

34575

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASETİK ASİD-SU-SİKLOPENTANOL SİSTEMİ
ÇÖZÜNÜRLÜK DENGESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erol İNCE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Temel İşlemler ve Termodinamik Programı)

Danışman: Prof.Dr.Umur DRAMUR

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

HAZİRAN - 1994

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, solvent olarak siklopentanol kullanılarak ekstraksiyon yöntemiyle Asetik asit'in derişiklendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda solvent seçiminde gözönünde bulundurulması gereken dağılma katsayısının değeri, çözünürlük eğrisinin tipi, bağlantı doğrularının tipi, fazların ayrılma süresi ve elde edilen bağlantı doğrularının uygun olup olmadığını belirleyen Othmer - Tobias korelasyonu gibi kriterler siklopentanol solventi için incelenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen sayın danışman hocam Prof.Dr. Umur Dramur'a, konuyla yakından ilgisi sebebiyle her türlü yardımları için sayın hocam Doç.Dr. Ahmet Aydın ve Doç.Dr. Beşir Tatlı' ya, ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm Uzman Emel Keskinocak'a, Kimyager Aynur Şenol'a, Dr. Ş.İsmail Kırbaşlar'a, Arş.Gör. İ. Metin Hasdemir'e, Arş.Gör. İrfan Ünüsayın' a, Arş.Gör. Süheyla Çehreli'ye , Arş.Gör. Mehmet Bilgin'e ve Arş.Gör. İsmail İnci'ye sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Erol INCE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZ.....	IV
ABSTRACT.....	V
ŞEKİL VE TABLO LİSTESİ.....	VI
I. GİRİŞ	
1. Asetik Asit'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..	1
2. Üretim ve Teknoloji.....	3
3. Toksikolojik Özellikleri.....	7
4. Standartlar ve Ticari Şekli.....	8
5. Dünya Arz ve Talep Durumları.....	9
5.1. Başlıca Üreticileri ve Kapasiteleri.....	9
5.2. Asetik Asit İçin Dünya Arz ve Talep Durumunun Değerlendirilmesi.....	10
5.3. Türkiye'nin Arz - Talep Durumu.....	10
6. Siklopentanol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	13
II. MATERYAL VE METOT	
1. Üçlü Çözünürlük Diyagramlarının İncelenmesi.....	14
1.1. Nernst Dağılım Kanunu.....	14
1.2. Üçgen Diyagramlar.....	14
1.3. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi.....	15
1.4. Fazlar Kuralının Uygulanması.....	17
1.5. Temperaturün Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi.....	17
1.6. Çözünürlük Eğrisinin Denel Tayin Metotları.....	18
1.7. Çözünürlük Diyagramı - Dağılım Katsayısı - Konode İlişkileri.....	20
1.8. Bağlantı Doğrusu Bağlıntıları.....	22

III

	<u>Sayfa</u>
2. Dağılma Eğrisi.....	22
2.1. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu.....	23
3. Ekstraksiyon Metodunun Seçimi.....	23
3.1. Ekstraksiyonun Prensibi.....	23
3.2. Ekstraksiyonda Kontakt Şekilleri.....	24
3.3. Defalarca Kontakt Ekstraksiyonunun Hesapla Tayini.....	25
3.4. Kademe Sayısının Hesapla Tayini.....	27
4. Solvent Seçimi.....	28
4.1. Seçimlilik.....	28
4.2. Geri Kazanılabilirlik.....	30
4.3. Yoğunluk.....	31
4.4. Fazlar Arası Yüzey Gerilimi.....	31
4.5. Ekstrakte Edilecek Çözelti İle Karşılıklı Çözünürlük.....	32
III. BULGULAR	
1. Dağılma Katsayısının Tayini.....	34
2. Üçgen Çözünürlük Diyagramının Çizimi.....	37
3. Bağlantı Doğrularının Çizimi.....	40
3.1. Bağlantı Doğrularının Çizilebilmesi İçin Solvent ve Rafinat Fazlardaki Asetik Asit Miktarlarının Hesaplamaları.....	41
4. Othmer - Tobias Korelasyonu.....	46
4.1. Dağılma Eğrisine Ait Denel Değerler.....	48
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	50
V. ÖZET.....	51
SUMMARY.....	52
VI. KAYNAKLAR.....	53

ÖZ

ASETİK ASİT - SU -SİKLOPENTANOL ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT
ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMI

Bu çalışmada deneyler 298 K' de yapılmıştır. Asetik asit' in su ve siklopentanol arasındaki dağılma katsayısı iki sıcaklık (298 K, 308 K) için bulunmuştur.

