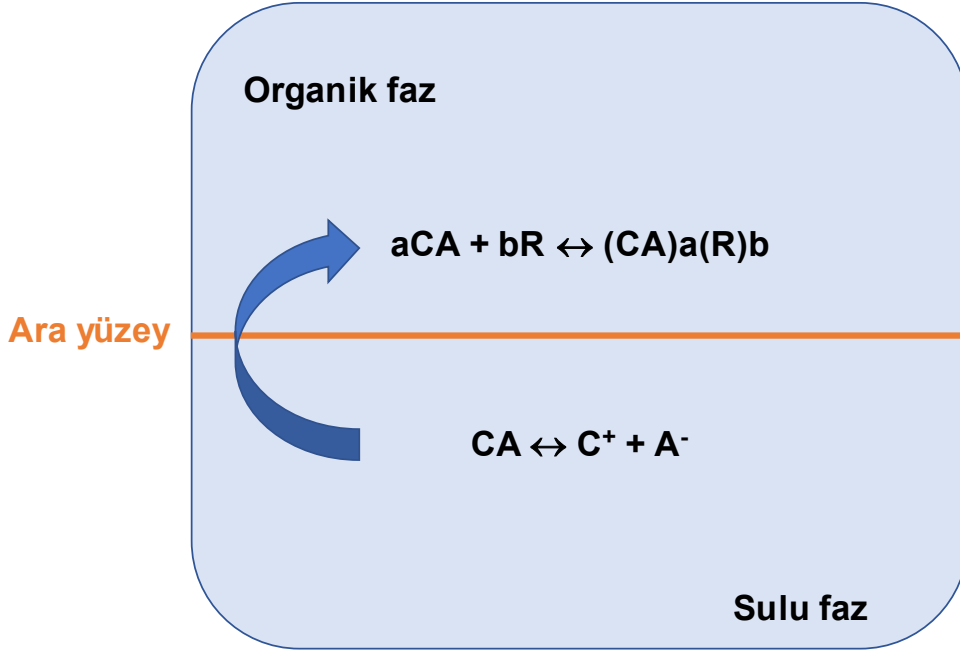
$$d = \frac{[A_{org.}]}{[A_{su}]} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Dağılma katsayısı, dağılma faktörü ya da dağılma oranı olarak da ifade edilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ayırma işleminin başarısı seçilecek çözücüye bağlı olup, seçilen çözücünün ayrılması istenen hedef maddeyi tercihen çözmesi, diğer madde ile çözünmemesi, kolay faz ayrımı için yoğunluğu, toksikliği ve maliyeti dikkat edilmesi gereken faktörler olarak sıralanabilir [18].

2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON - KARBOKSİLİK ASİTLERİN REAKTİF EKSTRAKSİYONU

Reaktif ekstraksiyon, reaktanlar (taşıyıcı) ve ekstrakte edilen malzeme arasındaki reaksiyonları kullanan bir ayırma işlemidir. Organik fazdaki reaktan, sulu fazdaki ayrılması hedeflenen madde ile reaksiyona girer ve oluşan reaksiyon kompleksleri daha sonra organik fazda çözündürülür.

Karboksilik asidin reaktif ekstraksiyon işlemi, birbirine karışmayan iki faz içermektedir, bunlar: karboksilik asit içeren sabit bir faz (sulu faz) ve bir kompleks oluşturucu reaktan içeren bir taşıma fazı (organik çözücü veya süper kritik sıvı). Reaktif ekstraksiyon işleminin anahtar adımı, karboksilik asitten farklı olarak taşıma fazında çözünen kompleksleştirici reaktan ve karboksilik asitten oluşan bir kompleksin $(CA)_a(R)_b$ oluşturulmasıdır. Reaktan karboksilik asit ile bir kompleks oluşturur ve; burada a, karboksilik asit moleküllerinin sayısını b ise kompleks oluşturan reaktantın molekül sayısını temsil eder. Kompleks oluşumun reaksiyonu geri dönüşümlüdür. Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu Şekil 2.2. de şematize edilmiştir.



Şekil 2.2: Karboksilik asitlerin eaktif ekstraksiyonun şematik gösterimi.

Ayrırma işleminin tamamlanmasından sonra, kompleks oluşturan reaktan, sıcaklık artırılarak veya sodyum hidroksit ilave edilerek kompleksten geri kazanılır.

Aşağıdaki faktörler, tersinir kompleksleşme içeren reaktif ekstraksiyonu diğer yöntemlere alternatif olarak dikkat çekmesini açıklamaktadır.

- 1) Çözünen maddede fonksiyonel grupların varlığı kompleksleştirme yeteneğine sahiptir. Asidik fonksiyonel gruplar seçiciliği artırır ve alım kapasitesini artırır.
- 2) Düşük çözünen konsantrasyonu. Düşük çözünen konsantrasyonlarda, kompleks yapıcı madde üzerinde ekstraksiyon için çok uygun olan serbest birleşme bölgelerinin yüksek bir itici gücü vardır. Diğer ayırma prosesleri, düşük çözünen konsantrasyonlarda bu avantajlara sahip değildir.
- 3) Suda çözünen maddenin düşük aktivitesi. Kompleks oluşturma, çözücü fazındaki çözünen aktiviteyi önemli ölçüde azaltabildiğinden, bu diğer yöntemlere göre göreceli bir avantaj sağlar.
- 4) Çözünen maddenin düşük uçuculuğu. Kompleks oluşturma, uçucu olmayan çözünen maddeler için damıtma üzerinde nispi bir avantaj sağlar.
- 5) Düşük pH besleme akışı. Tersinir kompleksleşme, çözeltildeki iyonize edilmemiş asit miktarı tarafından yönlendirilir ve bu nedenle düşük bir pH'ta tercih edilir.

Kompleksleşme yoluyla ayırma için optimal pH, asidin pKA'sı ile ilgilidir. Ayrıca bir asit fermentatöründe optimum pH'ın 5'e yakın olduğu düşünüldüğünde, bu pratikte dezavantaja neden olabilir. Son zamanlarda, farklı pKA'larına dayalı olarak karboksilik asitlerin farklı ayrışma dereceleri kullanılarak çoklu asit sistemlerinden spesifik bir asidin seçici ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

- 6) Organik fazın rejenerasyonu kolay olmalıdır. Çoğu sıvı özütleyici, katı emicilerden daha kolay rejenere edilir. Kompleks oluşturucu maddenin geri dönüşümü ve ürünün geri kazanılması için rejenerasyon gereklidir. Rejenerasyon aşamasının maliyeti, ayırmanın ekonomik uygulanabilirliğinde önemli ve belirleyici bir faktördür.

Reaktif ekstraksiyonda kullanılan çözücü ve reaktan ayırma işleminin etkinliği üzerinde etkin parametrelerdir. Reaktif ekstraksiyonda kullanılan reaktanlar üç gruba ayrılır. Bunlar, karbon bağlı oksijen içeren reaktanlar, fosfor bağlı oksijen içeren reaktanlar ve proton transferi veya iyon çifti oluşumu sağlayan yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler ve bunların tuzlarıdır. Karboksilik asitlerin sulu ortamlardan geri kazanılması için yaygın olarak kullanılan reaktanlar ise yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler ve organofosfor bileşikleridir. Yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler arasında tersiyer aminler karboksilik asitlerin ayrılmasında yaygın olarak uygulanan en etkili reaktanlardır. Özellikle zincirde altıdan fazla karbon atomuna sahip uzun zincirli alifatik üçüncül aminler (örn., tri-n-oktilamin ve tri-n-bütilamin), karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonunda etkin reaktanlardır.

Reaktif ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan kompleksleştirici reaktantların sahip oldukları yüksek viskozite ve aşındırıcılık nedeniyle önceden çözücüler içinde çözülmeleri gerekir. Kullanılan çözücünün sahip olduğu özellikler reaktantın karboksilik asit ile oluşturduğu komplekslerin yapısını ve ayrıca sistemdeki üçüncü fazın oluşumunu etkiler. Örneğin, proton veren çözücüler, kompleks ile hidrojen bağları oluşturabilir ve böylece yapısını stabilize edebilir. Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon işleminde kullanılan temel iki grup çözücü vardır: organik çözücüler ve süper kritik akışkanlar, burada organik çözücüler aktif ve aktif olmayan çözücüler olarak sınıflandırılabilirler. Aktif seyrelticiler polardır ve komplekslerin çözünürlüğünü arttırmak için birkaç fonksiyonel gruba sahiptir. Bu solvent kategorisi alkol, keton, klorlu hidrokarbon ve halojenli aromatik solventleri içerir. Aktif olmayan seyrelticiler (örneğin, alkanlar ve benzen) polar değildir ve komplekslerin çok düşük çözünürlüğünü sağlar. İnert seyrelticilerdeki komplekslerin çözünürlüğü, faz ayırma adımında istenmeyen bir etki olan

üçüncü faz oluşumu ile sınırlıdır. Buna karşılık, aktif olmayan bir çözücünün varlığı, yeniden ekstraksiyon işlemini kolaylaştırır. Aktif seyrelticiler, sistemdeki üçüncü faz oluşumu olgusunu ortadan kaldırarak kompleksleri çözer, ancak bu durumda asidin geri ekstraksiyonu zordur. Uygulamada bu dezavantajı ortadan kaldırmak için aktif ve inaktif seyrelticilerin bir karışımı kullanılmaktadır. Bu tür karışımların bileşimi, ayırma işleminin verimliliğini artırmak için ekstraksiyon ve sıyırma işleminin farklı aşamalarında değiştirilebilir. Ayırma işlemlerinde organik çözücülerin kullanılması çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda endüstriyel teknolojilerden organik çözücülerin çıkarılması ve çevre güvenliği açısından güvenli süper kritik akışkanların ve iyonik sıvıların kullanımı gittikçe yaygınlaşmıştır [19-21].

2.3. REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ETKİN PARAMETRELER

Reaktif ekstraksiyonda ayırma işlemi üzerinde etkili parametreler olarak sulu ve organik fazların bileşimi, ekstraktan ve çözücülerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, sulu fazın pH'ı, organik fazın sıcaklığı ve toksisitesi sıralanmaktadır. Ek olarak, literatürde reaktif ekstraksiyonda kinetik çalışması için araştırmacılar, sulu ve organik fazların faz hacim oranının, ara yüzey alanının ve karıştırma hızının etkisini de incelemişlerdir [22-26].

2.4. YEŞİL SIVILAR

Kimyasal proseslerde kullanılan çözücüler proseslerin en önemli öğelerinden biridir. Kimyasal proseslerde kullanılacak çözücünün yapısı, ulaşılabilirliği ve ekonomikliği gibi özelliklerinden başka çevresel etkileri de göz önüne alınması gereken bir diğer faktördür. Çevresel kısıtlamalar, yeni yasa ve yönetmelikler geleneksel çözücülere alternatif çözücü arayışına neden olmuştur. Tipik bir kimyasal proseste solventler, reaktanları çözmek, kimyasal reaktiviteyi etkilemek, ürünleri ekstrakte etmek ve yıkamak, karışımları ayırmak, reaksiyon cihazını temizlemek için yaygın olarak kullanılır. Çözücülerin ayrılması, saflaştırılması ve geri dönüştürülmesi, bir sürecin eko-verimliliğini ve dolayısıyla endüstriyel uygulanabilirliğini doğrudan etkileyen çok önemli kriterlerdir. Yeşil veya sürdürülebilir kimya kavramı, hammaddelerin verimli kullanımına, toksik ve tehlikeli reaktiflerden kaçınmaya, kimyasal üretim süreçlerinde yeşil çözücülerin kullanılmasına dayanır [27].

İdeal bir çözücü seçiminde dikkat edilecek faktörler Şekil 2.3 de şematize edilmiştir.



Şekil 2.3: İdeal Çözücü Seçim Kriterleri

Geleneksel organik çözücüler reaksiyonlarda olumlu etkiler yaratsalar da onların birçoğu uçucu, yanıcı ve patlayıcı özelliklere sahiptir ve çevre ve canlı yaşamı için zararlıdır. Geleneksel organik çözücülerin toksik etkileri ve doğada bozunmamaları akut ve kronik olarak olumsuz sonuçlar vermektedir. Tüm bunlar yeni, zararsız ve kullanışlı çözücülerin kullanılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle de son zamanlarda “Yeşil Kimya” kapsamında yeni alternatif çözücülerin arayışı ön plana çıkmış ve hız kazanmıştır.

Yeşil kimyanın on iki prensibi vardır ve yeşil çözücülerin bu prensiplerden esinlenerek hazırlanmış bu on iki kritere cevap vermeleri beklenmektedir. Yeşil çözücüler erişilebilir, uygun fiyatlı, geri kazanımı kolay olan, saflık düzeyi iyi olan, sentez süresi ve enerji sarfiyatı düşük olan, düşük toksiklikte olan, biyobozunabilir olan, yüksek performansı olan, dayanıklı, yanıcı olmayan, kolay depolanabilen ve yenilebilir kaynaklardan elde edilen çözücüler olmalıdır.

Yeşil solventlere yönelik iki ana strateji geliştirilmiştir:

- Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen “biyo-çözücüler” ile petro-kimyasal olarak üretilmiş çözücülerin ikamesi.

- b) Tehlikeli solventlerin daha iyi EHS (Çevre, Sağlık ve Güvenlik) özellikleri gösterenlerle değiştirilmesi.

İlk strateji, şeker içeren yemlerin, nişastalı yem maddelerinin veya lignoselülozik hammaddelerin fermantasyonu yoluyla etanol gibi bitkisel biyokütleden üretilen solventlere dayanır ve bu da atmosfere fosil yakıt CO₂ emisyonlarının azaltılmasına yol açar. İkinci strateji, hem aseton ve alkoller gibi güvenli ve zararsız organik çözücülerin kullanımına hem de iyonik sıvılar ve süper kritik akışkanlar olarak yeni nesil çözücülere dayanmaktadır [28].

