T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUKONİK ASİDİN REAKTİF EKSTRAKSİYONU

Özge DEMİR

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Aslı Gök

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLARI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. İlknur Küçük
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

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

Prof. Dr. Lutfullah Muhammed Sevgili
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Yavuz Selim Aşçı
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2018-3214 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren, en geniş olanaklarla çalışma ortamı sağlayan, bilgi ve birikimini paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şah İsmail Kırbaşlar'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen değerli fikirleri ile beni yönlendiren hocam Doçent. Dr. Aslı Gök'e teşekkür ederim.

Tezimin deneysel aşamalarında laboratuvarın tüm imkânlarından faydalanmamı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. İsmail İnci'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalının değerli öğretim üyesi hocalarıma teşekkür ederim.

İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimlerine teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Kasım 2021 Özge DEMİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **viii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. FERMANTASYON 3
2.2. CİS,CİS- MUKONİK ASİDİN ÜRETİM VE AYIRMA YÖNTEMLERİ 3
2.3.KARBOKSİLİK ASİT AYIRMA YÖNTEMLERİ 5
2.4. REAKTİF EKSTRAKSİYON 6
2.5. REAKTİF EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİ 8
2.6. REAKTİF EKSTRAKSİYON LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 10
2.7. REAKTİF EKSTRAKSİYON MODELLEMELERİ 17
2.7.1. Kütle Etkisi Kanununun Fiziksel Ekstraksiyonda Kullanımı 18
2.7.2. Kütle Etkisi Kanununun (MAL) Reaktif Ekstraksiyonda Kullanımı 20
2.7.3. Kimyasal Modelleme İle Deneysel K_{11} Hesaplaması 21
2.7.4. İki Parametreli (μ ve E_T) Model 22
2.7.5. Göreceli Bazlık Modeli (RBM) 23
2.7.6. Langmuir Model (LM) 24
2.7.7. Lineer Çözünmeli Enerji İlişkisi Modeli (LSER MODEL) 24
2.7.8. Kinetik Modelleme 25
2.8. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TERMODİNAMİĞİ 27
2.9. KARŞIT AKIŞLI SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON KOLONU TASARIMI 29
3. MALZEME VE YÖNTEM **30**
3.1. CİS,CİS- MUKONİK ASİT 30
3.2. TRİ-BÜTİL FOSFAT 30
3.3. TRİ-OKTİL FOSFİN OKSİT 31

3.4. SEYRELTİCİLER 31
3.5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32
4. BULGULAR 35
4.1. FİZİKSEL EKSTRAKSİYONUN SONUÇLARI 35
4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI 38
4.3. TERMODİNAMİK ÇALIŞMANIN SONUÇLARI 44
4.4. KARŞIT AKIŞLI SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON KOLONU TASARIMININ SONUÇLARI 46
4.5. DENEYSEL MODELLEME İLE SONUÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI 47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 51
5.1. FİZİKSEL EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 51
5.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 52
5.3. DENEYSEL MODELLEME İLE KÜTLE ETKİSİ MODEL SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI 53
5.4. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ 55
5.5. GERİ EKSTRAKSİYON VE REJENERASYON 57
KAYNAKLAR 58
EKLER .... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: cis,cis- Mukonik asit 3

Şekil 2.2: cis,cis- Mukonik asidin dimer oluşumu 19

Şekil 3.1: Deneysel prosedür 34

Şekil 4.1: Su faz asit konsantrasyonunun organik faz asit konsantrasyonuna değişimi…… 37

Şekil 4.2: Organik faz TOPO konsantrasyonunun asidin dağılma katsayısına göre değişimi 39

Şekil 4.3: Organik faz TOPO konsantrasyonunun ekstraksiyon verimlerine göre değişimi 40

Şekil 4.4: Organik faz TOPO konsantrasyonunun yükleme faktörlerine göre değişimi.....40

Şekil 4.5: Organik faz TBP konsantrasyonunun cis,cis- mukonik asidin dağılma katsayısına göre değişimi 42

Şekil 4.6: Organik faz TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine göre değişimi.....43

Şekil 4.7: Organik faz TBP konsantrasyonunun yükleme faktörlerine göre değişimi.....43

Şekil 5.1: ccMA-TBP 1:1 kompleks oluşumu 53

Şekil 5.2: ccMA-TOPO 1:1 kompleks oluşumu 53

Şekil 5.3: Deneysel K_{11} hesaplanması.....54

Şekil 5.4: Termodinamiksel Parametrelerin Hesaplanması 56

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Karboksilik asit reaktif ekstraksiyonu literatür çalışması ……14

Tablo 4.1: cis,cis-mukonik asidin fiziksel ekstraksiyon sonuçları 36

Tablo 4.2: cis,cis-mukonik asidin çözücülerdeki bölünme sabiti (P) ve dimerleşme katsayısı (D) sonuçları.....37

Tablo 4.3: cis,cis-mukonik asidin TOPO/çözücü kombinasyonları ile reaktif ekstraksiyonu sonuçları 38

Tablo 4.4: cis,cis- mukonik asidin TBP/çözücü kombinasyonları ile reaktif ekstraksiyonunun sonuçları 41

Tablo 4.5: cis,cis-mukonik asidin TOPO/n-hekzan ile termodinamiksel çalışmasının dağılma katsayısı, yükleme faktörü, ekstraksiyon verimi sonuçları.....44

Tablo 4.6: cis,cis-mukonik asidin TOPO/n-hekzan ile termodinamiksel çalışmasının kompleks sabiti (K_E), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) sonuçları.....45

Tablo 4.7: cis,cis-mukonik asidin TBP/etil propionat ile termodinamiksel çalışmasının dağılma katsayısı, yükleme faktörü, ekstraksiyon verimi sonuçları.....45

Tablo 4.8: cis,cis-mukonik asidin TBP/etil propionat ile termodinamiksel çalışmasının kompleks sabiti (K_E), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) sonuçları.....46

Tablo 4.9: cis,cis-mukonik asidin ekstraksiyon kolonunun tasarımı için gerekli veriler 46

Tablo 4.10: TOPO ekstraktanının Deneysel Kompleks Sabiti Değerlerinin (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Model Değerleri (K_{MAL}) İle Karşılaştırılması 47

Tablo 4.11: TBP ekstraktanının Deneysel Kompleks Sabiti Değerlerinin (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Model Değerleri (K_{MAL}) İle Karşılaştırılması 49

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

D : Asidin dimerleşme katsayısı

D_T : Kolon yarıçarı

E : Ekstraksiyon verimi (%)

E_T : Dimroth parametresi

E_x : Ayırma faktörü

HA_{aq} : Su fazı asit konsantrasyonu

HA_{aq} : Organik fazı asit konsantrasyonu

K_a : Asidin ayrışma katsayısı

K_D : Dağılma katsasıyı

K_{11} : 1:1 asit-ekstraktan kompleksi

K_{21} : 2:1 asit-ekstraktan kompleksi

Log P_{HA} : Asidin hidrofobisitesi

m : Asit molekülü sayısı

n : Ekstraktan molekülü sayısı

P : Basınç (Pascal)

P : Asidin ayrışma sabiti

R : Gaz sabiti

R^2 : Regresyon katsayısı

s : Çözünme katsayısı

μ : Dipolar moment

V : Hacim (m^3)

V_{f50} : Akış hızı

Z : Yükleme faktörü

ΔG : Serbest Gibbs enerji değişimi ($J.mol^{-1} K^{-1}$)

ΔH : Entalpi değişimi ($J.mol^{-1}$)

ΔS : Entropi değişimi ($J.mol^{-1} K^{-1}$)

δ_h : Hildebrand çözünme parametresi

π* : Çözücü polarlığı

Kısaltmalar **Açıklama**

ANOVA : Varyans analizi
D2EHPA : Di- (2-etilheksil) fosforik asit
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HETS : Teorik basamak yüksekliği
LM : Langmuir Model
LSER : Lineer Çözünmeli Enerji Modeli
NTU : Teorik basamak sayısı
PO_4^- : Fosforil grup
RBM : Göreceli Bazlık Modeli
S/F : Çözücü/besi oranı
TMA : Tri-metil amin
TOPO : Tri-oktil fosfin oksit
R_3N : Üçüncül amin

ÖZET

MUKONİK ASİDİN REAKTİF EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge DEMİR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. Danışman : Doç. Dr. Aslı Gök

Karboksilik asitler gıda, ilaç, kozmetik ve ilişkili kimya sektörlerinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Tüketicilerin çevre dostu üretim yöntemlerine talebinin artması ve çevre bilincinin oluşması ile birlikte karboksilik asitlerin fermantasyonla üretimi önem kazanmakta, ancak fermantasyon ortamından ayrılması zorluk teşkil etmektedir. Karboksilik asitlerin fermantasyon ortamından elde edilmesine yönelik birçok metot geliştirilmiştir. Ayırma yöntemleri arasında reaktif ekstraksiyon yöntemi reaksiyonu ve ayırma işlemini birleştiren yenilikçi bir yöntem olması ile öne çıkmıştır.

cis,cis- mukonik asit endüstride yaygın kullanım alanlarına sahip ticari kimyasalların üretiminde yapı taşı görevi gören bir dikarboksilik asittir. cis,cis- mukonik asidin üretim yöntemleri gelişme kaydetmiş olmasına rağmen, fermantasyon ortamından ayrılmasına

yönelik tekniklerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada cis,cis- mukonik asidin sulu çözeltisinden organofosforlu ekstraktanlar ile ayrılması incelenmiş, mukonik asidin ayrılmasına reaktif ekstraksiyon yöntemi ile katkı sağlamak amaçlamıştır.

Mukonik asidin alkoller, esterler, ketonlar ve bir hidrokarbondan fiziksel ekstraksiyon ile ayrılması incelenmiş, asidin çözücülerdeki ayrışma katsayısı ve dimerleşme sabiti değerleri hesaplanmıştır.

Reaktif ekstraksiyon çalışmaları en uygun ekstraktan/çözücü sistemlerini bulmaya yönelik yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların sonuçlarından TOPO ekstraktanı ile en yüksek verimi gösteren çözücünün n-hekzan, TBP ekstraktanı ile en yüksek verimi gösteren çözücünün etil propiyonat olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Asit-ekstraktan kompleksi oluşumunun iç mekanizmasını anlamak amacıyla farklı sıcaklıklarda termodinamik çalışma yürütülmüştür. Kompleks oluşumunun istemli gerçekleştiğini işaret eden negatif entalpi değerlerine, sistemin kompleksleşme sonucu daha düzenli hale geldiğine işaret eden negatif entropi değerlerine ulaşılmıştır.

Deneysel yöntemle hesaplanan kompleks sabiti değerleri Kütle Etkisi Model ile de hesaplanmış, modelin sonuçlarının deneysel yöntemle hesaplanan kompleks sabiti değerlerine oldukça yakın çıktığı görülmüştür.

cis,cis- mukonik asit reaktif ekstraksiyonunun uygulanabilirliğini değerlendirmek amacı ile karşıt akışlı sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonu tasarımı yapılmış, hedeflenen ekstraksiyon verimlerini karşılamak için gerekli teorik basamak sayıları (NTU) ve minimum çözücü/besi oranları (S_{min}/F) hesaplanmıştır.

Kasım 2021, 78 sayfa.

Anahtar kelimeler: reaktif ekstraksiyon, karboksilik asit, cis,cis- mukonik asit, TOPO, TBP

SUMMARY

REACTIVE EXTRACTION OF MUCONIC ACID

M.Sc. THESIS

Özge DEMİR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Aslı GÖK

Carboxylic acids find applications in pharmaceuticals, food, cosmetics and related industries. Within the increasing demand on environmental sustainability, carboxylic acid production by fermentation has gained considerable significance in industrial communities in recent years. Even the upstream processes have shown a rapid progress in industries, the downstream processes need to be improved. Carboxylic acid separation is an ascending topic of interest. Several methods have been applied for the recovery of carboxylic acids from fermentation media or aqueous solutions. Reactive extraction as an innovative method that combines reaction and separation in a single unit operation, have come to the forefront recently.

cis,cis- muconic acid is a two-carbon double-bonded dicarboxylic acid. Due to the high thermal reactivity based upon conjugated double bonds, it goes under several esterification

and purification reactions. Besides, cis,cis- muconic acid is a platform chemical for the further conversion to the important commodity chemicals.

There is a lack of study on cis,cis- muconic acid reactive extraction by organophosphorus extractants. The purpose of this study was to investigate the reactive extraction method to separate cis,cis- muconic acid from its aqueous solution.

In this study, the physical extraction of cis,cis- muconic acid was examined with alcohols, esters, ketones and a hydrocarbon. The dimerization constant and partition coefficient of acid in solvents were calculated.

The reactive extraction of cis,cis- muconic acid was executed by organophosphorus extractants. The computations revealed that TOPO/n-hexane and TBP-ethyl propionate remain the most efficient combinations among all extractant/diluent systems.

For a better understanding of insight mechanism of the complexation, a thermodynamic study was executed in various temperatures. The negative enthalpy values demonstrate the spontaneous nature of reactive extraction, and the negative entropy values point out more ordered systems.

Equilibrium complexation constants were experimentally determined as well as with Mass Action Law Model. The results of the model were determined very close to the experimental computations.

In order to elucidate the feasibility of cis,cis- muconic acid reactive extraction method, a liquid-liquid reactive extraction column design was made. The number of theoretical stages (NTU) and minimum solvent to feed ratio (S_{min}/F) were determined to meet the desired extraction efficiencies.

November 2021, 78 pages.

Keywords: reactive extraction, carboxylic acid, cis,cis- muconic acid, TOPO, TBP

1. GİRİŞ

Hızlı endüstriyelleşme ve sektörler arası artmış rekabet kimya mühendislerini daha minimal boyutta, güvenli, uygun fiyatlı, daha az atık üreten ve daha az enerji tüketen prosesler geliştirmeye yönlendirmiştir. Ayırma işlemleri de tüm kimya endüstrilerinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Kimya endüstrilerinin amacı yeni ve uygulanabilir bir ayırma yöntemi keşfetmek, hali hazırda bulunan ayırma yöntemlerini geliştirmek veya iki ve daha fazla aşamada gerçekleştirilen ayırma yöntemlerini kombine ederek operasyon ve maliyet yönetimi yapmaktır [1].

Karboksilik asitler kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmakta olup, karboksilik asitlerin gıda katkı maddelerinde, ilaç, tekstil, kozmetik sektörlerinde geniş kullanım alanları mevcuttur. Karboksilik asitler çok yönlü reaksiyon verebilen ve birçok kimyasal reaksiyonda yapı taşı görevi gören, organik moleküller arasında en yüksek işlevselliğe sahip asitlerdir. Karboksilik asit sınıfı bileşenler yapılarındaki -COOH grupları ile birçok önemli reaksiyona girer. Saklanabilirliği kolay, üretimi basit ve gerekli olduğunda birçok yöntem ile hazırlanmaya uygundur. Karboksilik asitlerin ulaşılabilirliği ve yüksek reaktivitesi kimyasal reaksiyonlarda hammadde olarak kullanımını öne çıkarmıştır [2].

Karboksilik asitlerin geleneksel üretimi petrol türevlerinin kullanımına dayanır. Çevreye duyarlı üretim yöntemlerine talebin artması ile birlikte fermantasyon ile karboksilik asit üretimi önem kazanmıştır. Fermantasyon yöntemi ile karboksilik asit üretiminin geliştirilmesinin önündeki asıl engel ise karboksilik asitlerin üretildiği fermantasyon medyasından kazanılmasındaki zorluklardır.

Karboksilik asitleri fermantasyon ortamından ayırmaya yönelik birçok yöntem geliştirilmiştir. Reaktif ekstraksiyon reaksiyonu ve ayırma işlemini tek bir basamakta birleştiren yenilikçi bir metot olması ile karboksilik asit ayırma yöntemleri arasında öne çıkmıştır.

Bir dikarboksilik asit olan cis,cis- mukonik asidin üretim yöntemleri endüstrilerde gelişme kaydetmiş olmasına rağmen, mukonik asidin üretildiği kompleks ortamdan elde edilmesine yönelik uygun bir ayırma prosesi henüz geliştirilememiştir. Bu çalışmada cis,cis- mukonik asidi sulu çözeltisinden ayırmak amaçlanmıştır. Uygulanan sistematik yaklaşımda

organofosforlu ekstraktanların geleneksel çözücüler ile kullanımının umut vaat edici ve etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma cis,cis- mukonik asidin reaktif ekstraksiyonuna detaylı bir bakış açısı sunar.

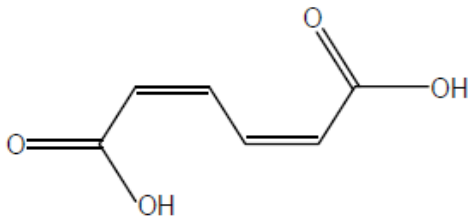
2. GENEL KISIMLAR

2.1. FERMANTASYON

Ticari ve özel kimyasalların üretiminde petrol parmak izini azaltmaya yönelik baskı alternatiflerine olan ilgiyi artırmış, biyolojik yöntemler ile üretim çalışmaları önem kazanmıştır. Petrol ürünlerinin fiyatındaki artış ve endüstrilerin çevre dostu üretim yöntemlerine eğilimi ile birlikte fermantasyon yöntemi biyolojik bir üretim tekniği olarak öne çıkmıştır. Fermantasyon ile üretimin avantajı temiz bir yöntem olması ve besleme olarak düşük maliyetli substratların kullanımıdır. Fermantasyon diğer adıyla mayalanma, mikroorganizmaların (bakteri, mantar küf) substratları değişime uğratarak yaşamsal faaliyetleri için enerji sağlaması olayıdır, biyolojik bir süreçtir. Organik asitlerin en bilinen türü olan karboksilik asitler de ilaç, kimya, gıda ve ilişkili endüstrilerde önemli kullanım alanlarına sahiptir. Karboksilik asitlerin biyolojik yöntemler ile üretiminin ticarileşmesinin önündeki asıl engel, karboksilik asitlerin üretildiği fermantasyon ortamından uzaklaştırılmasındaki zorluklardır.

2.2. *CİS,CİS*- MUKONİK ASİDİN ÜRETİM VE AYIRMA YÖNTEMLERİ

Dikarboksilik asitler kimya endüstrilerinde yüksek kimyasal reaktiviteleri ile biyo-bozunur polimer ve ilaç üretiminde yaygın olarak kullanılır. 2,4-hekzadienedioik asit olarak bilinen *cis,cis*- mukonik asit altı karbonlu doymamış bir dikarboksilik asittir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: cis,cis- mukonik asit

Mukonik asidin *cis,cis*- mukonik asit, *cis,trans*- mukonik asit ve *trans,trans*- mukonik asit olmak üzere üç izomeri vardır. Mukonik asit çift karbon bağları ve ikili terminal karboksilik grubu ile birçok polimerleşme ve esterleşme reaksiyonlarında kullanılır [3]. Mukonik asit birçok biyoplastiğin üretiminde öncüdür. Mukonik asidi değerli bir kimyasal yapan asıl özelliği ise endüstrilerde yaygın olarak kullanılan adipik asit, terepatik asit ve trimellitik asit gibi ticari kimyasalların üretiminde yapıtaşı görevi görmesidir. Bu ticari asitlerin endüstrilerde kullanım alanlarından bazıları naylon-6,6, endüstriyel plastik, reçine, polyester, gıda katkı maddesi, ilaç ve kozmetiktir. Adipik asit yıllık 2,8 milyon metrik ton üretim kapasitesi ile en çok üretimi yapılan kimyasallardan biridir. Endüstrilerde adipik asit üretimi yaygın olarak siklohekzanolün katalitik oksidasyonuna dayanır. Ancak bu üretim işlemi sırasında ortama HNO_3 salınır. Bu prosesin yüksek enerji ve birçok reaksiyon basamağı gerektirmesi, yan ürün olarak N_20 sera gazı salınımı yapması çevreye duyarlı bir yöntem olmadığını gösterir [4]. Çevre bilincinin oluşmasıyla birlikte tüketicilerin çevreye duyarlı ürün talebinde bulunması ile geleneksel üretim yöntemleri yerini çevreye duyarlı yöntemlere bırakmıştır. Son yıllarda endüstriyel biyoteknoloji adına önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Sürdürülebilirliğin, yüksek seçiciliğin ve uygun operasyon ortamının sağlanması; yenilenebilen kaynakların, temiz katalizörlerin ve sulu sistemlerin kullanımı ile mümkün olmuştur. Adipik asidin mukonik asit (reaksiyon ara kimyasalı olarak) ile üretimi umut vaat edici, alternatif, temiz, biyolojik bir yöntemdir [5]. Mukonik asit hidrojenasyon ile kolaylıkla adipik aside, oksidasyon ile terepatik aside dönüştürülür.

Mukonik asidin üretimine gelindiğindeyse, endüstrilerde yaygın olarak petrol ürünlerinden ve yüksek konsantrasyonlu ağır metal katalizörlerinden üretildiği görülür. Bu yöntemlerin kullanımı petrol tüketimi ile birlikte çevre kirliliğine neden olur. Ayrıca ayırma işlemlerinde de zorluk teşkil eder. Mukonik asit üretiminde sürdürülebilen, çevreci ve uygun maliyetli üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [6].