Asetik Asit - Su - Siklopentanol üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi deneysel çalışmalar sonucu elde ettiğimiz veriler yardımıyla çizilmiştir. Aynı deneysel çalışmaların devamı olarak bu üçlüye ait bağlantı doğrularının çizilmesi için gerekli veriler elde edilerek bağlantı doğruları çizilmiştir.

Bağlantı doğrularının teorik ve pratik değerleri arasındaki farkı görmek içinde bağlantı doğrularına Othmer - Tobias korelasyonu uygulanmıştır. Bağlantı doğrularının eldesi için seçilen bileşimlerin solvent ve rafinat fazlardaki dağılımının grafiği de çalışmada yer almaktadır.

ABSTRACT**SOLUBILITY DIAGRAM OF ACETIC ACID - WATER - CYCLOPENTANOL
TERNARY SYSTEM**

In this study; experiments were carried out at 298 K . The distribution coefficient of Acetic acid between water and cyclopentanol was determined at two temperatures namely 298 K, 308 K .

The solubility curve of Acetic Acid - Water - Cyclopentanol ternary system was graphed with data obtained from experimental studies. As a continuation of the same experimental studies, tie - lines of this ternary system was graphed after obtaining the necessary data.

In order to see the difference between the theoretical and practical values of the tie - lines, the Othmer - Tobias correlation was applied to the tie - lines . The graph of the distribution of the selected compositions in the solvent and raffinate phases in order to determine the tie- lines is included.

SEKİL VE TABLO LİSTESİ

SEKİLLER	<u>Sayfa</u>
1. Asetik Asit'in Fermentasyon Yoluyla Eldesi.....	4
2. Üçgen Diyagramda Köşelere Yerleştirilen Komponentlerin Karışım Durumunda Miktarlarının Belirlenmesi.....	15
3. Çözünürlük Eğrisinin Elde Edilişi.....	16
4. Temperaturün Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi.....	18
5. Çözünürlük Eğrisinin Analiz Metoduyla Tayini.....	19
6. Çözünürlük Eğrisinin Titrasyon Metoduyla Tayini.....	20
7. Dağılma Katsayısının Konode Eğimiyle Olan İlişkileri.....	21
8. Bağlantı Doğrularının Çözünürlük Eğrisiyle Olan İlişkisi.....	22
9. Dağılma Eğrisi.....	23
10. Bir Tek Kademe Yapılan Ayırmanın Ekstrakt ve Rafinat Faz İle Olan İlişkisi.....	24
11. Kademe Sayısı İle Solvent Oranı Arasındaki İlişkisi.....	25
12. Ekstrakte Edilecek Maddenin Solvent ve Rafinat Fazlar Arasındaki Seçimliliği.....	29
13. Ekstrakte Edilecek Madde İle Solventin Karşılıklı Çözünürlük Durumları.....	32
14. Deneysel Düzenegi.....	36
15. Su - Asetik Asit - Siklopentanol Üçlü Sistemi İçin Elde Ettiğimiz Çözünürlük Eğrisi (298 K).....	39
16. Su - Asetik Asit - Siklopentanol Üçlü Sistemi İçin Elde Ettiğimiz Bağlantı Doğruları.....	45
17. Othmer - Tobias Korelasyonu.....	47
18. Seçilen Bileşimlerdeki Ekstrakte Edilecek Maddenin Solvent ve Rafinat Fazlara Dağılım Eğrisi.....	49