“Yeşil” olarak kabul edilen beş ana çözücü sistemleri olarak

- a) solventsiz sistemler
- b) su
- c) iyonik sıvılar
- d) florlu çözücüler
- e) süper kritik akışkanlar sıralanabilir.

Tüm durumlar için ideal ve evrensel bir “yeşil” çözücünü mevcut değildir, çünkü hem uygulanabilirlik hem sürdürülebilirlik açısından birçoğunun dezavantajları vardır. Son zamanlarda, yeşil çözücülere yönelik yapılmış çalışmalarda iyonik sıvıların, derin ötektik çözücülerin, organik karbonatların ve biyokütleden elde edilmiş çözücülerin kullanılması incelenmektedir [29].

Sadece kullanım amacına göre tasarlanan çözücüler olarak değil aynı zamanda yeşil çözücüler olarak da kabul edilen iyonik sıvılar gittikçe dikkat çekmekte ve önem kazanmaktadır. İyonik sıvılar oda sıcaklığında ve normal basınçta sıvı halde olan tuzlardır. İyonik sıvılar ihmal edilebilir derecede küçük buhar basıncına sahiptirler [30].

İyonik sıvılar organik çözücülerin ikamesi olarak ifade edilirler ve ilk iyonik sıvı 1914 yılında Walden tarafından keşfedilen etil amonyum nitrattır [EtHN₃] [NO₃]. İyonik sıvılar yeşil çözücüler olarak kullanıldığı gibi sürdürülebilir kimya için katalizör görevi görür. İyonik sıvılar yağlamalarda, akü elektrolitlerinde, elektro sentezde, fotokimyada ve hatta radikal ısı transfer sıvıları olarak kullanılır.

İyonik sıvılar katyonik ve anyonik olmak üzere iki kısımdan oluşurlar. Genellikle katyonik kısım düşük simetriye sahip daha hacimli bir organik yapıdır. Katyonik kısım açısından iyonik sıvılar alkil amonyum, dialkil amonyum, fosfonyum, N- alkil piridinyum, alkil sülfonyum, alkil trizolyum ve tiazolyum olarak sınıflandırılırlar. Anyonik kısım açısından ise polinükleer anyonlar (Al_2Cl_7 gibi) ve mono nükleer anyonlar (PF_6 , Tf_2N , BF_4 gibi) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Ayrıca tiyazoller, kininler, imidazoller, oksazoller, furanlar ve diğerleri gibi farklı heterosiklik moleküller iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenir ve biyoloji ve tıpta kullanılır. Sahip oldukları özellikler ve yaygın kullanım alanları sebebiyle iyonik sıvılar üzerine gerçekleştirilen bilimsel çalışmalarda gittikçe artan bir ivme gözlemlenmektedir [27].

2.5. NİKOTİNİK ASİTİN REAKTİF EKSTRAKSİYONUNA YÖNELİK LİTERATÜRDE MEVCUT ÇALIŞMALAR.

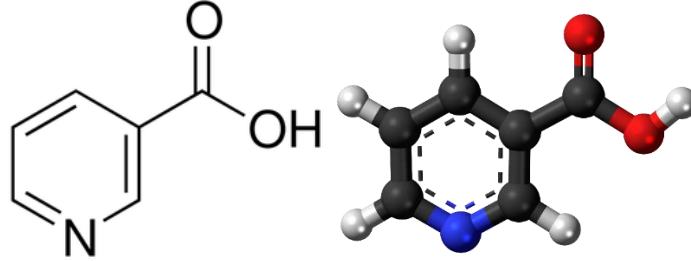
Nikotinic asitin gerek üretimi esnasında gerekse kullanımı sonucu bulunduğu sulu ortamlardan ayrılmasına yönelik literatürde çalışmalar mevcut olup bunlar Tablo 2.1. de özetlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında yeşil çözücüler olan CPME, $[BMIM][PF_6]$, $[BMIM][Tf_2N]$ ve $[HMIM][Tf_2N]$ 'e ait çalışma bulunmamaktadır. Çalışmamızda bu yeşil çözücülerle ve farklı reaktanlarla nikotinic asitin sulu çözeltilerden ayrılmasına yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Tablo 2.1: Nikotinic asitin sulu ortamlardan ayrılmasına yönelik literatür çalışmaları.

Çözücü	Reaktan	referans
Soya yağı	Tribütil fosfat	[1]
MIBK		
1-dekanol	TBP	
Kerosen		[4]
dekan		
MIBK		
Kerosen+1-oktanol	TOPO	[4]
Heptan+1-oktanol		
Heptan		
Butil asetat	Amberlit LA-2 / D2EHPA	[31]
Diklormetan		
MIBK	TOA	[32]
Oleil alkol	TDDA	[33]
Dekan		
Oktanöl	Trialkil amin (N235)	[34]
Butil asetat		
Dodekan	TOA	[35]
Tolüen		
Ayçiçek yağı	TOA / Aliquat 336	[36]
MIBK+kerosen	TBP / TOA	[37]

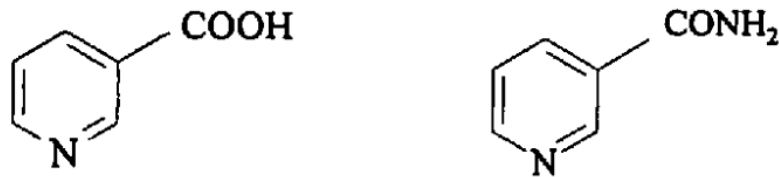
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. NİKOTİNİK ASİT



Şekil 3.1: Nikotinik asitin 2D ve 3D görünümü

Nikotinik asit, niasin (3-piridin karboksilik asit) olarak da bilinir. B vitamini, niasin (nikotinik asit) ve onun amidi olan niasin amidinden oluşur ve maya, et, balık, süt, yumurta, yeşil sebzeler ve tahıl taneleri dahil olmak üzere birçok gıdada bulunur. Özellikle çeşitli polimerlerin üretiminde kullanılması nedeniyle nikotinik aside olan talep git gide artmaktadır [6]. Nikotinik asit, gıda, ilaç ve biyokimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Nikotinik asit türevleri olan Koenzim I (nikotinamid-adenin dinükleotit NAD) ve Koenzim II (nikotinamid-adenin dinükleotit fosfat NADP) tüm canlı hücreler için gereklidir. Bunlar hem karbonhidratların enerjiye dönüşmesini, hem de protein ve yağların metabolizmasını sağlarlar. Hem nikotin amid, hem de nikotinik asit bu koenzimler için yapı taşlarıdır [38].



Şekil 3.2: Nikotinik asit (niasin) ve Nikotin amid (niasinamid)

$C_6H_5NO_2$ moleküler formülüne sahip organik bir bileşik olan nikotinik asit, hayvan yemi takviyesi, enerji metabolizması, farmasötikler ve aktif çamur oluşumu için bir biyostimülatör olarak geniş bir uygulamaya sahiptir. İnsandaki niasin eksikliği, Pellagra adı verilen bir hastalığa yol açar. Nikotinik asit renksiz, suda çözünür bir madde olup, 3-konumunda bir karboksil grubu (COOH) olan bir piridin türevidir.

Tablo 3.1: Nikotinic asitin bazı fiziksel özellikleri

Kapalı formül	$C_6H_5NO_2$
Moleküler ağırlık	123.11
Erime noktası	236.6 °C
Kaynama noktası	Ayrışır
Renk	Beyaz
Görünüş	Amorf

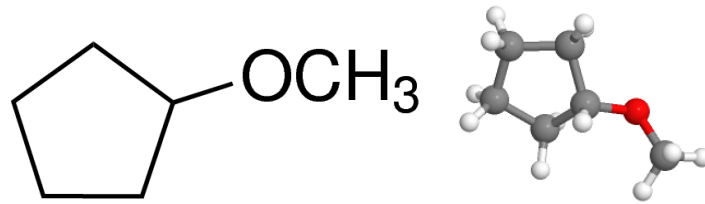
Niasin ayrıca yağ metabolizmasında, DNA onarımında ve böylece kanserin önlenmesinde, insülin düzenlenmesinde ve adrenal bezde steroid hormonlarının üretilmesinde rol oynar. Karaciğer, böbrek, tavuk, balık, yumurta, bitkiler (tahıl, yer fıstığı, ıspanak, baklagiller ve mantar) gibi hayvansal ürünler en iyi nikotinic asit kaynaklarıdır. Niasin insan yaşamı için önemli olduğu için, dünya çapındaki üretimi 1990'larda 22.000 ton/yıl iken, son birkaç yılda güçlü bir şekilde artarak 40.000 ton/yıl düzeyine ulaşmıştır [5].

İnsan vücudu ne nikotinic asit, ne de amid üretmediğinden, bu maddelerin alımı yediğimiz gıdalara bağlıdır. Niasinin öneminin anlaşılmasından sonra, sözügeçen vitaminin eksikliği eksikliği nedeniyle oluşan pellagra hastalığına bağlı ölümlerin sayısı 1929'dan 1956'ya kadar 7500'den 70'e düşmüştür.

Bundan başka Nikotinic asit ve Nikotin amid şizofreni, diyabet, oto-bağışıklık hastalıkları ve kolesterol ile ilgili hastalıkların tedavisinde ve kozmetik cilt bakımında da kullanılmaktadır [6].

3.2. SEYRELTİCİ OLARAK KULLANILAN YEŞİL ÇÖZÜCÜLER

3.2.1. Siklopentil Metil Eter (CPME)



Şekil 3.3: Siklopentil Metil Eterin 2D ve 3D görünümü.

Eterler, çok çeşitli prosesler için önemli kimyasallardır. Ayrıca, bu kimyasallar, diğer uygulamaların yanı sıra geleneksel yakıtlara alternatif olarak ve yağlayıcılar, tıbbi bileşenler, çözücüler, kokular ve katkı maddeleri olarak kullanılmalarını sağlayan biyokütle malzemelerinin katalitik olarak yükseltilmesiyle sentezlenebilir.

CPME, çevre dostu bir çözücü olarak yaygın kullanımı nedeniyle organik kimyada kilit bir asimetrik eter olarak kabul edilir. Zeon Corporation, 2005'ten beri petrol C5 fraksiyonundan türetilen bir hammadde olan siklopentenden CPME üretmektedir. Ancak, CPME ancak yenilenebilir ham maddelerden hazırlanırsa “yeşil” ve biyo-bazlı bir solvent olabilir. Bununla birlikte, biyokütle bazlı olanlar petrol türevi özel kimyasallara sürdürülebilir ve yenilenebilir bir alternatiftir [39].

Tablo 3.2: Siklopentil Metil Eterin bazı fiziksel özellikleri

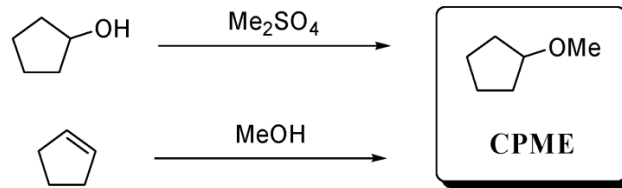
Sistemantik ismi	Siklopentil Metil Eter
Diğer adı	CPME
Kapalı formül	C ₆ H ₁₂ O
Sudaki çözünürlük [g/100 g] (25 °C)	1.1
Yoğunluk (20 °C)[g/cm³]	0,86
Kaynama noktası (°C)	106
Erime noktası (°C)	< - 140
Vizkozite (20 °C) [cP]	0.55
Yüzey gerilimi (20 °C) [mN/m]	25.17
Buharlaşma enerjisi (bp) [kcal/kg]	69.2
Özısı (20 °C) [kcal/kg·K]	0.4346
Kırılma indeksi (20 °C)	1.4189
Alevlenme noktası [°C]	-1
Ateşleme noktası [°C]	180
Dielektrik sabiti (25 °C)	4.76
Dipol momentı [D]	1.27 (calcd)

CPME'nin temel özellikleri, düşük uçuculuğu, düşük toksisitesi, yüksek hidrofobikliği, sudan kolay ayrılması ve geri kazanılması, düşük peroksit oluşum hızıdır. Diğer önemli özelliklerinin yanı sıra fosil yakıtlar için diğer katkı maddeleriyle yüksek uyumluluğu vardır [40].

Siklopentil metil eter (CPME), Zeon Corporation'dan Kasım 2005'ten beri Toksik Maddeler Kontrol Yasası (TSCA) ve Avrupa Bildirilmiş Kimyasal Maddeler Listesi (ELINCS) tarafından onaylanarak ticari miktarlarda üretilmektedir. Yüksek kaynama noktası (106 °C) ve düşük peroksit oluşumu, asidik ve bazik koşullar altında nispi stabilite, dar bir patlama aralığı ile birleştirilmiş su ile azeotrop oluşumu gibi tercih edilen özellikler, CPME'yi tetrahidrofuran gibi diğer eterli çözücülere bir alternatif haline getirir.

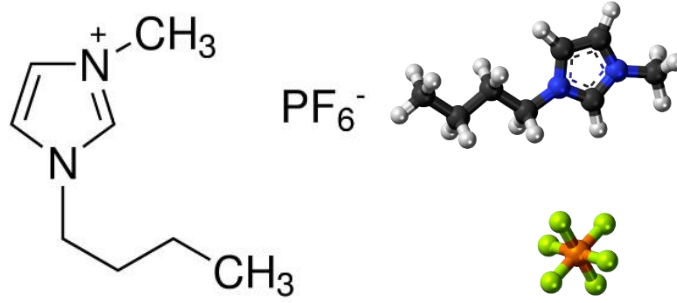
Rutin organik reaksiyonlar için mevcut birçok faydalı solvente rağmen, çağdaş bitki sentezi (veya proses geliştirme) için belirli organik solventlerin (halojenli solventler, düşük kaynama noktalı eterler veya tehlikeli solventler) kullanılması tavsiye edilmez. Bu bağlamda, sentetik toplulukta yeni bir eterik çözücünün gerekliliği uzun süredir var olmuştur.

