



ASETİK ASİT-SU-SİKLOHEKSANOL ÜÇLÜ SİSTEMİNİN ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMININ ÜÇ AYRI SICAKLIKTA BELİRLENMESİ VE İRDELENMESİ

Beşir TATLI, Ş. İsmail KIRBAŞLAR, Metin HASDEMİR, F. Teoman MERİÇLİ
İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850/Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 24.05.1999

ÖZET

Su + asetik asit + sikloheksanol üçlü sistemi çözünürlük verileri 298.16 ± 0.2 , 303.16 ± 0.2 ve 313.16 ± 0.2 K sıcaklıklarda deneysel olarak incelendi. Deneysel verilerin doğruluğu Othmer-Tobias korelasyonu uygulanarak test edildi. Asetik asidin su ve sikloheksanol arasındaki dağılım katsayısı çözünmezlik bölgesinde belirlendi. Yüksek kaynama noktalı bir çözücü olan sikloheksanolün asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla saflaştırılmasında uygun bir çözücü olarak düşünülebileceği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler : Asetik asit, Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, Sikloheksanol

EXAMINATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF WATER + ACETIC ACID + CYCLOHEXANOL TERNARIES AT 298, 303 AND 316 K

ABSTRACT

Experimental liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + cyclohexanol system was investigated at 298.16 ± 0.2 , 303.16 ± 0.2 and 313.16 ± 0.2 K. The reliability of experimental tie-line data were ascertained through an Othmer-Tobias plot. Distribution coefficient was evaluated over the immiscibility region. It is concluded that the high boiling solvent cyclohexanol is suitable separating agent for dilute aqueous acetic acid solutions.

Key Words: Acetic acid, Liquid-liquid extraction, Cyclohexanol

1. GİRİŞ

Endüstride yaygın olarak kullanılan asetik asidin büyük bir kısmı sentetik olarak elde edilmektedir. Bunun yanında doğal ürünlerin fermentasyonundan ve odunun damıtılmasından da önemli miktarlarda üretilmektedir (Shreve, 1945; Kirk-Othmer; 1947). Ayrıca selülozun asetik anhidrit ile asetillendirilmesinde büyük miktarlarda asetik asit yan ürün olarak üretilmektedir. Asetik asit sulu çözeltileri halinde yaklaşık % 10'luk çözeltileri halinde bulunur. Ekstraksiyonla asetik asidin saflaştırılmasında çözücünün kaynama noktasının düşük olduğu durumlarda, karışımın % 90'nını oluşturan çözücünün destilasyon işlemi esnasında

tepe ürünü olarak uzaklaştırılması birim ürün başına gerekli enerji miktarını oldukça artırmaktadır. Ekstraksiyon işleminde yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması durumunda ise tepe ürünü olarak % 10 asetik asit alınacağı için enerji maliyetinde önemli ölçüde azalmalar olacaktır. Asetik asidin kendinden yüksek derecelerde kaynayan çözücülerle ekstraksiyonu konusunda bazı çalışmalar yapılmıştır (Tatlı ve ark., 1987; Sayar ve ark., 1991; Dramur ve Tatlı, 1993).

Bu çalışmada asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu için, seçicilik, dağılım katsayısı, çözücünün çözünmezliği, geri kazanılabilirlik, yoğunluk, yüzey gerilimi, kimyasal aktivite,

viskozite, buhar basıncı ve donma noktası gibi faktörler göz önüne alınarak çözücü olarak sikloheksanol seçilerek, üçlü sistem için sıvı-sıvı dengesi incelenmiştir.

1. 1. Othmer-Tobias Korelasyonu

Deneysel olarak belirlenmiş bağlantı doğrularının güvenilirliğini test etmek için Othmer ve Tobias tarafından önerilen korelasyon uygulanabilir. Bu korelasyon aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

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

2. MATERYAL VE METOT

Asetik asit ve sikloheksanol Merck firmasından sağlanmıştır. Su ise deiyonize edildikten sonra iki kez destillenerek kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kimyasal Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Bileşen	Mol Ağırlığı	ρ (g/cm ³) (Literatür)	ρ (g/cm ³) (Ölçülen)	Safılık Derecesi	n_D^{20} (Literatür)	n_D^{20} (Ölçülen)
Asetik asit	60.05	1.0512	1.0505	99.98	1.3716	1.3712
Sikloheksanol	100.16	0.9400	0.9415	99.95	1.4656	1.4657
Su	18.00	0.9988	0.9965	99.99	1.3333	1.3331