Mukonik asit üretiminde çevreye duyarlı birçok yöntem geliştirilmiştir, literatürde tanıtılan biyokatalitik üretim yöntemleri mevcuttur. Farklı mikroorganizmalar glikoz ve gliserolden biyosentez yolu ile mukonik asit üretimi yaparlar. Ayrıca benzonat, tolüen, kateol, fenol gibi aromatiklerin biyotransformasyonu ile de mukonik asit üretimi gerçekleştirilir [7]. Biyokatalitik bir yönteme örnek olarak *Pseudoonas Putida* mutantı veya *E.coli BL21* bakterisinin kullanımı verilebilir. Bu mikroorganizmalar aktif katalizör olarak *pEcatA*'yı,

substrat olarak tolüen ve kateholü kullanarak mukonik asit üretimi yaparlar [8]. Bir diğer yaklaşım ise mikroorganizma olarak *E.coli* mutantının kullanımıdır. Bu mutant d-glikozu substrat olarak kullanarak kateol üretimi yapar. Daha sonra üretilen kateol, kateol-1,2-dioksigenaz enzimi ile ccMA'e dönüşür [9].

Mukonik asidin üretim prosesleri ilerleme kaydetmiş olsa dahi, ayırma işlemleri endüstriler için halen zorluk teşkil etmektedir. Mukonik asidin ayrılması işleminin önündeki asıl engel, üretildiği kompleks ortamdan elde edilmesindeki zorluktur. Yoshikawa ve arkadaşları filtrasyon, adsorpsiyon, çöktürme, iyon değişim kramatografisi ve sedimentasyon yöntemlerini birleştirmiş, ccMA'i 90% verim ve 95% saflıkta elde etmiştir. Ancak uzun işlem yükü ve yüksek maliyet endüstriyel uygulanabilirlik açısından düşündürücüdür [9].

2.3.KARBOKSİLİK ASİT AYIRMA YÖNTEMLERİ

Karboksilik asitlerin, kompleks fermantasyon medyasından ayrılmasına yönelik adsorpsiyon, elektrodiyaliz, sıvı-sıvı ekstraksiyon, pervaporasyon, membrane gibi bir çok ayırma tekniği mevcut olmakla birlikte bu tekniklerin kendilerine özgü avantajları ve dezajantajları vardır.

Karboksilik asit ayırma ve saflaştırma işlemlerinde iyon-değiştirici reçineler ile adsorpsiyon tekniği uygulamak oldukça etkili bir yöntemdir. İyon değiştirici reçineler adsorbent özelliği ile karboksilik asit ayrılması işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. İyon değiştirici reçineler yapılarında bir katyon veya anyon grubu bulundurur. Karboksilik asitler asidik özellik gösterdiğinden dolayı ayırma işlemlerinde genellikle bazik reçineler kullanılır. Bazik iyon değiştirici reçinelerden en etkilileri ise tersiyer veya dördüncül aminlerdir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra karboksilik asidin rejenerasyonu için bazik reçine kostik elüsyon (kostik soda) ile temizlenir. Daha sonra çözelti buharlaştırılarak konsantre edilir ve konsantre çözelti su ile hidrolize edilerek asidin saflaştırma işlemlerine devam edilir. Bir diğer yöntem ise çözücü ekstraksiyonu yöntemidir. Solvent ekstraksiyonu işleminin en zor tarafı uygun çözücüyü bulmaktır. Bir diğer problem ise çözücülerin fermantasyon ortamı pH'ında (5,5-7) çalışmamasıdır. Çözücü ekstraksiyonu ile yeterli verim sağlanamaz, faz ayrımı güçtür, ekstraktana ihtiyaç duyulur. Karboksilik asitlerin pervaporasyon yöntemi ile ayrılması bir diğer yöntem olarak öne çıkar. Pervaporasyon yöntemi bir çeşit membran ayırma tekniğidir. İki veya daha çok bileşenli fermantasyon sıvısı bir membrana tabii tutulur ve diğer taraftan da vakum uygulanır, böylece asidin ayrışması sağlanır. Süperkritik ekstraksiyon yönteminde ise

süper kritik akışkan olarak genellikle karbondioksit kullanılır. Karbondioksidin kritik sıcaklık ve basınç değerinin düşük olması, yanıcı ve çevreye zararlı bir gaz olmaması süperkritik akışkan olarak kullanımını öne çıkartır. Basıncı ve sıcaklığı yükseltilen karbondioksit, fermantasyon ortamı boyunca difüze olarak karboksilik asidi ortamdan çeker. Süperkritik akışkan ve pervaporasyon tekniklerinin dezajantajı yüksek enerji gerektirmeleri ve mikroorganizmalar üzerindeki artmış basınç ve sıcaklığın olumsuz etkileridir. Mikroorganizmalar ile kontağın engellenmesi için ekstra bir filtrasyon aşamasına gerek duyulur. Ancak bu yöntemler dezavantajlarına rağmen yüksek verim sağlar. Elektrolizle ayırma yöntemi ise elektriksel bir gradyan kullanımı ile elektrotların iyonik transferi sağlaması ile gerçekleştirilir. Elektrodiyaliz yönteminde zamanla polarizasyon artar, bir müddet sonra aşırı asit yüklenmesine bağlı olarak konsantrasyon-sınırlayıcı etki görülür. Ayrıca bu yönteminin elektriğe ihtiyaç duyması da maliyet yönetimini zorlaştırır. Membran kirliliği problemleri ve elektrik ihtiyacına rağmen etkili bir tekniktir [10].

Yüksek saflık eldesi sağlayan, maliyet yönetimi yapan ve çevre dostu bir teknik olan reaktif ekstraksiyon yöntemi yenilikçi bir yöntemdir, endüstrilerde kullanımı artmış ekonomik baskıya cevap oluşturmuştur.

2.4. REAKTİF EKSTRAKSİYON

Kimya endüstrilerinde kimyasal reaksiyon ayırma işlemlerinde daha nadir kullanılır. Bu durumun sebebi pahalı reaktanların kullanımı ve reaksiyon ürününün başlangıçta kullanılan ana üründen daha az değerli olmasıdır. Bir reaksiyonun tersinir olması için göreceli olarak düşük bağ enerjisine sahip olması gerekir. Kompleks oluşumu ile gerçekleşen reaksiyonların bağ enerjileri genellikle 50 kJ/mol değerinden daha düşüktür. Ancak bağ enerjileri 50 kJ/mol değerinden yüksekse tersinir hale getirmek zorlaşır ve maliyet artar. Tersinir olarak kompleks oluşturabilen bir kimyasalın kullanımından sonra reaktanın kolayca ayrıştırılabilmesi reaktif ekstraksiyonun avantajıdır. Ayrıca reaktif ekstraksiyon yöntemi reaksiyonu ve ayırma işlemlerini tek bir basamakta birleştirmesi ile uygulanabilirlikte kolaylık sağlayan bir tekniktir [1].

Reaktif ekstraksiyon yönteminin avantajları:

- Asidin fermantasyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi
- Üretilen asidin ortamdan düzenli olarak ayrımı ile biyoreaktörün pH kontrolünün sağlanabilmesi
- Proses atığının oluşmaması
- Yan ürün oluşmaması
- İşlem yükünün ve maliyetinin düşük olması
- Asidin tekrar ekstrakte edilebilmesi, çözücünün tekrar kullanılabilmesi ve ekstraktanın fermantasyon ortamına geri kazanımının sağlanabilmesi
- Asidin yüksek saflıkta elde edilebilirliği
- Ürünlerin istenmeyen reaksiyonlara sebebiyet vermemesi

şeklinde sıralanır [1],[11]. Ayrıca reaktif ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği reaktif separatörler güvenli, aynı zamanda maliyet yükü azaltılmış ekipmanlardır. Tehlike teşkil etmeyen kimyasalların kullanımı ve yan ürün oluşmaması avantaj oluştururken, akıntı ve sızmanın çevreye salınımı da göz önünde bulundurulacak boyutta değildir [12],[11].

Reaktif ekstraksiyon yönteminde asidi bulunduğu ortamdan çekmek için ekstraktanlar kullanılır. Ekstraktanlar karbonlu oksijen tutucu, fosforlu oksijen tutucu ekstraktanlar ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler olmak üzere üç ana grupta kategorize edilir. Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon çalışmalarında alifatik aminler ve fosforlu bileşikler etkili ekstraktanlar olarak sunulmuştur [13], [11]. Amin ve asit molekülü arasında reaksiyon oluşumuna dayalı ekstraksiyon gerçekleşir, ancak karbonlu ve fosforlu ekstraktanlar asit molekülünü çözerek ekstrakte eder. Fosforlu ekstraktanların asit molekülü ile oluşturduğu bağ, karbonlu ekstraktanların asit molekülü ile oluşturduğu bağdan daha güçlüdür. Alifatik aminler ile asit molekülü arasında proton transferi veya iyon çifti oluşumuna dayalı olarak tepkime gerçekleşir [14]. Alifatik aminler birincil, ikincil ve tersiyer aminler olmak üzere üç gruba ayrılır. Birincil aminler suda fazla çözünerek ekstraksiyon işlemini zorlaştırır, ikincil aminler ara faz oluşumuna sebebiyet vererek asidin ayrıştırılmasında zorluk teşkil edebilir.. Tersiyer aminler ise zincir yapılarında altıdan fazla karbon atomu bulundurmaları ile suda kayda değer ölçüde çözünme göstermediğinden karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonunda uygun aminler olarak kullanılır [13]. Ekstraktanlar viskoz yapıdadır. Ekstraktanlar viskozite,

yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilmesi için çözücüler ile birlikte kullanılır. Araştırmalar suya karışmayan, orta molekül ağırlıklı ve yüksek kaynama noktasına sahip polar çözücülerin yüksek dağılma katsayısı ve seçicilik sağladığını göstermiştir. Çözücüler ekstraktantanın fiziksel özelliklerini kontrol ederek ekstraktan ile çözünen arasında oluşan kompleks yapının stabil kalmasını sağlar. Oluşan asit-amin kompleksinin stabilizasyonu tersiyer aminin bazik yapısından etkilendiğinden dolayı, seyrelticilerin kullanımı oluşan kompleks yapının stabilizasyona olumlu etki sağlar [12].

Çözücüler aktif ve inaktif çözücüler olmak üzere iki ana başlıkta incelenir. Aktif çözücüler bulundurdukları fonksiyonel gruptan dolayı polar yapıdadır. Aktif yapılı çözücülere klorlu hidrokarbonlar, ketonlar, alkoller ve halojenli aromatik çözücüler örnek olarak verilir. Aktif çözücüler iyon çiftini paylaşan asit-amin yapıdaki komplekslerin çözünmesinde oldukça etkilidirler. İnaktif çözücüler ise polar olmayan yapıdadır. Aktif çözücülerin çözme kabiliyetleri, inaktif çözücülere nazaran daha yüksektir. Ancak inaktif çözücülerin avantajı, yüksek asit konsantrasyonlarında ara faz oluşumunu inhibe ederek asidin organik fazdan sıyrılması işleminde kolaylık sağlamasıdır [12].

Asit ile ekstraktan molekülü arasında ara fazda reaksiyon meydana gelir. Asidin ara fazdan organik faza transferi difüzyon ve çözünme mekanizmaları ile gerçekleşir. Oluşan kompleks yapı organik fazda çözünür. Uygun organik faz koşullarının sağlanması yüksek dağılma katsayısının sağlanmasında önemlidir. Fosforlu ekstraktanlar (tribütil fosfat, tribütil fosfin oksit, tripentil fosfin oksit vb.) yapılarında bulunan fosforil grubu ile özellikle zayıf karboksilik asitlere karşı güçlü Lewis bazı özelliği gösterir.

2.5. REAKTİF EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİ

Kinetik çalışma kimyasal sürecin dizaynı ve reaksiyonun doğasını anlamak için önemlidir. Kimyasal reaksiyon işlemi difüzyonla moleküllerin bir araya gelmesi, kimyasal dönüşüm ve difüzyonla moleküllerin birbirinden uzaklaşması olaylarına dayanır ve genellikle difüzyon işlemi kimyasal dönüşüm işleminden yavaş gerçekleşir. Reaksiyonun hızını kontrol altına almak için sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde karıştırıcı bir çubuk kullanılabilir. Sıcaklık bir diğer önemli parametredir. Sıcaklık, operasyon ve geri ekstraksiyon aşamalarında önem arz eder. Karboksilik asit üretimi yapan endüstriyel ölçekli fermantörler genellikle 305 ile 313 K aralığında çalışır. Bir ekstraktanın verimi bu sıcaklık değerleri arasındaki etkinliğine bağlıdır.

Ekstraksiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Karboksilik asit ekstraksiyonunda önemli bir diğer parametre ise fermantasyon ortamının pH'ıdır. Karboksilik asit fermantasyonunda son ürün olarak asit oluşması ortam pH'ını düşürür. Bu son ürün inhibisyonu fermantasyon işleminin devamlılığı açısından sorun teşkil eder. Fermantasyon ortamındaki artmış asitliği dengelemek için nötr yapıcı madde kullanılabilir. Üretilen asidin ortamdan devamlı olarak ayrılmasının sağlanması ise nötr yapıcı madde kullanımına alternatiftir. Üretilen karboksilik asidin düzenli olarak ortamdan uzaklaştırılmasının sağlanması bioreaktörün performansı için de önemlidir. Reaktif ekstraksiyon işlemi ile asidin fermantasyon medyasından uzaklaştırılması sağlanacağından pH değeri korunmuş olur [1].

Asidin sulu çözelti içerisindeki ayrışma sabiti K_a olarak isimlendirilir. pK_a ise asidin ayrışma sabitinin logaritmik tabanda yazımının negatif değeridir ($pK_a = -\log K_a$). pK_a değeri ne kadar düşük ise asit o kadar güçlü asittir. Karboksilik asitleri reaktif ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde fermantasyon ortamının pH'ının asidin pK_a değerinden büyük olması gerekir ($pH > pK_a$). Aksi takdirde fermantasyon işleminde etkili verim sağlanamaz.

Ekstraksiyon sistemlerinde çoklu çözücü kombinasyonları veya çoklu ekstraktan kombinasyonları uygulanabilir. Çözücüler aktif ve inaktif çözücüler olarak iki grupta incelenir. Aktif çözücülerin avantajı oluşan iyon çiftini kuvvetli hidrojen bağları ve yüksek çözme gücü ile stabil tutması ve böylece ekstraksiyon verimini artırmasıdır. Dezavantajı ise asidin suya geri ekstraksiyonu sırasında asit ile oluşturduğu kuvvetli bağların geri ekstraksiyona engel teşkil etmesidir. Aktif olmayan inert çözücülerin verimi ise oluşturduğu bağların aktif çözücülere nazaran daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Kombine çözücülü sistemler, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon aşamalarında karşılaşılabilecek engel teşkil eden durumların önüne geçmek için kullanılır. Suyun organik faza ekstraksiyonu göz önünde bulundurulması gereken bir diğer husustur. Sulu asit çözeltisi ile çözücünün etkileşimi asidin doğasından etkilenir. Özellikle zayıf asitler su ile daha kuvvetli bağlar oluşturacağından dolayı su, asit ile birlikte organik faza ekstrakte edilebilir. Bu durum sulu fazda görülen hacim düşüşü ve organik fazda görülen hacim artışı ile gözlemlenebilir. Tersiyer aminlerin ve TBP'ın kullanımında önemli miktarda hacim artışı gözlenmemiştir [1].

2.6. LİTERATÜRDE YAPILAN REAKTİF EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

Nikotinik asidin reaktif ekstraksiyonu TOPO ve TBP organofosforlu bileşikleri ile izotermal şartlar altında çalışılmış, fiziksel ekstraksiyonda çözücüler tek başına nikotinik asidi ekstrakte etmede yeterli bulunmamıştır. Deneysel çalışmalar en etkili çözücü türü, başlangıç asit konsantrasyonu, ekstraktan türü ve kompozisyonunu anlamaya yönelik sürdürülmüştür. Maksimum ekstrakte edilen nikotinik aside TOPO/MIBK kombinasyonu ile ulaşılmıştır. Ekstraksiyon veriminin çözücünün polaritesi ile artış gösterdiği saptanmıştır. TOPO ekstraktanın TBP ekstraktanından daha etkili olduğu saptanmıştır [15].

Akrilik asidin TBP ile reaktif ekstraksiyonu sıvı parafin, tolüen, bütil asetat çözücüleri kullanımı ile araştırılmıştır. Çözücülerin verime etkisi çözücü molekül ağırlığı, dipol momenti, dielektrik katsayısı, ve E_T parametresi (Dimroth parametresi) göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Sonuçlar asidin en yüksek dağılma katsayısına TBP'nin sıvı parafin ve tolüen gibi inert çözücüler ile kombinasyonunda ulaşıldığını göstermiştir [16].

Levülinik asidin TOA tersiyer amini ile reaktif ekstraksiyonu çalışılmış, çözücü olarak MIBK kullanılmıştır. Termodinamik çalışmaLAR 293 K ile 333 K aralığında yürütülmüştür. Fiziksel ekstraksiyon çalışmalarında hesaplanan bölünme sabitinin (P) ve dimerleşme katsayısının (D) sıcaklık artışı ile azaldığı saptanmıştır. Maksimum verime (% 98), 293 K sıcaklığında 0,1 $kmol.m^{-3}$ levülinik asit konsantrasyonu ile 0,678 $kmol.m^{-3}$ TOA konsantrasyonu kombinasyonunda ulaşılmıştır. Kimyasal denge çalışmaları Kütle Etkisi Modeli (MAL) ile yürütülmüş, 2:1 oranında asit/ekstraktan kompleksi oluştuğu gösterilmiştir. Negatif entropi, negatif entalpi ve negatif Gibbs değerleri hesaplanmış, negatif entalpi değeri asit-amin kompleksi oluşumunun ekzotermik doğasına işaret etmiştir. Gibbs enerjisi değerinin sıcaklık artışı ile artması, reaksiyonun düşük sıcaklıklarda daha istemli olduğunu göstermiştir. Proses değişkenlerini optimize etmek için Çok Değişkenli Taguchi Tasarımı uygulanmış, modellemeden en uygun konsantrasyonların levülinik asit için 0,3 $kmol.m^{-3}$, TOA için 0,678 $kmol.m^{-3}$ olacağı sonucu çıkartılmıştır [17].

Başka bir çalışmada 3-hidro propiyonik asidin (3-HP) alkoller, esterler ve alkenler varlığında TOA ile reaktif ekstraksiyonu incelenmiştir. Alkollerin yüksek polaritesi ve yüksek elektron çifti verici özellikleri ile güçlü hidrojen bağı oluşturduğu, asit-amin kompleksini çözmede etkili oldukları belirtilmiştir. Çözücü olarak aktif çözücülerden 1-dekanol ve oleil alkol

kullanımı ile amin konsantrasyonunun devamlı olarak artırılması ekstraksiyon veriminde bir çan eğrisi profili oluşturmuştur. Benzer şekilde başlangıç asit konsantrasyonunun devamlı olarak artırılması da bir noktadan sonra ekstraksiyon veriminde düşüşe sebebiyet vermiştir. Düşük asit konsantrasyonlarında oldukça düşük verim görülmesi ise aminin sulu faza transferi ile açıklanmıştır. Asit konsantrasyonu sabit tutulduğunda ise denge pH'ında sapma görülmesi, safsızlıklarla işaret etmiştir. Ticari TOA'dan gelen n-oktil amin ile di-n-oktil aminin sulu faza geçişi düşük asit konsantrasyonlarında denge pH değerini artırmış, ekstraksiyon veriminde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca aminin sulu faza transferi ile görülecek toksik etkinin, mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz etkileyeceği belirtilmiştir. Aminlerin saflıklarının ekstraksiyon verimi ve biyolojik canlılığın sağlanmasındaki öneminin altı çizilmiştir [18].

Bir başka reaktif ekstraksiyon çalışması ise gallik asidin TOA ve TBP ekstraktanları ile metil izobütil karbinol, kerosen, 1-oktanol ve n-dekan çözücülerinde kullanımı ile yürütülmüştür. Denge parametreleri ve stokiyometrik sabitleri hesaplamak için Kütle Etkisi Modeli uygulanmıştır. TOA için çözücü etkinliklerinin sıralamasının MIBK>1-oktanol>n-dekan>kerosen olduğu; TBP için MIBK>n-dekan>kerosen>1-oktanol olduğu belirtilmiştir. Gallik asit ekstraksiyonunda TOA'nın aktif çözücülerle, TBP'nin ise inaktif çözücülerle kullanımının daha etkili olduğu belirtilmiştir. İlave hesaplamalar ile sıvı-sıvı ekstraksiyonda safsızlıkları uzaklaştıran döner diskli kondaktör (Rotating Disc Conductor) kolonu tasarımı yapılmıştır. Bu hesaplamalar TOA/MIBK, TOA/1-oktanol, TBP/kerosen ve TBP/n-dekan sistemlerinde yapılmıştır. Döner diskli kondaktör tasarımı için minimum çözücü/besleme oranı $(S/F)_{min}$, gerçek çözücü/besleme oranı $(S/F)_{act}$, akış hızı (V_{f50}), kolon yarıçapı (D_T), teorik basamak sayısı (NTS), teorik basamak yüksekliği (HETS) ve ekstraksiyon kolonunun yüksekliği (H) hesaplanmıştır [19].