Et₂O, THF, DME ve dioksan gibi tipik eterli çözücüler sentezde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu çözücülerin düşük kaynama noktası, kolay peroksit oluşumu ve suda çözünürlük gibi dezavantajları vardır, bu nedenle verimsiz geri kazanım elde edilir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için metil tert-bütil eter (MTBE) kullanılmıştır. Ancak MTBE'nin düşük çözünürlük, asidik koşullar altında kararsızlık ve düşük parlama noktası gibi bazı dezavantajları da vardır. 2-MeTHF, THF'ye alternatif olarak da kullanılmıştır. Fakat bu durumda kolay peroksit oluşumu, sudan yetersiz geri kazanım, asidik koşullar altında kararsızlık ve düşük parlama noktası gibi dezavantajlar göze çarpmaktadır. Böyle bir durumda, siklopentil metil eterin (CPME), organik sentez için bir işlem çözücüsü olarak oldukça faydalı olduğu kanıtlanmıştır, çünkü bu dezavantajlardan arınmıştır [41].



Şekil 3.4: CPME'nin pratik sentezi

3.2.2. 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Hekzaflorofosfat [BMIM][PF₆]



Şekil 3.5: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfatın 2D ve 3D görünümü.

Tablo 3.3: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfatın bazı fiziksel özellikleri [42].

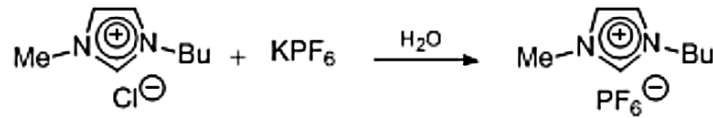
Sistematik ismi	1-Bütül-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfat
Diğer adı	[BMIM][PF ₆]
Kapalı formül	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P
Moleküler ağırlık:	284.18
Sudaki çözünürlük	Çözünmüyor
Kırılma indisi	n _{20/D} 1.411 (lit.)
Yoğunluk	1.38 g/mL at 20 °C (lit.)

Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, erime noktaları oda sıcaklığının altında olan tuzlardır. İlk iyonik sıvı, erime noktası 12 °C olan etil amonyum nitratı [43]. Etil amonyum nitrat 1914 gibi erken bir tarihte Paul Walden tarafından geliştirilmiştir [44]. Tipik olarak, bir iyonik sıvı azot veya fosfor içeren organik katyonlardan ve büyük organik veya inorganik anyonlardan oluşur. İyonik sıvılar 200–300 °C aralığında sıvı kalırlar ve neredeyse hiç buhar basınçları yoktur [43]. Bazı iyonik sıvıların -96 °C`de de örnekleri bulunmaktadır [44]. İyonik sıvılar, alternatif "yeşil" çözücüler olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Önümüzdeki yıllarda iyonik sıvılar çeşitli kimyasal reaksiyonlarda uçucu organik çözücülerin yerini alabilirler. Ayrıca, iyonik sıvılar, geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresine, iyi elektriksel iletkenliğe, yüksek iyonik hareketliliğe ve mükemmel kimyasal ve termal kararlılıklara sahiptirler [43].

Son yıllarda iyonik sıvılar, CO₂ giderimi için amin bazlı çözücülerin yerini alacak potansiyel çözücüler olarak görülmektedir. Düşük buhar basıncı nedeniyle iyonik sıvılar, çeşitli son teknoloji uygulamalar için akademi ve endüstrilerdeki araştırmacıların ilgisini çekmiştir.

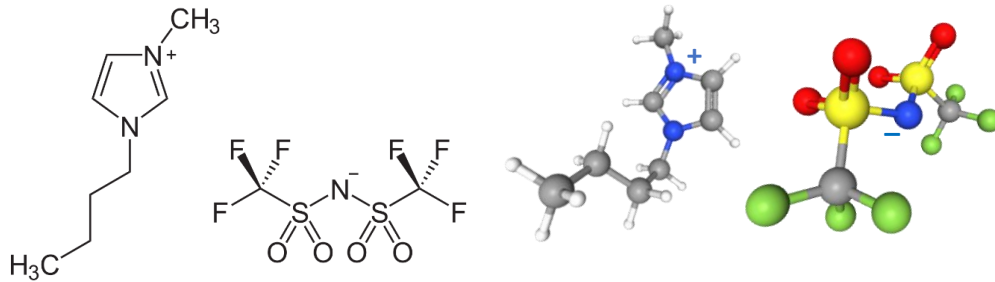
CO₂'nin uzaklaştırılması için iyonik sıvı olan 1-Bütül-3-Metilimidazolyum Heksaflorofosfat ([BMIM][PF₆]) üzerinde daha çok çalışılmıştır. [PF₆] anyonu, iyonik bir sıvıda yüksek CO₂ çözünürlüğünden sorumludur. [Bmim][PF₆], 1-Oktil-3-Metilimidazolyum Tetrafloroborat ([C₈MIM][BF₄]), 1-Butül-3-Metilimidazolyum Tiyosiyanat [BMIM][SCN] gibi birçok iyonik sıvıdan daha yüksek CO₂ çözünürlüğüne sahiptir [45].

1-Bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfatın elde edilmesi için 1 L'lik, tek boyunlu, yuvarlak tabanlı bir şişede 65.6 g (0.37 mol, 1 eşdeğeri) 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür ve 70 mL distile su içinde 69.3 g (0.37 mol, 1 eşdeğer) potasyum heksaflorofosfat muamele edilir. Reaksiyon karışımı, iki fazlı bir sistem verecek şekilde 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Organik faz, 3 defa 50 mL su ile yıkanıyor ve indirgenmiş basınç (0.1 mbar, 0.001 mm) altında kurutulur. Daha sonra organik faza 100 mL diklorometan ve 35 g susuz magnezyum sülfat eklenir. 1 saat sonra, süspansiyon süzülüyor ve 86.4 g (0.29 mol, %81) 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat 2 saat boyunca 30°C'de düşük basınç (0.1 bar, 0.1 mm) altında açık sarı viskoz bir sıvı olarak elde edilir. Reaksiyonun şematik görünümü aşağıdaki gibidir [46].



Şekil 3.6: 1-Bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfatın elde edilmesi

3.2.3. 1-Bütül-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfol)imid [BMIM][Tf₂N]



Şekil 3.7: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfol)imid'in 2D ve 3D görünümü.

Tablo 3.4: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil)imid'in bazı fiziksel özellikleri [47,48].

Sitematik ismi	1-Bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil)imid
Diğer adı	[BMIM][Tf ₂ N]
Kapalı formül	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂
Moleküler ağırlık	419.36
Erime noktası	-4°C
Karışabilir	Metanol, asetonitril, aseton, diklorometan, toluen ve DMSO
Karışamaz	Su, heksan, etil asetat, butil asetat, dietil eter

İyonik sıvılar, geniş bir polar ve polar olmayan bileşik grubunu çözme kapasitesine sahiptir, bu da onları kataliz, ekstraksiyon, kendi kendine montaj gibi birçok uygulama için arzu edilen bir çözücü haline getirir.

[Tf₂N] olarak da bilinen bis(trifluorometansülfolil)imid [CF₃SO₂-N-SO₂CF₃] anyonu [BMIM] gibi imidazolyum katyonları ile birlikte, 288 K civarında bir erime noktasına sahip bir iyonik sıvı oluşturuyor. 1-Bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil)imid [BMIM][Tf₂N] olarak tanınan bu iyonik sıvının, iyi organik elektrolit çözeltilerinkine benzer iyonik iletkenliğe sahip olduğu ve herhangi bir bozunma göstermediği çalışmalarla kanıtlanmıştır [49].

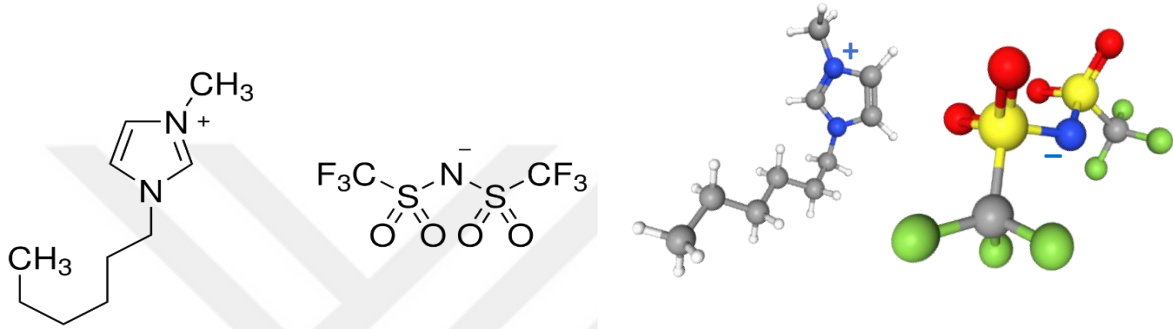
Düşük uçuculuk ve yüksek çözünürlüğe sahip sıvı haldeki iyonlardan oluşan iyonik sıvılar, yüksek CO₂ çözünürlüğünden dolayı CO₂ ayırma ve yakalama işlemlerinde büyük dikkat çekmiştir. Son zamanlarda, iyonik sıvılar, karışık matris membranlarının arayüz morfolojisini ve gaz geçirgenliğini geliştirmek için "ıslak ajanlar" veya "boşluk işgalcileri" olarak kullanılmıştır. [BMIM][Tf₂N] i zeolit (ZSM-5) ile birleştirerek ve bir poliimid içine dahil ederek üçlü bir membran hazırlanmış ve bu membran CO₂ ayırma işlemlerinde kullanılmıştır [50].

İyonik bir sıvı olan 1-Bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil)imid yüksek sıcaklığa dayanıklı ve suda çözünmez bir bileşiktir. [BMIM][Tf₂N] yanıcı değildir, soğutucu ve çözücü olarak çok iyi özelliklere sahiptir.

[BMIM][Tf₂N] birçok başka iyonik sıvı gibi, organik senteze kullanılıyor. İyonik yapsından dolayı [BMIM][Tf₂N] polar bir çözücüdür ve birçok başka iyonik sıvılar gibi su ve birçok diğer

organik çözücüyle karışmaz. Bu nedenle de reaksiyonlardan sonra reaktanlar ekstrakte edilebilir ve iyonik sıvı yeniden kullanılabilir [51].

3.2.4. 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid [HMIM][Tf₂N]



Şekil 3.8: 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imidin 2D ve 3D görünümü [52].

Tablo 3.5: 1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imidin bazı fiziksel özellikleri [53,54].

Sistemik ismi	1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
Diğer adı	[HMIM][Tf ₂ N]
Kapalı formül	C ₁₂ H ₁₉ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂
Moleküler ağırlık	447.42
Erime noktası	-7°C
Karışabilir	Diklorometan, asetonitril, izopropanol
Karışamaz	Su, toluen, heksan, dietil eter

Daha önce belirttiğimiz gibi iyonik sıvılar, saf hallerinde oda sıcaklığında ve basıncında sıvı halinde olan tuzlardır. Tipik iyonik sıvı, bir organik katyondan (tipik olarak hacimli ve asimetrik) ve bir inorganik veya organik anyondan oluşuyor. Bu sıvılar, çözücüler, elektrolitler ve enerji malzemeleri olarak kullanımları da dahil olmak üzere potansiyel olarak umut verici birçok uygulamada kullanılmaktadır. İyonik sıvıları bir gaz ayırma ortamı olarak kullanma potansiyeli, bu sıvıların ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olması ve farklı gazlar için geniş

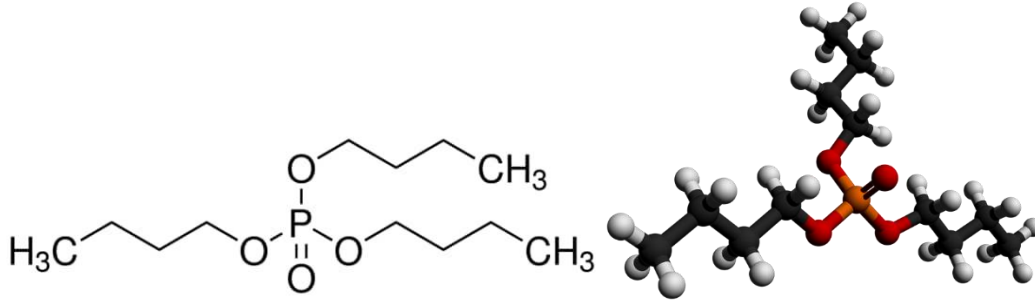
ölçüde değişen çözünme özelliklerine sahip olduğu gösterilmiş olması nedeniyle özellikle çekicidir.

Bir çok iyonik sıvı gibi [HMIM][Tf₂N] de CO₂, H₂ ve diğer gazların ayırma işlemlerinde kullanılan membranların hazırlanmasında, iyi özelliklere sahip çözücü olarak ekstraksiyon işlemlerinde, katalizde ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Bis(trifluorometansülfonil)imid [CF₃SO₂-N-SO₂CF₃] anyonu [HMIM] gibi imidazolyum kationuyla birlikte -7°C erime noktasına sahip suda çözünmeyen, berrak bir iyonik sıvı oluşturmaktadır [55].

1-Hekzil-3-Metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid hidrofobik bir iyonik sıvı olup 2.27 mS cm⁻¹ elektrik iletkenliğine ve bununla birlikte 5.3 V elektrokimyasal pencereye sahiptir [56].

3.3. TAŞIYICI REAKTİFLER

3.3.1. Tribütil Fosfat (TBP)



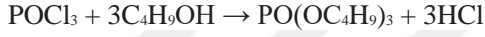
Şekil 3.9: Tribütil Fosfatın 2D ve 3D görünümü

Tablo 3.6: Tribütil Fosfatın bazı fiziksel özellikleri [57].

Sistemik ismi	Tribütil Fosfat
Diğer adı	TBP
Kapalı formül	(CH ₃ (CH ₂) ₃ O) ₃ PO
Moleküler ağırlık	266.31
Tutuşma sıcaklığı	770 °F
Kaynama noktası	180-183 °C
Erime noktası	-79 °C
Yoğunluk (25 °C'de)	0.979 g/mL

Daha çok TBP olarak tanınan tribütil fosfat, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₃PO formülüne sahip, organofosfor bileşimidir. Tribütil fosfat renksiz, kokusuz bir sıvı olup plastikleştirici ve özütleyici olarak birçok uygulamada kullanılıyor. Tribütil fosfatın dünyadaki üretiminin yıllık 3000 ton ile 5000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir.

