



# ASETİK ASİT-SU-SİKLOPENTANOL ÜÇLÜ SİSTEMİNİN ÇÖZÜNÜRLÜK DENGESİNİN İNCELENMESİ

**Erol İNCE, Umur DRAMUR**

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850, Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 13.11.2000

## ÖZET

Solvent olarak siklopentanol kullanılmak suretiyle asetik asit-su-siklopentanol üçlü sistemi 298.15 K'de incelendi. Asetik asidin su ve siklopentanol arasındaki dağılım katsayısı 298.15 K ve 308.15 K sıcaklıkları için bulundu. Üçlü sisteme ait çözünürlük eğrisi elde edildi. 6 adet bağlantı doğrusu deneysel olarak çalışıldı. Bağlantı doğrularının teorik ve pratik değerleri arasındaki farkı görmek için deneysel olarak elde edilen bağlantı doğrularına Othmer-Tobias korelasyonu uygulandı. Ayrıca bağlantı doğrularının eldesi için seçilen bileşimlerin solvent ve rafinat fazlardaki dağılımının grafiği de çizildi.

**Anahtar Kelimeler :** Dağılım katsayısı, Üçgen diyagram, Çözünürlük eğrisi, Bağlantı doğrusu, Ayırma faktörü

## INVESTIGATION OF SOLUBILITY DIAGRAM OF ACETIC ACID-WATER- CYCLOPENTANOL TERNARY SYSTEM

### ABSTRACT

Acetic acid-water-cyclopentanol ternary system, cyclopentanol being the solvent was examined at 298.15 K. The distribution coefficient of acetic acid between water and cyclopentanol was determined at 298.15 K and 308.15 K. The solubility curve of the ternary system was graphed. The six tie-lines was experimentally studied. In order to notice the difference between the theoretical and practical values of the tie-lines, the Othmer-Tobias correlation was applied to the obtained. In addition the graphic of distribution in solvent and raffinate phases of the compositions which were selected for obtaining the tie-lines was introduced.

**Key Words :** Distribution coefficient, Ternary diagram, Solubility curve, Tie-line, Separation factor

### 1. GİRİŞ

Tarım ülkelerinde asetik asit, genellikle melasın fermentasyonu ile elde edilen alkolün oksidasyonundan ve seyreltik sulu çözeltileri halinde üretilmektedir. Bunun dışındaki üretimler ise odunun destillenmesi, asetaldehidin oksijen veya hava ile oksidasyonu, alkol oksidasyonu, metanol ve karbonmonoksitten, hidrokarbonların oksidasyonundan yapılanlardır (Anon., 1991). Ayrıca selülozun asetik anhidrid ile asetillenmesinden yan ürün olarak büyük miktarda asetik asit elde edilmektedir.

Bu üretim şekillerinin her birinde asetik asit seyreltik sulu çözeltileri halinde en çok % 20-25 konsantrasyonlarda, fermentasyonla ise % 5-10 konsantrasyonda elde edilmektedir (Perry ve Chilton, 1973). Üretilen asetik asitin derişiklendirilmesi solvent ekstraksiyonuyla yapılmaktadır. Böylece belli bir oranda sudan kurtarılan asetik asit bunu takiben destilasyonla deriştirilmektedir.

Asetik asidin solventlerle ekstraksiyonu ve bunu takiben solventten kurtarılması işlemleri literatürde farklı şekillerde tarif edilmiştir. Bunlardan birincisi