Malonik asidin reaktif ekstraksiyonu TBP ile çözücü olarak toksik olmayan kanola yağı, ayçiçeği yağı ve soya fasülyesi yağları ile çalışılmıştır. Yükleme faktörü tüm kombinasyonlarda 0,5'ten küçük çıkmış, bu durum 1:1 asit-ekstraktan kompleksi oluşumuna işaret etmiştir. Göreceli Bazlık Modeli (RBM) ile deneysel kompleks sabitleri karşılaştırılmıştır. Kolon dizaynı için gerekli basamak sayısı 2 olarak hesaplanmıştır. Malonik asidin doğal yağlara difüzyonu Wilke-Chang, Reddy-Doraisway, Scheibel, Lusis-Ratcliff denklemleri ile hesaplanmıştır [20].

Malonik asidin bir diğer reaktif ekstraksiyon çalışması ekstraktan olarak TBP, çözücü olarak alkan, keton ve alkoller kullanılarak yürütülmüştür. Göreceli Bazlık Modeli ve Kütle Etkisi Modeli ile hesaplanan kompleks sabitleri, deneysel yöntem ile hesaplanan kompleks sabitleri ile karşılaştırılmıştır. Kolon dizaynı için gerekli basamak sayısı Modifiye Kremser eşitliği kullanılarak 2 olarak hesaplanmıştır. Deneylerden çıkan sonuçlar neticesinde modellenerek tahmini yürütülen estraktan-çözücü-asit bağ oluşumları FT-IR analiz sonuçları ile desteklenmiştir. En yüksek verime (% 73,5) TBP/MIBK kombinasyonu ile ulaşılmıştır [21].

Nikotinik asidin Tri-n-dodesil amin ile reaktif ekstraksiyonu çalışması, yüksek molekül ağırlıklı bir modefiye edici olan oleil alkol ile inert bir çözücü olan n-dodekanın birlikte kullanımı ile yürütülmüştür. Oleil alkolün modifiye edici olarak çözelti içerisinde kademeli olarak artırılmasının, ekstraksiyon verimini de kademeli olarak artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Farklı ekstraktan/asit kombinasyonları ile optimum verime ulaşılmaya çalışılmış, asidin en yüksek dağılma katsayısına 301 K sıcaklıkta $4{,}91 \times 10^{-4}$ $mol.kg^{-1}$ TDDA konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Reaksiyon termodinamiğini anlamak için sıcaklık çalışmaları 301 K ile 333 K aralığında yürütülmüştür. Van't Hoff eşitliği kullanılarak ($\ln K_E = -\Delta H/RT + \Delta S/R$), kompleks sabitlerinin doğal logaritmasının ($\ln K_E$), çalışılan sıcaklık (1/T) değerlerine göre değişen grafiği çizilmiş, ekstraksiyon işleminin ekzotermik doğasına işaret eden negatif entalpi değerine ulaşılmıştır. Hesaplanan negatif entropi değeri ise kompleks oluşumunun sistemi daha düzenli hale getirdiğine kanıt oluşturmuştur. [22].

Protokateşik asidin (PCA) reaktif ekstraksiyonu, di- (2-etilheksil) fosforik asidin (D2EHPA) çözücü olarak izobütil asetat, tolüen ve petrol eteri kullanımı ile izotermal koşullarda çalışılmıştır. Ekstraktan konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve çözücü türünün ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. PCA en yüksek dağılma katsayısını çözücü olarak izobütil asetat kullanımında vermiş, verimin % 80'li değerlere ulaşıldığı görülmüştür. Kolon tasarımı için gerekli teorik basamak sayısı hesaplanmış, izobütil asetat için gerekli basamak sayısı 3, petrol eteri ve tolüen kullanımında gerekli basamak sayısı 1 olarak kaydedilmiştir [23].

Mukonik asidin reaktif ekstraksiyonu çalışmalarına gelindiğinde ise, literatürde yalnızca bir çalışma olduğu görülür. Gorden ve arkadaşları, çalışmalarında ekstraktan olarak suda çözünmeyen uzun zincir yapılı aminler ile suda çözünen kısa zincirli aminleri kullanmıştır. Polar çözücülerden etil oleat, polar modifiye edici bir alkol (n-dodekanol) ile birlikte kullanılmıştır. 6 farklı aminden 3'ü suda çözünmeyen di-n-oktil amin, tri-n-hekzil amin, tri-n-

oktil amin, mukonik asidin reaktif ekstraksiyonunda etkili görülmüştür. Amin ile modifiye edici olarak alkollerin kullanımının organik fazın polarlığını artırması üçüncü faz oluşumunu inhibe ederek ekstraksiyon verimini artırmıştır. Ayrıca bu çalışmada, bir diğer parametre olarak sulu fazın pH değerinin etkisi çalışılmıştır. Ekstraksiyon veriminin düşük sulu faz pH değerlerinde (pH<2,6), % 95'e çıktığı gözlenmiştir [24]. [24]. Di-n-oktilamin, tri-n-dodesilamin, ve tri-n- hekzilaminin merkezinde bulunan nitrojen atomunun asidin karboksil grubu ile hidrojen bağı kurarak bir kompleks oluştuğu bilinir. Karboksilik asidin karboksil grubu (COO^-) negatif yüklüdür, aminin merkezi nitrojen atomu (N^{+5}) ise pozitif yüklüdür. Sulu fazın pH değerini düşürerek ortamın asitliğini artırmak, merkezi nitrojen atomunu karşı oluşacak negatif polarizasyonu artırır. Bu sebeple sulu fazın pH'ın azaltılması, komponentler arasındaki bağ oluşumunu güçlendirir, bu durum verimdeki artışın açıklamasıdır.

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu literatür çalışmalarının devamı Tablo 2.1'de çalışılan parametreler ve bulgular olarak verilmiştir.

Tablo 2.1: Karboksilik asit reaktif ekstraksiyonu literatür çalışmaları

Karboksilik asit/ Ekstraktan/ Çözücü	**Çalışılan parametreler**	**Bulgular**	**Referans**
Sitrik asit, maleik asit / TOPO, DOA / alkoller, alkenler, ketonlar	Dağılma katsayısı, yükleme faktörü, ekstraksiyon verimi	Sitrik asit için TOA (1,639 $mol.kg^{-1}$) / izobütil metil keton kombinasyonu ile % 99,19 verime ulaşılmış. Maleik asit için DOA (1,662 $mol.kg^{-1}$) /diizobütil keton kombinasyonu ile % 99,41 verime ulaşılmıştır.	[25]
Pca / TOA, D2EHPA / metil izobütil keton	Dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi, yükleme faktörü, kompleks sabiti	TOA ekstraktanı 5,39 dağılma katsayısı ve % 84,36 verim ile D2EHPA ekstraktanından daha etkili bulunmuştur.	[26]
Gallik asit / TBP / oktanol, etil asetat, n-hekzan, tolüen	K_D, Z, % E, P, D, K_E	TBP (1,516 $mol.kg^{-1}$) / hekzan kombinasyonu en yüksek dağılma katsayısını (K_D = 24) vermiştir.	[27]
Gallik asit / TOA / oleil alkol	RSM modellemesi ile ANOVA deneysel tasarımı yapılmıştır. K_E, K_{11}, K_{21} hesaplanmıştır. Termodinamik çalışma 273K, 283 K, 293 K 303 K aralığında yürütülmüştür.	Optimum şartlar; 0,2762 mol/L TOA, pH = 2.0, 298 K olarak kaydedilmiştir. Termodinamik parametreleri; ΔH = -12.97 J/mol, ΔS = -3.77 J/mol.K, ΔG = -12370.96 J/mol.K olarak hesaplanmıştır.	[28]
Pca / TBP / kanola yağı, yer fıstığı yağı	K_E, P, D, Z, %E	Kanola yağı % 95, yer fıstığı yağı % 90 verim göstermiştir. Göreceli Bazlık, Langmuir, Kütle Etkisi modelleri arasından Göreceli Bazlık Modeli deneysel hesaplama ile en iyi uyumu göstermiştir.	[29]

(**Tablo 2.1** devam ediyor.)

Karboksilik asit/ Ekstraktan/ Çözücü	**Çalışılan parametreler**	**Bulgular**	**Referans**
Pca / TOA / oktanol	Başlangıç asit konsantrasyonu 0,001-0,01 kmol.m^{-3} aralığında çalışılmıştır. 288-313 K aralığında sıcaklık etkisi çalışılmıştır. Z, K_D, % E, K_E, NTS, difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.	En yüksek verime (91,1%) 313 K sıcaklık ve 1.1436 kmol.m^{-3} TOA konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Verimi karşılamak için gerekli teorik basamak sayısı 4 olarak hesaplanmıştır. Pca/TOA kompleksi oluşumunun ekzotermik olduğu gözlenmiştir.	[30]
Kaproik asit / TBP / ay çiçeği yağı, soya fasulyesi yağı	298K-318 K aralığında çalışılmıştır. K_D, K_E, Z, % E hesaplanmıştır.	Kaproik asit/TBP kompleks oluşumunun negatif entalpi, entropi, Gibbs enerjisi değişimi gösterdiği kaydedilmiştir.	[31]
Propionik asit / TOA / n-heptan, petrol eteri, etil asetat, oleil alkol	K_D, Z, % E, K_E, S_f parametreleri hesaplanmıştır.	TOA kullanımında verimin oleil alkol için % 45'ten % 90' a, n-heptan için % 3'ten % 35'e , petrol eteri için %5'ten % 35'e, etil asetat için %74'ten % 79'a çıktığı raporlanmıştır.	[32]
Fumarik asit / Amberlite LA-2 / diklormetan, n-heptan (1-oktanol faz modifiye edici)	Su faz pH'ı, ekstraktan konsantrasyonu çalışılmıştır.	n-heptane ile organik fazın polaritesinin daha düşük olduğu görülmüştür. Aynı zamanda n-heptan aynı zamanda en yüksek K_E değerini vermiştir. Modifiye edici olarak solvent faza oktanol eklemek verimi artırmıştır.	[33]

(**Tablo 2.1** devam ediyor.)

Karboksilik asit/ Ekstraktan/ Çözücü	**Çalışılan parametreler**	**Bulgular**	**Referans**
Propionik asit / İki çözücülü ekstraktan sistemleri (TOA-Aliquat 336, TBP-Aliquat 336) / alkenler, eterler, alkoller / 1-dekanol (modifiye edici)	Çoklu ekstraktan sistemlerinin etkisi, modifiye edici etkisi, fazların hacimsel oranının etkisi çalışılmıştır.	Modifiye edici kullanımı asidin dağılma katsayısını artırmıştır. Çoklu ekstraktan sistemleri ekstraktanın tek kullanımından yüksek verim vermiştir. Aktif çözücüler kombine ekstraktan sistemlerinde inert çözücülere göre daha yüksek verim vermiştir. Organik fazın sulu faza hacimsel oranını artırmak denge sabitini artırmıştır.	[34]
Gallik asit / TBP / dodekanol, 2-oktanon, n-heptan	K_D, K_E, Z, çözünme sayısı	Asidin dağılma katsayısı değeri 2-oktanon > n-heptan > dodekanol (lauril alkol) olarak hesaplanmıştır. Kütle Etkisi Modeli ile asit-ekstraktan kompleksi oluşumları oktanon için 1:1, dodekanol için 1:2, n-heptan için 1:3 olarak hesaplanmıştır.	[35]
Levülinik asit / Amberlit LA-2 / alkoller, esterler, ketonlar	K_D, Z, % E, ayırma faktörü parametreleri hesaplanmıştır. Dağılma katsayısını hesaplamak için LSER modelleme yapılmıştır.	Alkoller en yüksek dağılma katsayısını vermiştir. LSER model ile hesaplanan dağılma katsayısı değerleri deneysel sonuçlar ile tutarlılık göstermiştir.	[36]
Levülinik asit, maleik asit / Amberlite LA-2, TOA, TOMAC / 3-metil-1-butanol	0.08 % wt - 0.15 % wt asit konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır. Sıcaklık çalışması 298 K, 318 K, 328 K aralığında yürütülmüştür.	Negatif entalpi değerleri aminler ile asitlerin reaksiyonunun ekzotermik olduğunu açığa çıkarmıştır. Negatif entropi değerleri ile sistemin daha düzenli hale ulaştığı görülmüştür.	[37]

(**Tablo 2.1** devam ediyor.)

Karboksilik asit/ Ekstraktan/ Çözücü	**Çalışılan parametreler**	**Bulgular**	**Referans**
Propionik asit / TOPO / hekzan, n-heptan, hafif sıvı parafin, ağır sıvı parafin	Reaksiyon hızı, kompleks sabiti	TOPO ve propionik asit için reaksiyon hızı 1. dereceden bulunmuştur. Hekzan en etkili çözücü olarak kaydedilmiştir.	[38]
Nikotinik asit / TOPO / n-oktan, metil benzen,dekan1-ol, dikloro metan	Çözücü etkisi, ekstraktan kompozisyonu, başlangıç asit konsantrasyonu çalışılmıştır.	Benzen halkası içeren metil benzenin en etkili çözücü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çözücülerin dielektrik sabiti ve dipol momentinin verimle doğrudan ilişkisi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.	[39]

2.7. REAKTİF EKSTRAKSİYON MODELLEMELERİ

Reaktif ekstraksiyon modellemeleri denge modellemeleri ve kinetik modellemeler olmak üzere iki grupta incelenir. Denge modellemeleri termodinamik eşitlikler ve asidin dağılımı ile ilgilenir, tepkimeye giren ekstraktan molekülü sayısını (n) ve denge sabitini (K_E) hesaplamak için kullanılır. Asidin sulu fazdan eldesi çözücünün türüne bağlıdır. Modellemeler çözücünün çözme kabiliyeti, dipol momenti ve E_T parametresi ile karboksilik asidin ekstraksiyon verimini tahmin eder. Kinetik modellemeler ise kinetik sabitleri ve asit-ekstraktan arasındaki kimyasal reaksiyonun düzenini tahmin etmek için kullanılır.

2.7.1. Kütle Etkisi Kanununun Fiziksel Ekstraksiyonda Kullanımı

Kütle aktarım kanunları fiziksel ekstraksiyon işlemlerini açıklamaya çalışır. Karboksilik asit fiziksel ekstraksiyon dengesi, King ve Kertes tarafından 1986 yılında bulunmuştur [13]. Fiziksel ekstraksiyonda karboksilik asitlerin sulu fazdan organik faza aktarımı üç aşamada gerçekleşir:

a) Asidin sulu fazda iyonlaşması

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \tag{2.1}$$

K_a, asidin ayrışma sabitidir ve şu şekilde ifade edilir;

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{2.2}$$

b) Ayrışmamış asit molekülünün sulu ve organik faza dağılımı şu şekilde ifade edilir;

$$HA_{aq} \leftrightarrow HA_{org} \tag{2.3}$$

Yukarıdaki eşitliğin bölünme sabiti

$$P = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \tag{2.4}$$

olarak ifade edilir.

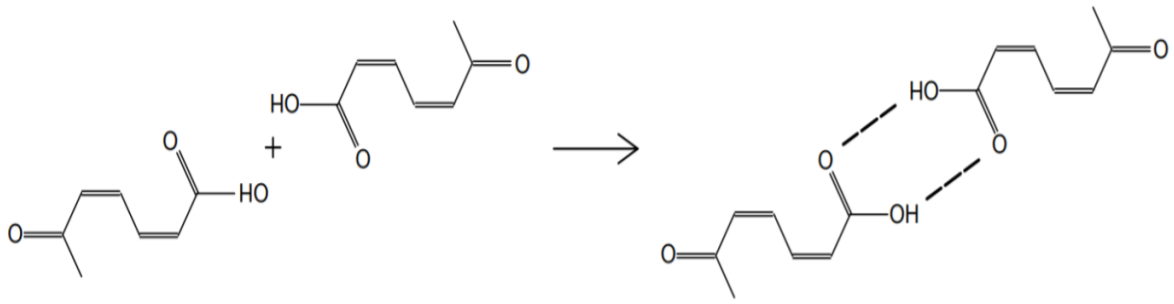
c) Asidin organik fazda dimerleşmesi ve asidin dimerleşme sabiti sırasıyla eşitlik 2.5 ve 2.6'da göstermiştir.

$$2HA_{org} \leftrightarrow (HA)_{2_{org}} \tag{2.5}$$

$$D = \frac{[HA]_{2org}}{[HA]^2{}_{org}} \tag{2.6}$$

Dimerleşme, çözünen-çözünen etkileşimlerinin (asit-asit), çözücü-çözünen etkileşimlerine (asit-çözücü) baskın gelmesidir. Bir başka deyişle asit molekülleri arasında oluşan bağların, asit-çözücü etkileşimlerini domine etmesi ile açıklanır. Asit moleküllerinin ortamda çözücü bulunmasına rağmen dimer halinde bulunmayı tercih etmesi, çözücü ile asit molekülleri

arasındaki iyon çifti etkileşimlerinin ve hidrojen bağlarının zayıflığı ile açıklanır. cis,cis mukonik asidin dimerleşmesi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: *cis,cis*-Mukonik asidin dimer oluşumu

Dağılma katsayısı asidin organik fazdaki konsantrasyonunun, sulu fazdaki konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır. Asidin sulu ve organik fazlarda bulunabileceği tüm formlar eşitlik 2.7'de dağılma katsayısı içerisinde ifade edilmiştir.

$$K_D = \frac{\bar{C}_{HA}}{C_{HA}} = \frac{HA_{org} + 2[(HA)_2]_{org}}{HA_{aq} + [A^-]_{aq}} \quad (2.7)$$

Asidin bölünme katsayısı (P) ve dimerleşme sabiti (D) eşitlik 2.7 içerisine yazılır ise;

$$K_D = \frac{[HA]_{aq} P + 2D[HA]^2_{org}}{[HA]_{aq} + K_a [HA]_{aq} / [H^+]_{aq}} \quad (2.8)$$

$$K_D = \frac{[HA]_{aq} P + 2DP^2 [HA]^2_{aq}}{[HA]_{aq}(1 + K_a / [H^+]_{aq})} \quad (2.9)$$

elde edilir. Sadeleştirme işlemleri ile asidin dağılma katsayısı eşitlik 2.10'daki şekilde yazılır.

$$K_D = \frac{P + 2DP^2 [HA]_{aq}}{(1 + K_a / [H^+]_{aq})} \quad (2.10)$$

Seyrek sulu çözeltilerde $(1 + K_a / [H^+]_{aq})$ terimi ihmal edilir, böylece çıkarım son halini alır (eşitlik 2.11).

$$K_D = P + 2DP^2 [HA]_{aq} \quad (2.11)$$

Yukarıdaki eşitlik matematiksel olarak y = mx + n doğrusu formundadır. Asidin dağılma katsayısı (K_D) değerleri, sulu faz asit konsantrasyonlarına ($[HA]_{aq}$) çizildiğinde lineer doğrunun eğimi $2DP^2$ değerini, doğrunun kestiği nokta ise P değerini verir. Böylece asidin çözücüdeki bölünme katsayısı (P) ve dimerleşme sabiti (D) değerleri hesaplanmış olur.

2.7.2. Kütle Etkisi Kanununun (MAL) Reaktif Ekstraksiyonda Kullanımı

Reaktif ekstraksiyon sürecinde oluşan kompleksin yapısı ve türü, Kütle Etkisi Yasası ile açıklanır. Asit molekülü ile ekstraktan molekülü sulu ve organik fazın ara fazında hidrojen bağları ile bağlanır, çözünme ve difüzyon mekanizmaları asidin sulu fazdan organik faza transferini açıklayan öncü mekanizmalardır. Kütle Etkisi Kanunu türlerin aktivitelerinin türlerin konsantrasyonları ile doğrudan orantılı olduğunu ileri sürer. Bir başka deyişle, konsantrasyonun arttığı oranda verimin de artması beklenir, ancak konsantrasyon ile verim arasındaki ilişki lineer ilerlemez, parabolik ilerler. Örnek vermek gerekirse ekstraktan konsantrasyonu iki katına çıkartıldığında verim iki katına çıkmaz. Benzer şekilde denge sabitinde de ideal olmayan davranış görülür.

Eşitliğin mekanizmaları aşağıdaki gibi sıralanır [35],[21].

Ara fazda oluşan asit-ekstraktan kompleksi eşitlik 2.12'de ifade edilir.

$$HA + sS_{org} \leftrightarrow HA.(S)_{s,org} \tag{2.12}$$

S ekstraktanı, *s* ise çözünme sayısını temsil eder. Denge kompleks sabiti (K_E), oluşan kompleks miktarı cinsinden eşitlik 2.13'te gösterilir.

$$K_E = \frac{[HA.(S)_s]_{org}}{[HA][S]^s_{org}} \tag{2.13}$$

Yukarıdaki kesrin payının büyük olması denge sabitinin değerinin yüksek olduğunu gösterir. Güçlü bir asit ve yüksek çözme gücüne sahip bir çözücü için kompleksleşme yüksektir.

Eşitlik 2.14 dağılma katsayısının asidin sulu ve organik fazlarda bulunabileceği formlarda yazımıdır.

