

DEMİR NAFTENATIN FARKLI pH'LARDAKİ EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Adilhan FEYİZOĞLU, Aylin FIRINCI & Özlen ALTUN

Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 22030 Edirne

Alınış Tarihi : 12.07.2002
Kabul Ediliş Tarihi : 15.11.2002

ÖZET: Doğal petrol asitlerinden sikloheksan monokarboksilli asit ile bazı geçiş elementlerinin su-organik faz arasındaki ekstraksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada ortamın pH'ı ile ilgili olarak sulu çözeltiden demir iyonlarının monokarboksilli asit ile meydana getirdiği demir karboksilatın (naftenatın) su fazından organik faza geçişi, ekstraksiyon yüzdesi ve diğer özellikleri açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Demir naftenat, Ekstraksiyon yüzdesi, pH

THE INVESTIGATION OF THE EXCTRACTION OF IRONNAPHTHENATE IN VARIOUS pH

ABSTRACT: Phase extractions from aqueous to organic layer of some compounds formed between natural petrol acids and some transitional elements were studied. It was found that transitions from aqueous to organic phase of iron carboxylates formed between the iron ions and monocarboxylic acids, percent of extraction and other behaviour largely depends on pH.

Key Words: Iron naphthenate, Extraction percent, pH

GİRİŞ

Petrolde bulunan naften asitleri, ham petrolün kerosin ve yağ fraksiyonlarından elde edilir. Petrolün yağ fraksiyonlarındaki naften asitleri %60'tan fazladır. Bu amaç için özel araştırma laboratuvarlarında üç ayrı fraksiyondan naften asitleri elde edilir. Burada birinci fraksiyon %19.9, ikinci fraksiyon %19.4, üçüncü fraksiyon %43.0 civarındadır (3).

Dünyada petrol miktarının azalmasıyla sentetik yolla naften asitleri ve bu asitlerin tuzları olan naftenatların eldesi yöntemleri geliştirilmiştir (1), (7).

Özellikle son yıllarda ağır metal naftenatlarının su ve organik faz arasında pH etkisiyle ekstraksiyonuna ağırlık veren çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla naften asitleri ile bazı ağır metal iyonlarını çözeltiden ayırmak için şu metotlar kullanılmaktadır (2).

$RCOOH + M^{n+} \longrightarrow$ %1-2 verimle RCOOM elde edilir

1. Naften asitlerinin organik çözeltisinin, ağır metal tuzlarının sulu çözeltisiyle reaksiyonu.

2. Naften asidi çözeltisi, ağır metal tuzu çözeltisi ve NaOH çözeltisinin karışımının reaksiyonu.

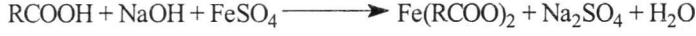
$RCOOH + M^{n+} + NaOH \longrightarrow$ %93-97 verimle RCOOM elde edilir.

3. Naften asitlerinin sodyum tuzu ile ağır metal tuzunun kimyasal reaksiyonu.

1. $RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$

2. $RCOONa + M^{n+} \longrightarrow$ %80-90 verimle RCOOM elde edilir.

Bu verilere dayanarak (2) demir naftenatın sentezi aşağıdaki reaksiyonlardaki gibidir. (2)



1. $\text{RCOOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{RCOONa} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe(COO)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Elde edilen demir naftenat suda çözülmez ancak organik çözücülerde (aseton, benzen, benzin vb.) iyi çözülür. Bu özelliğinden faydalanarak su fazından organik faza geçişi mümkündür (4), (5), (6), (8).

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Burada 250 ml'lik üç boyunlu bir balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun içerisine 1.28g sikloheksan mono karboksilli asidin 10mL eterdeki çözeltisi ve damlatma hunisine 0.4g NaOH'ın 2mL sudaki çözeltisi konuldu. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak sıcaklık 40-45°C'ye getirildi ve damlatma hunisi açıldı, 60 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 1 mg / ml Fe⁺² içeren sulu çözeltiden katıldı ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 24 saat bekletildi. Her bir pH (3, 4, 5, 6, 7, 7.5, 8, 8.5, 9) için aynı deney tekrar edilerek yeni numuneler hazırlandı. Oluşan çözelti bir ekstraksiyon balonuna alınarak organik ve su fazındaki Fe⁺ⁿ iyonu miktarı AAS ile tayin edildi.

Ekstraksiyon yüzdeleri ise aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\% E = \frac{\alpha}{\alpha + V_{su} / V_{org}} \cdot 100 \quad ; \quad \alpha = \frac{C_{org}}{C_{su}}$$

Burada %E = Ekstraksiyon yüzdesi, Vorg = Organik fazın hacmi (mL), Vsu = Su fazın hacmi (mL), α = Paylaşma sabiti, Corg = Organik fazdaki Fe⁺ⁿ konsantrasyonu (mg/mL), Csu = Su fazdaki Fe⁺ⁿ konsantrasyonu (mg/mL)

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

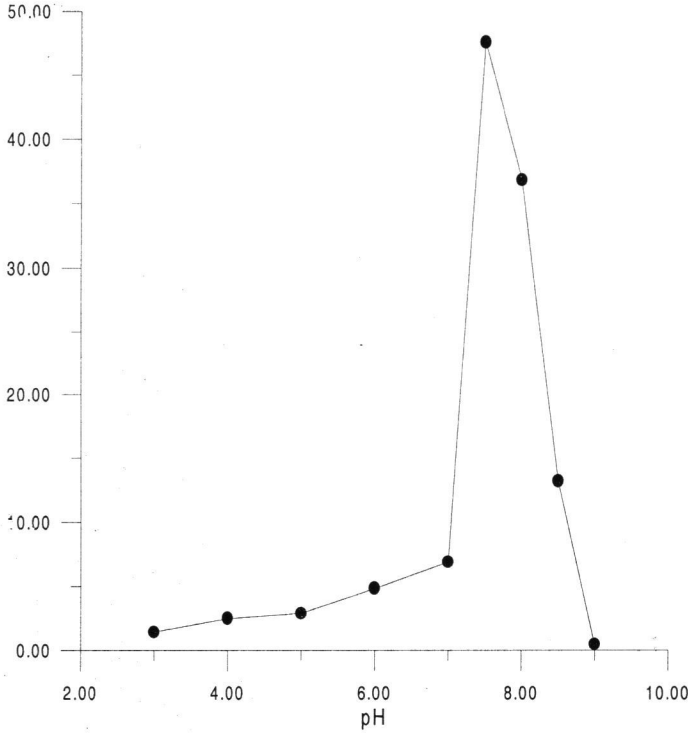
Yapılan bu deneylerin sonucunda pH 7,5'da su fazındaki Fe⁺ⁿ iyonlarının çoğunun organik faza geçtiği saptandı. Bu pH'daki ekstraksiyon yüzdesi % 98 oldu. PH 7,5' dan sonra su fazından organik faza geçiş dolayısıyla ekstraksiyon yüzdesi azaldı. PH ~ 7.5 olduğu zaman sodyum karboksilat, karboksil anyonlarına ve sodyum iyonlarına tamamen dissosiyeye olurlar. Ortam bazik olduğunda ise NaOH ile FeSO₄ kendi aralarında reaksiyona girip Fe(OH)₂ veya Fe(OH)₃ oluşturarak verimi düşürürler.

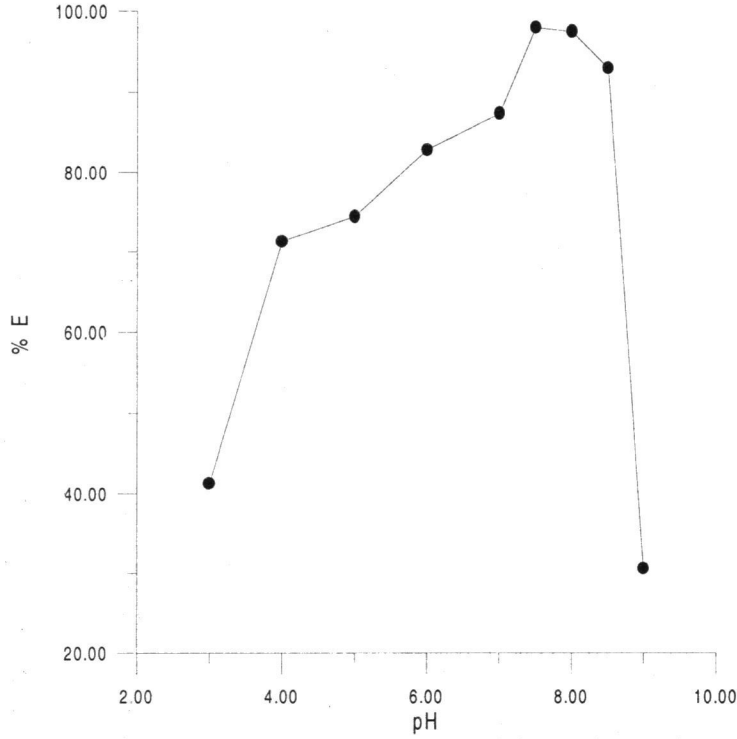
Demir naftenat elde edilirken uygun pH saptanması reaksiyon verimi açısından önemlidir. Bunun için pH'ın su ve organik fazlardaki paylaşma sabitlerine (α) ve ekstraksiyon yüzdelerine (%E) etkisi saptandı. Optimal pH değerinde yapılan deneylerde en yüksek verimle ürün elde edilir. Tablo 1'de görüldüğü gibi özellikle 7.5-8.5 pH değeri sınırında en fazla ayrışma meydana gelmiştir.

Ekstraksiyon deney sonuçları Tablo 1'de ve bu sonuçlara ait demir naftenatın paylaşma sabitlerinin ve ekstraksiyon yüzdelerinin pH ile ilgili değişimlerini veren grafikler Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilir.

Tablo 1. Fe²⁺ 'nin sulu çözeltiden ekstraksiyonu

0.1N NaOH hacmi (mL)	Siklohek. Mono Karb. Asidin Hacmi (mL)	1mg/mL Fe ²⁺ olan FeSO ₄ hacmi (mL)	PH	Ekstraksiyon sonunda Fe ²⁺ Miktarı		α	%E
				Su faz (mg/mL)	Org faz (mg/mL)		
5	10	10	3	0,142	0,203	1,43	41,2
5	10	10	4	0,279	0,691	2,48	71,3
5	10	10	5	0,248	0,719	2,90	74,4
5	10	10	6	0,177	0,853	4,82	82,8
5	10	10	7	0,117	0,806	6,89	87,3
5	10	10	7.5	0,018	0,857	47,61	97,9
5	10	10	8	0,021	0,775	36,90	97,4
5	10	10	8.5	0,063	0,830	13,17	92,9
5	10	10	9	0,725	0,320	0,441	30,6

Şekil 1. Demir naftenatın paylaşma sabitlerinin pH ile değişimi



Şekil 2. Demir naftenatın ekstraksiyon yüzdelerinin pH ile değişimi

KAYNAKLAR

1. ABDULLAYEV, A. M., "Sentetik naftenatlar", s.10-65, Moskova, 1991
2. ABDULLAYEV, A. M., "Geçiş metal naftenatların sentezi", Doktora tezi, Taşkent, 1990
3. AHUNDOV, A. A., "Naftenik asitlerin petrolden elde edilmesi", *Azerbeycan Kimya Dergisi*, s. 107, No.4
4. FIRRIDO, Y. M., SIPES, I. G., CARTER, D. E. "Absorption and disposition of cobalt naphthenate", *Journal of Toxicology and Environmental*, 58, 6, 383-395, 1999
5. KAMDEM D. P., CHOW P., "The effect of pressure on retention and bending properties of copper naphthenate", *Wood and science*, 31, 2, 128-135, 1999
6. RUETTINGER W. F., DISMUTES G. C., "Protonation and dehydration reactions of the manganese naphthenate", *Inorganic Chemistry*, 38, 6, 1036, 1999
7. ZEYNELOV B. K., AHUNDOV, A. A., "Naftenik asidin eldesi", A. s. No. 992510, SSSR, 1983
8. ZYSKOWSKI, J., KAMDEM, D. P. "UV and IR charecterization of copper naphthenate", *Wood and Science*, 31, 4, 44