asetik asitten düşük kaynayan solventlerle yapılan ekstraksiyondur. Halen endüstride kullanılan etil asetatla yapılan ekstraksiyon buna örnek olarak verilebilir (Fahim ve ark., 1996; Aljimar ve ark., 2000). Bu metotta % 10'luk asetik asit eşit miktarda etil asetatla karıştırılmakta ve asetik asitle birlikte % 3 kadar su solvent faza geçmektedir. Bunu takiben yapılan destilasyon işleminde 243.55 K'de ester-su azeotropu, 350.15 K'de ise saf ester destilat olarak alınmaktadır. Bakiye ise saf asetik asittir (Kirk-Othmer, 1980). Diğer bir metot ise D. F. Othmer' in asetik asitten yüksek kaynayan solventlerle yapılan ekstraksiyondur (Alders, 1955). Örneğin; seyreltik asetik asit amil asetat'la karıştırıcı bir kolonda ekstrakte edilmektedir. Yapılan ekstraksiyonda kolonu üst kısımdan terk eden ekstrakt fazındaki amil asetat - su azeotrop karışımı destilasyonla ayrılır. Alt kısımdan alınan sulu faz ekstraksiyon kolonuna geri gönderilir. Üst faz ise destilasyon kolonunun başına reflüks olarak gönderilir. Destilasyon kolonunun alt kısmında susuz asetik asit - amil asetat karışımı ele geçmektedir. Bu da ikinci bir kolonda komponentlerine ayrılır. Kolon tepesinden asetik asit, tabanından ise amil asetat alınır (Dramur, 1977). Özetlenen iki metottan birincisinde solvent kolay uçucu, ikincisinde ise asetik asit kolay uçucudur. Asetik asitin kolay uçucu olarak alınması rektifikasyonda önemli olup proses ekonomisini olumlu yönde etkilemektedir.

Bu çalışmada; asetik asitin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla saflaştırılmasında siklopentanolün uygun bir solvent olup olamayacağı araştırılmıştır. Bunun için solvent seçiminde önemli kriterler olan; dağılma katsayısı, fazların ayrılma süreleri, çözünürlük eğrisi, bağlantı doğruları, seçicilik gibi parametreler incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2. 1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Cihazlar

Asetik asit ve Siklopentanol Merck firmasından temin edilmiştir. Su ise bidestiledir. Çalışmada kullanılan kimyasalların özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kimyasal Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Madde	Mol Tartısı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Kırılma İndisi (298.15 K)	Saflik Der. (% W/W)
Asetik asit	60.05	1.05	1.3716	99.98
Siklopentanol	86.13	0.95	1.4521	>99
Su	18.00	1.00	1.3333	99.99

Deneyisel çalışmalar çift cidarlı özel olarak yaptırılmış bir cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Cam hücrenin cidarları arasında termostat vasıtasıyla su geçirilerek hücredeki sıcaklık sabit tutulmuştur. Termostat sıcaklık kontrolünü  $\pm 0.1$  K hassasiyetle yapabilmektedir. Tartımlar hassasiyeti  $\pm 0.0001$  g olan elektronik terazide yapılmıştır. Ayrıca hücreye sıvılar  $\pm 0.005$  mL hassasiyete sahip mikrobüret ile ilave edilmiştir.

### 2. 2. Dağılma Katsayısı İçin Deneyisel İşlemler

5 mL % 10'luk asetik asit çözeltisi ile 5 mL Siklopentanol bir erlende her iki fazın birbirinde madde alışverişini yapabilmesi için iyice çalkalandıktan sonra, 298.15 K sabit sıcaklıktaki ayırma hunisine aktarıldı. Fazlar birbirinden tamamen ayrıldıktan sonra, ekstrakt ve rafinat fazları ayrı ayrı kapaklı erlenlere alındı. Örneklerden, daraları alınmış erlenlere az miktarda alınarak tartıldı ve böylece örnek miktarları tespit edildi. Bu işlemden sonra her bir kaptaki örnek fenoltalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH ile titre edildi. Sarfiyatlardan asetik asit miktarları bulundu. Elde edilen verilerle dağılma katsayısı hesaplandı. Diğer sıcaklık olan 308.15 K içinde aynı işlemler yapıldı (Snell ve Hilton, 1967; Tatlı ve ark., 1987; Correa ve ark., 1989).

## 3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

### 3. 1. Nernst Dağılım Kanunu

Birbirinde çözünmeyen yada çok az çözünen iki sıvıya bunlarda çözünebilir bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Madde her iki fazda da aynı moleküler halde ise; dağılma katsayıları  $D_1$ ;

$$D_1 = \frac{\text{Solvent fazdaki ağırlıkça fraksiyon}(W_{i3})}{\text{Rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyon}(W_{i1})} \quad (1)$$

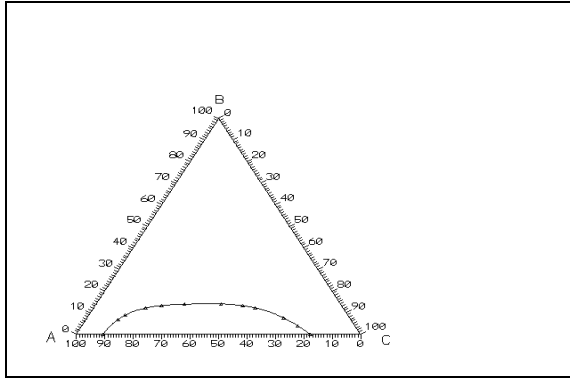
bağıntısıyla hesaplanır. Yapılan denemeler sonucu elde edilen verilerden 298.15 K için  $D = 1.1691$  ve 308.15 K için ise  $D = 1.1976$  olarak hesaplanmıştır. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonunun temelini oluşturmaktadır (Treybal, 1984).

### 3. 2. Üçgen Diyagramlar ve Çözünürlük Eğrisi

Pratikte ekstraksiyonda üç komponent söz konusu olup bu tip sistemlerin gösterilmesinde genellikle eşkenar üçgenler kullanılmaktadır. Üçgenin köşeleri saf komponentleri, kenarları ise ikili karışımları

temsil eder. Üçgende tepeye ekstrete edilecek komponent, sol köşeye ekstrete edilecek ortam komponenti ve sağ köşeye de solventin yerleştirilmesi alışılmış bir metoddur. Üçgen içindeki bir nokta, üçgenin her bir kenarına paralel olacak şekilde kenarlarla birleştirildiğinde, meydana gelen bağlantı doğrularının uzunlukları sabit ve eşkenar üçgenin bir kenar uzunluğuna eşittir.

Ekstraksiyonda birbirinde sınırlı çözünürlük gösteren iki sıvı ve bunlarda tamamen çözünebilen madde söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil 1'de görülmektedir. Bu şekil aynı zamanda çalışılan üçlü sisteme ait çözünürlük diyagramıdır. Sıcaklığın değişmesi ile karışma (ayrılma) noktaları ve buna bağlı olarak eğrinin konumu da değişecektir. Eğri sıcaklık azalmasıyla büyürken, artmasıyla da küçülmektedir.



Şekil 1. Su-Asetik asit- siklopentanol üçlü sisteminin çözünürlük diyagramı (A; Su, B; Asetik asit, C; Siklopentanol)

Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgede sistem daima heterojen, çözünürlük eğrisinin geri kalan kısımlarında ise homojendir.

Çözünürlük eğrisinin çizilebilmesi için, birbirinde her oranda çözünen ikili karışımlara karşılık gelen kenarlardan (asetik asit-su ve asetik asit-siklopentanol) hareket edilerek çözünürlük eğrisini oluşturacak noktalar bulunmaya çalışıldı. Bu amaçla asetik asit-su ikili karışımları asetik asitin düşük oranlarından başlayarak belli yüzdelerde hazırlandı. Her bir karışım için homojen ortamı heterojen hale dönüştürecek üçüncü komponent mikrobüretten damla damla ilave edildi. Bulunma noktalarındaki sarfiyatlar kaydedilerek ağırlıkça yüzde bileşimler hesaplandı. Bu bileşimleri gösteren noktalar üçgen diyagramda işaretlendi ve noktalara uygun eğri geçirilerek çözünürlük eğrisinin rafinat kolu elde edildi. Yapılan çalışmada elde edilen değerler (% W olarak) aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 2).

Solvent kolu için de benzer işlemler yapılarak elde edilen değerler aşağıda tablo olarak verilmiştir (Tablo 3). Rafinat kolu ve solvent kolunun birleştirilmesiyle sisteme ait çözünürlük eğrisinin tamamı elde edilmiş oldu (Şekil 1).

Tablo 2. Deneysel Olarak Elde Edilen Rafinat Kolu Bileşimleri

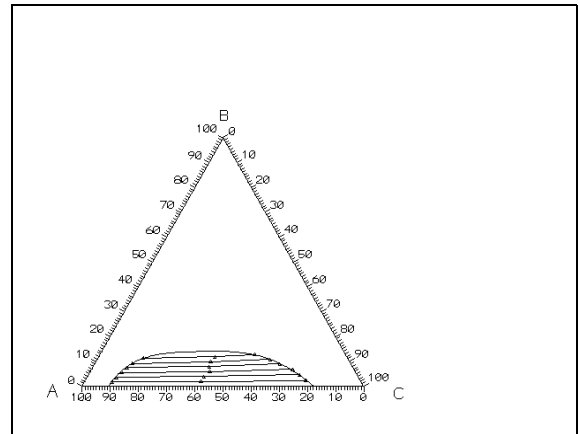
Asetik Asit (% W)	Siklopentanol (% W)	Su (% W)
-	9.31	90.69
6.78	11.20	82.02
8.88	12.70	78.42
12.18	18.14	69.68
13.36	23.26	63.38
13.90	31.01	55.09

Tablo 3. Deneysel Olarak Elde Edilen Solvent Kolu Bileşimleri

Asetik Asit (% W)	Siklopentanol (% W)	Su (% W)
-	82.19	17.81
3.99	75.73	20.28
7.63	68.93	23.44
12.32	56.58	31.10
13.28	51.78	34.94
14.11	43.69	42.20

### 3. 3. Bağlantı Doğruları

Heterojen bölgede herhangi bir sistem, kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerinde noktalarla gösterilebilen iki faza ayrılır. Bu iki 111 noktanın birleştirilmesiyle elde edilen doğruya bağlantı doğrusu denir (Şekil 2). Çözünürlük eğrisi gözden geçirilerek bulmak istediğimiz bağlantı doğrusu sayısı kadar nokta seçildi .



Şekil 2. Su-Asetik asit-siklopentanol üçlü sisteminin bağlantı doğruları (İnce, 1994)

Seçilen noktalara karşılık gelen karışımlar hazırlandı. Hazırlanan karışımlar 298.15 K'de ayarlı çalkalayıcıda 1 saat çalkalandı ve fazların ayrılması için 20 dak. beklendi. Ayrılan fazlar ayrı ayrı

erlenlere alındı. Her bir erlendenden örnek alınarak fenoltaleinin indikatörlüğünde 0.1 N NaOH ile titre edilerek sarfiyatlardan örneklerin asetik asit yüzdeleri bulundu. Bulunan değerler çözünürlük eğrisinde solvent ve rafinat kolları kesme noktası değerleridir. Bağlantı doğrularının uç noktalarını oluşturan bu değerler çözünürlük eğrisi üzerinde işaretlendi ve bu noktalar bir doğruyla birleştirilerek bağlantı doğruları elde edildi. Bu doğruların seçilen bileşimi gösteren noktalardan geçtiği görüldü.

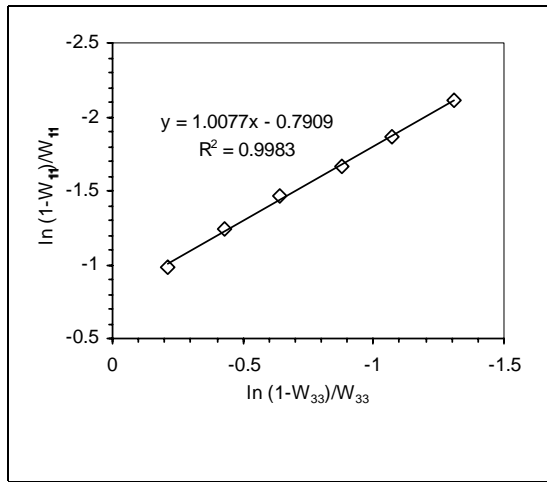
### 3. 4. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu

Bir üçlü diyagramda deneysel olarak tespit edilmiş bağlantı doğrularının güvenilir olması fikrini kazanmak ve bu doğruları interpolate etmek için Othmer-Tobias tarafından geliştirilen korelasyonda

$$\ln\left(\frac{1-W_{11}}{W_{11}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-W_{33}}{W_{33}}\right) \quad (2)$$

değerleri arasında lineer bir ilişki vardır (Othmer ve Tobias, 1942; Sayar ve ark., 1991).

Deneysel olarak elde edilen bağlantı doğrularına uygulanan Othmer-Tobias korelasyonu Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Othmer-Tobias korelasyonu

### 3. 5. Dağılım Katsayısı

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ayrılması istenen maddenin solvent ve rafinat fazlardaki miktarları pratik uygulamalarda çok önemlidir. Bu yüzden yapılan çalışmalarda heterojen bölgedeki bağlantı doğrularının uç noktaları bileşimi solvent ve rafinat fazlardaki madde miktarlarını vermektedir. Tablo 4 ve Tablo 5'te; bu çalışmada elde edilen solvent ve rafinat fazların çözünürlük eğrisini kesme noktaları bileşimleri verilmiştir.

Tablo 4 ve Tablo 5'teki verilerden yararlanılarak;  $W_{23}/(W_{23}+W_{13})$  ve  $W_{21}/(W_{21}+W_{11})$  arasında çizilecek grafik, asetik asidin solvent ve rafinat fazlara dağılımını vermektedir.

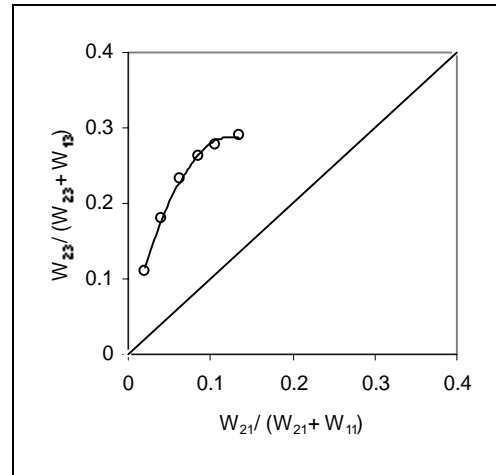
Tablo 4. Su (1)-Asetik Asit (2)-Siklopentanol (3) Sistemi İçin Bağlantı Doğrularının Rafinatça Zengin Faz Bileşimleri

Rafinatça Zengin Faz		
W <sub>11</sub> (%)	W <sub>21</sub> (%)	W <sub>31</sub> (%)
89.15	1.79	9.06
86.50	3.69	9.81
84.15	5.63	10.22
81.10	7.57	11.33
77.60	9.27	13.13
72.70	11.39	15.91

Tablo 5. Su (1)-Asetik Asit (2)-Siklopentanol(3) Sistemi İçin Bağlantı Doğrularının Solventçe Zengin Faz Bileşimleri

Solventçe Zengin Faz		
W <sub>13</sub> (%)	W <sub>23</sub> (%)	W <sub>33</sub> (%)
18.90	2.35	78.75
20.85	4.61	74.54
22.55	6.87	70.58
25.50	9.09	65.41
28.45	10.92	60.63
31.75	12.92	55.33

Şekil 4 proses aşamasında, teorik olarak ekstraksiyonun kaç kademede gerçekleştirileceğini görmemize ve istenilen konsantrasyonu hesaplamamıza yardımcı olur.



Şekil 4. Asetik asidin solvent ve rafinat fazlara dağılımı

Ayrırma faktörü; ekstrakte edilecek maddenin solvent ve rafinat fazlar arasındaki dağılımını vermektedir (3) (Dramur ve Tatlı, 1993).

(1) bağıntısında asetik asit için  $i = 2$  ve su için  $i = 1$  olduğunda ayırma faktörü  $S$  ;

$$S = D_2/D_1 \quad (3)$$

Deneyle ilgili ayırma faktörü değerleri Tablo 6' dadır.

Tablo 6. Su (1)-Asetik Asit(2) İçin 298.15 K'deki Dağılım Katsayıları ( $D_i$ ) ve Ayırma Faktörü  $S$  Değerleri

$D_2$	$D_1$	$S$
1.3128	0.2120	6.19
1.2493	0.2410	5.18
1.2202	0.2680	4.55
1.2008	0.3144	3.82
1.1780	0.3666	3.21
1.1343	0.4367	2.60

#### 4. SONUÇ

Solvent seçiminde önemli kriterler olan dağılım katsayısı ve çözünürlük eğrisinin tipi incelendi. Asetik asitin siklopentanol ve su arasındaki dağılım katsayısı 298.15 K'de 1.1691 ve 308.15 K'de 1.1976 olarak bulundu. Bugün asetik asit sanayiinde kullanılan etil asetat solventi için 298.15 K'de bu değer 0.86'dır. Buradan; sıcaklığın dağılım katsayısı üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı görüldü.

Proses ekonomisi açısından fazların ayrılma süresinin büyük önemi vardır. Bu çalışmada fazların ayrılma süreleri; 298.15 K için 3 dak. ve 308.15 K için 2 dak. olarak bulunmuş olup uygulamalar için oldukça makul değerlerdir.

Çözünmezlik alanının küçük çıkması ve solventin suda çözünmesi (~% 9) pratik uygulama alanını sınırlamakta ve solvent kaybına neden olmaktadır. Bu da daha fazla kademe sayısı gerektirmektedir. Solventin donma noktasının düşük olması çalışma kolaylığı sağlar. Solventin kaynama noktasının yüksek olması bir sonraki ayırma işleminde asetik asidin kolay uçucu komponent olması sebebiyle proses ekonomisi sağlayacaktır.

#### 5. NOTASYON

- a : Othmer-Tobias korelasyonu sabiti  
b : Othmer-Tobias korelasyonu eğimi  
 $D_1$  : Asetik asidin solvent fazdaki fraksiyonu  
 $D_2$  : Asetik asidin rafinat fazdaki fraksiyonu  
 $S$  : Ayırma faktörü  
 $W_{11}$  : Suyun rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu  
 $W_{21}$  : Asetik asidin rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu  
 $W_{31}$  : Siklopentanolün rafinat fazdaki ağırlıkça

fraksiyonu

$W_{13}$  : Suyun solvent fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

$W_{23}$  : Asetik asidin solvent fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

$W_{33}$  : Siklopentanolün solvent fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

#### 6. KAYNAKLAR

Anonim, 1991. T. C. Başbakanlık DPT, Şubat. "Kimyasal Madde Araştırması, Asetik Asit", Müstaharlık Araştırma Grubu Başkanlığı, 10-23.

Alders, L. 1955. Liquid-Liquid Extraction, Elsevier Pub. Co., Amsterdam.

Aljimiz, A. S., Fandary M. S. H., Alkandary, J. A. 2000. "Liquid-Liquid Equilibria of Ternary System Water+Acetic Acid+1-Heptanol" J. Chem. Eng. Data, 45, 301-303.

Correa, J. M., Blanco, A., Avce, A. 1989. "Liquid-Liquid Equilibria of The System Water+Acetic Acid+Methyl Isopropyl Ketone between 25 and 55 °C" J. Chem. Eng. Data, 34, 415-419.

Dramur, U. 1977. "Asetik asit-Su Sisteminin Yüksek Kaynayan Solventlerle Ekstraksiyonunun İncelenmesi", Doktora Tezi, İ. Ü. Fen Bil. Enst., Temel İşl. ve Termod. Prog., Beyazıt-İstanbul.

Dramur, U., Tath, B. 1993. "Liquid-Liquid Equilibria of The Water + Acetic Acid + Phthalic Esters (Dimethyl Phthalate and Diethyl Phthalate) Ternaries" J. Chem.Eng.Data, Vol. 38, No. 1, 23-25.

Fahim, M. A., Al-Muhtaseb, S. A., Al-Nashef I.M. 1996. "Phase Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Pentanol" J. Chem. Eng. Data, Vol. 41, 562-565.

İnce E. 1994. "Asetik Asit - Su - Siklopentanol Sistemi Çözünürlük Dengesinin İncelenmesi", Y. Lisans Tezi, İ. Ü. Fen Bil. Enst., Temel İşl. ve Termod. Prog., Beyazıt – İstanbul.

Kırk, R. E., Othmer, D. F. 1980. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, 672-693.

Othmer, D. F., Tobias, P. E. 1942. "Liquid-Liquid Extraction Data. Tie Line Correlation" Ind. Engng. Chem., Vol. 34, 693-696.

Perry, R. H., Chilton, C. H. 1973. Chemical Engineers' Handbook, Fifth Ed., Section 15, 1-24.

Sayar, A. A., Tatlı, B., Dramur, U. 1991. "Liquid-Liquid Equilibria of The Water + Acetic Acid + Cyclohexyl Acetate Ternary" J. Chem. Eng. Data, Vol. 36, No. 4, 378-382.

Snell, F. D., Hilton, C. L. 1967. Encyclopedia of Chemical Analysis, Interscience Publishers, NewYork London, Sydney, Vol. 4, 93-96 .

Tatlı, B., Dramur, U., Ulusoy, E. 1987. "Recovery of Acetic Acid From Vinegar With High Boiling Solvents" *Chim. Acta Turc.*, Vol. 15, No. 1, 57-64.

Treybal, R. E. 1984. Mass Transfer Operations, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 477-490.