$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} = \frac{[HA][S]^s_{org}}{[HA]_{aq}\,[A^-]_{aq}} \tag{2.14}$$

Eşitlik 2.13 ile 2.14'te verilen dağılma katsayısı ile kompleks sabiti eşitlikleri, asidin iyonlaşması ile birlikte tek bir eşitlik içerisinde yazılabilir (eşitlik 15).

$$K_D = \frac{K_E\,[HA]_{aq}[S]_{org}^{s}}{[HA]_{aq} + K_{HA}\,[HA]_{aq}/\,[H^+]_{aq}} \tag{2.15}$$

Sadeleştirme işlemleri ile 2.15'inci eşitlik aşağıdaki forma getirilir.

$$K_D = \frac{K_E\,[S]_{org}^{s}}{1 + K_{HA}\,/\,[H^+]_{aq}} \tag{2.16}$$

Asidin ayrışma etkisi ihmal edilir, böylece denklik son halini alır (eşitlik 2.17).

$$\log K_D = \log K_E + s\log[S]_{org} \tag{2.17}$$

Kütle Etkisi Kanununun karboksilik asit reaktif ekstraksiyonunda kullanılan formu bu şekildedir. Eşitlik 2.17, y = mx + n lineer doğrusu formundadır. Asidin dağılma katsayılarının logaritmaları ($\log K_D$), organik faz ekstraktan konsantrasyonlarının logaritmalarına ($\log[S]_{org}$) çizildiğinde, lineer doğrunun kesim noktası $\log K_E$ değerini verir, buradan kompleks sabitine (K_E) ulaşıldığı gibi doğrunun eğiminden de çözünme sayısına (*s*) ulaşılır.

Kompleks sabiti (K_E) değerinin yüksek olması, kompleksleşmenin fazla olduğunu ifade eder. Benzer şekilde çözünme sayısının (*s*) 1'e yakın olduğu değerler 1:1 asit-ekstraktan kompleks oluşumuna işaret eder. Çözünme sayısının 2 civarında olduğu değerler 1:2 asit-ekstraktan oluşumuna işaret eder.

2.7.3. Kimyasal Modelleme İle Deneysel K_{11} Hesaplaması

Asit ve ekstraktan molekülleri arasında çeşitli komplekslerin oluşumunu (1:1, 1:2 ve 1:3) açıklar. Yükleme kapasitesi organik fazın ne kadar asit ile yüklenebileceğinin bir ölçüsüdür. Matematiksel olarak organik fazdaki asit konsantrasyonunun toplam ekstraktan konsantrasyonuna oranıdır ve aşağıdaki eşitlikte ifade edilir.

$$Z = \frac{\bar{C}_{HA}}{[\,\bar{S}\,]_{in}} \tag{2.18}$$

Yükleme faktörünün değeri asidin ekstraktabilitesine, asit-baz oluşumuna, ve sulu çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Organik fazın ne kadar asit ile yüklenebildiği ekstraksiyon

dengesini belirler. Organik faz asit ile yüksek ölçüde konsantre olmadıysa (Z<0,5), 1:1 asit-ekstraktan kompleks oluşumu baskındır.

$$\frac{Z}{1-Z} = K_{11}\,[HA]_{aq} \qquad (2.19)$$

Z/(1-Z) değerleri, su faz asit konsantrasyonlarına ($[HA]_{aq}$) çizilir ise, K_{11} hesaplanır (Eşitlik 2.19).

Yüksek asit konsantrasyonlarında (Z > 0,5), 2:1 asit-ekstraktan kompleks oluşumu gözlenir.

$$\frac{Z}{2-Z} = K_{21}\,[HA]^2_{aq} \qquad (2.20)$$

Z/(2-Z) değerleri, su faz asit konsantrasyonlarının karelerine ($[HA]^2_{aq}$) çizilir ise, lineer doğrunun eğimi K_{21} değerini verir (Eşitlik 2.20).

Organik fazdaki karboksilik asit konsantrasyonu oldukça yüksek ise, ($Z \geq 0,5$) eşitlik aşağıdaki formu alır.

$$\frac{Z}{3-Z} = K_{31}\,[HA]^3_{aq} \qquad (2.21)$$

Z/(3-Z) değerleri, su faz asit konsantrasyonlarının küplerine ($[HA]^3_{aq}$) çizilir ise, lineer doğrunun eğimi K_{31} değerini verir (Eşitlik 2.21).

2.7.4. İki Parametreli (μ ve E_T) Model

Asidin ayrışmasında ve organik faza dağılmasında ekstraktan ve çözücünün kurduğu etkileşimler önemlidir. Bu etkileşimler çözücünün doğası ile doğrudan ilişkilidir. Ekstraksiyon verimi ile çözücünün dipolar momenti (μ), E_T parametresi, dielektrik sabiti, refraktif indeksi, kaynama noktası, öz kütlesi ve molekül ağırlığı ile korelasyonlar kurulmaya çalışılmış, ancak pratikte geçerli olan bir korelasyon kurulamamıştır. Bu model çözücünün E_T parametresi ve dipolar momenti (μ) ile, kompleksi sabiti (K_E) arasında bir bağıntı kurulmasına imkân vermiştir. Çözücünün E_T parametresi, çözücünün iyonlaşma gücü hakkında bilgi verir. E_T parametresi *Pyridinium-N-phenolbetaine*' nin adsorpsiyon spektrometresi ile hesaplanır [40]. *Pyridinium-N-phenolbetaine* çözücüye adsorbe edilir, bu adsorpsiyon bandındaki en uzun dalga boyunun en yüksek dalga sayısı çözücünün E_T parametresinin sayısal değerine eşittir.

Yüksek E_T değeri yüksek dağılma katsayısına işaret eder. Çözücünün E_T parametresi ve dipolar momentinin yüksek olması yüksek çözme gücüne sahip olduğu anlamına gelir. Bu modelleme aşağıdaki şekilde formüle edilir.

$$K_E = 1.2 * 10^{-6}\, u^{-0,0266}\, E_T^{4,14} \quad (2.22)$$

Çözücünün dipolar momenti (μ), ve E_T parametresi yukarıdaki eşitliğe yazıldığında kompleks sabitinin (K_E) yaklaşık sayısal değerini elde edilir.

Ayrıca çözücünün yüksek kaynama noktasına, molar kütleye ve özgül ağırlığa sahip olması ekstraktanın çözünmesini negatif etkileyeceğinden ekstraksiyonun denge sabitinin sayısal değerini azaltır [41].

Keshav ve arkadaşları, gallik asidin tribütil fosfat ile reaktif ekstraksiyonunu çalışmış, çözücü olarak tolüen, hekzan, etil asetat ve oktanol kullanmıştır. Alifatik ve aromatik hidrokarbon olan n-hekzan ve tolüenin düşük dipol momente ve düşük E_T parametresine sahip olduğunu, esterlerin (etil asetat) ve alkollerin (oktanol) yüksek dipol momente ve E_T değerine sahip olduklarını belirtmiş, yüksek dipol moment ve E_T değerine sahip olan çözücülerin (etil asetat, oktanol) fiziksel ekstraksiyonda daha yüksek verim verdiklerini göstermişlerdir [35].

2.7.5. Göreceli Bazlık Modeli (RBM)

Ekstraksiyon dengesi modellemesi olup, 1:1 kompleks oluşumu tahminini yürütmek amacıyla kullanılır.

$$\log K_E = [\, C1_{HA}\,(pK_B - pK_a) + \log (\, C2_{HA} P_{HA}) \,] \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte ekstraktan-asit-çözücü sistemi için denge davranışı tahmin edilir. C1 ve C2 asitler için kullanılan sabitlerdir. Kompleksin çözünme gücü hidrojen bağları ve iyon çifti oluşumları ile ilgilidir. Asidin ekstraksiyon davranışı ekstraktanın HCl'ye karşı bazlığına (pK_B), asidin ayrışma denge sabitine (pK_a) ve asidin hidrofobisitesine ($\log P_{HA}$) bağlıdır.

Wasewar ve arkadaşları, malonik asidin TBP ile reaktif ekstraksiyonu dengesini çalışmış, ekstraksiyon denge sabitini ($K_{11,exp}$) deneysel olarak hesaplamış, ve deneysel sonuçları Göreceli Bazlık Modelin ($K_{E,RBM}$) sonuçları ile karşılaştırmıştır. Deneysel kompleks sabitleri ile modelin sonuçlarının birbirine oldukça yakın çıktığı belirtilmiştir [21].

Biswajit ve arkadaşları, protokateşik asidin TBP ile reaktif esktraksiyonunu toksik olmayan yağ bazlı çözücüler ile çalışmış, deneysel olarak hesaplanan $K_{11,exp}$ değerleri ile Göreceli Bazlık Modelden hesaplanan $K_{11,RBM}$ değerlerinin maksimum 10% sapma ile uyum gösterdiğini açıklamıştır [42].

2.7.6. Langmuir Model (LM)

$$\frac{C_{HA,org}}{C_{HA,org,max}} = \frac{K_E\ (C_{HA}{}^{a})}{1+ K_E\ (C_{HA}{}^{a})} \tag{2.24}$$

Bu model Eşitlik 2.24 ile ifade edilir. Asidin sulu faz konsantrasyonu (C_{HA}) deneysel prosedürden bilinir. Asidin organik fazdaki konsantrasyonu ($C_{HA,org}$) deneysel hesaplamalardan çıkartılır. Asidin maksimum organik faz konsantrasyonu ($C_{HA,org,maks}$) başlangıç asit konsantrasyonudur. Oluşan kompleksteki asit molekülü sayısının (m), ekstraktan molekülü sayısına (n) oranı *a* ile ifade edilir. Langmuir, Göreceli Bazlık ve Kütle Etkisi Kanunu Modellemelerinin tümü deneysel olarak hesaplanan K_{11} değerinin tahminini yürüten modellemelerdir, dolayısıyla *a* değeri (m:n) burada 1 kabul edilir. Eşitlik 2.24'te değerler yerlerine yerleştirildiğinde Langmuir Modelin kompleks sabitine ($K_{E,\ LM}$) ulaşılır.

Biswajit ve arkadaşları, protokateşik asidin reaktif ekstraksiyonu çalışmalarında K_{11} değerlerini deneysel modele ilaveten Langmuir Modelden de hesaplamış, modelleme sonuçlarının hemen hemen % 10 sapmayla deneysel olarak hesaplanan K_{11} değerleri ile tutarlılık gösterdiğini belirtmiştir [42].

2.7.7. Lineer Çözünmeli Enerji İlişkisi Modeli (LSER MODEL)

Kamlet ve arkadaşları (1983), çözücülerin çözme özelliklerini ölçen parametreleri bir korelasyon içerisinde aşağıdaki denklik ile ifade etmiştir [43]**.**

$$XYZ = XYZ^{0} + P\ (\delta_h)^2 / 100 + s(\pi^{*}+ d\delta) + b\beta + a\alpha \tag{2.25}$$

Denklik 2.25'te;

- δ_h, Hildebrand çözünme parametresi
- π^*, çözününün polarlığının ölçüsü
- δ, dipol-dipol ve dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri

- *a*, çözücünün çözünen ile oluşturduğu hidrojen bağında çözücünün proton verme kabiliyetinin ölçüsü, bir başka deyişle çözücünün asitliğinin ölçüsü
- β, çözücünün çözünen ile oluşturduğu hidrojen bağında çözücünün proton alma kabiliyetinin ölçüsü, diğer bir deyişle çözücünün bazlığının ölçüsü
- P, s, d, a ve b ise çözünenin özellikleridir.

Verilen denklik dağılma katsayısı parametresine uygun bir şekilde düzenlenir ise

$$\ln K_D = \ln K_D^0 + P\,(\delta_h)^2 / 100 + s(\pi^* + d\delta) + b\beta + a\alpha \quad (2.26)$$

denkliği elde edilir. Hildebrand çözünme parametresinin (δ_h) parametresinin etkisi çok düşüktür, eşitlik içerisinde ihmal edilir, böylece LSER modellemesinin son hali Eşitlik 2.27'deki formu alır.

$$\ln K_D = \ln K_D^0 + s(\pi^* + d\delta) + b\beta + a\alpha \quad (2.27)$$

Uslu [44], levülinik asidin TPA/tolüen ile reaktif ekstraksiyonu çalışmasını yürütmüş, dağılma katsayısı değerlerini deneysel hesaplamalara ek olarak LSER modellemeden de hesaplamıştır. Tolüen çözücüsünün π*, β, a, δ değerlerini denklikte yerlerine yerleştirmiştir. LSER model parametreleri olan $\ln K_D^0$, s, d, a ve b değerlerini de denklikte yerleştirdiğinde LSER modelden hesapladığı K_D değerlerinin deneysel olarak hesaplanan K_D değerlerine oldukça yakın olduğunu raporlamıştır.

2.7.8. Kinetik Modelleme

Asit molekülü ile amin molekülü arasındaki kimyasal reaksiyon Eşitlik 2.28 ile belirtilmiştir.

$$HA + R_3N = (R_3N)(HA)_m \quad (2.28)$$

Reaksiyon hızı 2.29'uncu eşitlikte gösterilmiştir.

$$-r_A = -\frac{dC_{HA}}{dt} = k_1 C_{HA}^a C_{HA}^b - k_2 C_C^y \quad (2.29)$$

a, b ve y değerleri deneysel bilgilerden belirlenir. Asidin organik fazdaki konsantrasyonu Eşitlik 2.28'den hesaplanır.

Fiziksel kütle transferi katsayısı (k_L) ekstraksiyonun rejimini belirlemek için gereklidir ancak organik fazda yalnızca çözücü kullanılarak hesaplanması mümkündür. Sürekli sistemlerde diferansiyel kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılır;

$$V_{aq}\frac{dC_{org}}{dt} = k_L A_C (C^*_{org} - C_{org}) \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.30'un integrali alınır ise

$$k_L = \frac{V_{aq}}{A_c t} \int \frac{dC_{org}}{(C^*_{org} - \mathrm{Corg})} \quad (2.31)$$

elde edilir. Burada;

- Ac, karıştırıcı çubuğun kesit alanıdır (m^2).
- V_{aq} sulu fazın hacmidir (m^3).

Bilinenler yukarıdaki eşitliğe yerleştirildiğinde k_L değeri elde edilir. İstatistiksel analizden kütle transferi katsayısı ile karıştırma hızı arasındaki bağıntının çıkarımı yapılmıştır (Eşitlik 2.32).

$$k_L = 1{,}312 * 10^{-3}. N^{3.9} \quad (2.32)$$

Uslu [44], levülinik asidin tolüen çözeltisi varlığında, TPA ile reaktif ekstraksiyonu çalışmasını yürütmüştür. Reaksiyon kinetiği çalışmaları levülinik asit sulu çözeltisi ile TPA/tolüen kombinasyonundan oluşan organik fazın, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıcıda karıştırılması ile yürütülmüştür. Reaksiyon kinetiğini hesaplamak için dört pedallı bir karıştırıcı çubuk kullanılmıştır. Karıştırıcı çubuğun 0,1 m uzunluğunda, 0,07 m çapında olduğu belirtilmiştir. Dört pedallı karıştırıcı çubuk organik ve sulu fazın ara yüzeyinden 1 cm aşağı ve 1 cm yukarı gelecek şekilde konumlandırılmıştır. Daha sonra organik faz sulu faza eklenmiş ve karıştırıcı çubuk ile karıştırma işlemine başlanmıştır. 0,1 N NaOH kullanılarak sulu fazın asit konsantrasyonu periyodik olarak hesaplanmış, organik fazdaki levülinik asit konsantrasyonuna ise kütle denkliği ile ulaşılmıştır. Uslu, hesaplamaları neticesinde karıştırma hızını 0,44 $rev.s^{-1}$ ile 1,88 $rev.s^{-1}$ aralığında bulmuş, bu aralıkta sıvı-sıvı ara fazın düz bir rejime sahip olduğunu ve ara faz yüzey alanının geometrik alana denk olduğunu belirtmiştir.

2.8. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TERMODİNAMİĞİ

Kimyasal reaksiyonlarda ürünlerin enerjisinin reaktanların enerjisinden düşük olması durumunda genellikle bir tepkime gerçekleşir. Kimyasal sistemlerde istemli reaksiyonlarda enerji düşüşü yaşanır, böylece sistemin iç enerjisi (U) azalır. Sistemin iç enerjisi (U), entalpi (H) ile doğrudan bağlantılıdır.

$$U = H + PV \tag{2.33}$$

U = iç enerji (joule),

P = basınç (pascal)

V = hacim (m^3)

Kimyasal reaksiyonlarda basınç ve hacim değişimi kayda alınacak boyutta değildir, istemli reaksiyonlarda iç enerji değişimi doğrudan entalpi değişimi olarak yazılabilir. Örnek vermek gerekir ise, glikoz ile oksijen yandığında ürünlerin enerjileri reaktanların enerjilerinden düşük olduğu için sistemde iç enerji düşüşü yaşanır. Bu enerji düşüşü çevreye ısı enerjisi olarak verilir. Reaksiyon sonucunda iç enerji düşüşünün gerçekleşmesi (entalpinin azalması) ekzotermik durum olarak adlandırılır.

Entropi ise sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Doğa olayları genellikle entropinin artmasına yönelik gerçekleşir. Moleküllerin mikro enerji seviyelerine dağılımları arttıkça (erime, kaynama, çözünme gibi) entropi artar.

Eşitlik 2.34'te entalpi ve entropi değişimi, Gibbs enerjisi değişimi ile korele edilmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.34}$$

$$\Delta G = -RT\ln K_{eq} \tag{2.35}$$

Eşitlik 2.35'te ise Gibbs enerjisi değişiminin denge sabiti ve sıcaklık ile ilişkisi gösterilmiştir. Denklem 2.34, denklem 2.35'e yerleştirilir ise

$$-RT\ln K_{eq} = \Delta H - T\Delta S \tag{2.36}$$

elde edilir. Her iki taraf –RT ile bölünür.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.37)$$

Düşük asit konsantrasyonları için (Z < 0,5) kimyasal denge modellemesi 2.38'te yazılır.

$$Z/(1-Z) = K_{E11}[HA]_{aq} \quad (2.38)$$

Burada Z/(1-Z) değerleri, su faz asit konsantrasyonlarına ($[HA]_{aq}$) çizildiğinde, lineer doğrunun eğimi K_{E11} değerini verir.

Hesaplanan ln K_{E11} değerleri, 1/T değişimlerine karşı çizildiğinde (Eşitlik 2.39), lineer doğrunun eğiminden entalpideki değişime (ΔH), kestiği noktadan ise entropideki değişime ulaşılır (ΔS).

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.39)$$

Yukarıdaki denklik Van't Hoff eşitliğinden türetilmiştir. Van't Hoff eşitliği bir reaksiyonun denge sabitini, entalpi değişimi ve sıcaklıktaki değişim ile korele eder. İstemli reaksiyonlarda ürünlerin iç enerjisi reaktanların iç enerjisinden küçük olduğu için (H2 - H1 <0) entalpi değişimi genellikle negatif değer alır (ΔH < 0). Reaktif ekstraksiyonda serbest asit molekülleri ile serbest ekstraktan molekülleri bir araya gelerek kompleks oluşturduğu için sistem daha düzenli hale gelir. Bu durum entropideki azalmanın (S2 - S1 < 0) açıklamasıdır. Entropideki değişim kompleks oluşumuna dayalı sistemdeki düzenliliğin artmasına bağlı olarak genellikle negatif değer alır.

$$\Delta G = -RTK_{E11} \quad (2.40)$$

Denklem 2.40'tan Gibbs enerji değişimine ulaşılır. Negatif Gibbs değeri reaksiyonun istemli gerçekleştiğini, pozitif değeri istemsiz gerçekleştiğini, sıfır değeri ise ileri ve geri yöndeki reaksiyonların hızlarının eşit olduğunu, bir başka deyiş ile denge halini işaret eder. Gaz sabiti (R) ile sıcaklık (T) değerleri her zaman pozitif değer gösterir. Kompleks sabitleri (K_{E11}) reaktif ekstraksiyonda pozitif değer alır. Reaktif ekstraksiyonda pozitif R, T, K_{E11} değerlerinin görülmesinden dolayı Gibbs enerji değişiminin de negatif değer alması beklenir (Eşitlik 40).

2.9. KARŞIT AKIŞLI SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON KOLONU TASARIMI

Kolon tasarımı sıvı-sıvı ekstraksiyon ayırma işleminin uygulanabilirliğini ölçmek amacı ile yapılır. Bu amaçla gerekli teorik basamak sayısının (NTU) ve çözücü/besleme oranının (S/F) hesabı önem arz eder.

$$(S/F)_{min} = \frac{X_{(H)\ giren} - X_{(H)\ çıkan}}{K_{D(H)}\ X_{(H)\ giren} - Y_{(H)\ giren}} \tag{2.41}$$

Burada;

$X_{(H)\ giren}$:başlangıç asit konsantrasyonu,

$X_{(H)\ çıkan}$:rafinat fazdaki asit konsantrasyonu,

$Y_{(H)\ çıkan}$:ekstrat fazdaki asit konsantrasyonu,

$K_{D(H)}$:asidin dağılma katsayısı,

$(S/F)_{min}$:minimum çözücü/besleme değerini sembolize eder.