VII

TABLolar	<u>Sayfa</u>
1. Asetik Asit'in Kaynama Noktasına Göre Sıvı - Buhar Dağılım Oranları (% olarak).....	2
2. Asetik Asit'in Spesifikasyonları.....	8
3. Dünyadaki Asetik Asit Üreticilerinin 1989 Yılı Üretimleri.....	9
4. Türkiye'nin Yıllar İtibarıyla Asetik Asit Üretim Miktarları.....	11
5. Türkiye'nin Ticari Asetik Asit İthalatı ve Bunlara Ödenen Paralar.....	11
6. Çözünürlük Eğrisinin Solvent Kolu Çalışmaları.....	38
7. Çözünürlük Eğrisinin Rafinat Kolu Çalışmaları.....	38
8. Bağlantı Doğrularını Elde Etmek İçin Seçilen Noktaların Ağırlıkça Bileşimleri.....	40
9. Bağlantı Doğrularını Elde Etmek İçin Seçilen Noktaların Ağırlıkça Yüzde Bileşimleri.....	41
10. Bağlantı Doğrularının Çözünürlük Eğrisini Kesme Noktaları.....	45
11. Su (1) - Asetik Asit (2) - Siklopentanol (3) Sistemi İçin Bağlantı Doğrularının Çözünürlük Eğrisi Üzerindeki Bileşimleri.....	46
12. Seçilen Bileşimlerdeki Ekstrakte Edilecek Maddenin Solvent ve Rafinat Fazlar Arasındaki Dağılımı.....	48

GİRİŞ

Yaptığımız çalışmada, asetik asitin sudan ekstraksiyonla çekilmesi amacına yönelik olarak Su - Asetik Asit - Siklopentanol sisteminin 298 K ' deki çözünürlük eğrisi ve bu üçlü için bağlantı doğrularının çizimi yapılmıştır. Etanoik asit veya metil karboksilik asit olarak ta bilinen asetik asit su çekici, renksiz, keskin sirke kokusunda yakıcı lezzette olan bir likittir. Vinegar olarak ta bilinen sulu çözeltisi sellüloz asetat plastiklerinin üretiminde ve başka birçok uygulamada büyük bir ticari öneme sahiptir. Ayrıca asetik asit dünyada üretilen ve tüketilen ilk 35 kimyasal madde arasında yer almaktadır.

1. Asetik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri :

Molekül Ağırlığı	= 60.05
Erime Noktası	= 16.6 °C
Kaynama Noktası	= 117.9 °C
Özgül Ağırlığı	= 1.05 gr/cm ³
Genleşme Katsayısı (20 °C)	= 1.07*10 ⁻³
Kritik Sıcaklığı	= 594.45 K
Kritik Basıncı	= 57.1 atm.
Kritik Hacmi	= 2.85 ml/gr
Yüzey Gerilimi	
dyn/cm 20 °C 'de, hava	= 27.6
dyn/cm 75 °C 'de, hava	= 27.2
Vizkozite, (cp) 20 °C 'deki	= 1.22
110 °C 'deki	= 0.42
Kırılma indeksi	= 1.3696
Dielektrik Sabiti	
Solid (-10 °C)	= 2.665
Likid (20 °C)	= 6.170
Buharlaştırma ısısı	= 394.5 J/gr

Buharının spesifik ısısı	= 5.029 J/grK
Özgül ısı (25 °C)	= 0.487 cal/gr°C
Su ile seyrelme ısısı (18 °C)	= 6.3 cal/gr
Oluşum entalpisi (25 °C)	= -1927.1 cal/gr
Serbest enerjisi (25 °C)	= -1549.9 cal/gr

Asetik asit endüstride,

- Fermentasyon
- Odun destillenmesi (Odun kömürü yapımında)
- Asetaldehid'in oksijen veya hava ile oksidasyonu
- Alkol oksidasyonu
- Metanol ve CO' den ve
- Hidrokarbonlar' ın oksidasyonundan

üretilmektedir. Ayrıca Sellüloz'un Asetik asit anhidriti ile asetillenmesinden büyük miktarlarda Asetik asit yan ürün olarak meydana gelmektedir.

Bu üretim şekillerinin herbirinde Asetik asit seyreltik sulu çözeltileri halinde (ençok % 20-25 konsantrasyonlarda, fermentasyonla ise % 5-10 konsantrasyonlarda) ele geçmektedir. Asetik asitin rektifikasyonla derişiklendirilmesi buhar fazda uygun olmayan dağılma oranları nedeniyle ekonomik olmamaktadır.