Literatür değerleri ise CRC (Weast, 1990)’den alınmıştır. Deneyler, çift cidarlı özel bir sıvı-sıvı denge hücresinde gerçekleştirilmiştir. Hücre cidarları arasında termostat vasıtasıyla sıcak su geçirilerek hücre içindeki sıcaklık sabit tutulmuştur. Elektronik olarak kontrol edilen termostat su sıcaklığını ± 0.2 K de sabit tutabilmektedir. Deneylerdeki tartımlar ± 0.1 mg hassaslıkla tartım yapabilen bir elektronik terazi (Sauter) ile yapılmıştır. Denge hücresine sıvılar ± 0.005 cm³ hassaslıkla ölçüm yapabilen otomatik mikrobüret (Metrom) ile ilave edilmiştir.

2. 1. Çözünürlük Eğrisinin Çizilmesi

Asetik asit kütlesi % 0-50 arasında 6 değişik konsantrasyonda sikloheksanol-asetik asit çözeltileri hazırlanıp 298.16 ± 0.2 , 303.16 ± 0.2 ve 313.16 ± 0.2 K sıcaklarında sabit sıcaklık banyosunda dengeye getirildikten sonra mikrobüretten bulanma noktasına kadar saf su ilave edilmiştir. Her bir sıcaklıktaki bulanma noktasındaki ağırlık yüzdeleri bulunmuştur. Suyu karşılık asetik asit ağırlık yüzdesi grafiğe geçirilerek ekstrakt fazın çözünürlük eğrisi çizilmiştir (Upchurch and Winkle, 1952; Correa et al., 1989).

Asetik asit kütlesi % 0-50 arasında değişen 6 farklı asetik asit-su çözeltileri hazırlandı. Ekstrakt fazda yapıldığı şekilde sikloheksanol ile titre edilerek bulanma noktasındaki karışımın kütle yüzdeleri bulundu. Suyu karşılık asetik asidin ağırlık yüzdesi grafiğe geçirilerek rafinat fazın çözünürlük eğrisi çizildi. Ekstrakt ve rafinat faz için ayrı çizilen çözünürlük eğrileri daha sonra birleştirildi. Her üç sıcaklık için çözünürlük değerleri Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 2. Su (1)+ Asetik Asit(2)+ Sikloheksanol (3) Sisteminin 298.16 ± 0.2 K’de Çözünürlük Değerleri

W ₁	W ₂	W ₃
0.1457	-----	0.8543
0.1498	0.0924	0.7578
0.1948	0.1600	0.6452
0.2573	0.2045	0.5352
0.3148	0.2320	0.4532
0.3487	0.2370	0.4143
0.4691	0.2434	0.2874
0.5578	0.2438	0.1984
0.6514	0.2269	0.1217
0.7463	0.1929	0.0608
0.8643	0.1014	0.0343
0.9666	-----	0.0334

Tablo 3. Su(1) + Asetik Asit(2) + Sikloheksanol (3) Sisteminin 303.16 ± 0.2 K’de Çözünürlük Değerleri

W ₁	W ₂	W ₃
0.1469	-----	0.8531
0.1510	0.0996	0.7494
0.2159	0.1689	0.6152
0.2634	0.2031	0.5335
0.3069	0.2181	0.4750
0.3399	0.2383	0.4218
0.4435	0.2390	0.3175
0.5574	0.2516	0.1910
0.6463	0.2263	0.1274
0.7343	0.1938	0.0719
0.8570	0.1010	0.0420
0.9580	-----	0.0420

Tablo 4. Su (1) + Asetik Asit(2) + Sikloheksanol (3) Sisteminin 313.16 ± 0.2 K’de Çözünürlük Değerleri

W ₁	W ₂	W ₃
0.1694	-----	0.8306
0.1474	0.0927	0.7599
0.1808	0.1366	0.6826
0.2170	0.1628	0.6202
0.2888	0.2139	0.4973
0.3273	0.2131	0.4596
0.4530	0.2306	0.3164
0.5268	0.2379	0.2353
0.6280	0.2235	0.1485
0.7190	0.1943	0.0867
0.8493	0.1059	0.0448
0.9537	-----	0.0463