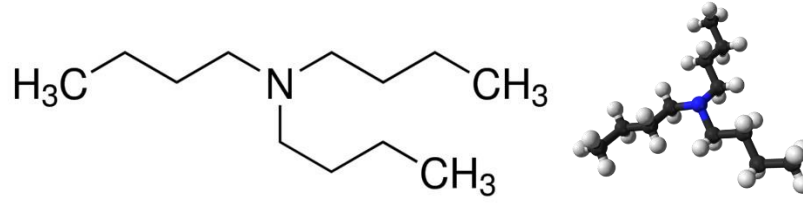
Tribütil fosfatın üretilmesi için fosforil klorürün n-bütanol ile reaksiyonu gerçekleştiriliyor.



Tribütil fosfat, nitroselüloz için, selüloz asetat gibi selüloz esterleri için çözücü ve plastikleştiricidir. TBP bazı metallerle kararlı hidrofobik kompleksler oluşturuyor. Bu kompleksler, süperkritik CO₂'nin yanı sıra organik çözücülerde de çözünüyor. Tribütil fosfatın endüstrideki başlıca kullanım alanları olarak uçak hidrolik sıvısının, fren sıvısının bir bileşeni olarak kullanılması ve nadir toprak metallerinin cevherlerinden çıkarılması ve saflaştırılması için çözücü olarak kullanılması gösterilebilir. Bundan başka tribütil fosfat, solvent olarak mürekkeplerde, zamklarda, sentetik reçinelerde, yapıştırıcılarda, herbisit ve mantar ilacı konsantrelerinde kullanılmaktadır.

Tribütil fosfat, kokusu olmadığı için deterjan solüsyonlarında, çeşitli emülsiyonlarda, yapıştırıcılarda ve boyalarda köpük önleyici gibi kullanılmaktadır. Yağ bazlı yağlayıcılarda tribütil fosfatın ilave edilmesi yağ filmi mukavemetini arttırmaktadır. Ayrıca merserize sıvıların ıslatma özelliklerini geliştirdiği için bu alanda da kullanılabilir. Tribütil fosfat, herbisitler, suyla inceltmiş boyalar ve renklendirme bazları gibi bazı tüketici ürünlerinde de kullanılmaktadır [58].

3.3.2. Tribütil Amin (TBA)



Şekil 3.10: Tribütil Aminin 2D ve 3D görünümü

Tablo 3.7: Tribütil Aminin bazı fiziksel özellikleri [59].

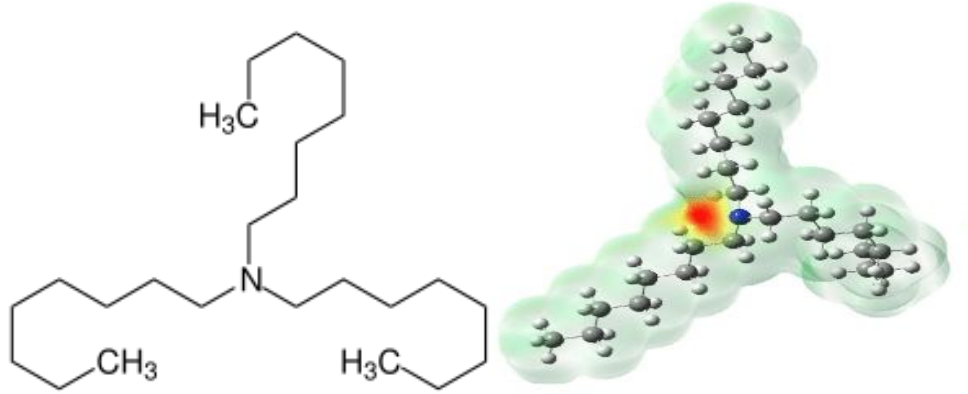
Sistemik ismi	Tribütil Amin
Diğer adı	TBA
Kapalı formül	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$
Moleküler ağırlık	185.35
Tutuşma sıcaklığı	410 °F
Kaynama noktası	216 °C
Erime noktası	-70 °C
Buhar basıncı	0.3 mmHg (20 °C), 2.4 mmHg (55 °C)

Daha çok TBA olarak bilinen tribütil amin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ moleküler formülüne sahip olan organik bir bileşiktir. Tribütil amin, oda sıcaklığında amin benzeri bir kokuya sahip olup renksiz bir sıvıdır.

Tribütil aminin kullanım alanları olarak proton alıcı katalizatör gibi kullanılması, polimerizasyonlarda ve organik sentezlerde çözücü gibi kullanılması gösterilebilir [60].

Bundan başka tribütil amin ekstraksiyon işlemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda kloroform içinde çözülmüş tribütilamin (TBA) kullanılarak sulu çözeltilerden laktik asit ekstraksiyonu üzerinde çalışılmış ve amin konsantrasyonunda olan artışla ekstraksiyon veriminin arttığı bulunmuştur. Sonraki çalışmalarda tribütil aminin iyi bir özütleyici olduğu kanıtlanmıştır. Bundan başka tribütilaminin bir avantajı da geri kazanım verimliliğinin %91'e ulaşabilmesidir [61].

3.3.3. Trioktil Amin (TOA)



Şekil 3.11: Trioktil Aminin 2D ve 3D görünümü

Tablo 3.8: Trioktil Aminin bazı fiziksel özellikleri [62].

Sistemantik ismi	Trioktil Amin
Diğer adı	TOA
Kapalı formül	$C_{24}H_{51}N$
Moleküler ağırlık	353.67
Erime noktası	$-39^{\circ}C$
Buhar basıncı	<0.01 hPa ($20^{\circ}C$)
Tutuşma sıcaklığı	$315^{\circ}C$
Sudaki çözünürlük	<0.0001 g/L
Yoğunluk ($20^{\circ}C$'de)	0.81 g/cm ³

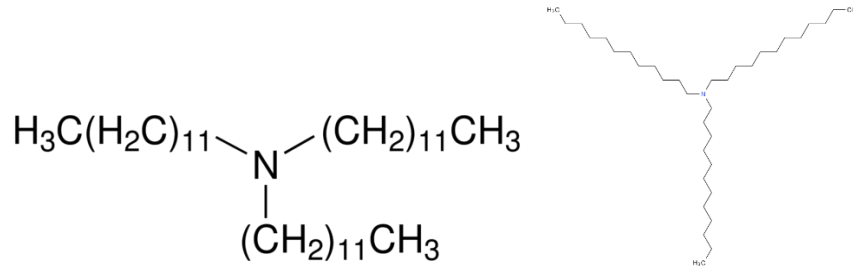
TOA olarak da bilinen trioktil amin berrak, renksiz bir sıvı olup, düşük erime noktalı bir kristal kütle formuna sahiptir. Kloroformla kolayca karışabilen trioktil amin su ile karışmaz. Trioktil amin insan sağlığı için tehlikeli bir bileşiktir. Temas ettiği zaman cilt tahrişine, ciddi göz tahrişine, ve solunum yolu tahrişine neden olabilir. Doğurganlığa veya doğmamış çocuğa da zarar verebilir ve uzun süren veya tekrarlanan maruz kalma yolu ile organlarda da hasara neden olabilir. Uzun süreli yan etkileri ile sudaki yaşam için de çok toksiktir.

TOA, asetik asit ve süksinik asit gibi organik asitleri ve değerli metalleri karışımlardan çıkarmak için kullanılmaktadır. %50 trioktilamin, %35 izopropanol ve%15 atlox 4851 B içeren bir emülsiyonla karıştırılan metoksuron içeren bir formülasyon, patatesten yaprak dökücü olarak kullanılmıştır. TOA denge sabitinin ve görünür reaktif denge sabitinin kolerasyonu için monokarboksilik asidi çıkarmak maksadıyla da kullanılabilir.

Farklı farklı seyrelticilerde TOA ile karboksilik asitlerin sulu çözeltileri için sıvı-sıvı dengesi farklı TOA konsantrasyonlarında belirlenmiştir. Her hangi bir karboksilik asit için trioktil aminin yüklemesi çözülmüş maddenin konsantrasyonuna ve doğasına bağlıdır. Görünür ekstraksiyondaki denge sabitleri, karboksilik asidin asitliğine ve hidrofobikliğine bağlıdır. Ayrıca TOA'nın spesifik bazlılığına da bağlıdır.

Trioktilamin bir mineral özütleme reaktifi olarak, reaktör yakıtı işlenmesi için bir özütleyici olarak kullanılabilir. Boyaların tanımlanması için TOA'nın özütleyici olarak kullanılması, çeşitli atık akışları yolu ile çevreye salınmasına neden olabilir [63].

3.3.4. Tridodesil Amin (TDDA)



Şekil 3.12: Tridodesil Aminin formulası ve 2D görünümü

Tablo 3.9: Tridodesil Aminin bazı fiziksel özellikleri [64].

Sistemik ismi	Tridodesil Amin
Diğer adı	TDDA
Kapalı formül	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_3\text{N}$
Moleküler ağırlık	521.99
Kaynama noktası	220-228 °C/0.03 mmHg
Yoğunluk (25 °C'de)	0.823 g/mL

TDDA olarak da bilinen tridodesil amin hafif sarı renkli, organik çözücülerde çözünen, suda çözünmeyen, oda sıcaklığında sıvı halinde bir bileşiktir. Tridodesil amin, potansiyometrik sensörler için gömülü bir telemetri sisteminin hazırlanmasında ve gemini katyonik yüzey aktif madde bazlı iyonik sıvıların hazırlanmasında kullanılmış olan bir üçüncül yağlı amindir.

Tridodesil amin çeşitli organik çözücüler kullanılarak sulu çözeltilerden sitrik asit, pikolinik asit, gümüş, cıva, çinko, selenyum, demir, kobalt ve süksinik asidin ekstraksiyonunda reaktan olarak kullanılmaktadır. Bundan başka tridodesil amin, taşıyıcı ajan olarak emülsiyon sıvı membran prosesi ile atık sudan Remazol Red 3BS (R3BS) boyasının geri kazanımında da kullanılmıştır. Alkanlarla reaksiyona girerek yüzey aktif madde bazlı iyonik sıvıların sentezinde de kullanıldığı ifade edilmiştir [65].

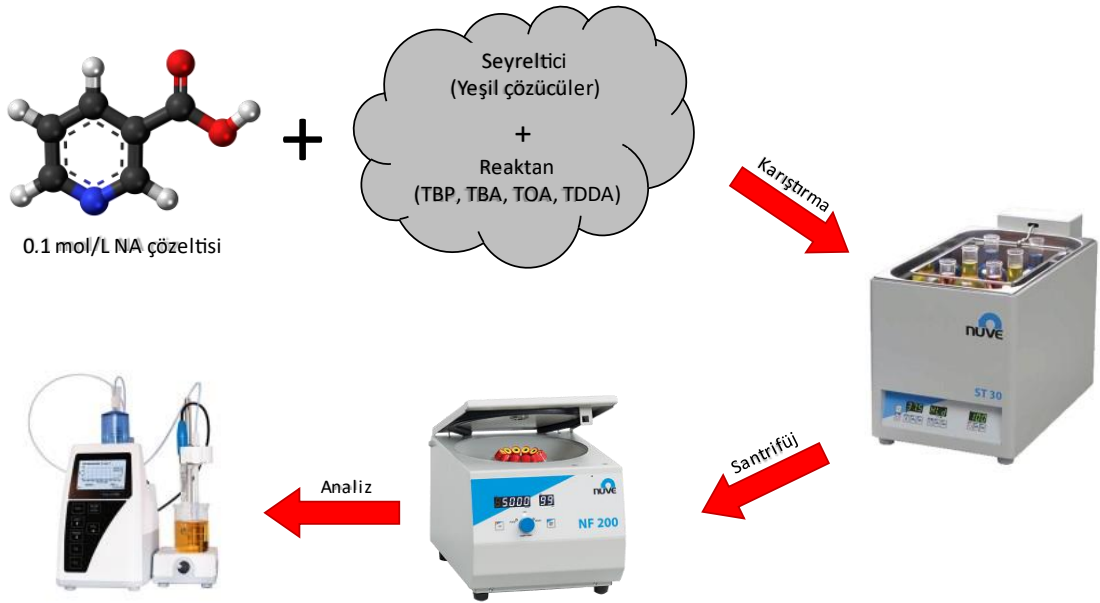
3.4. DENEYSEL YÖNTEM

Nikotinic asitin sulu çözeltilerden geri kazanılmasına yönelik gerçekleştirdiğimiz reaktif ekstraksiyon denemelerinde başlangıç asit konsantrasyonu 0,1356 mol/L dir. Denemelerde farklı seyreltici ve farklı taşıyıcı reaktanların ayırma işlemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denemelerde yeşil çözücü olarak CPME, [BMIM] [PF6], [BMIM] [Tf2N] ve [HMIM] [Tf2N] kullanılmıştır. Taşıyıcı reaktan olarak da TBP, TBA, TOA ve TDDA kullanılmıştır. Taşıyıcı reaktan konsantrasyonunun ayırma üzerinde etkisini incelemek üzere farklı konsantrasyonlarda (0,25-3,0 mol/L) taşıyıcı içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

Deneyler için 2 mL nikotinic asit ve 2 mL (seyreltici+reaktan) karışımları hazırlanarak Nüve ST 30 model çalkalayıcılı su banyosunda oda sıcaklığında önceden deneysel olarak belirlenmiş optimum sürede (60 dakika) karıştırılmıştır. Daha sonra santrifüj tüplerine alınan örnekler Nüve