Tablo 1. Asetik asit'in kaynama noktasına göre sıvı- buhar dağılım oranları (% olarak) ²

<u>Kaynama Noktası</u>	<u>Sıvı</u>	<u>Buhar</u>
100.1	5.00	4.00
100.2	20.13	15.25
100.3	25.51	18.60
100.4	30.18	22.20
100.5	40.09	29.28
100.6	49.90	36.00
101.0	60.23	47.00
102.6	69.91	57.92
104.3	80.15	70.00
108.0	90.13	82.50
111.0	95.50	90.00
115.0	99.00	97.50

Günümüzde endüstride asetik asitin derişiklendirilmesi solventler vasıtasıyla sıvı veya gaz fazında ekstraksiyon metodu ile yapılmaktadır. Böylece belirli bir oranda sudan kurtarılan asetik asit bunu takiben destilasyonla derişiklendirilmektedir.

Literatürlerde Asetik asitin solventlerle ekstraksiyonu ve bundan sonra solventten kurtarılması işlemleri çok farklı şekillerde tarif edilmiştir. Bunlardan biri ve halen endüstride kullanılanı Etil asetat'la olanıdır. Bu metotta %10'luk Asetik asit eşit miktarlarda Etil asetatla karıştırılmakta ve burada Asetik asite %3 kadar su çözücüye geçmektedir. Bunu takiben yapılan destilasyonla 70.4 °C'de ester-su azeotropu, 77 °C'de ise saf ester geçmektedir. Bakiye ise saf Asetik asit'tir.

Diğer bir metot ise D.F.OTHMER'ın Asetik asitten daha yüksek kaynayan esterlerle yapılan ekstraksiyonudur. Seyreltik Asetik asit Amil asetat'la karıştırıcılı bir kolonda ekstrakte edilmektedir. Bu kolonu terk eden su tabakası Etil asetat metodundaki gibi işlenir. Kolonu yukarıdan terk eden ekstrakt fazından Amil asetat-Su azeotrop karışımı destilasyonla ayrılır. Alttaki sulu faz ekstraksiyon kolonuna geri gönderilirken üstteki faz ise destilasyon kolonunun başına reflüks olarak gönderilmektedir. Rektifikasyon kolonunun alt kısmında susuz bir Amil asetat-Asetik asit karışımı ele geçer, buda ikinci bir kolonda komponentlerine ayrılır. Kolon başından Asetik asit, tabanından ise prosese geri gönderilen Amil asetat alınır.

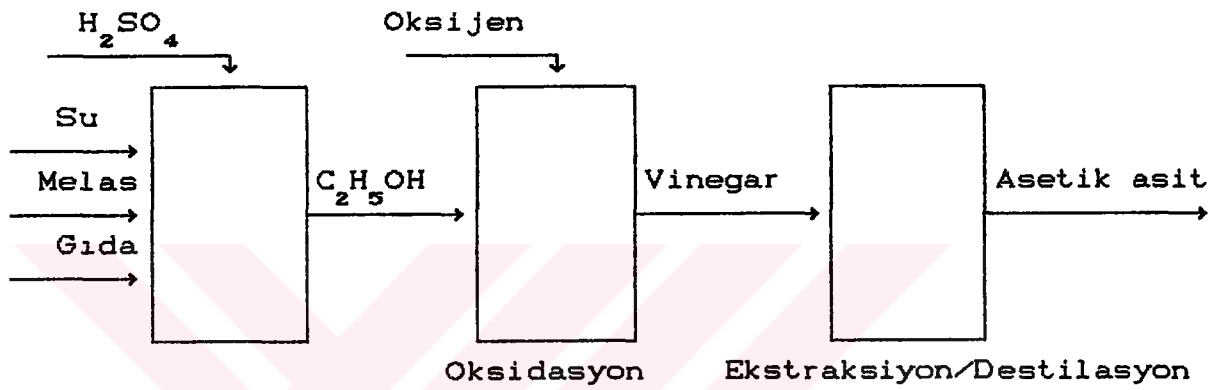
Bu özetlenen iki metottan ilkinde solvent kolay uçucu ikincisinde ise Asetik asit kolay uçucudur. Bu durum rektifikasyonda alınan miktarlar bakımından önemli olup operasyon ekonomisinde etkili olur.