Ekstraksiyon işleminde bilinen bir kural olarak $(S/F)_{gerçek}$ değeri, $(S/F)_{min}$ değerinin 1,5 katıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon kolon tasarımı için gerekli teorik basamak sayısı Modifiye Kremser Eşitliği kullanılarak hesaplanır;

$$NTU = \frac{\ln\left[\left(\frac{X_{(H)giren} - Y_{(H)giren}/(K_{D(H)}}{X_{(H)çıkan} - Y_{(H)in}/(K_{D(H)}}\right)(1 - 1/E_X) + \frac{1}{E_X}\right]}{\ln E_X} \tag{2.42}$$

Denklik 2.42'de verilen E_X ayırma faktörüdür.

$$E_X = K_{D(H)} \left(\frac{S}{F}\right)_{gerçek} \tag{2.43}$$

İlk olarak asidin giriş-çıkış konsantrasyonları ve dağılma katsayısı değerleri eşitlik 2.41'de yerleştirilerek $(S/F)_{min}$ değerine ulaşılır. $(S/F)_{min}$ değeri 1,5 ile çarpılarak $(S/F)_{gerçek}$ değerine ulaşılır. $(S/F)_{gerçek}$ değeri Eşitlik 2.43'e yerleştirilerek ayırma faktörü (E_X) hesabı yapılır. Tüm bilinenler Eşitlik 2.42'ye eşitliğine yerleştirildiğinde ekstraksiyonda amaçlanan verime ulaşmak için gereken teorik basamak sayısı (NTU) hesaplanır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. CİS,CİS- MUKONİK ASİT

Tablo 3.1: cis,cis- mukonik asidin fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	$C_6H_6O_4$
Görünümü	Katı
Molekül ağırlığı	142,11
Yoğunluk	1366 kg m^{-3}
Erime noktası	195 °C
Kaynama noktası	345 °C
Suda çözünürlük	1 g/L
Saflık	≥97
Tedarikçi	Sigma Aldrich
Cas numarası	1119-72-8

3.2. TRİ-BÜTİL FOSFAT

Tri-bütil fosfat, organofosforlu bileşikler ailesinde yer alan viskoz bir sıvıdır. Yüksek seçicilik ve çözme kapasitesine sahiptir. Birçok araştırmacı TBP'nin seyreltik çözeltilerden asitleri ekstrakte etmede potansiyel bir bileşik olduğu göstermiştir [45], [41]. Yapısında bulundurduğu fosforil grubu (PO_4^-) ile özellikle zayıf asitlere karşı güçlü Lewis bazı özelliği gösterir.

Tablo 3.2: Tri-bütil fosfatın fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	$C_{12}H_{27}O_4P$
Görünümü	Sıvı
Molekül ağırlığı	266,31 kg.$kmol^{-1}$
Yoğunluk	1366 kg.m^{-3}
Erime noktası	< -80 °C
Kaynama noktası	146 °C
Saflık	≥99
Tedarikçi	Merck
Cas numarası	126-73-8

3.3. TRİ-OKTİL FOSFİN OKSİT

Tablo 3.3: Tri-oktil fosfin oksidin fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	$C_{24}H_{51}OP$
Görünümü	Katı
Molekül ağırlığı	386,64 kg.kmol $^{-1}$
Yoğunluk	861 kg m^{-3}
Erime noktası	50 °C
Kaynama noktası	200 °C
Suda çözünürlük	1 g/L
Saflık	≥99
Tedarikçi	Across Organics
Cas numarası	78-50-2

TOPO suda çözünmez, organik çözücülerde çözünür. Organofosforlu bir bileşiktir. TOPO mükemmel kimyasal stabilitesi, yüksek kaynama noktası ve suda düşük çözünürlüğü ile birçok karboksilik asit reaktif ekstraksiyonu çalışmasında ekstraktan olarak kullanılmıştır. Ayrıca ikincil ve tersiyer aminlere nazaran mikroorganizmalara karşı oluşturduğu toksik etki daha düşüktür [38].

3.4. SEYRELTİCİLER

Alkoller, esterler, ketonlar ve hidrokarbonlu bileşikler karboksilik asit reaktif ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan geleneksel çözücülerdir [25]. Ekstraktanların çoğu viskoz yapıdadır. Çözücüler ekstraktanın viskozite, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerini kontrol ederek oluşan ekstraktan-asit kompleksinin stabil yapısının korunmasını sağlar. Asit-ekstraktan kompleksi organik fazda çözücü içerisinde çözünür.

Son yıllarda karboksilik asit reaktif ekstraksiyonu çalışmalarında geleneksel çözücülere ek olarak toksik olmayan doğal çözücülerin de kullanıldığı görülür. Bu çözücüler organik faz ile organizmanın etkileşimini sınırlandırdığından ekstraktanın mikroorganizma üzerindeki toksik etkisini azaltır. Araştırmacılar yüksek molekül ağırlığa ve düşük polariteye sahip çözücülerin daha düşük toksisite gösterdiğini belirtmiştir. Ayçiçeği yağı, kanola yağı, yer fıstığı yağı, soya fasulyesi yağı, pirinç kepeği yağı kullanılan doğal çözücülere örnek olarak verilir [29].

Tablo 3.4: Seyrelticilerin fiziksel özellikleri

	Seyreltici	Kimyasal Formülü	Saflık	Molekül Ağırlığı (kg.kmol^{-1})	Yoğunluk (kg.m^{-3})	Tedarikçi	Cas numarası
Alkol	1-bütanol	$C_4H_{10}O$	≥99,5	74,12	810	Merck	71-36-3
	izoamil alkol	$C_5H_{12}O$	≥98	88,15	810	Merck	123-51-3
	izobütanol	$C_4H_{10}O$	≥98,5	74,12	802	Merck	78-83-8
Keton	metil etil keton	C_4H_8O	≥99	72,11	805	Merck	78-93-3
	metil izobütil keton	$C_6H_{12}O$	≥99	100,16	800	Merck	108-101-
	diizobütil keton	$C_9H_{18}O$	≥96	142,24	810	Merck	108-83-8
Ester	dimetil glutarat	$C_7H_{12}O_4$	≥99	160,17	1090	Merck	1119-40-0
	etil propiyonat	$C_5H_{10}O_2$	≥99	102,13	890	Merck	105-37-3
	dietil karbonat	$C_5H_{10}O_3$	≥99	118,13	970	Merck	105-58-8
Hidrokarbon	n-hekzan	C_6H_{14}	≥95	86,18	660	Merck	110-54-3

3.5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

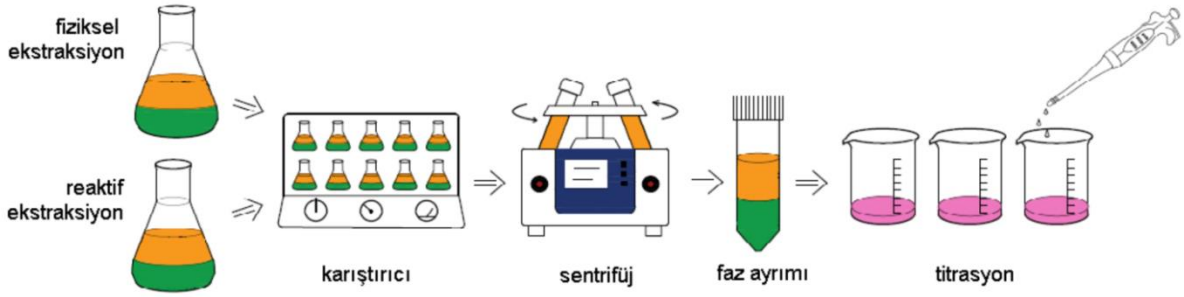
Kullanılan *cis,cis*- mukonik asidin suda maksimum çözünürlüğü tedarikçisi Sigma-Aldrich tarafından 1 g.L^{-1} olarak belirtilmiştir. 1 g mukonik asit 1000 g distile suya yerleştirilerek cis,cis- mukonik asidin ana stok çözeltisini hazırlanmıştır. Mukonik asidin sulu faz konsantrasyonu 0,007 mol.kg^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ana stok asit çözeltisinin karıştırılması ile asidin suda homojen dağılımı sağlanmıştır. Mukonik asit ana stok çözeltisinden 5 mL alınarak 100 mL'lik erlenin içerisine yerleştirilmiştir. Böylece sulu faz hazırlanmıştır. Organik fazı oluşturmak üzere fiziksel ekstraksiyonda ekstraktan kullanılmadan 5 mL çözücü eklenmiştir. Reaktif ekstraksiyonda organik fazı oluşturmak üzere ekstraktan ve çözücüden toplam 5 mL olacak şekilde erlene ilave edilmiştir. Reaktif ekstraksiyonda organik fazın sulu faza hacimsel oranı 1:1 (5mL/5mL) olacak şekilde ekstraktan konsantrasyonu organik faz içerisinde artırılmıştır.

TOPO ile cis,cis- mukonik asidin reaktif ekstraksiyonu deneylerinde TOPO organik fazda 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 gram alınmıştır. TOPO doğada katı halde bulunduğu için gram olarak alınmış, alınan kütlesel miktar (g), hesaplamalara hacimsel miktar (mL) olarak yazılmıştır. Organik faz çözücü ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Sulu ve organik fazı karıştırma işlemi sıcaklık-kontrollü bir çalkalayıcıda (Nüve, ST 30), 2 saat, 25 °C, 250 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Karboksilik asit ekstraksiyonu için gerekli karıştırma süresine literatürdeki benzer çalışmalardan ulaşılmıştır [25]. Karıştırıcıdan alınan sulu-organik faz karışımlarının faz ayrımını gerçekleştirmek üzere numuneler santrifüj cihazına (Nüve, NF 200) yerleştirilmiştir. Santrifüj yoğunluk farkından yararlanarak sıvı-sıvı karışımları ayırmaya yarayan bir tekniktir. Santrifüj işlemi 10 dk, 4000 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Santrifüj cihazından alınan örneklerden sulu fazın ayrılması bir şırınga yardımı ile sağlanmıştır. Ayrılan su fazın pH metre (Mettler Toledo, SevenMulti) ile pH değerine bakılmıştır. Tüm sulu faz pH değerlerinin asidin pK_a değerinden küçük çıktığı görülmüştür. Sulu faz asit tayini için örnekler 0,01 NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titrasyona tabii tutulmuştur. Titrasyon hesaplamaları deneysel hatayı minimumda tutmak için 3 kez tekrarlanmış, ortalamaları alınmıştır. NaOH baz çözeltisi sarfiyatından sulu faz asit konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Kütle denkliği hesaplamalarından organik faza geçen asit konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Denge hesaplamaları ile asidin dağılma katsayısına, yükleme faktörüne ve ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

Fiziksel ekstraksiyonda asidin bölünme katsayısını (P) ve dimerleşme sabitini (D) hesaplamak amaçlanmıştır. P ve D değerlerine ulaşmak için farklı konsantrasyonlarda ana stok mukonik asit çözeltisi hazırlamak gereklidir. Başlangıç 0,007 $mol.kg^{-1}$ başlangıç mukonik asit çözeltisine ek olarak 0,006 $mol.kg^{-1}$ ile 0,005 $mol.kg^{-1}$ mukonik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Organik fazı oluşturmak üzere çözücülerden 5 ml alınmıştır. Takip eden deneysel prosedür reaktif ekstraksiyon deneysel prosedürünün aynısıdır (Şekil 3.1).

Termodinamik parametreleri hesaplamak için artan asit konsantrasyonuna (0,00175 $mol.kg^{-1}$, 0,0035 $mol.kg^{-1}$, 0,007 $mol.kg^{-1}$) artan ekstraktan konsantrasyonu ile çalışılmıştır. TOPO konsantrasyonu 5 mL'lik organik faz içerisinde 0,4, 0,6, 0,8 g olacak şekilde artırılmıştır. TBP organik faz içerisinde 1,5, 2,0, 2,5 mL olacak şekilde artırılmıştır. Ekstraktan-asit kompleksinin oluşumu çalkalayıcı içerisinde gerçekleşir. Kompleks oluşumunun termodinamik parametrelerini hesaplamak için deneyler 20, 25, 30, 35, 40°C'de yapılmıştır.

Deneysel prosedürün devamı fiziksel ve reaktif ekstraksiyon deneysel prosedürünün (Şekil 3.1) aynısıdır.



Şekil 3.1: Deneysel prosedür

4. BULGULAR

Bu bölümde cis,cis- mukonik asidin çözücüler ile fiziksel ekstraksiyonunun sonuçları sunulmuş, TBP ve TOPO ekstraktanları ile yürütülen reaktif ekstraksiyonunun sonuçları verilmiştir. Asit-ekstraktan kompleksi oluşumunun termodinamik parametreleri (ΔH, ΔS, ΔG) sunulmuştur. Karşıt akışlı reaktif sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonu tasarımı için gerekli teorik basamak verilmiştir. Deneysel kompleks sabiti değerleri (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Modeli (K_{MAL}) ile karşılaştırılmıştır.

4.1. FİZİKSEL EKSTRAKSİYONUN SONUÇLARI

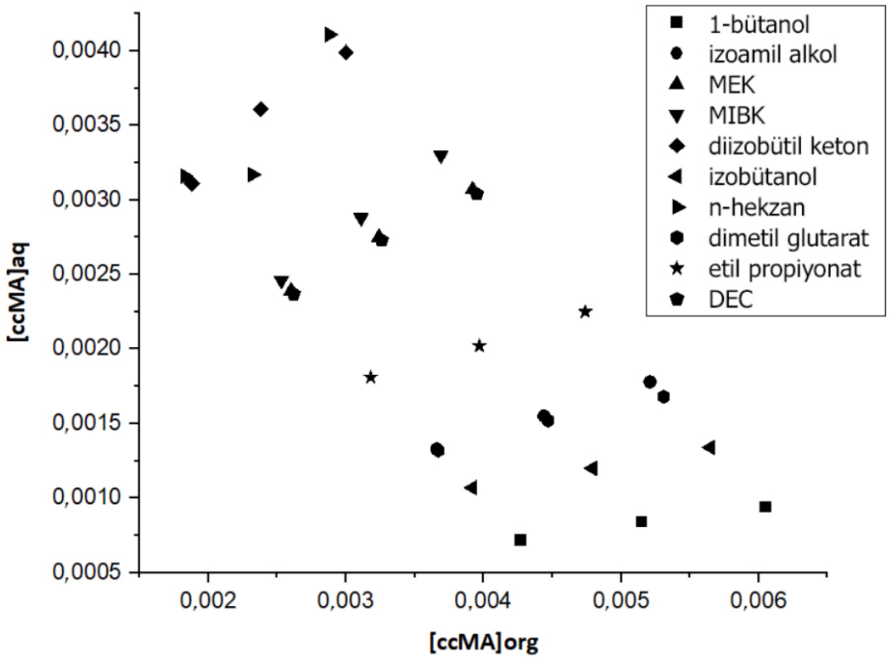
Bu kısımda cis,cis- mukonik asidin organik fazda çözücü olarak alkoller (1-bütanol, izoamil alkol, izobütanol), ketonlar (MEK, MIBK, diizobütil keton), esterler (dimetil glutarat, etil propionat, DEC) ve bir aromatik hidrokarbon (n-hekzan) kullanımı ile yürütülen fiziksel ekstraksiyonuna ait dağılma katsayısı (K_D) ve ekstraksiyon verimi (% E) sonuçları Tablo 4.1'de sunulmuştur. Asidin çözücüler içerindeki bölünme katsayısı (P) ve dimerleşme sabiti (D), iki değişken arasındaki ilişkinin anlamlılığını ölçen regresyon katsayısı (R^2) ile birlikte verilmiştir (Tablo 4.2). Sulu faz asit konsantrasyonunun organik faz asit konsantrasyonuna karşı değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: cis,cis- mukonik asidin fiziksel ekstraksiyonunun sonuçları

Çözücü	$[H]_0$ (mol.kg $^{-1}$)	$[H]_{sulu}$ (mol.kg $^{-1}$)	$[H]_{org}$ (mol.kg $^{-1}$)	K_D	Ort K_D	% E	Ort % E
1-bütanol	0,005	0,00072	0,00427	5,928	6,146	61,119	73,755
	0,006	0,00084	0,00515	6,111		73,661	
	0,007	0,00094	0,00605	6,400		86,486	
izoamil	0,005	0,00133	0,00366	2,756	2,846	52,411	63,477
Alkol	0,006	0,00155	0,00444	2,852		63,466	
	0,007	0,00178	0,00521	2,929		74,553	
MEK	0,005	0,00239	0,00260	1,088	1,180	37,233	46,550
	0,006	0,00275	0,00324	1,177		46,357	
	0,007	0,00307	0,00392	1,275		56,059	
MIBK	0,005	0,00246	0,00253	1,026	1,074	36,178	44,494
	0,006	0,00288	0,00311	1,077		44,462	
	0,007	0,00330	0,00369	1,120		52,842	
diizobütil	0,005	0,00311	0,00188	0,605	0,672	26,948	34,644
Keton	0,006	0,00361	0,00238	0,659		34,048	
	0,007	0,00399	0,00300	0,753		42,936	
izobütanol	0,005	0,00107	0,00392	3,650	3,948	56,070	68,462
	0,006	0,00120	0,00479	3,996		68,557	
	0,007	0,00134	0,00565	4,197		80,759	
***n*-hekzan**	0,005	0,00316	0,00183	0,580	0,636	26,232	33,515
	0,006	0,00317	0,00232	0,630		33,155	
	0,007	0,00411	0,00288	0,699		41,158	
dimetil	0,005	0,00132	0,00367	2,767	2,951	52,466	64,107
glutarat	0,006	0,00152	0,00447	2,923		63,868	
	0,007	0,00168	0,00531	3,164		75,988	
Etil	0,005	0,00181	0,00318	1,762	1,941	45,569	56,699
propionat	0,006	0,00202	0,00397	1,958		56,746	
	0,007	0,00225	0,00474	2,103		67,781	
DEC	0,005	0,00237	0,00262	1,108	1,199	37,545	46,877
	0,006	0,00273	0,00326	1,192		46,626	
	0,007	0,00304	0,00395	1,296		56,461	

Tablo 4.2: cis,cis-mukonik asidin çözücülerdeki bölünme sabiti (P) ve dimerleşme katsayısı (D) sonuçları

Çözücü	P	D	R^2
1-bütanol	4,375	55,510	0,96
izoamil alkol	2,244	38,351	0,99
MEK	0,431	735,991	0,99
MIBK	0,748	100,977	0,99
diizobütil keton	0,085	11370,930	0,95
İzobütanol	1,518	437,953	0,97
n-hekzan	0,184	1823,201	0,98
dimetil glutarat	1,278	338,139	0,96
etil propionat	0,385	2584,669	0,98
DEC	0,443	708,006	0,98



Şekil 4.1: Su faz asit konsantrasyonunun organik faz asit konsantrasyonuna karşı değişimi

4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI

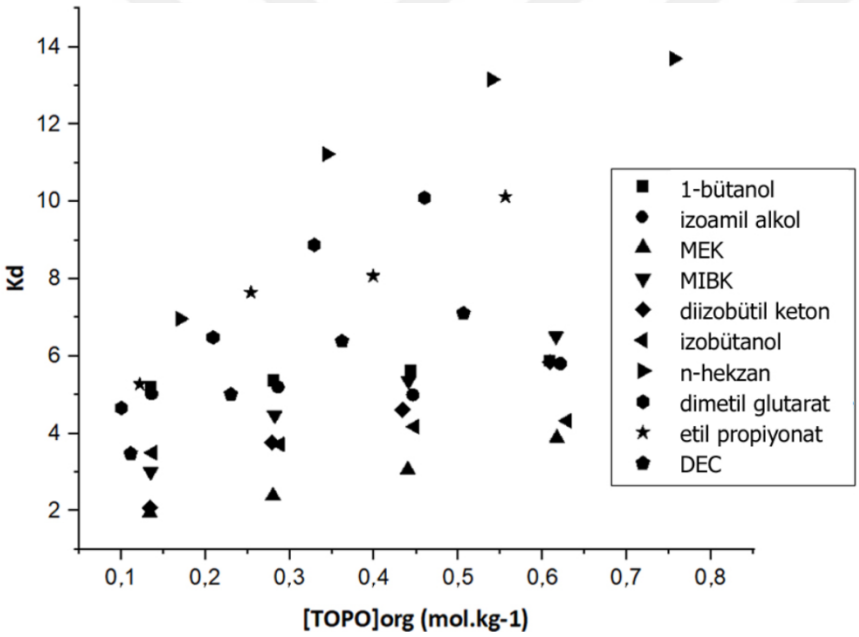
Bu kısımda cis,cis- mukonik asidin TOPO ve TBP ile reaktif ekstraksiyonunun sonuçları sunulmuştur (Tablo 4.3, Tablo 4.4). Dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörünün artan TOPO konsantrasyonuna göre değişimi sırasıyla Şekil 4.2, 4.3, 4.4'te; artan TBP konsantrasyonuna göre değişimi sırasıyla Şekil 4.5, 4.6, 4.7'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: cis,cis- mukonik asidin TOPO/çözücü kombinasyonları ile reaktif ekstraksiyonunun sonuçları

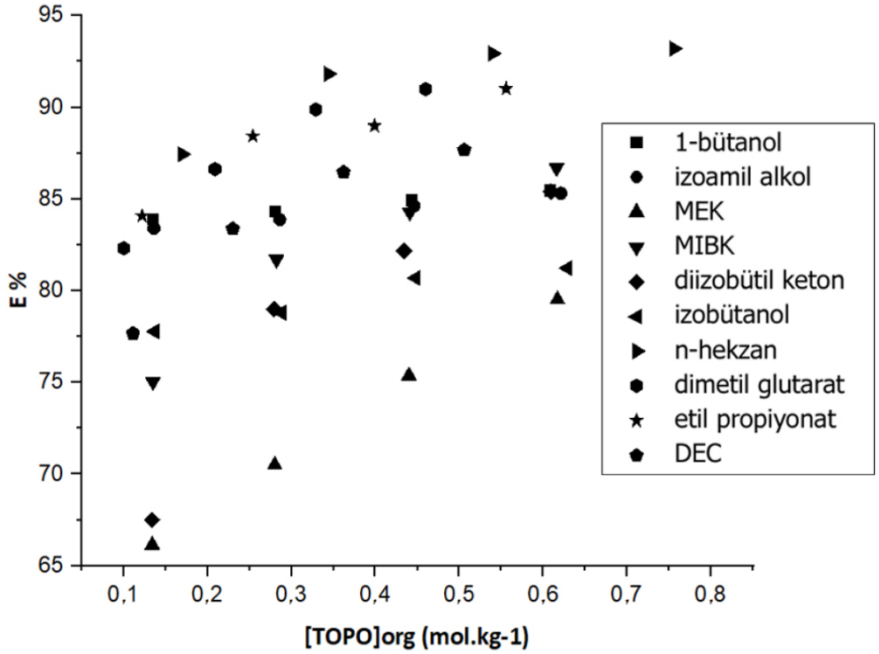
Çözücü	$[TOPO]_{org}$ ($mol.kg^{-1}$)	$[H]_{aq}$ ($mol.kg^{-1}$)	$[H]_{org}$ ($mol.kg^{-1}$)	K_D	Ort K_D	% *E*	Ort % *E*	*Z*
1-bütanol	0,135	0,00112	0,00587	5,200	5,515	83,871	84,627	0,043
	0,281	0,00110	0,00589	5,362		84,282		0,020
	0,444	0,00105	0,00594	5,626		84,909		0,013
	0,609	0,00101	0,00598	5,871		85,447		0,009
izoamil	0,136	0,00116	0,00584	5,028	5,260	83,412	83,305	0,042
Alkol	0,286	0,00113	0,00587	5,205		83,884		0,020
	0,446	0,00108	0,00592	4,999		84,613		0,013
	0,621	0,00103	0,00597	5,808		85,312		0,010
MEK	0,134	0,00236	0,00463	1,953	2,822	66,144	72,887	0,034
	0,280	0,00206	0,00493	2,390		70,504		0,017
	0,440	0,00172	0,00527	3,061		75,380		0,011
	0,617	0,00143	0,00556	3,883		79,520		0,009
MIBK	0,135	0,00174	0,00525	3,006	4,837	75,038	81,929	0,038
	0,282	0,00128	0,00571	4,466		81,706		0,020
	0,441	0,00110	0,00589	5,360		84,277		0,013
	0,616	0,00093	0,00606	6,516		86,695		0,009
diizobütil	0,134	0,00227	0,00472	2,077	4,075	67,509	78,522	0,035
keton	0,279	0,00146	0,00553	3,762		79,004		0,019
	0,434	0,00124	0,00575	4,612		82,181		0,013
	0,609	0,00102	0,00597	5,847		85,395		0,009
izobütanol	0,137	0,00155	0,00544	3,499	3,931	77,777	79,629	0,039
	0,288	0,00148	0,00551	3,719		78,811		0,019
	0,448	0,00135	0,00564	4,18		80,694		0,012
	0,629	0,00131	0,00568	4,328		81,232		0,009
***n*-hekzan**	0,170	0,00087	0,00612	6,966	11,264	87,446	91,351	0,035
	0,344	0,00057	0,00642	11,228		91,822		0,018
	0,540	0,00049	0,00650	13,162		92,939		0,012
	0,756	0,00047	0,00652	13,701		93,197		0,008
dimetil	0,100	0,00123	0,00576	4,657	7,530	82,322	87,457	0,057
glutarat	0,209	0,00093	0,00606	6,484		86,639		0,028
	0,329	0,00070	0,00629	8,879		89,878		0,019
	0,460	0,00063	0,00636	10,099		90,990		0,013

(Tablo 4.3 devam ediyor.)

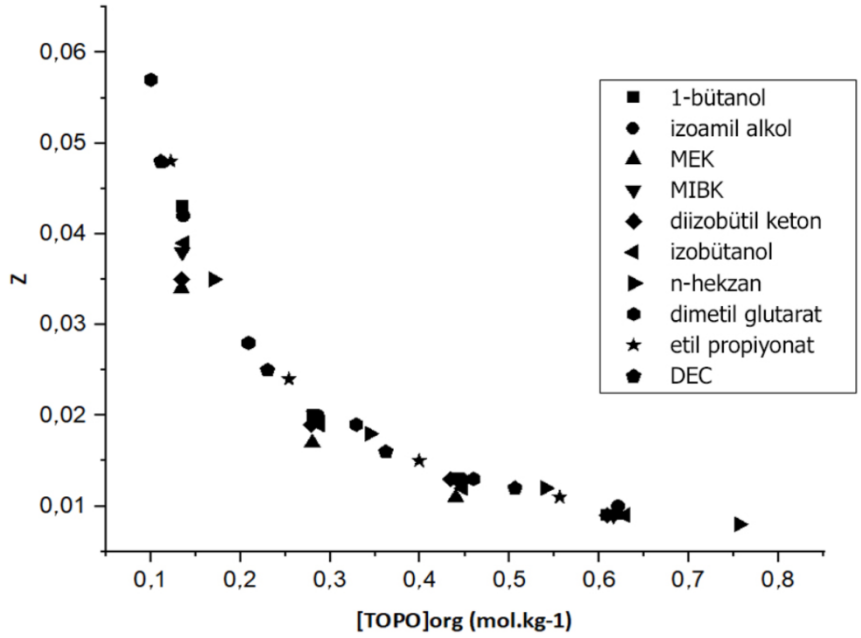
Çözücü	$[TOPO]_{org}$ (mol.kg^{-1})	$[H]_{aq}$ (mol.kg^{-1})	$[H]_{org}$ (mol.kg^{-1})	K_D	Ort K_D	% *E*	Ort % *E*	*Z*
etil	0,122	0,00111	0,00588	5,280	7,781	84,077	88,126	0,048
propionat	0,254	0,00080	0,00619	7,644		88,431		0,024
	0,399	0,00077	0,00622	8,077		88,984		0,015
	0,556	0,00062	0,00637	10,124		91,010		0,011
DEC	0,111	0,00156	0,00543	3,479	5,498	77,674	83,795	0,048
	0,230	0,00116	0,00583	5,014		83,372		0,025
	0,362	0,00094	0,00605	6,388		86,465		0,016
	0,506	0,00086	0,00613	7,109		87,668		0,012



Şekil 4.2: Organik faz TOPO konsantrasyonunun asidin dağılma katsayısına göre değişimi



Şekil 4.3: Organik faz TOPO konsantrasyonunun ekstraksiyon verimlerine göre değişimi



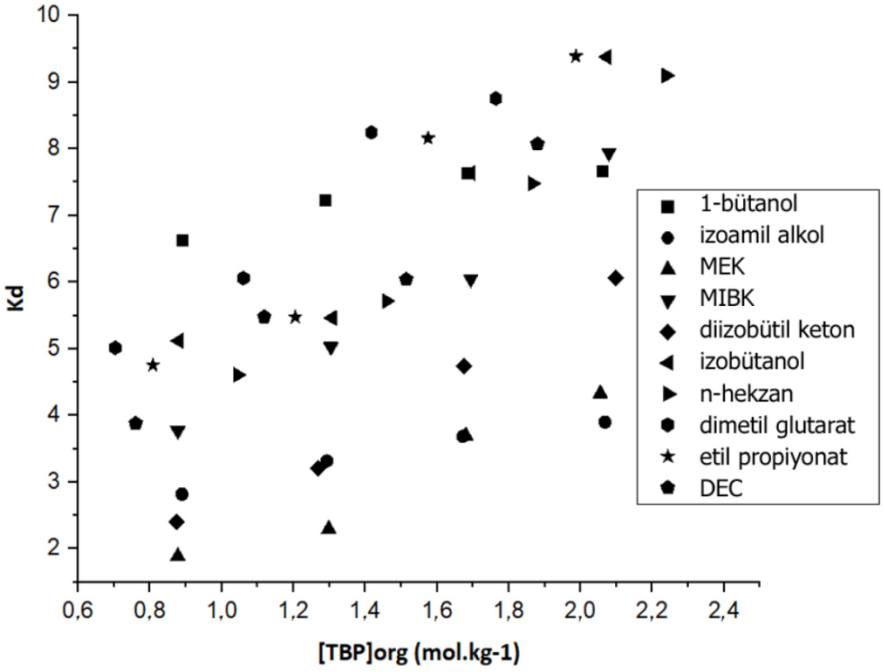
Şekil 4.4: Organik faz TOPO konsantrasyonunun yükleme faktörlerine göre değişimi

Tablo 4.4: cis,cis- mukonik asidin TBP/çözücü kombinasyonları ile reaktif ekstraksiyonunun sonuçları

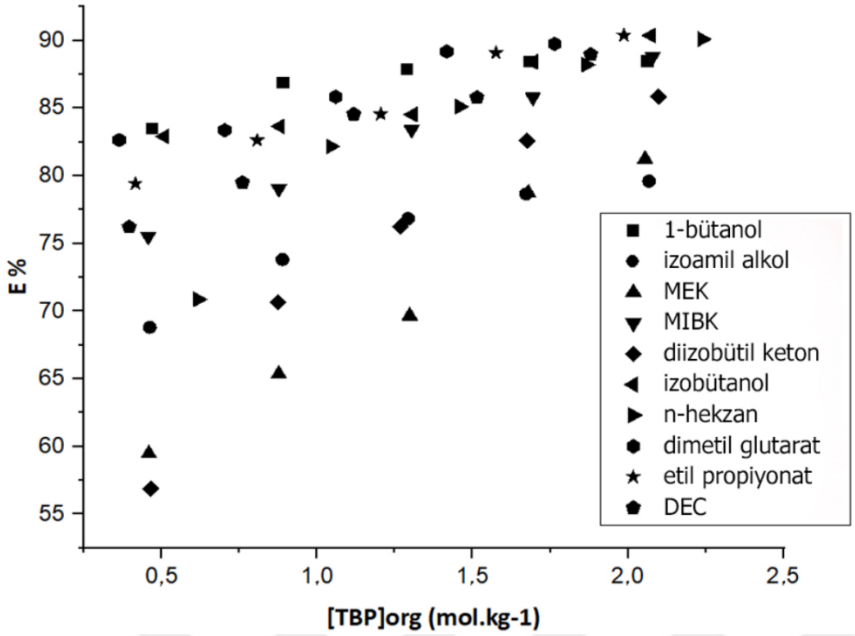
Çözücü	$[TBP]_{org}$ mol.kg^{-1}	$[H]_{aq}$ mol.kg^{-1}	$[H]_{org}$ mol.kg^{-1}	K_D	Ort K_D	% E	Ort % E	Z
1-bütanol	0,471	0,00115	0,00584	5,051	6,838	83,474	87,013	0,012
	0,892	0,00091	0,00608	6,625		86,885		0,006
	1,289	0,00085	0,00614	7,220		87,835		0,004
	1,685	0,00081	0,00618	7,634		88,419		0,003
	2,063	0,00080	0,00619	7,659		88,451		0,003
izoamil alkol	0,462	0,00218	0,00481	2,206	3,186	68,808	75,546	0,010
	0,889	0,00183	0,00516	2,819		73,816		0,005
	1,293	0,00162	0,00537	3,319		76,846		0,004
	1,672	0,00149	0,00550	3,686		78,659		0,003
	2,068	0,00142	0,00557	3,902		79,602		0,002
MEK	0,459	0,00283	0,00416	1,468	2,736	59,488	70,897	0,009
	0,877	0,00242	0,00457	1,887		65,366		0,005
	1,298	0,00212	0,00487	2,296		69,668		0,003
	1,680	0,00148	0,00551	3,699		78,721		0,003
	2,055	0,00131	0,00568	4,331		81,242		0,002
MIBK	0,457	0,00171	0,00528	3,085	5,176	75,522	82,524	0,011
	0,877	0,00146	0,00553	3,774		79,053		0,006
	1,304	0,00116	0,00583	5,029		83,415		0,004
	1,694	0,00099	0,00600	6,049		85,813		0,003
	2,079	0,00078	0,00621	7,942		88,816		0,002
diizobütil keton	0,466	0,00301	0,00398	1,318	3,548	56,877	74,438	0,008
	0,874	0,00205	0,00494	2,406		70,645		0,005
	1,268	0,00166	0,00533	3,206		76,229		0,004
	1,675	0,00121	0,00578	4,742		82,586		0,003
	2,098	0,00099	0,00600	6,068		85,853		0,002
izobütanol	0,509	0,00119	0,00580	4,852	6,491	82,913	85,979	0,011
	0,880	0,00114	0,00585	5,120		83,662		0,006
	1,307	0,00108	0,00591	5,464		84,530		0,004
	1,694	0,00081	0,00618	7,638		88,423		0,003
	2,073	0,00067	0,00632	9,380		90,366		0,003
***n*-hekzan**	0,617	0,00203	0,00496	2,432	5,868	70,870	83,293	0,008
	1,044	0,00124	0,00575	4,610		82,175		0,005
	1,459	0,00104	0,00595	5,717		85,113		0,004
	1,866	0,00082	0,00617	7,480		88,207		0,003
	2,239	0,00069	0,00630	9,101		90,099		0,002
dimetil glutarat	0,364	0,00121	0,00578	4,764	6,569	82,652	86,161	0,015
	0,703	0,00116	0,00583	5,016		83,379		0,008
	1,060	0,00099	0,00600	6,061		85,839		0,005
	1,417	0,00075	0,00624	8,246		89,185		0,004
	1,764	0,00071	0,00628	8,758		89,751		0,003

(**Tablo 4.4** devam ediyor.)

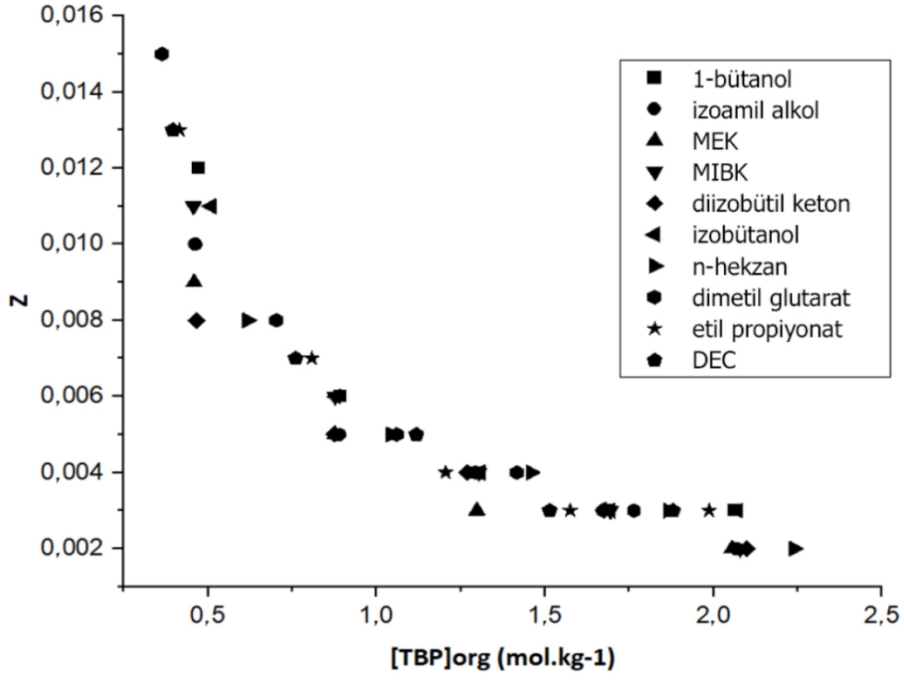
Çözücü	$[TBP]_{org}$ mol.kg^{-1}	$[H]_{aq}$ mol.kg^{-1}	$[H]_{org}$ mol.kg^{-1}	K_D	Ort K_D	% E	Ort % E	Z
etil propionat	0,416	0,00143	0,00556	3,863	6,328	79,437	85,214	0,013
	0,808	0,00121	0,00578	4,755		82,623		0,007
	1,205	0,00108	0,00591	5,475		84,555		0,004
	1,575	0,00076	0,00623	8,158		89,081		0,003
	1,987	0,00067	0,00632	9,389		90,375		0,003
DEC	0,396	0,00166	0,00533	3,205	5,336	76,220	83,017	0,013
	0,760	0,00143	0,00556	3,882		79,518		0,007
	1,118	0,00108	0,00591	5,480		84,568		0,005
	1,514	0,00099	0,00600	6,042		85,800		0,003
	1,880	0,00077	0,00622	8,073		88,979		0,003



Şekil 4.5: Organik faz TBP konsantrasyonunun cis,cis-mukonik asidin dağılma katsayısına göre değişimi



Şekil 4.6: Organik faz TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine göre değişimi



Şekil 4.7: Organik faz TBP konsantrasyonunun yükleme faktörlerine göre değişimi

4.3. TERMODİNAMİK ÇALIŞMASININ SONUÇLARI

Bu bölümde cis,cis- mukonik asidin TOPO ve TBP ekstraktanları ile farklı sıcaklıklardaki reaktif ekstraksiyonunun sonuçları sunulmuştur (Tablo 4.5, Tablo 4.7). TOPO en yüksek verimi n-hekzan ile vermiştir, TBP en yüksek verimi etil propionat ile vermiştir. Termodinamik çalışmaları TOPO/n-hekzan, TBP/etil propionat kombinasyonları ile yürütülmüştür. TOPO'nun miktarı organik fazda sırasıyla 0,4, 0,6, 0,8 g alınmış, organik faz n-hekzan ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Benzer şekilde TBP organik fazda sırasıyla 1,5, 2,0, ve 2,5 mL alınmış, organik faz etil propionat ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Deneysel çalışmaların hesaplamaları ile asit-ekstraktan kompleksi oluşumunun iç mekanizmasını belirleyen termodinamiksel değerlere (ΔH, ΔS, ΔG) ulaşılmıştır (Tablo 4.6, Tablo 4.8).

Tablo 4.5: cis,cis-mukonik asidin TOPO/n-hekzan ile termodinamik çalışmasının dağılma katsayısı, yükleme faktörü, ekstraksiyon verimi sonuçları

***T* (°C)**	**$[TOPO]_{org}$ mol.kg^{-1}**	**$[H]_{in}$ mol.kg^{-1}**	**$[H]_{aq}$ mol.kg^{-1}**	**$[H]_{org}$ mol.kg^{-1}**	***K_D***	***% E***	***Z***
20	0,77156	0,00175	0,00035	0,00139	3,885	19,882	0,00180
	0,82383	0,0035	0,00040	0,00309	7,634	44,209	0,00375
	0,89811	0,007	0,00044	0,00655	14,664	93,616	0,00729
25	0,77339	0,00175	0,00031	0,00143	4,569	20,510	0,00185
	0,82280	0,0035	0,00033	0,00316	9,423	45,203	0,00384
	0,89889	0,007	0,00040	0,00659	16,339	94,232	0,00733
30	0,74313	0,00175	0,00013	0,00161	12,031	23,081	0,00217
	0,73650	0,0035	0,00019	0,00330	17,123	47,241	0,00448
	0,71315	0,007	0,00029	0,00670	22,985	95,830	0,00940
35	0,74325	0,00175	0,00025	0,00149	5,899	21,376	0,00201
	0,73747	0,0035	0,00028	0,00321	11,346	45,950	0,00436
	0,77883	0,007	0,00031	0,00668	21,392	95,534	0,00858
40	0,74439	0,00175	0,00031	0,00143	4,612	20,545	0,00193
	0,74562	0,0035	0,00033	0,00316	9,454	45,217	0,00424
	0,77186	0,007	0,00035	0,00664	18,612	94,901	0,00860

Tablo 4.6: cis,cis-mukonik asidin TOPO/n-hekzan ile termodinamik çalışmasının kompleks sabiti (K_E), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) sonuçları

T (°C)	T (K)	$1/T$ (K^{-1})	K_E	$\ln K_E$	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	ΔG ($J.mol^{-1}K^{-1}$)
20	293	0,00341	62,07	4,128	-4863,9	-35,523	-9838,105
25	298	0,00335	59,47	4,085			-9901,762
30	303	0,00330	46,858	3,847			-9481,323
35	308	0,00324	112,538	4,723			-11832,399
40	313	0,00319	149,203	5,005			-12742,439

Tablo 4.7: cis,cis- mukonik asidin TBP/etil propionat ile termodinamik çalışmasının dağılma katsayısı, yükleme faktörü, ekstraksiyon verimi sonuçları

T (°C)	$[TBP]_{org}$ $mol.kg^{-1}$	$[H]_{in}$ $mol.kg^{-1}$	$[H]_{aq}$ $mol.kg^{-1}$	$[H]_{org}$ $mol.kg^{-1}$	K_D	% E	Z
20	1,951	0,00175	0,00080	0,00619	7,647	69,231	0,00060
	1,941	0,0035	0,00063	0,00286	4,553	81,993	0,00147
	1,954	0,007	0,00053	0,00121	2,250	88,435	0,00316
25	1,956	0,00175	0,00073	0,00626	8,530	75,249	0,00318
	1,948	0,0035	0,00051	0,00298	5,738	85,160	0,00152
	1,964	0,007	0,00043	0,00131	3,040	89,507	0,00067
30	1,957	0,00175	0,00069	0,00630	9,071	77,715	0,00322
	1,952	0,0035	0,00047	0,00302	6,372	86,435	0,00154
	1,957	0,007	0,00038	0,00136	3,487	90,070	0,000694
35	2,199	0,00175	0,00071	0,00628	8,739	74,294	0,00316
	2,188	0,0035	0,00058	0,00291	4,986	83,296	0,00148
	2,176	0,007	0,00044	0,00130	2,890	89,732	0,00067
40	2,195	0,00175	0,00076	0,00623	8,121	69,033	0,00316
	2,223	0,0035	0,00063	0,00286	4,542	81,955	0,00149
	2,187	0,007	0,00054	0,00120	2,229	89,036	0,00062

Tablo 4.8: cis,cis- mukonik asidin TBP/etil propionat ile termodinamik çalışmasının kompleks sabiti (K_E), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) sonuçları

T (°C)	T (K)	1/T (K^{-1})	K_E	lnK_E	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	ΔG ($J.mol^{-1}K^{-1}$)
20	293	0,00341	8,345	2,121	-0,01052	-0,06556	-19888,321
25	298	0,00335	8,261	2,111			-20024,102
30	303	0,00330	8,173	2,100			-20143,192
35	308	0,00324	9,316	2,231			-23339,113
40	313	0,00319	11,387	2,432			-28990,641

4.4. KARŞIT AKIŞLI SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON KOLONU TASARIMININ SONUÇLARI

Bu kısımda karşıt akışlı reaktif sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonu tasarımı için gerekli minimum çözücü/besi oranı (min S/F), gerçek çözücü/besi oranı (act S/F), teorik basamak sayısı (NTU) hesaplamalarının sonuçları sunulmuştur. Kolon tasarımı için gerekli veriler (min S/F, act S/F, NTU) ekstraktanların çözücüler içerisindeki en yüksek verimi verdiği reaktif ekstraksiyon deneylerinin sonuçlarından yola çıkarak hesaplanmıştır. En yüksek verime TOPO ile 0,8 g, TBP ile 2,5 mL kullanımı ile ulaşılmıştır. Hesaplanan ekstraksiyon verimlerini karşılamak için gerekli kolon tasarımı verileri Tablo 4.9' da sunulmuştur.