2. 2. Bağlantı Doğrularının Çizimi

Bağlantı doğruları 298.16 ± 0.2 , 303.16 ± 0.2 ve 313.16 ± 0.2 K sıcaklıkları için çizilmiştir. Çözünmezlik bölgesinin orta kısımlarında asetik asidin % 2-30 bileşimleri için değişik karışımları hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar sabit sıcaklık banyosunda yaklaşık 1 saat bekletilerek çalkalandılar ve 5000 devir/dakika'lık bir santrifüjde santrifüjlenerek fazların ayrılması sağlandı. Fazlar mikropipet ile çekilerek alındı. Her bir fazdaki asetik

asit miktarı 0.1 N NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilerek tayin edildi.

Ekstrakt ve rafinat fazlardaki asetik asit ve suyun ağırlık yüzdelerine karşılık gelen noktalar birleştirilerek bağlantı doğruları çizildi. Bağlantı doğruları verileri Tablo 5, Tablo 6 ve Tablo 7'de verilmiştir. Her üç sıcaklık için çizilmiş olan çözünürlük eğrileri ve bağlantı doğruları (tie-line) Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3' gösterilmiştir.

Tablo 5. Su (1) + Asetik Asit (2) + Sikloheksanol (3) Sisteminin 298.16 ± 0.2 K'de Bağlantı Doğruları Değerleri

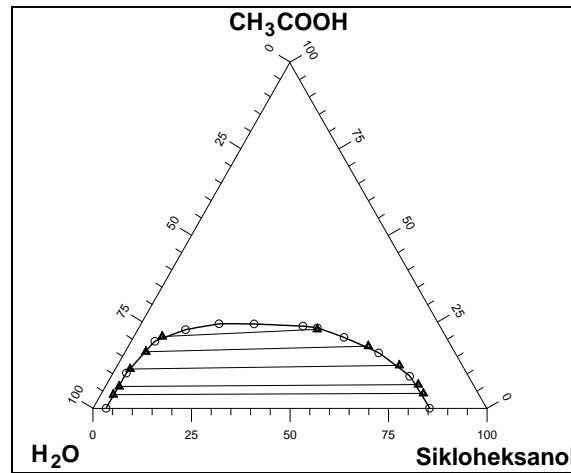
Rafinat Faz			Çözücü Faz		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0.9290	0.0396	0.0314	0.1401	0.0429	0.8170
0.9006	0.0628	0.0352	0.1402	0.0683	0.7915
0.8508	0.1131	0.0375	0.1604	0.1239	0.7157
0.7841	0.1634	0.0525	0.2115	0.1795	0.6090
0.7207	0.2072	0.0721	0.3171	0.2280	0.4549

Tablo 6. Su (1) + Asetik Asit (2) + Sikloheksanol (3) Sisteminin 303.16 ± 0.2 K'de Bağlantı Doğruları Değerleri

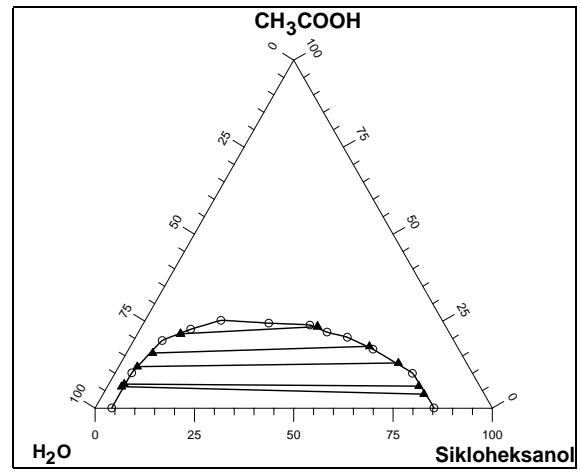
Rafinat Faz			Çözücü Faz		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0.9275	0.0690	0.0355	0.1522	0.0401	0.8077
0.8993	0.0617	0.0390	0.1533	0.0632	0.7835
0.8345	0.1189	0.4660	0.1716	0.1298	0.6986
0.7652	0.1620	0.0728	0.2208	0.1774	0.6018
0.6786	0.2131	0.1083	0.3038	0.2342	0.4620