2. Üretim ve Teknoloji :

Melasın fermentasyonu sonunda elde edilen Etil Alkol oksidasyon yoluyla Vinegar'a dönüştürülür. Seyreltik Asetik

ile elde edilen % 99.5'luk Asetik asit "Glacial Asetik asit", % 80'e seyreltilen Asetik asit ise "Teknik Asetik asit" adıyla piyasaya sunulur.

Türkiye dışında yaygın bir kullanım alanı bulmuş olan Sentetik metotlar düşük kapasiteler için uygun değildir. Zirai bünye ve yurt içi melas durumu da gözönüne alınarak halen kullanılan metot şu şekildedir.⁶



Şekil 1.

Birim üretim girdileri (1 ton için)

Girdiler	Birim	Miktar
Melas	ton	5
Gıda maddeleri (DAP, MgSO ₄ , Süper fosfat, (NH ₄) ₂ SO ₄)	kilo	20
Sülfirik asit	kilo	15

Asetik asit, organik bileşikler için iyi bir çözücü olup su ile her oranda karışır. Buhar fazda monomerleri halinde, hidrojen köprüleri ile birbirine bağlanmış iki molekülden oluşan dimerleri halinde ve monomer - dimer karışımları halinde bulunabilir.

Asetik asitin fiziksel özellikleri içerisinde en dikkat çekici olan, buhar fazda monomer - dimer denge bileşimidir. Örneğin saf haldeki asetik asit buharlarının doygun haldeki özgül ağırlığı 2.07 'dir. Gerçekte ise dimerleşmeden dolayı özgül ağırlığı 3.8 'dir. Saf asetik asit buharlarının sabit

basınç altındaki etkin ısı kapasitesinin monomerin ısı kapasitesine oranla dört kez büyük olduğu belirtilmektedir. Gerçekte ise, sabit basınç altında buharlaşma sıcaklığı yükseldikçe ortamda absorbe olan ısı, dimerlerin monomer haline dönüşmesine neden olur. Bu nedenle sıvı asetik asiti sabit sıcaklık ve basınç altında buharlaştırmak için gerekli ısı ortamda oluşan monomer ve dimer miktarına bağlıdır. Birçok kaynakta asetik asitin fiziksel özellikleri verilirken yukarıda belirtilen bu önemli özellik gözardı edilmiştir. Proses tasarımı mühendisleri, asetik asitin buhar fazda işlem gördüğü proseslerde ısı dengeleri yaparken, asetik asitin dimerleşme özelliğini ve asetik asidin diğer karboksilli asitlerle hidrojen köprüleri aracılığıyla farklı fiziksel özelliklerde dimerler oluşturabileceğini gözardı etmemeleri gereklidir.

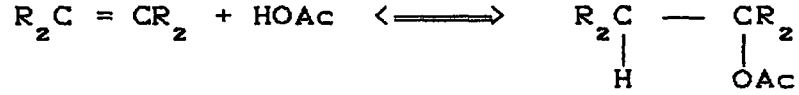
Asetik asitin diğer önemli bir fiziksel özelliği birçok çözücü ile azeotrop karışımlar vermesidir. Özellikle su ve asetik asitin bir buhar ve iki sıvı faz içerisinde dağılmış olduğu heterojen azeotrop sistemler seyreltik asetik asitin ekstraktif derişiklendirilmesinde gözönünde bulundurulur.

Asetik asitin ticari yönden önemli olan kimyasal özelliklerini şu şekilde özetleyebiliriz.

- a-) Alkolleri ve olefinleri tersinir olarak esterleştirmesi
- b-) Yapısında bulunan metil grubunun oksidasyona karşı dirençli olması
- c-) Çok çeşitli koşullarda dehidratize olarak ketenleri oluşturması
- d-) Klorlanma tepkimelerinin kolay olması

Asetik asitten elde edilen son ürünlerin yaklaşık % 93 'ü asetat esterleridir. Alkollerin veya olefinlerin, asetik asitle gerek gaz gerekse sıvı fazda yapılan esterleştirme tepkimelerinde asidik alümina dahil olmak üzere kuvvetli mineral asitlerin kullanıldığı ortamlarda istenmeyen yan ürünlerin oluşması halinde katalizör olarak bazik maddeler kullanılır. Bazik maddeler, esterleştirme tepkimelerinin hızını asitler kadar çok arttırmaz. Esterleştirme tepkimelerinde asıl önemli sorun, esterleştirme tepkimelerinin bir denge tepkimesi olmalarından kaynaklanır. Bu tür

tepkimelerde ulaşılabilecek maksimum dönüşüm oranı, denge dönüşüm oranıyla kısıtlanmıştır.