NS 200 markalı santrifüj cihazında 10 dakika süre ile 4000 devir/dakika hızda santrifüj edilerek fazların belirgin bir şekilde ayrılması sağlanmıştır. Sulu fazdan alınan örnekler titrimetrik yöntemle analiz edilmiştir. Analizler TitroLine 5000 markalı otomatik titratörde gerçekleştirilmiş ve fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki asit miktarı ise kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Deney sistemi şematik olarak Şekil 3.13`de gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Deney Sistemi Şematik Gösterimi

DeneySEL verilerden yararlanarak aşağıdaki bağıntılar vasıtası ile dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği ($\%E$) değerleri hesaplanmıştır.

$$d = \frac{C_{NA,org.}}{C_{A,raf.}} \quad (3.1)$$

$$\% E = \left(1 - \frac{C_{NA,raf.}}{C_{NA0}}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$Z = \frac{C_{NA,org.}}{C_{Reaktan}} \quad (3.3)$$

C_{NA0} : NA başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

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

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

$C_{Reaktan}$: Reaktanın (TBP, TBA, TOA, TDDA) çözücü içerisindeki konsantrasyonu (mol/L) |

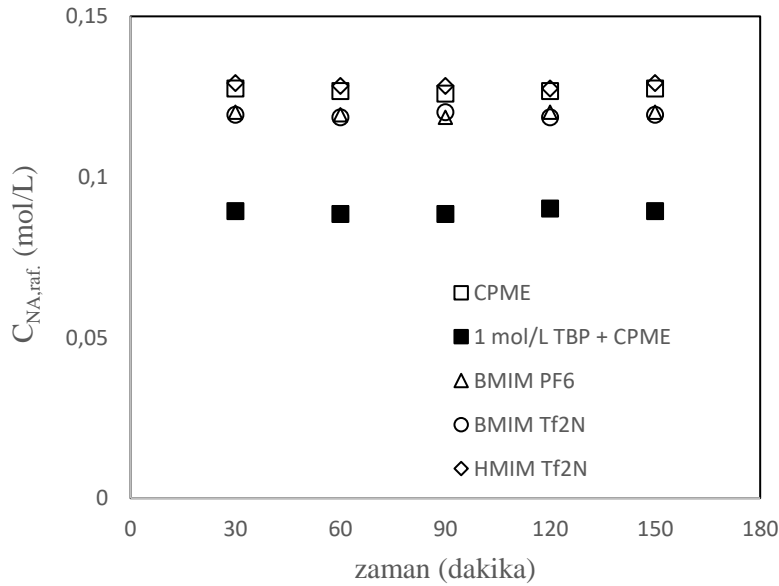


4. BULGULAR

Nikotinik asitin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanılmasının incelendiği bu çalışmada öncelikle optimum denge süresi belirlenmiş ve daha sonra bu denge süresinde farklı taşıyıcı reaktif ve seyrelticilerin ayırma üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1. OPTİMUM DENGE SÜRESİNİN BELİRLENMESİ

Reaktif ekstraksiyon denemelerinin gerçekleştirileceği optimum süreyi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen denemelerde 0,1 mol/L konsantrasyonunda nikotinik asit (NA) ve incelenen seyrelticiler siklopentil metil eter (CPME), 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [BMIM][PF₆], 1-butil-3-metilimidazolyum bis(triflomometilsülfonil)imid [BMIM][Tf₂N] ve 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflomometilsülfonil)imid [HMIM][Tf₂N] kullanılmıştır. Taşıyıcı reaktif ilavesinin optimum denge süresine etkisini gözlemlemek amacıyla ayrıca 1mol/L TBP+CPME sistemi içinde süre denemesi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemelere ait sonuçlar Şekil 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1: İncelenen seyrelticiler ve (reaktan+seyreltici) sistemi için rafinat fazda kalan nikotinik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Şekil 4.1 incelendiğinde, kullanılan seyrelticiler için incelenen zaman aralığında rafinat fazda kalan asit konsantrasyonu açısından büyük bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca taşıyıcı reaktan ilavesi ile rafinat fazda kalan asit miktarının azaldığı fakat denge süresi açısından bu ilavenin

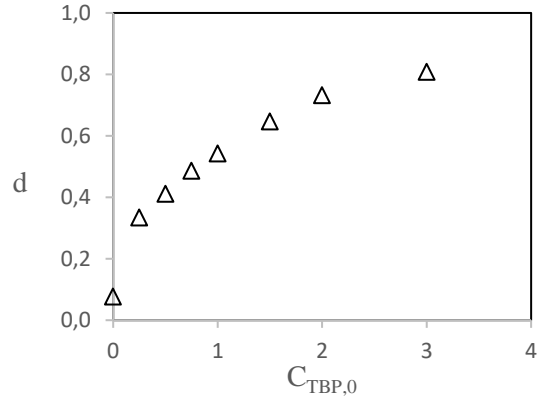
bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler ışığında optimum denge süresi olarak 60 dakika belirlenmiş ve tüm denemeler 60 dakika denge süresi dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. FARKLI SEYRELTİCİLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

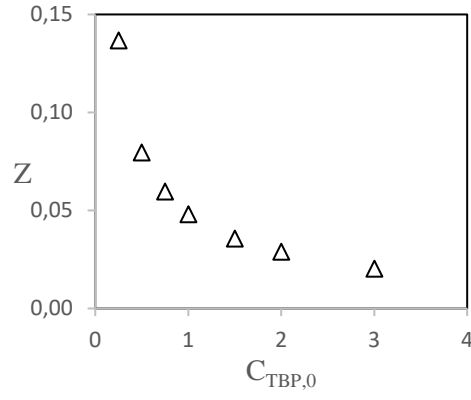
Nikotinic asitin sulu çözeltilerinden yeşil çözücülerle reaktif ekstraksiyonunda farklı yeşil çözücülerin ayırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla dört farklı yeşil çözücü kullanılmıştır. Bu yeşil çözücülerden biri CPME diğer üçü ise iyonik sıvılar olup bunlar [BMIM PF₆], [BMIM Tf₂N] ve [HMIM Tf₂N] dir. Bu denemelerde taşıyıcı reaktif olarak tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır. İncelenen her bir seyreltici için farklı başlangıç konsantrasyonlarında (0-3 mol/L) TBP ilavesinin etkisi belirlenmiş ve deneysel verilerden d, Z ve % E değerleri hesaplanmıştır. Deneysel veriler ve bu verilerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 de özetlenmiştir. İncelenen sistemlere ait farklı başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d, Z ve %E değerleri değişimleri Şekil 4.2 - 4.5 de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.1: 0,1 mol/L nikotik asitin (TBP + seyreltici) sistemleri reaktif ekstraksiyon verileri.

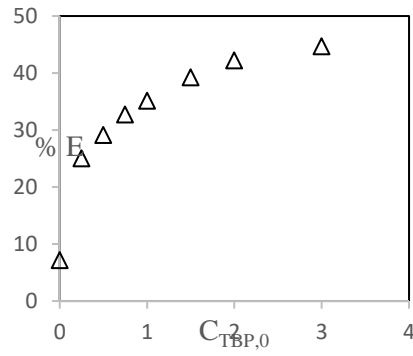
Seyreltici	$C_{TBP,0}$ mol/L	$C_{NA,org.}$ mol/L	$C_{NA,raf.}$ mol/L	d	Z	%E
CPME	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0342	0,1023	0,3343	0,1368	25,05
	0,50	0,0398	0,0967	0,4116	0,0796	29,16
	0,75	0,0447	0,0918	0,4869	0,0596	32,75
	1,00	0,0480	0,0885	0,5424	0,0480	35,16
	1,50	0,0536	0,0829	0,6466	0,0357	39,27
	2,00	0,0577	0,0788	0,7322	0,0289	42,27
	3,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0203	44,69
[BMIM][PF₆]	0	0,0171	0,1194	0,1432	-	12,53
	0,25	0,0220	0,1145	0,1921	0,0880	16,12
	0,50	0,0244	0,1121	0,2177	0,0488	17,88
	0,75	0,0277	0,1088	0,2546	0,0369	20,29
	1,00	0,0317	0,1048	0,3025	0,0317	23,22
	1,50	0,0382	0,0983	0,3886	0,0255	27,99
	2,00	0,0463	0,0902	0,5133	0,0232	33,92
	3,00	0,0569	0,0796	0,7148	0,0190	41,68
[BMIM][Tf₂N]	0	0,0171	0,1186	0,1507	-	12,54
	0,25	0,0211	0,1145	0,1843	0,0844	15,56
	0,50	0,0235	0,1121	0,2096	0,0470	17,33
	0,75	0,0300	0,1056	0,2841	0,0400	22,12
	1,00	0,0333	0,1023	0,3255	0,0333	24,56
	1,50	0,0414	0,0942	0,4395	0,0276	30,53
	2,00	0,0479	0,0877	0,5462	0,0240	35,32
	3,00	0,0577	0,0780	0,7397	0,0192	42,48
[HMIM][Tf₂N]	0	0,0073	0,1283	0,0503	-	4,72
	0,25	0,0162	0,1194	0,1357	0,0648	11,95
	0,50	0,0203	0,1153	0,1761	0,0406	14,97
	0,75	0,0235	0,1121	0,2096	0,0313	17,33
	1,00	0,0284	0,1072	0,2649	0,0284	20,94
	1,50	0,0381	0,0975	0,3908	0,0254	28,10
	2,00	0,0430	0,0926	0,4644	0,0215	31,71
	3,00	0,0568	0,0788	0,7208	0,0189	41,89



(a)

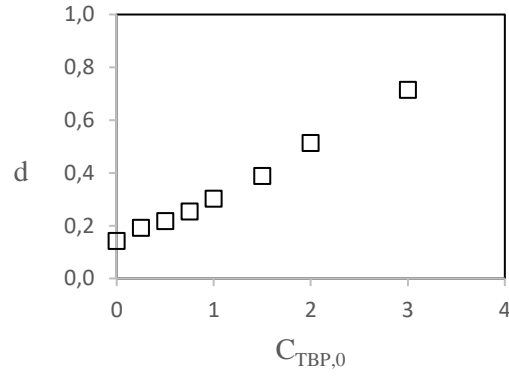


(b)

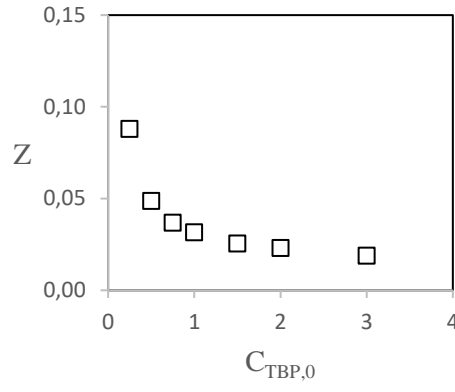


(c)

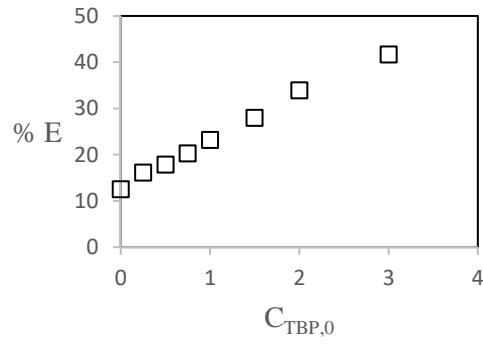
Şekil 4.2: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+CPME) sisteme için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.



(a)

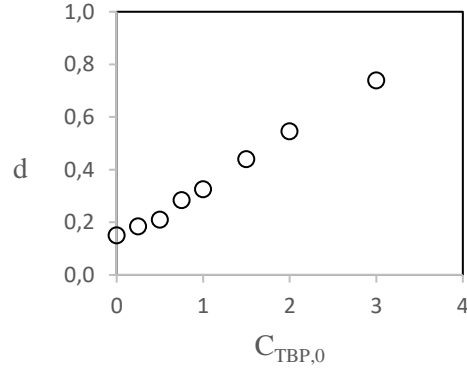


(b)

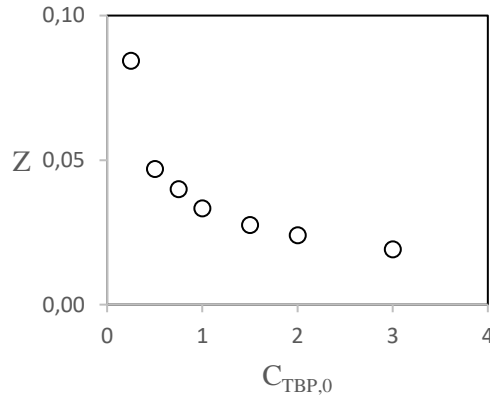


(c)

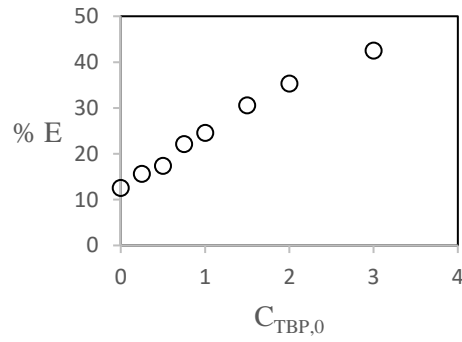
Şekil 4.3: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[BMIM][PF₆]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.