Tablo 7. Su (1) + Asetik Asit (2) + Sikloheksanol (3) Sisteminin 313.16 ± 0.2 K'de Bağlantı Doğruları Değerleri

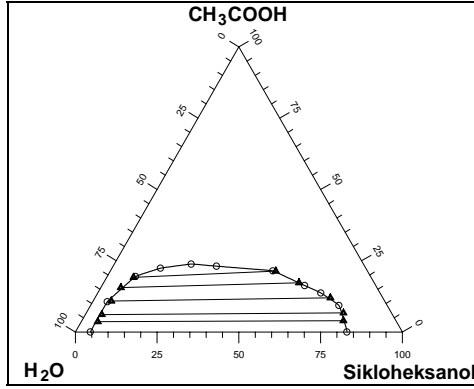
Rafinat Faz			Çözücü Faz		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0.9134	0.0364	0.0502	0.1523	0.0398	0.8079
0.8885	0.0611	0.0504	0.1413	0.0670	0.7917
0.8326	0.1086	0.0588	0.1546	0.1197	0.7257
0.7832	0.1559	0.0609	0.2297	0.1727	0.5976
0.7264	0.1918	0.0818	0.2805	0.2133	0.5062



Şekil 1. 298.16 ± 0.2 K'de Üçlü sistemin çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları



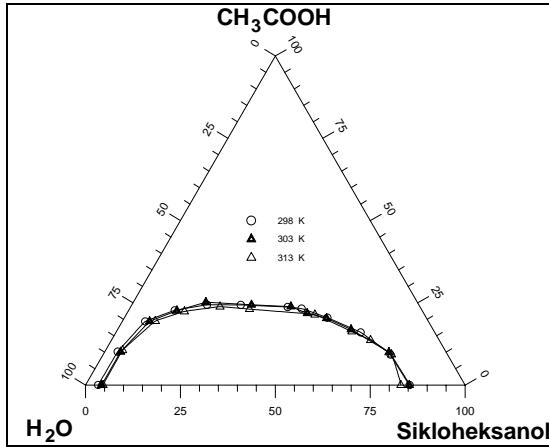
Şekil 2. 303.16 ± 0.2 K'de üçlü sistemin çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları



Şekil 3. 313.16 ± 0.2 K'de üçlü sistemin çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

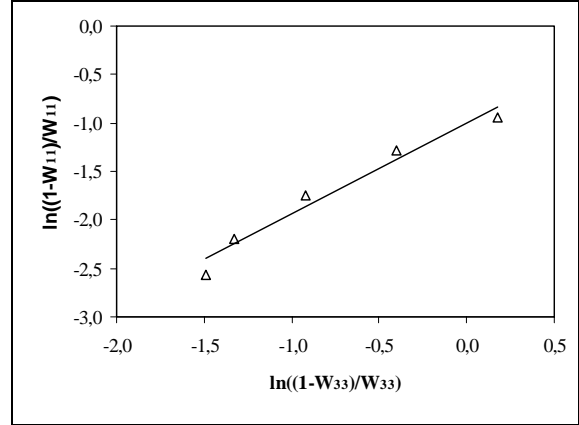
Şekil 4'den görüleceği gibi sıcaklığın dağılma katsayısı ve çözünürlük eğrileri üzerinde belirgin bir etkisi ortaya çıkmamıştır.



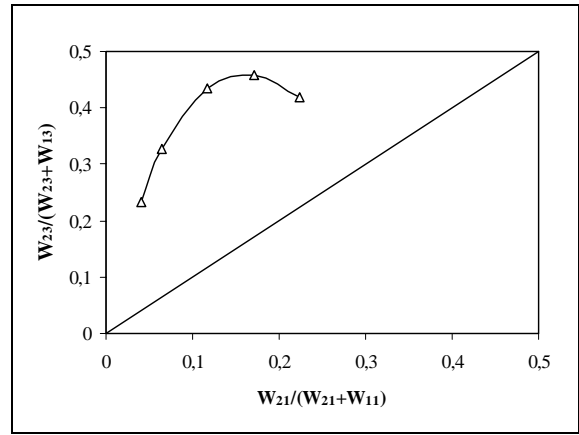
Şekil 4. Üç sıcaklık için çizilen çözünürlük eğrilerinin karşılaştırılması.