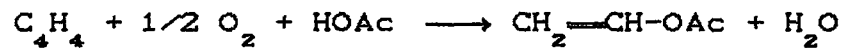
Burada R ile CH_3- , C_6H_5- , gibi radikaller gösterilmektedir.

Bazı durumlarda, tepkime ortamında bulunan suyun veya esterlin destillenecek ortamdan uzaklaştırılması ile denge sağa doğru kaydırılır. Esterleştirme tepkimesinden önce asetik asidin dehidratize edilerek asetik anhidrite dönüştürülmesi ve asetik anhidritin girdi olarak kullanılmasıyla da denge sağa kaydırılmış olur.

Asidik katalizörlerle yapılan esterleştirme tepkimelerinde oluşabilecek yan ürünler, alkolün dehidrasyonu ile eter oluşması ve olefinlerin polimerleşmesidir. Tepkime ortamının sıcaklığının çok fazla artırılması tepkime hızını arttırmakla birlikte tepkimenin tersinir ve ekzotermik olmasından dolayı denge dönüşüm oranının azalmasına neden olur.

Geri yöndeki tepkime de ticari önemi olan bir tepkimedir. Bazı proseslerde yer alan asetik asit geri kazanım ünitelerinde bu tepkimededen yararlanılır. Örneğin, sellüloz asetatın rayon üretimi sırasında hidroliz tepkimesiyle asetik asit geri kazanılır ve sellüloz asetat üretiminde girdi olarak kullanılır.

Asetik asitten elde edilen nihai ürünler içerisinde en önemli olan vinil asetat, asetik asit ile olefinlerin vermiş olduğu katılma tepkimelerinden yararlanılarak üretilir. Vinil asetat üretiminde yeni teknoloji olarak bilinen bu processte girdi olarak asetik asitin yanında etilen ve oksijen kullanılır.



Asetilene asetik asit katılmasıyla gerçekleştirilen

esterleşme tepkimesine ise vinil asetat üretiminde eski teknoloji olarak bakılmaktadır.

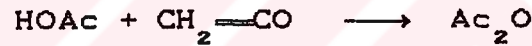


Yukarıda yazılan tepkimelerden görüldüğü gibi burada bir denge kısıtlaması yoktur. Etilenin girdi olarak kullanıldığı tepkimede verim % 95 civarında olup asetik asit oksidasyona karşı dirençlidir ve oluşan yan ürünler sadece etilenin oksidasyonundan dolayıdır.

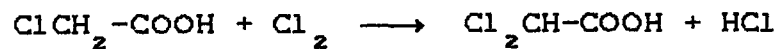
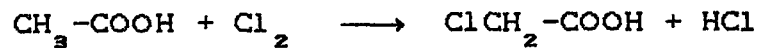
Asetik asitin ticari önemi olan kimyasal özelliklerinden dehidrasyon tepkimesine en güzel örnek, sellüloz asetat ve rayon üretiminde görülür. Asetik asit yerine asetik anhidrit kullanılarak yapılacak olan esterleştirme tepkimesinde alkollerin veya sellülozun yapısında yer alan hidroksil gruplarının dönüşüm oranı daha yüksek olmaktadır.



Keten



Asetik asitin, susuz ortamda klor gazı ile klorlanması oldukça kolay yapılan bir tepkimedir. Asetil klorür veya iyot, katalizör olarak kullanılır. Elde edilen monoklor asetik asit, böcek öldürücü ilaçların yapımında kullanılan bir ara girdidir. Bu tepkime sırasında yan ürün olarak diklor asetik asit oluşur.



3. Toksikolojik Özellikleri :

Asetik asitin suyla ve diğer çözücülerle oluşturduğu çözücü karışımları deri ve solunum yollarını tahriş edici özelliktedir. İçerisinde % 50' den fazla asetik asit içeren karışımlar oldukça korrosiftir. Asetik asit ile temas eden yerlerdeki tahriş edici ve korrosif özelliğini ortadan

kaldırmak için bu yerler bol suyla veya bikarbonatlı suyla yıkanmalıdır.