(a)

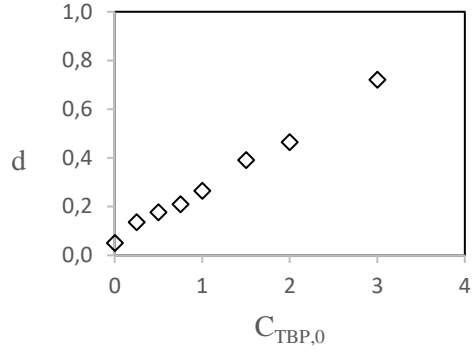


(b)

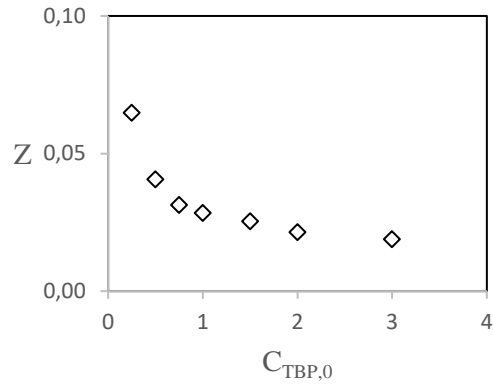


(c)

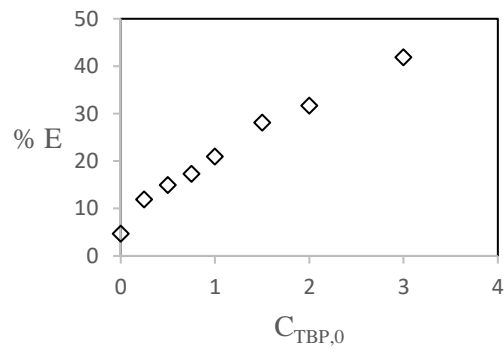
Şekil 4.4: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[BMIM][Tf₂N]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.



(a)



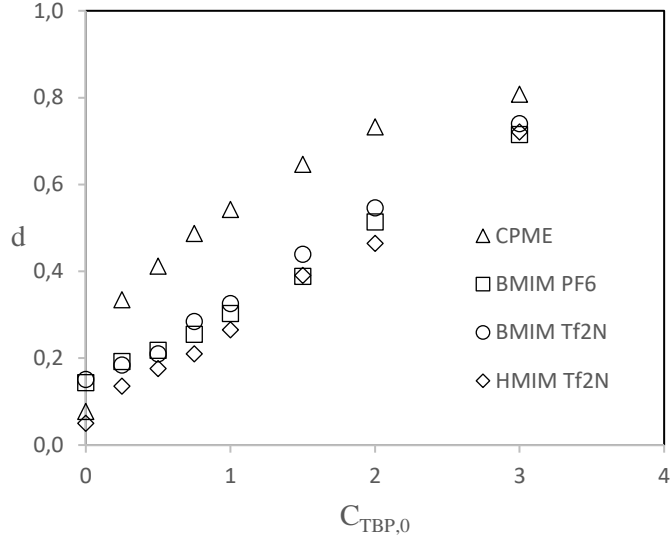
(b)



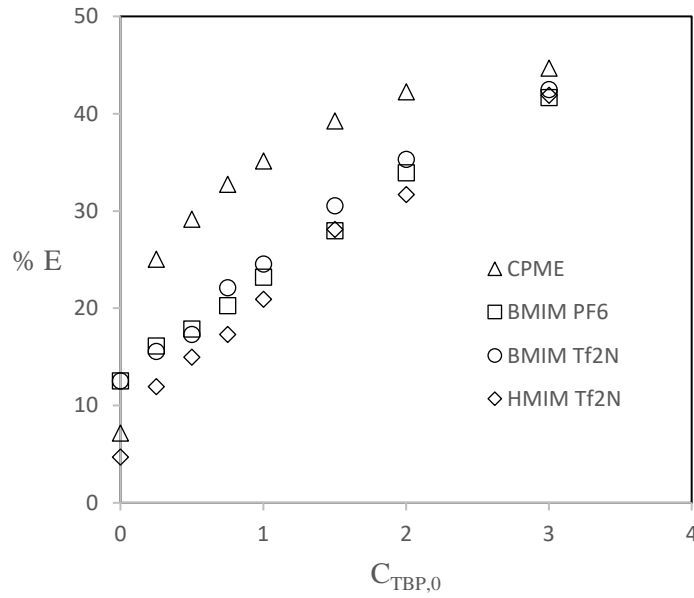
(c)

Şekil 4.5: Farklı başlangıç TBP konsantrasyonuna bağlı olarak (TBP+[HMIM][Tf₂N]) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.

İncelenen farklı yeşil çözücülerle (TBP+seyreltici) sistemlerine ait d ve % E grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6 da sunulmuştur.



(a)



(b)

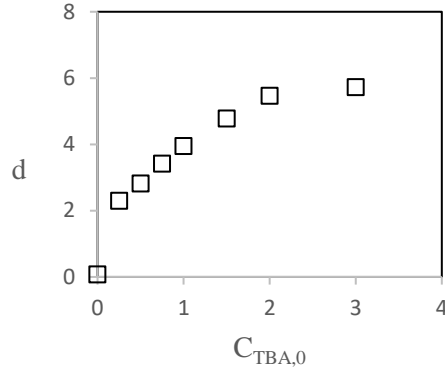
Şekil 4.6: İncelenen yeşil çözücüler için (TBP + seyreltici) sistemlerinde farklı başlangıç TBP konsantrasyonları için (a): d , (b): % E değerlerinin değişimi.

4.3. FARKLI TAŞIYICI REAKTAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

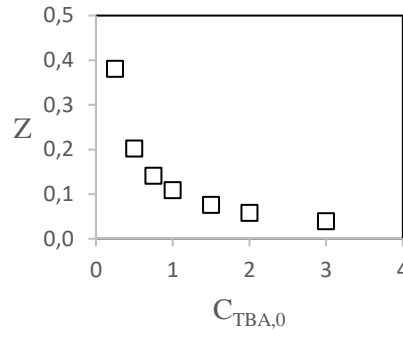
Tablo 4.1 ve Şekil 4.6 incelendiğinde aynı taşıyıcı reaktan (TBP) varlığında incelenen yeşil çözücüler içinde düşük konsantrasyonlarda başlangıç TBP varlığında seyreltici olarak CPME kullanıldığı durumlarda daha yüksek d , Z ve % E değerleri elde edildiği görülmüştür. İncelenen başlangıç TBP konsantrasyonu aralığında maximum başlangıç TBP konsantrasyonunda ise (3 mol/L) incelenen yeşil çözücüler arasında belirgin olmayan bir farklılık tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında daha yüksek d , Z ve % E değerleri elde edilen seyreltici (CPME) için farklı taşıyıcı reaktanlar kullanarak ayırma üzerinde bu reaktanların etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde taşıyıcı reaktan olarak tributil amin (TBA), trioktil amin (TOA) ve tridodesil amin (TDDA) kullanılmıştır. Seyreltici olarak CPME bulunduğu durumda farklı reaktan ve bu reaktanların farklı başlangıç konsantrasyonlarının ayırma üzerindeki etkilerine ilişkin sonuçlar Tablo 4.2 de özetlenmiş ve grafiksel olarak Şekil 4.7-4.9 da sunulmuştur.

Tablo 4.2: 0,1 mol/L nikotik asitin (reaktan + CPME) sistemleri reaktif ekstraksiyon verileri.

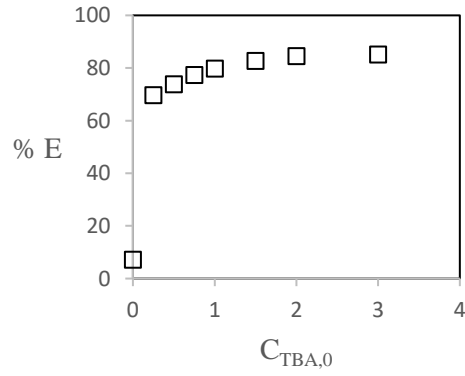
Reaktan	$C_{TR,0}$ mol/L	$C_{NA,org.}$ mol/L	$C_{NA,raf.}$ mol/L	d	Z	%E
TBA	0	0,0098	0,1267	0,08	-	7,18
	0,25	0,0951	0,0414	2,30	0,3804	69,67
	0,50	0,1008	0,0357	2,82	0,2016	73,85
	0,75	0,1056	0,0309	3,42	0,1408	77,36
	1,00	0,1089	0,0276	3,95	0,1089	79,78
	1,50	0,1129	0,0236	4,78	0,0753	82,71
	2,00	0,1154	0,0211	5,47	0,0577	84,54
	3,00	0,1162	0,0203	5,72	0,0387	85,13
TOA	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0463	0,0902	0,5133	0,1852	33,92
	0,50	0,0536	0,0829	0,6466	0,1072	39,27
	0,75	0,0601	0,0764	0,7866	0,0801	44,03
	1,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0610	44,69
	1,50	0,0610	0,0755	0,8079	0,0407	44,69
	2,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0305	44,69
TDDA	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0462	0,0894	0,5168	0,1848	34,07
	0,50	0,0503	0,0853	0,5897	0,1006	37,09
	0,75	0,0544	0,0812	0,6700	0,0725	40,12
	1,00	0,0568	0,0788	0,7208	0,0568	41,89
	1,50	0,0609	0,0747	0,8153	0,0406	44,91



(a)

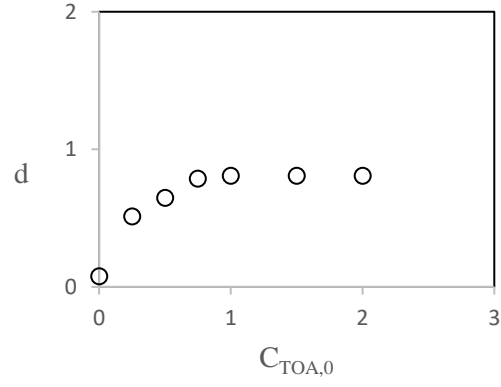


(b)

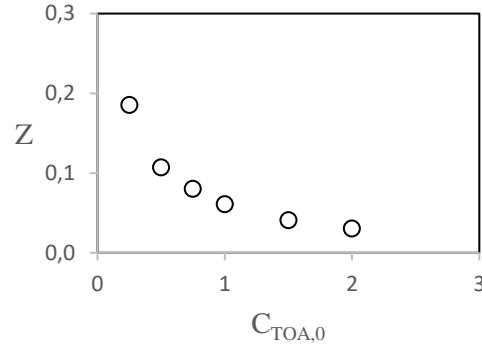


(c)

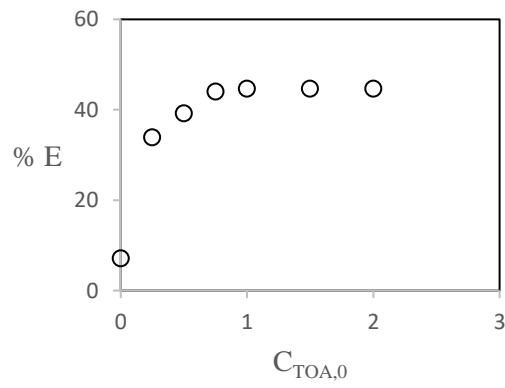
Şekil 4.7: Farklı başlangıç TBA konsantrasyonuna bağlı olarak (TBA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.



(a)

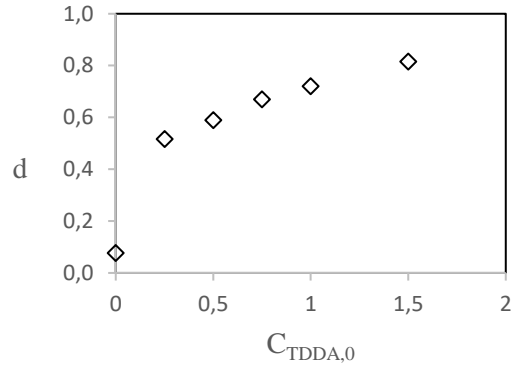


(b)

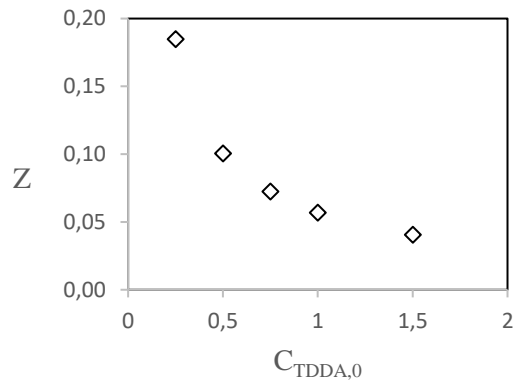


(c)

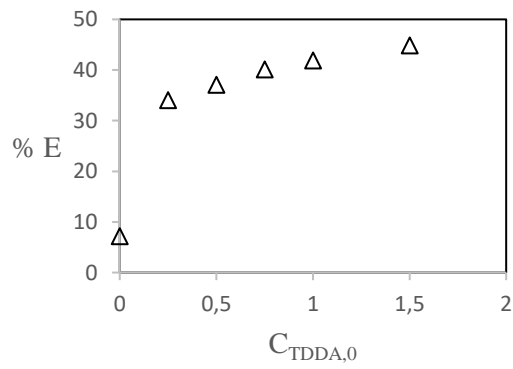
Şekil 4.8: Farklı başlangıç TOA konsantrasyonuna bağlı olarak (TOA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.



(a)



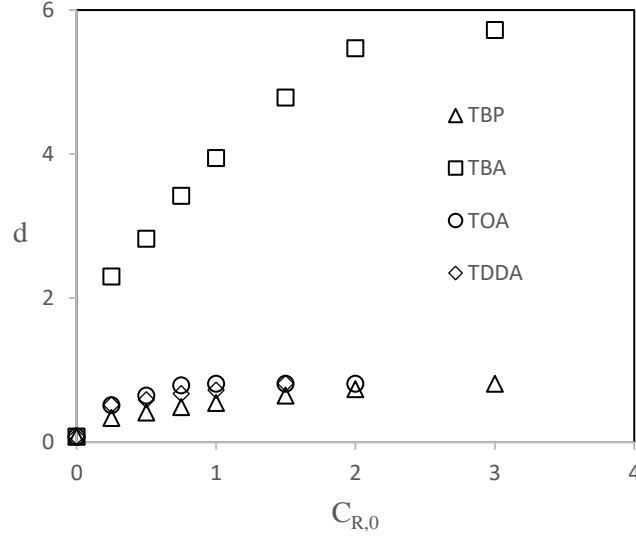
(b)



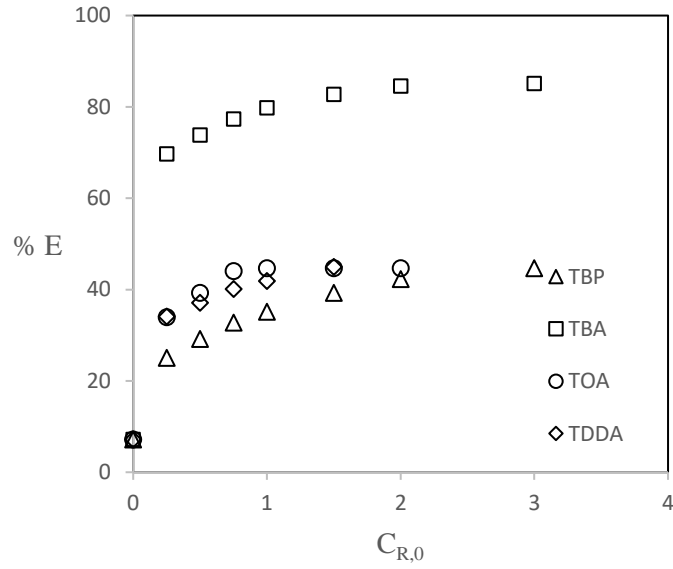
(c)

Şekil 4.9: Farklı başlangıç TDDA konsantrasyonuna bağlı olarak (TDDA+CPME) sistemi için (a):d, (b): Z ve (c) : % E değerlerinin değişimi.

İncelenen farklı reaktanlarla (reaktan+CPME) sistemlerine ait d ve % E grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10 da sunulmuştur.



(a)

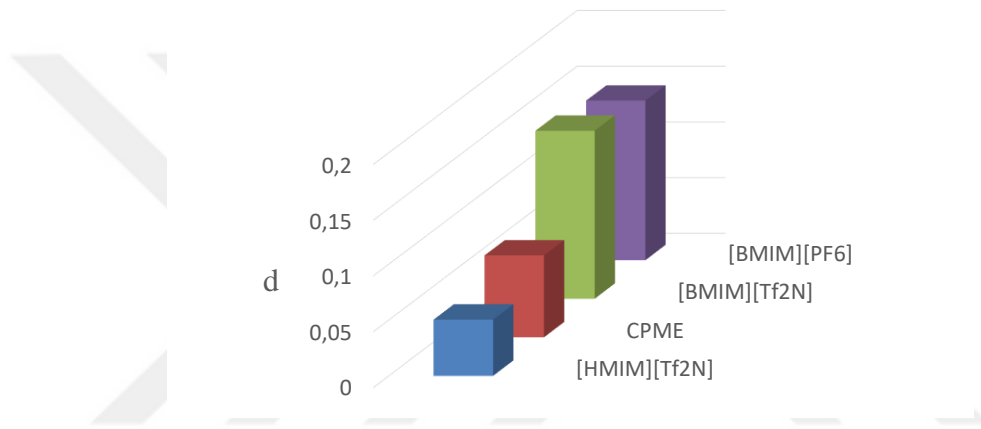


(b)

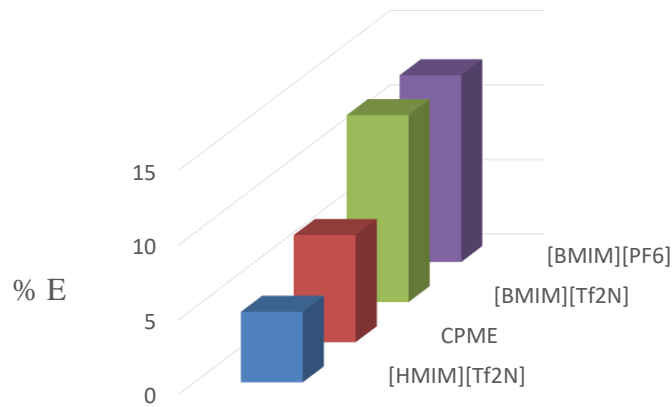
Şekil 4.10: Farklı (reaktan + CPME) sistemlerinde farklı başlangıç reaktan konsantrasyonları için (a): d , (b): % E değerlerinin değişimi. |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Nikotinic asitin sulu çözeltilerden yeşil çözücülerle reaktif ekstraksiyonunun incelendiği bu çalışmada yeşil çözücüler olarak CPME ve üç farklı iyonik sıvı [BMIM][PF₆], [BMIM][Tf₂N] ve [HMIM][Tf₂N] seyreltici olarak kullanılmıştır. Denemelerde 0,1 mol/L konsantrasyonundaki sulu nikotinic asit çözeltisinin kullanılmıştır. Öncelikle incelenen yeşil çözücüler için fiziksel ekstraksiyona ait dağılıma katsayıları (d) ve ekstraksiyon etkinlikleri (%E) karşılaştırılmıştır (Şekil 5.1).



(a)

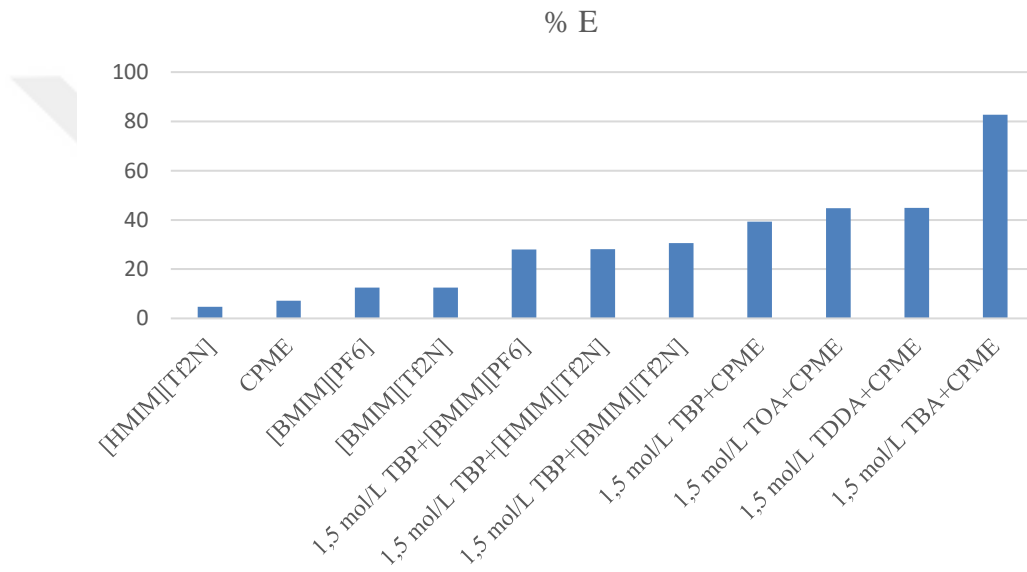


(b)

Şekil 5.1: 0,1 mol/L nikotinic asitin incelenen yeşil çözücülerle fiziksel ekstraksiyonuna ait (a): d ve (b): % E değerleri.

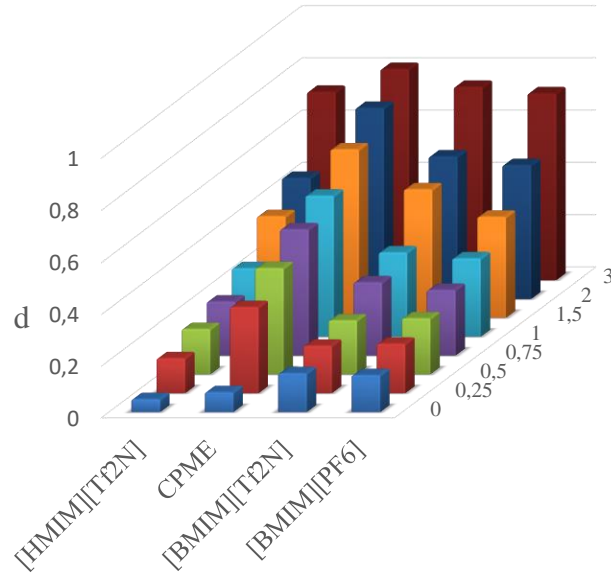
Şekil 5.1 den görüldüğü üzere d ve $\% E$ değerleri $[\text{BMIM}][\text{PF}_6] \approx [\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}] > \text{CPME} > [\text{HMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ şeklinde sıralanmıştır.

Fiziksel ekstraksiyon ve incelenen tüm (reaktan+seyreltici) sistemleri için reaktif ekstraksiyon değerleri ekstraksiyon etkinliği ($\%E$) verileri açısından karşılaştırıldığında reaktif ekstraksiyonun etkin bir ayırma yöntemi olarak uygulanabileceği görülmektedir. Aynı taşıyıcı reaktan konsantrasyonu (1,5 mol/L) için reaktif ekstraksiyon ve fiziksel ekstraksiyona ait $\%E$ değerleri Şekil 5.2 de sunulmuştur.

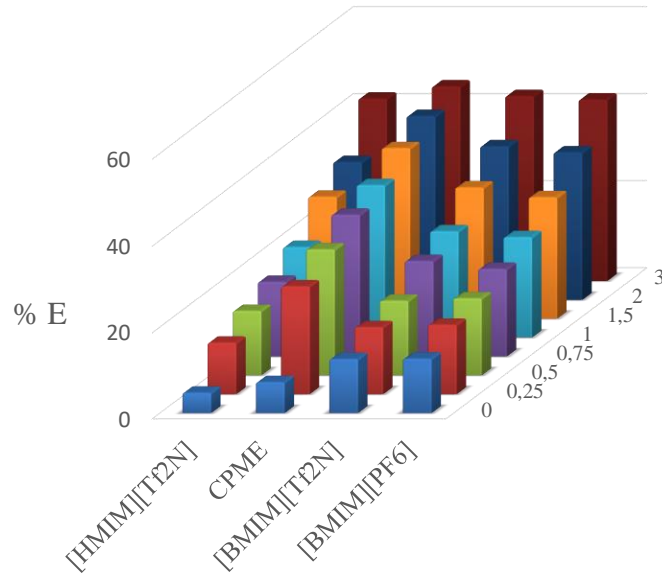


Şekil 5.2: 0,1 mol/L nikotinic asitin incelenen yeşil çözücüler ve reaktanlarla fiziksel ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyona ait $\% E$ değerleri.

İncelenen yeşil çözücülere reaktan olarak TBP ilave edilerek incelenen yeşil çözücüler için (TBP + seyreltici) sistemlerinin farklı başlangıç TBP konsantrasyonlarına bağlı olarak d ve $\%E$ değerlerinin değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3 de sunulmuştur.



(a)



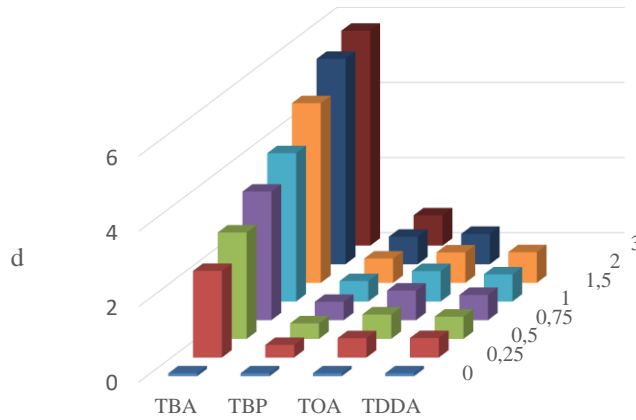
(b)

Şekil 5.3: Farklı yeşil çözücüler için (TBP + seyreltici) sistemlerinde (a):d, (b): % E değerlerinin başlangıç TBP konsantrasyonlarına göre değişimi.

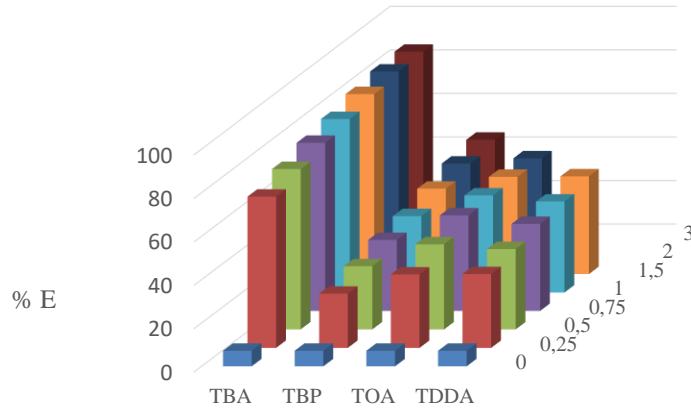
Şekil 5.3 incelendiğinde CPME nin fiziksel ekstraksiyon durumunda düşük d ve % E değerleri vermesine karşın TBP ilavesi ile artan TBP konsantrasyonu ile d ve %E değerlerinin arttığını görülmüştür. Özellikle 0,25-2 mol/L aralığındaki başlangıç TBP konsantrasyonları için CPME

nin d ve % E değerlerinin incelenen iyonik sıvılara göre belirgin ölçüde yüksek olduğu bunun yanı sıra maximum başlangıç TBP konsantrasyonunda (3 mol/L) incelenen tüm yeşil çözücülerin yaklaşık olarak aynı d ve % E değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 2 mol/L başlangıç TBP konsantrasyonu için % E değerleri CPME:42,27 > [BMIM][PF₆]:33,92 ≈ [BMIM][Tf₂N]:33,32 ≈ [HMIM][Tf₂N]: 31,71 şeklindedir. Bu değerler maximum başlangıç TBP konsantrasyonunda (3 mol/L) ise CPME:44,69 ≈ [BMIM][PF₆]:41,68 ≈ [BMIM][Tf₂N]:42,48 ≈ [HMIM][Tf₂N]: 41,89 şeklindedir.

Elde edilen bu veriler ışığında; daha yüksek d ve % E değerlerine sahip ve incelenen iyonik sıvılara göre daha ekonomik olan seyreltici (CPME) için farklı taşıyıcı reaktanlar kullanarak ayırma üzerinde farklı reaktanların etkisi incelenmiştir. Denemelerde farklı taşıyıcı reaktan olarak TBA, TOA ve TDDA kullanılmış ve (reaktan + CPME) sistemlerine ait d ve % E değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4 de sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 5.4: Farklı reaktanlar için (reaktan + CPME) sistemlerinde (a):d, (b): % E değerlerinin başlangıç reaktan konsantrasyonlarına göre değişimi.

Şekil 5.4 den TBA'nın en etkili reaktan olduğu, diğer reaktanların hemen hemen aynı d ve % E değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Aynı başlangıç reaktan konsantrasyonu (1,5 mol/L) için ve seyreltici olarak CPME kullanıldığı durumda %E değerleri de $\%E_{TBA} : 82,71 > d_{TDDA} : 44,91$ ve $d_{TOA} : 44,69 > d_{TBP} : 39,27$ şeklinde sıralanmaktadır.

DeneySEL çalışmalarından elde edilen verilerden incelenen tüm yeşil çözücü ve taşıyıcı reaktanlar için Z değerlerinin 0,0189-0,0406 aralığında değiştiği görülmüştür. Z değerlerinin $< 0,5$ olması 1:1 oranında asit-reaktan kompleksinin oluştuğunu göstermektedir [66].

Elde edilen deneysel sonuçlar ışığında nikotik asitin sulu çözeltilerinden geri kazanımında incelenen yeşil çözücüler içinde CPME'nin gerek d ve % E değerleri, gerekse incelenen iyonik sıvılara nazaran daha ekonomik oluşu ile seyreltici olarak tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır. İncelenen iyonik sıvıların reaktan olarak TBP varlığında yaklaşık olarak aynı d ve % E değerlerine sahip oldukları; yeşil çözücü olarak CPME kullanıldığı durumda ise incelenen reaktanlar arasında TBA ile en yüksek d ve % E değerlerinin elde edildiği görülmüştür. |

KAYNAKLAR

- [1] Waghmare M. D., Wasewar K. L., Sonawane S. S., Shende D. Z., 2013, Reactive extraction of picolinic and nicotinic acid by natural non-toxic solvent, *Separation and Purification Technology*, 120, 296-303.
- [2] Pandey S., Chomal N., Kamsonlian S., Kumar S., 2018, Theoretical and Experimental Studies on Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solution Using Ionic Liquids, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 9 (1).
- [3] Djas M., Henczka M., 2018, Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review, *Separation and Purification Technology*, 201, 106-119.
- [4] Kumar S., Wasewar K. L., Babu B. V., 2008, Intensification of Nicotinic Acid Separation using Organophosphorous Solvating Extractants by Reactive Extraction, *Chem. Eng. Technol*, 31 (11), 1584-1590.
- [5] Arfi T., Agarwal A., Nigam V. K., 2013, Bioproduction of Nicotinic Acid, *International Journal of Pharmacy&Technology*, 5 (2), 2622-2631.
- [6] Kumar B. V. S., 2008, *Recovery of itaconic acid and nicotinic acid by reactive extraction*, M.Sc. Thesis, Indian Institute of Technology Roorkee, Department of Chemical Engineering.
- [7] Hong, Y. K., Hong, W. H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, *Bioprocess and biosystems engineering*, 22, 282-284.
- [8] Senol A., 2005, Influence of conventional diluents on amine extraction of picolinic acid, *Sep. Purif. Technol.* 43, 49-57.
- [9] Baniel A. M., Eyal A. M., 1995, Citric acid extraction. *US Patent* 5, 426,220.
- [10] King C. J., Tamada J. A., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants, effect of temperature, water coextraction, and process considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1333-1338.

- [11] Wasewar K. L., Heesink A. B., Versteeg G. F., Pangarkar V. G., 2002, Equilibria and kinetics for reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in decanol, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 1068–1075.
- [12] Kertes A. S., King C. J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnol. Bioeng.* 28, 269–282.
- [13]. Ricker N. L., Pittman E. F., King C. J., 1980, Solvent extraction with amines for recovery of acetic acid from dilute aqueous industrial streams, *J. Sep. Process Technol.* 1 (2), 23–30
- [14] Jung M., Schierbaum B., Vogel H., 2000, Extraction of carboxylic acids from aqueous solutions with the extractant system – Alcohol/Tri-n-alkyl amines, *Chem. Eng. Technol.* 23, 70–74.
- [15] Uslu H., 2007, Liquid + Liquid equilibria of the (Water + Tartaric Acid + Alamine 336 + Organic solvents) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 253, 12–18.
- [16] Kumar S., Babu B.V., 2009, Process intensification of nicotinic acid production via enzymatic conversion using reactive extraction, *Chem. Biochem. Eng.* 23, 367–376.
- [17] Solichien M.S., OBrien D., Hammond E.G., Glaz C.E., 1995, Membrane based extractive fermentation to produce propionic acid and acetic acid: toxicity and mass transfer considerations, *Enzyme Microb. Technol* 17, 23–31.
- [18] [Solvent extraction principles and practice](#), Second edition, edited by , Jan Rydberg Michael Cox, Claudia Musikas, Gregory R. Chopin, ISBN 0-8247-5063-2 , 2004, Marcel Dekker, New-York.
- [19] Djasa M., Henczka M, 2018, Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review, *Separation and Purification Technology*, 201, 106–119.
- [20] Hong Y. K., Hong W. H., HanD. H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6: 386-394.

- [21] Kumar S., Pandey S., Wasewar K. L., Ak N., Uslu H., 2021, Reactive Extraction as an Intensifying Approach for the Recovery of Organic Acids from Aqueous Solution: A Comprehensive Review on Experimental and Theoretical Studies, *J. Chem. Eng. Data*, 66, 4, 1557–1573.
- [22] Kertes A. S., King C. J., 1986, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. *Biotechnol. Bioeng.*, 28, 269–282.
- [23] Tamada J. A., King C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1327–1333.
- [24] Gu, Z., Glatz, B., Glatz C. E., 1998, Propionic acid production by extractive fermentation. I. Solvent considerations. *Biotechnol. Bioeng.*, 5, 454–461.
- [25] Ma C. Q., Li J. C., Qiu J. H., Wang M., Xu P., 2006, Recovery of pyruvic acid from biotransformation solutions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 70, 308–314.
- [26] Tong Y., Hirata M., Takanashi H., Hano T., Matsumoto M., Miura S., 1998, Solvent screening for production of lactic acid by extractive fermentation. *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1439–1453.
- [27] Nanda B., Sailaja M., Mohapatra P., Pradhan R. K., Nanda B. B., 2021, Green solvents: A suitable alternative for sustainable chemistry, *Materials Today: Proceedings*, 47, 1234–1240.
- [28] Samori, C., 2006, *Use of solvents and environmental friendly materials for applications in Green Chemistry*, Univesita di Bologna, Facoltà di Scienze Matematiche.
- [29] Bozan A., Songür R., Mehmetoğlu Ü., 2020, Yeşil Çözücü Ortamında Enzimatik Kinetik Rezolüsyon Yöntemi ile Enantiyomerik Saflıkta 1-Feniletanol Üretimi, *Politeknik Dergisi*, doi: 10.2339/politeknik.740893.
- [30] Hackl K., Kunz W., 2018, Some aspects of green solvents, *Comptes Rendus Chimie*, 21, 572-580.

- [31] Caşcaval D., Blaga A. C., Camarut M., Galaction A. I., 2007, Comparative Study on Reactive Extraction of Nicotinic Acid with Amberlite LA-2 and D2EHPA, *Separation Science and Technology*, 42, 389-401.
- [32] Datta D., Kumar S., 2013, Equilibrium and Kinetic Studies of the Reactive Extraction of Nicotinic Acid with Tri-n-octylamine Dissolved in MIBK, *Ind. Eng. Chem. Res*, 52, 14680-14686.
- [33] Datta D., Babu B. V., Kumar S., 2017, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Reactive Extraction of Nicotinic Acid Using a Biocompatible Extraction System, *J. Chem. Eng. Data*, 62, 3431-3436.
- [34] Deliang L., Fei Y., Zhixian C., 2012, Reactive Extraction of Nicotinic Acid with Trialkylamine in n-Octanol, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (5), 843-848.
- [35] Kumar S., Babu B. V., 2010, *Reactive Extraction of Nicotinic Acid with Tri-n-Octylamine (TOA) Dissolved in Different Diluents*, Proceedings of Annual Meeting of AIChE.
- [36] Datta D., Kumar S., 2011, Reactive Extraction of Nicotinic Acid Using Tri-n-Octylamine and Aliquat-336 Dissolved in Sunflower Oil as a Non-toxic Diluent, International Conference on Sustainable Manufacturing: Issues, Trends and practice, India.
- [37] Datta D., Kumar S., Chandra A., 2014, Investigation of Extraction of Nicotinic Acid using TBP and TOA Dissolved in a Binary Diluent Mixture, Conference: International Symposium and 67th Annual Session of IChE, Punjab, India.
- [38] Chuck R., 2000., A Catalytic Green Process for the Production of Niacin, *Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft*, 54 (9), 508-513.
- [39] Sotak T., Magyarova Z., Shamzhy M., Kubu M., Golabek K., Cejka J., Hronec M., 2021, Gas-phase etherification of cyclopentanol with methanol to cyclopentyl methyl ether catalyzed by zeolites, *Applied Catalysis A, General*, 618, 118122.
- [40] Mejia A., Cartes M., Velasquez A., 2021, Measurement of phase equilibrium and interfacial tension for the (1-propanol + cyclopentyl methyl ether) binary mixture, *J. Chem. Thermodynamics*, 157, 106400.

- [41] Watanabe K., Yamagiwa N., Torisawa Y., 2007, Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent, *Organic Process Research & Development*, 11, 251-258.
- [42] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/70956> [Ziyaret tarihi: 03 Hazian 2022].
- [43] Broch A. C., Berthod A., Armstrong D. W., 2003, Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Anal Bioanal Chem*, 375, 191-199.
- [44] https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0yonik_s%C4%B1v%C4%B1#cite_note-:2-3 [Ziyaret tarihi: 03 Hazian 2022].
- [45] Mazari S. A., Siyal A. R., Solangi N. H., Ahmed S., Griffin G., Abro R., Mubarak N. M., Ahmed M., Sabzoi N., 2021, Prediction of thermo-physical properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for CO₂ capture using machine learning models, *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114785.
- [46] <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=V79P0236> [Ziyaret tarihi: 03 Hazian 2022].
- [47] https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/711713?gclid=Cj0KCQjwheyUBhD-ARIsAHJNM-MLks79-O4RSo-BIwoVoy9xJpaL0RnUBptYfHyuACi_cxr-wTH0VYcaAkvpEALw_wcB [Ziyaret tarihi: 05 Hazian 2022].
- [48] <https://en.solvionic.com/products/1-butyl-3-methylimidazolium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9> [Ziyaret tarihi: 05 Hazian 2022].
- [49] Azcalt R. F., Araujo G. J. C., Lourenço T. C., Costa C. T. O. G., Carneiro J. W. de M., Costa L. T., 2021, Dielectric behavior of water in [bmim] [Tf₂N] room-temperature ionic liquid: molecular dynamic study, *Theoretical Chemistry Accounts*, 140, 125.
- [50] Liu B., Li D., Yao J., Sun H., 2020, Improved CO₂ separation performance and interfacial affinity of mixed matrix membrane by incorporating UiO-66-PEI@[bmim][Tf₂N] particles, *Separation and Purification Technology*, 239, 116519.
- [51] [https://de.wikipedia.org/wiki/1-Butyl-3-methylimidazoliumbis\(trifluormethylsulfonyl\)amid](https://de.wikipedia.org/wiki/1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid) [Ziyaret tarihi: 05 Hazian 2022].

- [52] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10411334> [Ziyaret tarihi: 07 Hazian 2022].
- [53] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/727954> [Ziyaret tarihi: 07 Hazian 2022].
- [54] <https://en.solvionic.com/products/1-hexyl-3-methylimidazolium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9> [Ziyaret tarihi: 07 Hazian 2022].
- [55] Shi W., Maginn E. J., 2008, Atomistic Simulation of the Absorption of Carbon Dioxide and Water in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf₂N]), *J. Phys. Chem. B*, 112, 2045-2055.
- [56] [https://de.wikipedia.org/wiki/1-Hexyl-3-methylimidazoliumbis\(trifluormethylsulfonyl\)amid#Gewinnung_und_Darstellung](https://de.wikipedia.org/wiki/1-Hexyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid#Gewinnung_und_Darstellung) [Ziyaret tarihi: 08 Hazian 2022].
- [57] https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/240494?gclid=CjwKCAjwkYGVbHArEiwA4sZLuO0dt1TT7aYr0gxXMKQVxpABXRdBDpTonNMG7zuxCPvj-hlrEQ5rGRoC3dUQAvD_BwE [Ziyaret tarihi: 08 Hazian 2022].
- [58] https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl_phosphate [Ziyaret tarihi: 11 Hazian 2022].
- [59] https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/t49352?gclid=CjwKCAjwkYGVbHArEiwA4sZLuEQzSgKHNV3goI3-rzSMY3vjVL0cZ4kUuru5v_pEWETMebP-wlew8hoC5oYQAvD_BwE [Ziyaret tarihi: 08 Hazian 2022].
- [60] <https://en.wikipedia.org/wiki/Tributylamine> [Ziyaret tarihi: 11 Hazian 2022].
- [61] Pal D., Keshav A., 2015, Kinetics of Reactive Extraction of Pyruvic Acid Using Tributylamine Dissolved in n-Butyl Acetate, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 13(1), 63-69.
- [62] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/mm/808649> [Ziyaret tarihi: 08 Hazian 2022].
- [63] <https://en.wikipedia.org/wiki/Trioctylamine> [Ziyaret tarihi: 11 Hazian 2022].

- [64] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/91660> [Ziyaret tarihi: 08 Haziran 2022].
- [65] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5727311.htm [Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2022].
- [66] Pandey, S., Wasewar K. S., Datta, D., Kumar S., 2022, Reactive Extraction of Gallic Acid Using Trioctylamine and Tributyl Phosphate with Natural Oils, *Chem. Eng. Technol*, 45 (3), 526-534.



EKLER

|



ÖZGEÇMİŞ