Bağlantı doğrularına 298.16 ± 0.2 K'de En Küçük Kareler Metodunun uygulanmasıyla Othmer-Tobias Metodu, Eşitlik (1) parametreleri; $a = -0.9987$ ve $b = 0.9436$ olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısı da $R^2 = 0.9612$ olarak bulunmuştur. Korelasyon sonucunun iyi çıkması deneysel olarak belirlenen bağlantı doğrularının güvenilir olduğunu göstermektedir. Othmer-Tobias Metodunun grafiği Şekil 5'de gösterilmiştir.

Çözünmezlik alanının büyüklük ve şekli pratik uygulama sınırlarında kalmaktadır. Diğer bir parametre olan fazların ayrılma süresi (yaklaşık 3 dakika) uygun bir süre olarak kabul edilebilir. Ayrıca ekstrakte edilecek maddenin çözücü ve rafinat fazlara dağılımı eğrisi Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 5. Su (1) + asetik asit (2) + sikloheksanol (3) sisteminin 298.16 ± 0.2 K'deki Othmer-Tobias çizimi



Şekil 6. Su(1) + asetik asit(2) + sikloheksanol(3) sisteminin 298.16 ± 0.2 K'deki seçimlilik diyagramı.

Bir çözücünün ekstraksiyon işleminde kullanılabilmesindeki en önemli parametre olan dağılma katsayısı (k) ve pratik uygulama alanının genişliğini gösteren çözünürlük eğrisinin tipi incelenmiştir. Bağlantı doğrularının eğimlerinden görüleceği gibi daha yüksek asit konsantrasyonlarında da dağılma katsayısı yaklaşık aynı değerlere sahiptir (Şekil 1, 2 ve 3). Halen endüstride kullanılan etil asetat için dağılma katsayısı değeri $k = 0.80$, bu çalışmada ise Asetik asit- su -sikloheksanol sistemindeki dağılma katsayısı (% 10'luk asit çözeltisi için) $k = 1.0354$ olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon işlemlerinde büyük dağılma katsayısı tercih nedenlerinden biridir. Yüksek kaynama noktalı bir çözücü olan sikloheksanolün asetik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonla saflaştırılmasında uygun bir çözücü olarak düşünülebileceği sonucuna varıldı.

4. SEMBOLLER

- a : Othmer-Tobias korelasyon sabiti
b : Othmer-Tobias korelasyon eğim sabiti
W₁₁ : Suyun rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu
W₂₁ : Asetik asidin rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu
W₃₁ : Sikloheksanolün rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu
W₁₃ : Suyun ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu
W₂₃ : Asetik asidin ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu
W₃₃ : Sikloheksanolün ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

5. KAYNAKLAR

- Correa, J. M., Bianco, A. and Arce, 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. and Tatlı, B. 1993. Liquid-liquid Equilibria of Water+Acetic Acid+Phthalic Esters (Dimethyl Phthalate and Diethyl Phthalate)

Ternaries. J. Chem. Eng. Data 38, 23-25.

Kirk, R. E., Othmer, D. F. 1947. Encyclopedia of Chemical Technology; Interscience Encyclopedia, Inc.: pp 1-61, New York.

Shereve, R. N. 1945. Chemical Process Industries; p 682, McGraw-Hill: New York.

Sayar, A. A., Tatlı, B. and Dramur, U. 1991. Liquid-liquid Equilibria of Water + Acetic Acid + Cyclohexyl Acetate Ternaries, J. Chem. Eng. Data, 36, 378-382.

Tatlı, B., Dramur, U. and Ulusoy, E. 1987. Recovery of Acetic Acid From Vinegar with High Boiling Solvents. Chim. Acta Turcica, 15, 57-64.

Upchurch, J. C. and Van Winkle, M. 1952. Liquid-liquid Equilibria Heptadecanol-Water-Acetic Acid and Heptadecanol-Water-Ethanol. Industrial and Engineering Chemistry, 44 (3), pp. 618-621.

Weast, R. C. 1989-1990. Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida