

## Laktik Asitin Alamin-336 ile Çeşitli Seyreltici Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonunun İncelenmesi

İsmail İNCİ, Metin HASDEMİR, Mehmet BİLGİN, Ahmet AYDIN  
*İstanbul University, Engineering Faculty,  
Chemical Engineering Department,  
34850, Avcılar, İstanbul-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 06.11.1998

### Özet

Bu çalışmanın amacı, laktik asitin sulu çözeltilerinden, yüksek zincirli bir amin karışımı olan Alamin-336 ile ekstraksiyonuna, asit ve amin derişimlerinin, farklı çözücülerin ve karıştırma tipinin etkisinin incelenmesidir. Seyreltici olarak heptan, izooktan, sikloheksan, toluen, ve metilizobutylketon (MIBK) gibi farklı yapıdaki çözücüler kullanılmıştır. Ayrıca en iyi ekstraksiyon sonucunu veren toluen ve MIBK'un farklı oranlarda hazırlanan karışımları da seyreltici olarak kullanılmıştır. Elde edilen deneysel değerler kullanılarak dağılma katsayıları hesaplanmış ve yükleme eğrileri çizilmiştir. Kullanılan seyrelticiler içinde en iyi sonucu MIBK'un verdiği görülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Ekstraksiyon, Laktik Asit, Alamin-336, Yükleme Değeri

### Investigation of Extraction of Lactic Acid With Alamine -336 Using Different Diluting Solvents

#### Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of acid and Alamine-336 concentrations, solvent types and mixing patterns on the extraction efficiency of lactic acid from aqueous solutions with Alamine-336, which is a long chain amine mixture. As diluents, solvents in different structures such as heptane, isooctane, cyclohexane, toluene and methylisobutylketone (MIBK) were used. Furthermore, toluene-MIBK mixture was used, too. The distribution coefficients were calculated and the loading curves were drawn from the experimental data. The best results were obtained with MIBK.

**Key Words:** Extraction, Lactic Acid, Alamine-336, Loading Factor.

### Giriş

Karboksilli asitlerin, fermentasyon sonucu oluşan karışımlardan elde edilmesi, önemli bir ayırma problemi. Bu fermentasyon karışımının kompleks yapısı, ayırma yöntemlerinin yüksek oranda seçimli olmasını gerekli kılar. Düşük uçuculuktaki karboksilli asitlerin fermentasyon karışımından eldesine ait konvansiyonel yöntemler, reaktif ekstraksiyona dayan-

maktadır (Kertes ve King 1986). Bu yöntemler genellikle asitin kalsiyum tuzunun oluşumunu esas alır ve laktik asit, endüstriyel olarak bu yöntemle üretilmektedir. Kalsiyum tuzu prosesinin en büyük dezavantajı ise, istenilen 1 mol karboksilli asit başına 1 mole yakın kalsiyum harcanması ve 1 mole yakın atık kalsiyum tuzunun oluşmasıdır. Bu kalsiyum

tuzları özellikle çevre kirliliği açısından problem oluşturur. Dolayısıyla daha etkili bir yöntemin ortaya konulmasıyla hem sözkonusu kimyasal maddelerin tüketimi hem de atık ürünlerin oluşması önlenabilir (Tung ve King 1994). Bu çalışmada ise laktik asitin sulu çözeltilerinden amin ekstraksiyonu yolu ile ayrılması yöntemi incelenmiştir.

Laktik asit (2-hidroksipropiyonik asit) sütte ve süt ürünlerinde bulunur, özellikle de ekşimiş sütün önde gelen componentlerinden biridir. Başlıca kullanım alanları gıda, plastik ve tekstil sanayileridir. 1990 yılında dünyada 550 kton laktik asit üretilmiştir ve dünya çapında bu alandaki pazar, giderek büyümektedir (Van Halsema ve arkadaşları 1998). Laktik asit, laktozun, Streptococcus Lactis tarafından fermente edilmesiyle oluşur. Farklı üretim yöntemleri vardır. Örneğin melas, mısır, veya sütteki laktoz şekerinin fermantasyonu ile üretilebildiği gibi, kesilmiş süttten veya peynir suyundan da üretilmektedir. Her iki yöntemde de laktik asitin sulu çözeltilisinden ayrılması gerekmektedir ve bu proses esnasında büyük miktarda asit kaybı meydana gelmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, karboksilli asitlerin seyreltik çözeltilerinden geri kazanılmasında, ekstraksiyon işleminin kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır. Dolayısıyla ekstraksiyon verimini artıracak ekstraktanların ve şartların optimize edilmesi ekonomik bakımdan büyük önem taşımaktadır.

Karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda, bir çok bilimsel araştırma ve endüstriyel uygulamada başarılı sonuçlar veren yüksek zincirli aminler kullanılmaktadır (Bizek ve arkadaşları 1992). Ekstraksiyon işleminde amini seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin de aminin ekstraksiyon gücü üzerinde

$$Z = \frac{\text{OrganikFazdakiLaktikAsitKonsantrasyonu}}{\text{OrganikFazdakiAlamin} - 336\text{Konsantrasyonu}} = \frac{C_{LA,org}}{C_{A336}} \quad (2)$$

Bir ekstraksiyon işleminde, gerek dağılma katsayılarının ve gerekse yükleme değerlerinin mümkün olduğunca büyük olması arzu edilir.

Sulu fazdaki aminin çözünürlüğü ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan (30°'de 5 ppm.), sulu fazdaki asidin tamamen serbest veya kompleks oluşturmamış durumda olduğu kabul edilmektedir. Bununla birlikte çözücü fazındaki total asit eşdeğeri titrasyon yöntemiyle belirlenebilir.

**DeneySEL:** Çalışmada yüksek zincirli amin olarak Alamin-336 (Genelar Mills. Co.), seyreltici olarak da heptan, izooktan, sikloheksan, toluen ve

etkili olduğu görülmüştür (Tamada ve King 1990(a), (b), Tamada ve arkadaşları 1990).

Bu çalışmada seyreltici olarak düşük maliyetli ve kolay bulunabilen beş farklı kimyasal yapıdaki çözücü kullanılmıştır. Bu çözücüler bir düz zincirli alkan olan heptan, dallanmış yapıda bir alkan olan izooktan, siklik yapıdaki sikloheksan, bir alkil süstitüe aromatik olan toluen ve keton fonksiyonel grubu içeren metilizobutilketondur.

**Kuramsal:** Ekstraksiyon, bir katı maddede veya bir sıvı içinde çözünmüş halde bulunan bir bileşeni, çözücü ya da çözücü karışımı kullanmak suretiyle geri kazanma işlemidir. Ekstraksiyon işlemlerini genel olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Bunlar, katı-sıvı ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak özetlenebilir.

Ekstraksiyonun dayandığı temel kanun Nernst Dağılım Kanunu'dur. Buna göre, birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda tamamen çözünebilir üçüncü bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, ilave edilen madde her iki faz arasında dağılıma uğrar. Verim hesaplamaları genel olarak dağılım katsayıları ile ifade edilir. Belirli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra organik ve sulu fazlardaki ağırlıkça konsantrasyonlar sırasıyla  $C_E$  ve  $C_R$  ise, dağılım katsayısı  $D$ ;

$$D = \frac{C_E}{C_R} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Yines son yıllarda bilhassa karboksilik asitlerin aminlerle ekstraksiyonunda verim hesaplamaları, Yükleme Değerleri ( $Z$ ) şeklinde ifade edilmektedir. Yükleme Değeri, birim ekstraktan başına, organik fazdaki asit miktarı olarak tanımlanabilir:

MIBK (Merck Co.) kullanılmıştır. Laktik asitin üç farklı konsantrasyonundaki ( $\approx$  ağı. %5, %10, %15'lik) sulu çözeltilisi hazırlanmıştır. Ekstraktan olarak da Alamin-336'nın farklı çözücüler içinde, her bir çözücü için 5 farklı konsantrasyondaki karışımları hazırlanmıştır. Organik ve sulu fazlar hacmen 1:1 oranında olacak şekilde erlenelere konularak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işlemi termostatlı bir çalkalayıcı içinde ve  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karıştırma tipinin ekstraksiyon üzerine olan etkisinin gözlenebilmesi için aynı sıcaklıkta bir de

mağnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Hir iki karıştırıcı ardından erlenler 4-5 saat bekletilerek ayırma hunilerine alınmış ve fazlar ayrılarak analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Analizler, fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH çözeltisiyle titrimetrik olarak yapılmıştır.

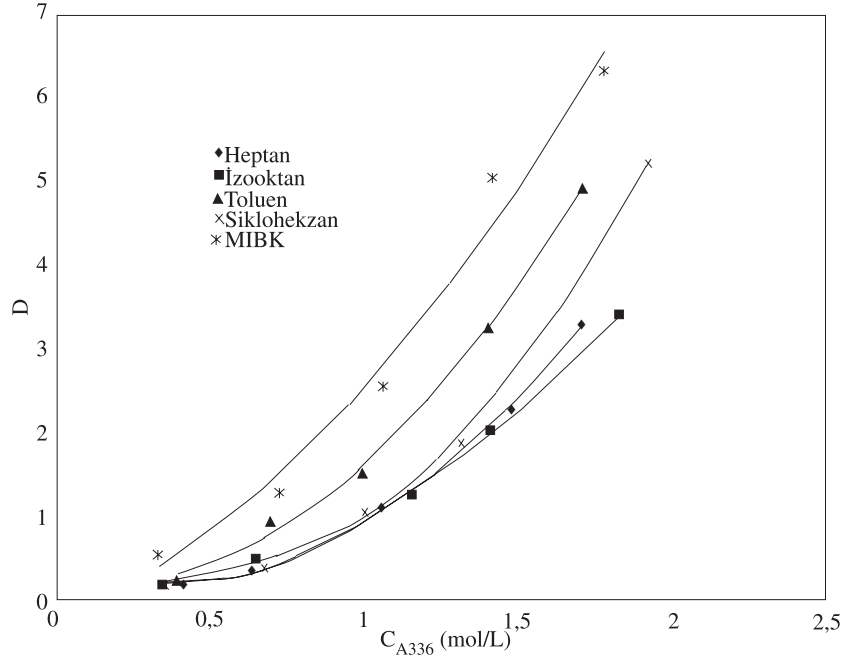
**Sonuçlar ve Tartışma:**

Kullanılan beş farklı seyreltici ile elde edilen Alamin-336 konsantrasyonları ( $C_{A336}$ ); yapılan ekstraksiyon sonucunda sulu fazda kalan asit konsantrasyonları ( $C_{LA,su}$ ), dağılma katsayıları ( $D$ ) ve yükleme ( $Z$ ) değerleri Tablo .1’de sunulmuştur.

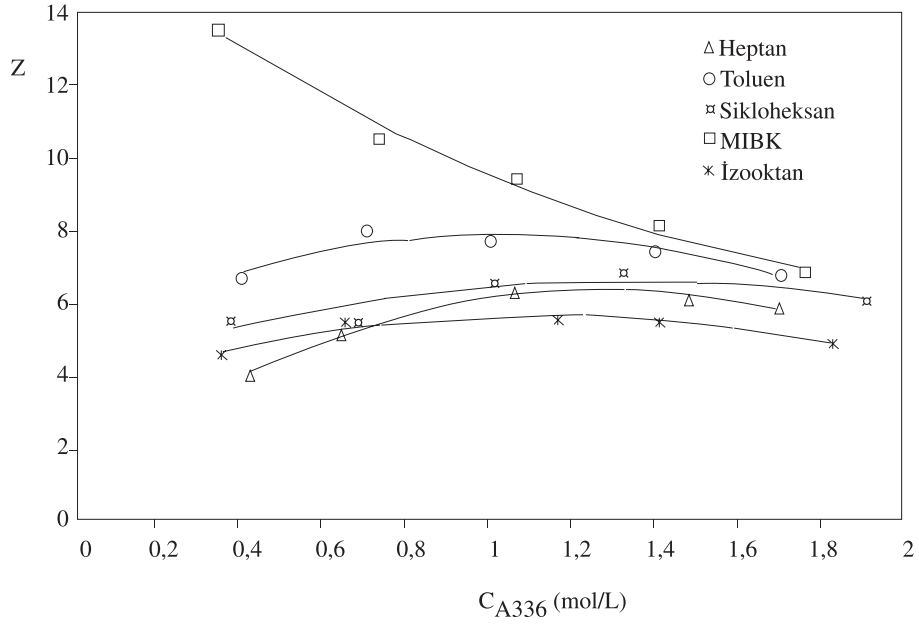
**Tablo 1.** Laktik asitin Alamin-336 ile Ekstraksiyonuna Ait Veriler

ÇÖZÜCÜ	$C_{LAo}(A\check{g}.)\%$	$C_{A336}(mol/L)$	$C_{LA,su}(A\check{g}.)\%$	D	Z
Heptan	10.77	1.70	2.50	3.31	5.83
		1.48	3.30	2.26	6.04
		1.06	5.14	1.09	6.24
		0.64	8.03	0.34	5.13
		0.42	9.37	0.14	4.00
İzooktan	11.40	1.83	2.57	3.43	4.82
		1.41	3.76	2.03	5.41
		1.16	5.04	1.26	5.48
		0.65	7.87	0.45	5.43
		0.35	9.81	0.16	4.54
Toluen	11.40	1.70	2.01	4.94	6.73
		1.40	2.80	3.26	7.40
		1.00	4.77	1.50	7.63
		0.70	6.23	0.92	7.94
		0.40	9.93	0.20	6.69
Sikloheksan	11.40	1.91	1.82	5.26	6.00
		1.32	3.97	1.87	6.78
		1.01	5.57	1.05	6.48
		0.68	8.31	0.37	5.42
		0.37	9.71	0.17	5.49
MIBK	11.40	1.77	1.55	6.35	6.67
		1.41	1.88	5.06	8.10
		1.06	3.21	2.55	9.28
		0.73	5.05	1.26	10.45
		0.34	7.55	0.51	13.50
MIBK + Toluen	11.40	1.77	1.69	5.73	5.48
		1.39	2.23	2.82	6.60
		1.08	3.57	2.19	7.25
		0.69	6.15	0.85	7.61
		0.40	8.01	0.42	8.48
MIBK	5.73	1.78	0.56	9.23	2.91
		1.46	0.66	9.22	4.16
		1.06	0.69	8.77	5.70
		0.72	1.12	4.94	7.68
		0.35	2.62	1.42	10.65
MIBK	15.50	1.77	2.85	5.83	8.58
		1.41	3.65	3.89	10.08
		1.07	5.06	2.48	11.71
		0.36	10.48	0.50	16.72

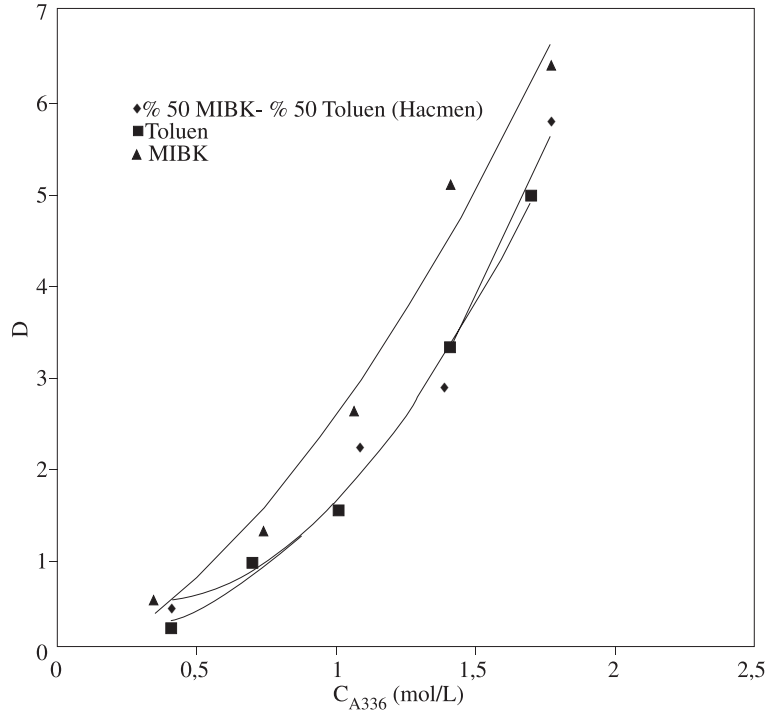
Yukarıdaki veriler kullanılarak çizilen grafikler, Şekil. 1,2,3,4 ve 5’de görülmektedir.



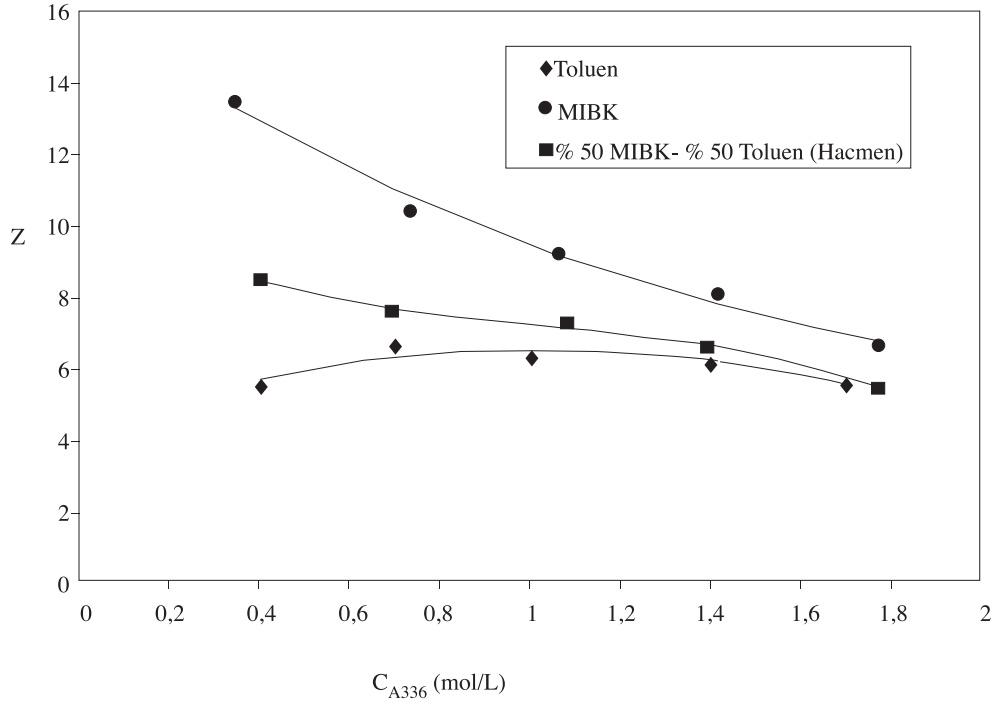
Şekil 1. Laktik Asitin Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Farklı Seyrelticiler ile Dağılıma Katsayılarının Değişimi



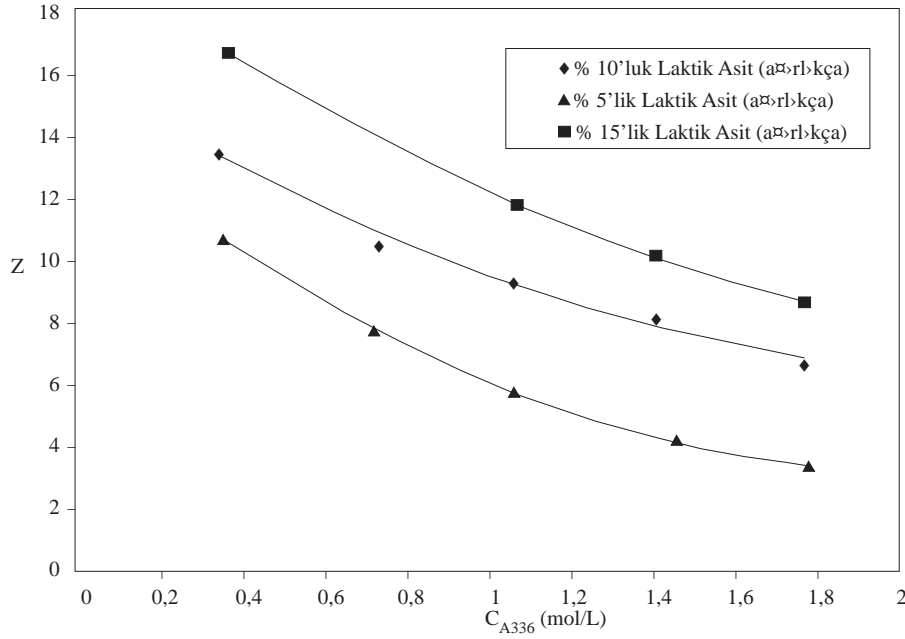
Şekil 2. Laktik Asitin Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Farklı Seyrelticiler ile Yükleme Değerlerinin Değişimi



Şekil 3. Laktik Asitin Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Seyreltici Çiftinin Dağılım Katsayısına Etkisi



Şekil 4. Laktik Asitin Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Seyreltici Çiftinin Yükleme Değerlerine Etkisi

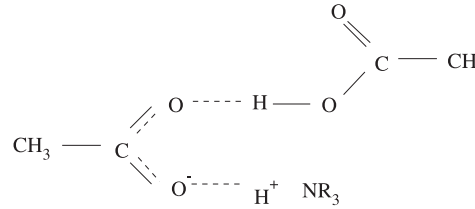


**Şekil 5.** Laktik Asit'in Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Laktik Asit Konsantrasyonunun Yükleme Değerlerine Etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda, kullanılan beş farklı yapıdaki seyreltici içinde en iyi ekstraksiyon sonuçlarını MIBK'un verdiği belirlenmiştir. (Şekil 1 ve Şekil 2). Ayrıca diğer solventler arasındaki sıralama şöyle bulunmuştur: Toluen > sikloheksan > izooktan > heptan.

Bu durum ekstraksiyon sırasında oluşan asit-

amin kompleks yapısıyla seyreltici arasındaki etkileşimin bir sonucudur. Ekstraksiyon sırasında organik fazda polar yapıda bir asit - amin kompleksi oluşur. Bir iyon çifti veya asit amin arasında bir hidrojen bağı içeren bu kompleks şu şekilde gösterilebilir (Tamada ve King 1990 (a)):



Seyreltici ile kompleks arasındaki etkileşim iki türlü olabilir. Bunlardan birincisi genel çözünme etkisidir diğeri ise seyrelticinin kompleksle hidrojen bağı oluşturma eğilimidir. Bu çalışmada kullanılan seyrelticilerden heptan, sikloheksan, izooktan birer apolar bileşik olduklarından, oluşan asit-amin kompleksi için düşük bir çözünme sağlamış ve bunun sonucu olarak düşük dağılma katsayıları vermişleridir.

Bir aromatik seyreltici olan toluenin, aromatik  $\pi$  elektronları ile kompleks arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıkan çözünme dolayısıyla toluen, yukarıda sözü edilen seyrelticilerden daha yüksek dağılma kat-

sayıları vermiştir.

MIBK'nın en yüksek dağılma katsayısını vermesi ise, polarlığı sebebiyle kompleks için oldukça iyi çözünme ortamı sağlamasının bir sonucudur.

Yüksek derecede polar olan MIBK'nın seyreltici olarak kullanılması durumunda yüksek Z değerleri elde edilmektedir. Bununla birlikte artan Alamin-336 konsantrasyonlarında Z değerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum, apolar olan Alamin-336'nın konsantrasyonu arttıkça MIBK'dan gelen polaritenin gittikçe düşmesi ve oluşan kompleks yapıya karşı gösterdiği çözme etkisinin azalmasının bir sonucudur. Polar olmayan diğer çözücüler durumunda

ise, Alamin-336 'nın ortama katılmasının polariteyi büyük ölçüde etkilemediği ve bu çözücülerin az miktarda çözme etkisi göstererek Z değerinde küçük bir artışa sebep olduğu gözlenmiştir.

En iyi iki sonucu veren MIBK ve Toluen'in hacmen % 50'lik karışımlarıyla hazırlanan karışıma ait yükleme değerleri ve bu değerlerle çizilen eğriler Şekil 3 ve 4'de sunulmuştur.

Şekil 5'de farklı laktik asit konsantrasyonları kullanılarak elde edilen ekstraksiyon sonuçları görülmektedir.

#### Semboller

$C_{A336}$  : Alamin konsantrasyonu, (mol / L).

$C_E$  : Organik fazdaki ağırlıkça konsantrasyon, (%).  
 $C_{LA,org}$  : Ekstraksiyon sonrası organik fazdaki ağırlıkça laktik asit konsantrasyonu, (%).  
 $C_{LAo}$  : Başlangıçtaki ağırlıkça laktik asit konsantrasyonu, (%).  
 $C_{LA,su}$  : Ekstraksiyon sonrası sulu fazdaki ağırlıkça laktik asit konsantrasyonu, (%).  
 $C_R$  : Sulu fazdaki ağırlıkça konsantrasyon, (%).  
D : Dağılma Katsayısı.  
Z : Yükleme Değeri.  
MIBK : Metilzobutilketon

#### Kaynaklar

Bizek, V., Horacek J., Kousova A. Herberger and Prochazka, "Mathematical Model of Extraction of Citric Acid With Amine", Chem. Eng. Sci., 47, 1433-1440, 1992.

Halsema, F. Van, Emo D., Luuk A. M. van der Wielen Karel Ch. A. M. Luyben, "The Modelling of Carbon Dioxide-Aided Extraction of Carboxylic Acids from aqueous Solutions", Ind. Eng. Chem. Res., 37, 748-758, 1998.

Kertes, A. S. and King, C. J., "Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids", Biotechnol. Bioengng., 28, 269-282, 1986.

Tamada, J. A., Kertes, A. S. and King, C. J., "Extraction of Carboxylic Acids with Amine extractants.

1. Equilibria and Law of Mass Action Modelling", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1319-1326, 1990.

Tamada, J. A., King, C. J., Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants 2: Chemical Interactions and Interpretation of Data", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1327-1333, 1990 (a).

Tamada, J. A., King, C. J., "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants 3: Effect of Temperature, Water Coextraction and Process Considerations", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1933-1938, 1990 (b).

Tung, L. A., King, C. J., "Sorption and Extraction of Lactic and Succinic Acids at  $pH > pK_a$  : 1. Factors Governing Equilibria", Ind. Eng. Chem. Res., 33, 3224-3229, 1994.