Tablo 4.9: cis,cis- mukonik asidin ekstraksiyon kolonunun tasarımı için gerekli veriler

Ekstraktan	Çözücü	x_{out} ($mol.kg^{-1}$)	K_D	$(S/F)_{min}$	$(S/F)_{act}$	E_X	NTU
TOPO	1-bütanol	0,00101	5,871	0,145	0,218	1,281	3,339
	izoamil alkol	0,00103	5,808	0,146	0,220	1,279	3,320
	MEK	0,00143	3,883	0,204	0,307	1,192	2,762
	MIBK	0,00093	6,516	0,133	0,199	1,300	3,496
	diizobütil keton	0,00102	5,847	0,146	0,219	1,280	3,333
	izobütanol	0,00131	4,328	0,187	0,281	1,218	2,906
	n-hekzan	0,00047	13,701	0,068	0,102	1,397	4,743
	dimetil glutarat	0,00063	10,099	0,090	0,135	1,364	4,205
	etil propionat	0,00062	10,124	0,089	0,134	1,365	4,210
	DEC	0,00086	7,109	0,123	0,184	1,315	3,631

(**Tablo 4.9** devam ediyor.)

Ekstraktan	Çözücü	x_{out} (mol.kg^{-1})	K_D	$(S/F)_{min}$	$(S/F)_{act}$	E_X	NTS
TBP	1-bütanol	0,00080	7,659	0,115	0,173	1,326	3,748
	izoamil alkol	0,00142	3,902	0,203	0,305	1,194	2,769
	MEK	0,00131	4,331	0,187	0,281	1,218	2,907
	MIBK	0,00078	7,942	0,111	0,167	1,332	3,807
	diizobütil keton	0,00099	6,068	0,141	0,212	1,287	3,388
	izobütanol	0,00067	9,380	0,096	0,144	1,355	4,081
	n-hekzan	0,00069	9,101	0,099	0,148	1,351	4,030
	dimetil glutarat	0,00071	8,758	0,102	0,153	1,346	3,966
	etil propionat	0,00067	9,389	0,096	0,144	1,355	4,082
	DEC	0,00077	8,073	0,110	0,165	1,334	3,833

4.5. DENEYSEL MODELLEME İLE SONUÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI

Bu bölümde cis,cis- mukonik asidin deneysel model ile hesaplanan kompleks sabitleri (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Model (MAL) ile hesaplanan kompleks sabitleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Tablo 4.10: TOPO ekstraktanının Deneysel Kompleks Sabiti Değerlerinin (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Model Değerleri (K_{MAL}) ile Karşılaştırılması

Çözücü	$TOPO_{org}$	H_{aq}	Z	K_{11}	K_{21}	K_{MAL}
1-bütanol	0,135	0,00112	0,043	20,87	60024,85	6,02
	0,281	0,00110	0,020			
	0,444	0,00105	0,013			
	0,609	0,00101	0,009			
İzoamil alkol	0,136	0,00116	0,042	20,14	47858,59	5,88
	0,286	0,00113	0,020			
	0,446	0,00108	0,013			
	0,621	0,00103	0,010			
MEK	0,134	0,00236	0,034	10,17	7291,54	4,46
	0,280	0,00206	0,017			
	0,440	0,00172	0,011			
	0,617	0,00143	0,009			
MIBK	0,135	0,00174	0,038	17,47	14192,09	8,12
	0,282	0,00128	0,020			
	0,441	0,00110	0,013			
	0,616	0,00093	0,009			
Diizobütil keton	0,134	0,00227	0,035	13,81	6437,79	8,12
	0,279	0,00146	0,019			
	0,434	0,00124	0,013			
	0,609	0,00102	0,009			

(**Tablo 4.10** devam ediyor.)

Çözücü	$TOPO_{org}$	H_{aq}	Z	K_{11}	K_{21}	K_{MAL}
İzobütanol	0,137	0,00155	0,039	14,74	41831,11	4,57
	0,288	0,00148	0,019			
	0,448	0,00135	0,012			
	0,629	0,00131	0,009			
n-hekzan	0,170	0,00087	0,035	33,53	48730,93	16,59
	0,344	0,00057	0,018			
	0,540	0,00049	0,012			
	0,756	0,00047	0,008			
Dimetil Glutarat	0,100	0,00123	0,057	37,67	41140,84	3,31
	0,209	0,00093	0,028			
	0,329	0,00070	0,019			
	0,460	0,00063	0,013			
Etil propionat	0,122	0,00111	0,048	33,08	47735,29	12,30
	0,254	0,00080	0,024			
	0,399	0,00077	0,015			
	0,556	0,00062	0,011			
DEC	0,111	0,00156	0,048	24,82	22366,80	10,11
	0,230	0,00116	0,025			
	0,362	0,00094	0,016			
	0,506	0,00086	0,012			

Tablo 4.11: TBP ekstraktanının Deneysel Kompleks Sabiti Değerlerinin (K_{11}, K_{21}) Kütle Etkisi Model Değerleri (K_{MAL}) ile Karşılaştırılması

Çözücü	TBP_{org}	H_{aq}	Z	K_{11}	K_{21}	K_{MAL}
1-bütanol	0,471	0,00115	0,012	7,19	13531,43	6,45
	0,892	0,00091	0,006			
	1,289	0,00085	0,004			
	1,685	0,00081	0,003			
	2,063	0,00080	0,003			
İzoamil alkol	0,462	0,00218	0,010	3,27	2813,23	2,95
	0,889	0,00183	0,005			
	1,293	0,00162	0,004			
	1,672	0,00149	0,003			
	2,068	0,00142	0,002			
MEK	0,459	0,00283	0,009	2,46	998,03	2,29
	0,877	0,00242	0,005			
	1,298	0,00212	0,003			
	1,680	0,00148	0,003			
	2,055	0,00131	0,002			
MIBK	0,457	0,00171	0,011	5,03	3781,68	4,46
	0,877	0,00146	0,006			
	1,304	0,00116	0,004			
	1,694	0,00099	0,003			
	2,079	0,00078	0,002			
Diizobütil keton	0,466	0,00301	0,008	2,78	708,43	2,75
	0,874	0,00205	0,005			
	1,268	0,00166	0,004			
	1,675	0,00121	0,003			
	2,098	0,00099	0,002			
İzobütanol	0,509	0,00119	0,011	6,25	6289,96	5,75
	0,880	0,00114	0,006			
	1,307	0,00108	0,004			
	1,694	0,00081	0,003			
	2,073	0,00067	0,003			

(**Tablo 4.11** devam ediyor.)

Çözücü	TBP_{org}	H_{aq}	Z	K_{11}	K_{21}	K_{MAL}
n-hekzan	0,617	0,00203	0,008	4,06	1529,79	3,98
	1,044	0,00124	0,005			
	1,459	0,00104	0,004			
	1,866	0,00082	0,003			
	2,239	0,00069	0,002			
Dimetil glutarat	0,364	0,00121	0,015	8,34	9786,87	6,45
	0,703	0,00116	0,008			
	1,060	0,00099	0,005			
	1,417	0,00075	0,004			
	1,764	0,00071	0,003			
Etil propionat	0,416	0,00143	0,013	6,72	6125,15	5,75
	0,808	0,00121	0,007			
	1,205	0,00108	0,004			
	1,575	0,00076	0,003			
	1,987	0,00067	0,003			
DEC	0,396	0,00166	0,013	6,00	4600,82	5,01
	0,760	0,00143	0,007			
	1,118	0,00108	0,005			
	1,514	0,00099	0,003			
	1,880	0,00077	0,003			

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. FİZİKSEL EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Tüm çözücü/asit kombinasyonlarında asidin başlangıç konsantrasyonu arttıkça asidin dağılma katsayısı ve verimi artmıştır. Asit konsantrasyonu ile dağılma katsayısındaki artışın paralellik göstermesi asidin organik faza geçişini sağlayan itici gücün artışı ile açıklayabiliriz.

Asidin çözücülerdeki dağılma katsayısı ortalamaları sırasıyla 1-bütanol > izobütanol > dimetil glutarat > izoamil alkol > etil propionat > DEC > MEK > MIBK > diizobütil keton > *n*-hekzan olarak belirlenmiştir. En yüksek dağılma katsayısına 1- bütanol (K_D=6,146) ile en düşük dağılma katsayısına *n*-hekzan (K_D=0,636) ile ulaşılmıştır. Çözücülerin ekstraksiyon verimi sıralaması dağılma katsayısı sıralaması ile paralellik göstermiştir.

Alkoller fiziksel ekstraksiyonda ester, keton ve hidrokarbonlu bileşiklerden daha etkili bulunmuştur. Asit molekülleri kendi aralarında dimer oluşturur. Çözücü-asit etkileşimleri asit-asit etkileşimlerini domine eder ise daha yüksek sayıda asit molekülü organik faza transfer olacağından fiziksel ekstraksiyonun verimi artar. Bu noktada alkollerin asit-asit etkileşimlerini diğer çözücü türlerine nazaran daha etkili bir şekilde domine ettikleri görülür. En düşük ekstraksiyon verimini n-hekzan vermiştir. Bu durum n-hekzanın düşük çözme kapasitesi ve kurduğu zayıf etkileşimler ile açıklanır. Literatürde de fiziksel ekstraksiyon çalışmalarında hekzan ve tolüen gibi inaktif çözücülerin alkol ve esterlere nazaran daha düşük dağılma katsayısı verdiği belirtilmiştir [23,35]. Bu durum karboksilik asidin suya ilgisinin inaktif çözücüye olan ilgisinden yüksek olması ile açıklanır.

Fiziksel ekstraksiyon sonuçlarından asidin ayrışma katsayısı (P) ile dimerleşme sabitinin (D) ters ilişkili olduğu çıkartılmıştır. Yüksek ayrışma katsayısı (P) asidin çözücü içerisinde yüksek miktarda ayrışarak çözücü tarafından kolay ekstrakte edilebildiğini, diğer bir ifade ile fiziksel ekstraksiyonda kullanılan çözücünün etkili olduğunu gösterir. Benzer şekilde yüksek dimerleşme sabiti de asidin dimer oluşturarak çözücüye karşı direnç gösterdiğini, çözücünün asit-asit etkileşimlerini domine edemediğini gösterir. Düşük dimerleşme sabiti ise çözücünün asit ile kurduğu iyon çifti etkileşimlerinin ve hidrojen bağlarının güçlü olduğunu gösterir. Bu noktada fiziksel ekstraksiyonda etkin çözücü seçimi için yüksek ayrışma katsayısı (P) ve

düşük dimerleşme sabiti (D) değerleri aranır. Deneysel sonuçlardan da desteklendiği üzere en yüksek ayrışma katsayısı (P) ve en düşük dimerleşme sabiti (D) değerlerine en yüksek fiziksel ekstraksiyon verimlerini veren 1-butanol ve izoamil alkol ile ulaşılmıştır.

5.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

TOPO ve TBP organafosforlu bileşikler ailesinden olup, karboksilik asit reaktif ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan ekstraktanlardır [15,35].

Reaktif ekstraksiyon çalışmalarında TOPO çözücü içerisinde % 4 ile % 16 (v/v), TBP çözücü içerisinde % 10 ile % 50 (v/v) oranında çeşitlendirilmiştir. Organofosforlu bileşiklerin yapılarında bulunan fosforil grubu ($=PO_4^-$), zayıf asitlere karşı güçlü Lewis bazı özelliği gösterir. Ara fazda hidrojen bağları ve iyon çifti etkileşimleri ile asit-baz kompleksi oluşur. Daha sonra oluşan kompleks ara fazdan organik faza transfer olur ve organik fazda çözücü içerisinde çözünür. Reaktif ekstraksiyon çalışmaları sonuçlarına bakıldığında organik faza ekstraktan eklemenin ekstraksiyonun verimini önemli ölçüde artırdığını gözlenmiştir. Mukonik asidin n-hekzan ile fiziksel ekstraksiyonu çalışmasında dağılma katsayısı 0,69 gibi küçük bir değer gösterirken, TOPO ve TBP asidin dağılma katsayısını sırasıyla 13,70 ve 9,10 değerlerine yükseltmiştir. Dağılma katsayısındaki benzer artış diizobütil keton ve dietil karbonat çözücü/ekstraktan kombinasyonlarında da gözlenmiştir.

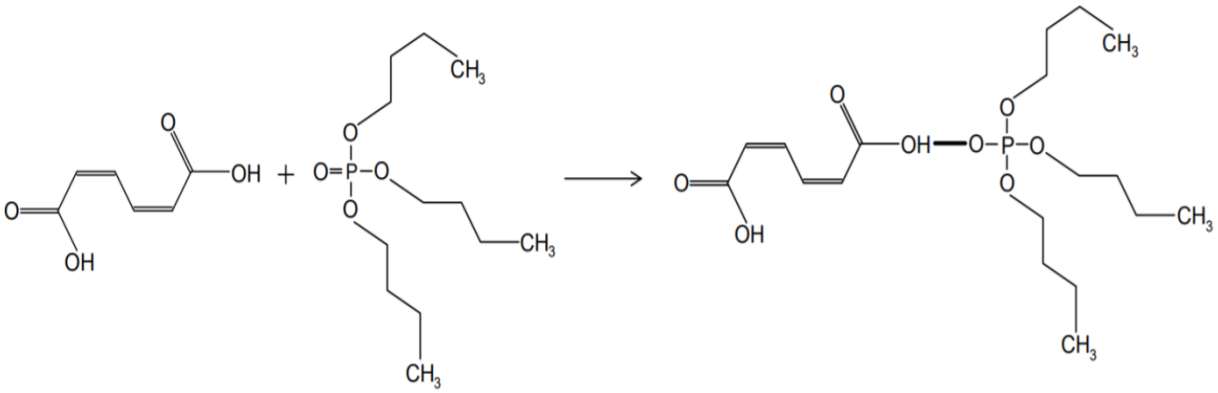
Organik fazdaki ekstraktanın çözücüye hacimsel oranı ekstraksiyon veriminde önemlidir. En etkili ekstraktan/çözücü kombinasyonuna ulaşmak amacıyla ekstraktanın çözücü içerisindeki konsantrasyonu artırılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. En yüksek dağılma katsayısına (K_D=13,70), 0,75 mol.kg^{-1} TOPO konsantrasyonunda n-hekzan ile ulaşılmıştır. Benzer şekilde TBP için en yüksek dağılma katsayısına (K_D=9,38) etil propiyonat çözücüsü ile 1,98 mol.kg^{-1} TBP konsantrasyonunda ulaşılmıştır. TOPO'nun ekstraksiyon verimi % 66,14-93,19 aralığında kaydedilmiştir. TBP'nin ekstraksiyon verimi % 56,87-90.37 aralığında hesaplanmıştır. Ekstraktan konsantrasyonu çözücü içerisinde ancak bir noktaya kadar artırılabilir, bu aralıkta çözücünün oluşan asit-ekstraktan kompleksini çözüyor olması gerekir, aksi takdirde ekstraktan viskoz yapısından dolayı ekstraksiyon işlevi gösteremez.

Ekstraktan konsantrasyonu ile ekstraksiyon verimi arasındaki grafikler incelendiğinde parabolik bir ilişki olduğu görülür. Reaktif ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan ekstraktan miktarı baz alındığında TOPO (% 4-16 v/v) ekstraktanının TBP (% 10-50 v/v)

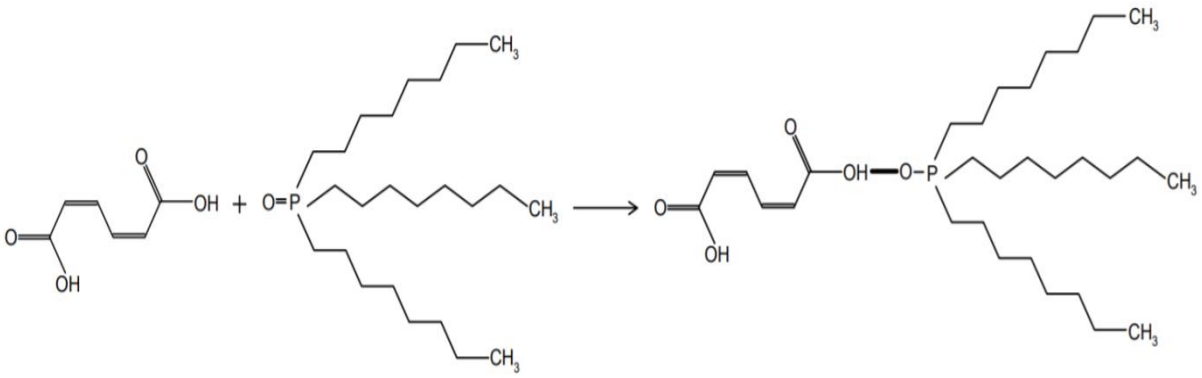
ekstraktanından daha yüksek verim gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yükleme faktörü değerleri tüm hesaplamalarda 0,5'ten küçük çıkmıştır. Bu durum ekstraktanın asit ile aşırı yüklenmediğinin işaretidir.

5.3. DENEYSEL MODELLEME İLE KÜTLE ETKİSİ MODEL SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Asit-ekstraktan kompleksi asit molekülünün uç tarafındaki karboksil grubu ile ekstraktan molekülünün fosfat grubu arasında oluşur. TBP ve TOPO için 1:1 asit/ekstraktan kompleksi oluşumu sırasıyla şekil 5.1 ve 5.2'de gösterilmiştir.



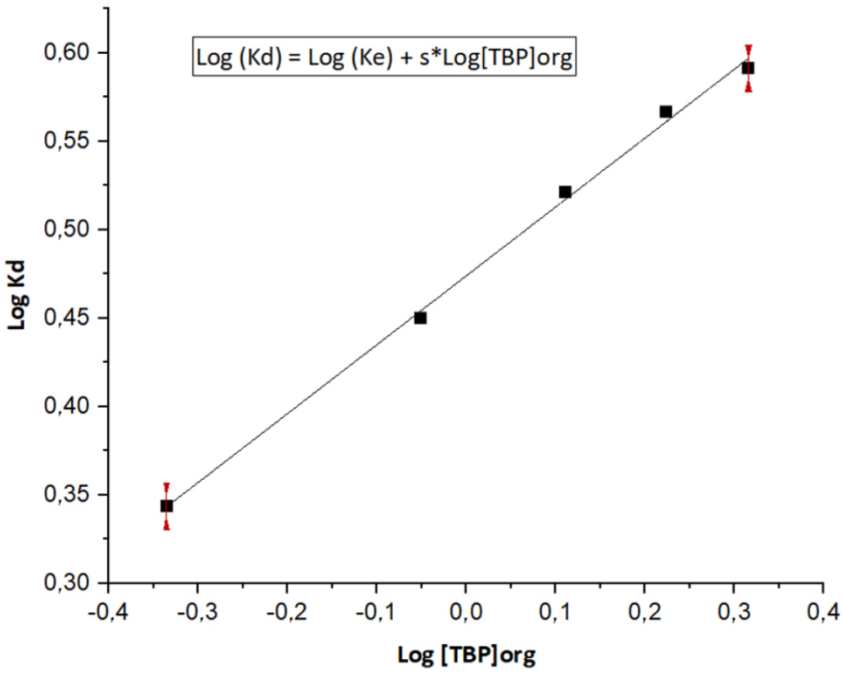
Şekil 5.1: ccMA-TBP 1:1 kompleks oluşumu



Şekil 5.2: ccMA-TOPO 1:1 kompleks oluşumu

Yükleme faktörü değerleri (Z) 0,5'ten oldukça küçük çıkmıştır. Yüksek asit konsantrasyonları ile çalışılması durumunda yükleme faktörü 0,5'ten yüksek çıkabilir. cis- cis mukonik asit bir dikarboksilik asittir, iki ucunda da karboksil grubu (-COOH) bulundurur. Dolayısıyla bir

ekstraktan molekülü iki asit molekülü ile yüklenebilir. cis,cis- mukonik asidin diğer karboksilik grubu da bir ekstraktan bağlar ise 2:1 asit-ekstraktan kompleksi oluşumu görülür. Ancak deneysel çalışmalarda düşük asit konsantrasyonu ile çalışılması yükleme faktörü değerlerinden görüleceği üzere (Z<0,5) 1:1 asit-ekstraktan kompleksi oluşumuna işaret etmiştir. Bir diğer kanıt ise Kütle Etkisi Model (MAL) sonuçlarından görülür. Deneysel olarak elde edilen K_{11} değerleri (Şekil 5.3), K_{MAL} değerlerine yakın çıkmıştır. Deneysel olarak elde edilen K_{21} değerleri ise K_{MAL} modelin sonuçlarından oldukça yüksek sapma göstermiştir. MAL Model 1:1 asit-ekstraktan kompleksi oluşumunu açıklamaya çalışır. Dolayısıyla Kütle Etkisi Modelin deneysel olarak hesaplanan kompleks sabiti değerlerini tahmin etmede kullanılabilirliği tasdiklenmiştir.



Şekil 5.3: Deneysel K_{11} hesaplanması

Ekstraksiyon verimini ve kompleks sabitini, çözücülerin fiziksel özellikleri (molekül ağırlığı, kaynama noktası, yoğunluk, refraktif indeks, dielektrik sabiti, dipol moment ve E_T parametresi) ile korele etmek için çaba gösterilmiştir. E_T parametresi (Dimroth parametresi) çözücünün çözme enerjisinin bir ölçüsüdür. Kompleks sabitini çözücünün dipol momenti (u)

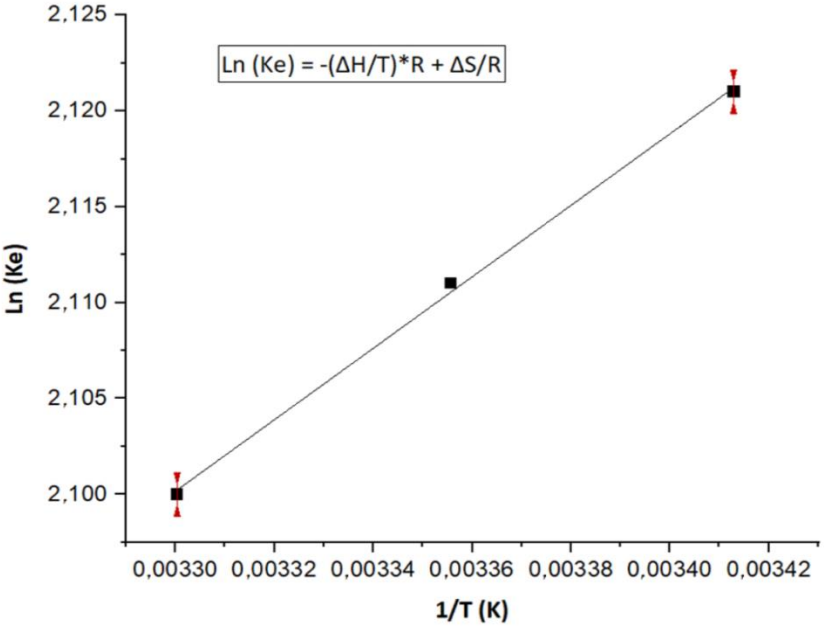
ve E_T parametresi ile korele eden bir ilişki türetilmiştir. Bu ilişki iki parametreli (u ve E_T) model olarak verilir (Şekil 5.1).

$$K_E = a_1 \, u^{a2} \, E_T^{a3} \quad (5.1)$$

Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar (n-hekzan, tolüen vb.) apolar çözücülerdir. Dipol momentleri (u) ve E_T parametreleri düşüktür. Diğer taraftan alkoller, esterler ve ketonlar polar çözücüleri olup, dipol momentleri (u) ve E_T parametreleri yüksektir. Kullanılan çözücüler içerisinde tek apolar (inaktif) çözücü n-hekzandır. n-hekzanın E_T parametresi 31, dipol momenti 0,08'dir. n-hekzan çözücüler arasında en düşük Dimroth parametre değerine (E_T) ve dipolar momente (u) sahip iken TOPO ekstraktanı ile en yüksek verimi veren çözücü olmuştur. Bu durum iki parametreli (u ve E_T) model ile açıklanamamıştır.

5.4. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisini ölçmek amacıyla TOPO ve TBP'ın en yüksek verimi gösterdiği çözücüler ile çalışılmıştır. TOPO n-hekzan içerisinde hacimce %16 olarak, TBP etil propiyonat içerisinde hacimce % 50 olarak alınmıştır. Başlangıç asit konsantrasyonları 0,007 $mol.kg^{-1}$, 0,006 $mol.kg^{-1}$ ve 0,005 $mol.kg^{-1}$ olarak hazırlanmıştır. Tüm deneyler sırasıyla 20, 25, 30, 35, 40 °C karıştırıcı sıcaklığında yürütülmüştür. Ekstraksiyon veriminde 303 K'e (30°) kadar artış gözlenmiştir. 303 K üzeri sıcaklık değerlerinde ekstraksiyon verimi düzenli olarak düşüş göstermiştir. Bu durumun sebebi reaktif ekstraksiyonun ekzotermik doğası ile açıklanır. Ekzotermik reaksiyonlar istemlidir, yüksek ekstraksiyon verimi için en uygun sıcaklık oda sıcaklığıdır. 303 K üzerindeki sıcaklıklar asit-ekstraktan bağ oluşumunu negatif etkilemiştir. Wasewar, protokateşik asidin TOA ile reaktif ekstraksiyonu çalışmasında benzer bulgular elde etmiştir [30]. Van't Hoff eşitlğinden yola çıkarak ln (K_E) = -ΔH/TxR + ΔS/R eşitliği yazılmıştır. ln (K_E) değerlerinin y eksenini, 1/T değerlerinin x eksenini sembolize edeceği şekilde çizilen grafikten ΔH ve ΔS değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: Termodinamik parametrelerin hesaplanması

TOPO ve TBP için ΔH değerleri sırasıyla – 4863,9 $J.mol^{-1}$ ve -0,01052 $J.mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Entropi değerleri sırasıyla – 35,523 $J.mol^{-1}K^{-1}$ ve -0,06556 $J.mol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İstemli reaksiyonlarda ürünlerin iç enerjileri reaktanların iç enerjilerinden düşüktür. Bu durumun sonucu olarak ortaya çıkan enerji çevreye ısı enerjisi olarak verilir. Reaktif ekstraksiyon istemli, kendiliğinden gerçekleşen bir olay olduğundan sistemin iç enerjisindeki azalma negatif entalpi değişimini açıklar. Benzer şekilde düzensizliğin azalması entropideki düşüşün açıklamasıdır. Serbest asit ve ekstraktan molekülleri organik fazda bir araya gelerek kompleks oluşturmuş ve sistemin düzenliliğini artırmıştır. Entropi değişiminin negatif değerinin açıklaması sistemin kompleks oluşturarak daha düzenli hale ulaşmasıdır. Negatif Gibbs değerleri ekstraksiyonun istemli gerçekleştiğini, ileri yöndeki reaksiyon hızının geri yöndeki reaksiyon hızından yüksek olduğunu göstermiştir.

5.5. GERİ EKSTRAKSİYON VE REJENERASYON

Geri ekstraksiyon ve rejenerasyon bu çalışma konusunun kapsamı dışındadır. Geri ekstraksiyon işlemi asidin organik fazdan ayrıştırılması işlemidir. Asit ekstraktandan ayrıldığında ekstraktanın sisteme geri beslemesi sağlanabilir. Geri ekstraksiyon yöntemi farklı rejenerasyon teknikleri ile gerçekleştirilir. Bu tekniklerden bazıları organik fazı NaOH, HCl çözeltilerine tabii tutarak asidin ayrıştırılmasını sağlamak, veya trimetil amin (TMA) kullanmaktır. Alternatif olarak sıcaklık değişimi ve çözücü kullanımı ile de sağlanır. HCl çözeltisi oldukça korozif olduğundan uygun ekipmanlar tercih edilmelidir. Sıcaklık değişimi uygulamasında ise ekstrakt faz sıcak bir akışa tabii tutulur. Organik fazdaki asidin sulu faza geçişi sağlanır. Bir diğer yöntem ise Trimetil amin (TMA) kullanmaktır. TMA güçlü uçucu bir amindir. Ekstrakt fazdan TMA geçişinin avantajı farklı kimyasalların kullanımından kaçınılması ve yan ürün olarak tuz oluşturmamasıdır. Ekstrakt faz TMA içeren sulu amin faza tabii tutulduğunda asit-baz kompleksinin termal bozunması gerçekleşir, asit TMA içeren faza ekstrakte edilmiş olur. TMA rejenerasyon tekniği olarak kullanıldığında karboksilik asitler ile trimetil amonyum karboksilat oluşturur ancak TMA'nın 99%'u bu oluşumdan ayrıştırılabilir. Geri ekstraksiyonda bir diğer yöntem olarak suda çözünebilen uçucu bazlar kullanılır. Bu yöntemin kullanımının sebebi bazın yüksek uçuculuğundan faydalanarak asidi uzaklaştırmaktır. Daha sonra uçucu bazın ekstraksiyon döngüsüne geri beslemesi sağlanır. Suda çözünen ve uçucu olan en yaygın bilinen baz amonyaktır. Ancak amonyak, birincil ve ikincil aminler karboksilik asitler ile amid oluşturur. Amidler oldukça stabil yapıda olduklarından dolayı tekrar amin haline getirilip prosese geri beslenmeleri zordur. Çözücü kullanımı bir diğer rejenerasyon yöntemidir. Bu yöntemde asidin çözücü faza geçişini sağlamak amacıyla ekstrakt faza bir çözücü sistemi eklenir. Organik fazın çözücülü sulu akışa tabii tutulması ile reaktör içinde organik fazdan ayrılan asit kompozisyonu artar. Çözücü kullanılarak gerçekleştirilen rejenerasyonun dezavantajı fazla miktarda kullanılmış çözücülerin rejenererasyon işleminden sonra damıtılması gerekliliği ve bu durumun neden olduğu işlem yüküdür. Çözücü destekli yöntemlerde birden çok çözücü kullanılması sistemi TMA kullanılan rejenerasyon sistemlerinden daha komplike hale getirir. Kolayca uzaklaştırılabilen TMA gibi uçucu bir aminin kullanımı, daha uygulanabilir bir yöntemdir [1].

KAYNAKLAR

[1] K. L. Wasewar, "Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 3, no. 4, pp. 249–255, 2012, doi: 10.7763/ijcea.2012.v3.195.

[2] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, and K. Gooßen, "Carboxylic acids as substrates in homogeneous catalysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 17, pp. 3100–3120, 2008, doi: 10.1002/anie.200704782.

[3] N. Yoshikawa, S. Mizuno, K. Ohta, and M. Suzuki, "Microbial production of cis,cis-muconic acid," *J. Biotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 203–210, 1990, doi: 10.1016/0168-1656(90)90009-Z.

[4] K. A. Curran, J. M. Leavitt, A. S. Karim, and H. S. Alper, "Metabolic engineering of muconic acid production in Saccharomyces cerevisiae," *Metab. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 55–66, 2013, doi: 10.1016/j.ymben.2012.10.003.

[5] N. Z. Xie, H. Liang, R. B. Huang, and P. Xu, "Biotechnological production of muconic acid: Current status and future prospects," *Biotechnol. Adv.*, vol. 32, no. 3, pp. 615–622, 2014, doi: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.001.

[6] D. R. Vardon *et al.*, "Cis, cis -Muconic acid: Separation and catalysis to bio-adipic acid for nylon-6,6 polymerization," *Green Chem.*, vol. 18, no. 11, pp. 3397–3413, 2016, doi: 10.1039/c5gc02844b.

[7] J. Becker, M. Kuhl, M. Kohlstedt, S. Starck, and C. Wittmann, "Metabolic engineering of Corynebacterium glutamicum for the production of cis, cis-muconic acid from lignin," *Microb. Cell Fact.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1186/s12934-018-0963-2.

[8] W. Niu, K. M. Draths, and J. W. Frost, "Benzene-free synthesis of adipic acid," *Biotechnol. Prog.*, vol. 18, no. 2, pp. 201–211, 2002, doi: 10.1021/bp010179x.

[9] S. Mizuno, N. Yoshikawa, M. Seki, T. Mikawa, and Y. Imada, "Microbial production

of cis, cis-muconic acid from benzoic acid," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 28, no. 1, pp. 20–25, 1988, doi: 10.1007/BF00250491.

[10] N. Murali, K. Srinivas, and B. K. Ahring, "Biochemical production and separation of carboxylic acids for biorefinery applications," *Fermentation*, vol. 3, no. 2, pp. 1–25, 2017, doi: 10.3390/fermentation3020022.

[11] D. Datta, S. Kumar, and H. Uslu, "Status of the reactive extraction as a method of separation," *J. Chem.*, vol. 2015, no. i, 2015, doi: 10.1155/2015/853789.

[12] K. L. Wasewar and C. K. Yoo, "Intensifying the Recovery of Carboxylic Acids by Reactive Extraction," vol. 38, pp. 21–26, 2012.

[13] A. S. Kertes and C. J. King, "Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 28, no. 2, pp. 269–282, 1986, doi: 10.1002/bit.260280217.

[14] J. M. Wardell and C. J. King, "Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 23, no. 2, pp. 144–148, 1978, doi: 10.1021/je60077a009.

[15] S. Kumar, K. L. Wasewar, and B. V. Babu, "Intensification of nicotinic acid separation using organophosphorous solvating extractants by reactive extraction," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 11, pp. 1584–1590, 2008, doi: 10.1002/ceat.200800245.

[16] A. Keshav, S. Chand, and K. L. Wasewar, "Reactive extraction of acrylic acid using tri-n-butyl phosphate in different diluents," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 6, pp. 1782–1786, 2009, doi: 10.1021/je800856e.

[17] S. Eda, A. Borra, R. Parthasarathy, S. Bankupalli, S. Bhargava, and P. K. Thella, "Recovery of levulinic acid by reactive extraction using tri-n-octylamine in methyl isobutyl ketone: Equilibrium and thermodynamic studies and optimization using Taguchi multivariate approach," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 197, no. July 2017, pp. 314–324, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.014.

[18] F. Chemarin *et al.*, "New insights in reactive extraction mechanisms of organic acids:

An experimental approach for 3-hydroxypropionic acid extraction with tri-n-octylamine," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 179, pp. 523–532, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.02.018.

[19] S. Pandey and S. Kumar, "Reactive Extraction of Gallic Acid Using Aminic and Phosphoric Extractants Dissolved in Different Diluents: Effect of Solvent's Polarity and Column Design," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 8, pp. 2976–2987, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b05110.

[20] V. R. Dhongde, B. S. De, K. L. Wasewar, P. Gupta, and S. Kumar, "Experimental perspective for reactive separation of malonic acid using TBP in natural non-toxic solvents," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 91, pp. 273–284, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.08.011.

[21] V. R. Dhongde, B. S. De, and K. L. Wasewar, "Experimental Study on Reactive Extraction of Malonic Acid with Validation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 64, no. 3, pp. 1072–1084, 2019, doi: 10.1021/acs.jced.8b00972.

[22] D. Datta, B. V. Babu, and S. Kumar, "Equilibrium and Thermodynamic Studies on Reactive Extraction of Nicotinic Acid Using a Biocompatible Extraction System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 10, pp. 3431–3436, 2017, doi: 10.1021/acs.jced.7b00457.

[23] F. M. Antony and K. Wasewar, "Separation of Protocatechuic Acid Using Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in Isobutyl Acetate, Toluene, and Petroleum Ether," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 3, pp. 587–597, 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00797.

[24] J. Gorden, T. Zeiner, and C. Brandenbusch, "Reactive extraction of cis,cis-muconic acid," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 393, pp. 78–84, 2015, doi: 10.1016/j.fluid.2015.02.030.

[25] E. Hasret, Ş. I. Klrbaşlar, and H. Uslu, "Extraction of Citric Acid and Maleic Acid from Their Aqueous Solutions Using a Phosphorus-Bonded Extractant, Tri-n-octylphosphineoxide, and a Secondary Amine, Dioctylamine," *J. Chem. Eng. Data*,

vol. 63, no. 1, pp. 39–48, 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00562.

[26] F. M. Antony and K. L. Wasewar, “Reactive separation of protocatechuic acid using Tri-n-octyl amine and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Methyl isobutyl ketone,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 207, no. May, pp. 99–107, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.06.037.

[27] S. Pandey and S. Kumar, “Reactive extraction of gallic acid from aqueous solution with Tri-n-octylamine in oleyl alcohol: Equilibrium, Thermodynamics and optimization using RSM-rCCD,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 231, no. August 2019, p. 115904, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115904.

[28] S. Pandey and S. Kumar, “Reactive extraction of gallic acid from aqueous solution with Tri-n-octylamine in oleyl alcohol: Equilibrium, Thermodynamics and optimization using RSM-rCCD,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 231, no. March 2019, p. 115904, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115904.

[29] B. S. De, K. L. Wasewar, V. Dhongde, and T. Mishra, “A step forward in the development of in situ product recovery by reactive separation of protocatechuic acid,” *React. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 78–89, 2019, doi: 10.1039/c8re00160j.

[30] F. M. Antony and K. Wasewar, “Effect of temperature on equilibria for physical and reactive extraction of protocatechuic acid,” *Heliyon*, vol. 6, no. 5, p. e03664, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03664.

[31] S. Mukherjee and B. Munshi, “Experimental and theoretical analysis of reactive extraction of caproic acid by using TBP in green diluents,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 153, no. May, p. 107926, 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107926.

[32] A. Keshav, K. L. Wasewar, and S. Chand, “Extraction of propionic acid with tri-n-octyl amine in different diluents,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 179–183, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.04.012.

[33] L. Kloetzer, R. A. Ilica, D. Cascaval, and A. I. Galaction, “Separation of fumaric acid by amine extraction without and with 1-octanol as phase modifier,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 227, no. March, p. 115724, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115724.

[34] A. Keshav, K. L. Wasewar, S. Chand, and H. Uslu, “Effect of binary extractants and modifier-diluents systems on equilbria of propionic acid extraction,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 275, no. 1, pp. 21–26, 2009, doi: 10.1016/j.fluid.2008.09.012.

[35] N. Joshi, A. Keshav, and A. K. Poonia, “Reactive separation of gallic acid using tributyl phosphate dissolved in 2-octanone, laurylalcohol and heptane,” *Chem. Data Collect.*, vol. 25, 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2019.100325.

[36] H. Uslu, Ş. I. Kirbaşlar, and K. L. Wasewar, “Reactive extraction of levulinic acid by amberlite LA-2 extractant,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 3, pp. 712–718, 2009, doi: 10.1021/je800261j.

[37] H. Uslu and Ş. I. Kirbaşlar, “Effect of temperature and initial acid concentration on the reactive extraction of carboxylic acids,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 6, pp. 1822–1826, 2013, doi: 10.1021/je4002202.

[38] A. Keshav, K. L. Wasewar, and S. Chand, “Equilibrium and kinetics of the extraction of propionic acid using tri-n-octylphosphineoxide,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 9, pp. 1290–1295, 2008, doi: 10.1002/ceat.200700490.

[39] S. Kumar and B. V. Babu, “Extraction of pyridine-3-carboxylic acid using 1-dioctylphosphoryloctane (TOPO) with different diluents: Equilibrium studies,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 9, pp. 2669–2677, 2009, doi: 10.1021/je900205h.

[40] K. K. Athankar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, and K. L. Wasewar, “Reactive extraction of phenylacetic acid with Tri-n-butyl phosphate in benzene, hexanol, and rice bran oil at 298 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 11, pp. 3240–3248, 2013, doi: 10.1021/je400696d.

[41] A. Keshav, S. Chand, and K. L. Wasewar, “Equilibrium studies for extraction of propionic acid using tri-n-butyl phosphate in different solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 7, pp. 1424–1430, 2008, doi: 10.1021/je7006617.

[42] B. S. De, K. L. Wasewar, V. R. Dhongde, A. A. Ingle, and H. Mondal, “Experimental and modeling of reactive separation of protocatechuic acid,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 132, pp. 593–605, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2018.01.054.

[43] M. H. Abraham and R. W. Taft, “Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters,” no. 13, pp. 2877–2887, 1983.

[44] H. Uslu, “Reactive extraction of levulinic acid using TPA in toluene solution: LSER modeling, kinetic and equilibrium studies,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 6, pp. 1535–1548, 2008, doi: 10.1080/01496390801941216.

[45] A. Kar, A. Bagde, K. K. Athankar, K. L. Wasewar, and D. Z. Shende, “Reactive extraction of acrylic acid with tri-n-butyl phosphate in natural oils,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, no. 11, pp. 2825–2834, 2017, doi: 10.1002/jctb.5295.