Asetik asidin bu bahsedilen olumsuz etkilerine rağmen gıda ve meşrubat endüstrisinde çok eski yıllardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Buzlu asetik asitin önemli gastrik problemlere yol açtığı gerçektir. İnsanlar için toksik dozun ne kadar olduğu bilinmemektedir ancak kobaylar için toksik dozlar şöyledir.

Farelerde, $LD_{50} = 3310$ mg/kg

Tavşanlar için minimum letal doz = 1200 mg/kg

Çalışma ortamındaki atmosferde asetik asitin 10 ppm' den fazla bulunmasının sağlık yönünden sakıncalı olduğu belirtilmektedir.

4. Standartlar ve Ticari Şekli :

Asetik asit için bilinen standartlar son 50 yıl içerisinde önemli bir değişikliğe uğramamıştır. Günümüzde spesifikasyon testlerini de içeren birçok standardın orijinini 1976' da American Chemical Society tarafından belirlenen standartlar oluşturmaktadır.

Asetik asit için uygulanan tipik bir satış spesifikasyonu ve genel olarak elde edilen analiz sonuçları aşağıdaki tabloda yer almaktadır.⁷

Tablo 2. Asetik Asitin Spesifikasyonları

Özellik	Satış Spesifikasyonu	Analiz Sonucu
Kül, % ağı.	99.80 min	99.9
Renk, APHA	15 max	1
Su, % ağı.	0.2 max	0.07
Asetaldehit, % ağı.	0.2 max	0.01
Metil asetat, % ağı.	-	0.001
Formik asit, % ağı.	0.15 max	0.01
Propionik asit, % ağı.	-	0.01
Permanganat süresi, st.	-	0.01

Demir, ppm	1.0 max	0.3
Kükürt, ppm	-	<1
Sülfat, ppm	-	<1
Klor, ppm	1.0 max	<0.2
Özgül ağırlık	-	1.050
Donma Noktası, °C	-	16.45
Kaynama Noktası, °C	-	117.6
Kuruluk Noktası, °C	-	118.5

5. DÜNYA ARZ VE TALEP DURUMLARI :

5.1. Başlıca Üreticileri ve Kapasiteleri :

BP Chemicals Firmasının 31 Ekim 1989 yılında Singapur' da düzenlemiş olduğu "Asya Kıtasında Metanol Türevleri ve Asetik Asit" konulu bir toplantıda sunulan tebliğlerden elde edilen bilgilere göre dünyada asetik asit üretimi yapan en büyük 6 firma şunlardır.⁷

Hoechst-Celanese
 BP Chemicals
 Quantum
 Rhone Poulenc
 Eastman Kodak
 Kyodo Sakusan

Tablo 3. Dünyadaki Asetik Asit Üreticilerinin 1989 Yılı Üretimleri

Firma	Üretim Mikt.(1000 ton)
BP Chemicals	1050
Hoechst	900
Kyodo	400
Eastman	380
Quantum	350
Phone Poulenc	300
Diğerleri	1400

5.2. Asetik Asit İçin Dünya Arz Talep Durumunun Değerlendirilmesi :

1989 yılında dünyada asetik asit üretimi yapan tesislerin toplam kurulu kapasitesi yaklaşık 4.5 milyon ton/yıl'dır. Dünya üretiminin % 70'i altı büyük firma tarafından gerçekleştirilmektedir. En büyük 6 üreticinin ürettikleri asetik asitin % 65'ten fazlası kendi tesislerinde nihai ürünler imalatında, özellikle vinil asetat monomer üretiminde kullandıkları bilinmektedir.

Asetik asite olan talep artış oranı son yıllarda % 8' in altına düşmemiştir. Bunun nedeni poliester, poliakrilik ve poliamid fiberlerindeki talep artışının en fazla poliester fiberlerinde olmasıdır.

Asetik asit talebindeki artış oranının yüksek olması, üretici firmaların mevcut kapasitelerini artırmalarına ve yeni tesisler kurmak için girişimde bulunmalarına teşvik etmiştir.

Diğer bölgeler hakkında yeterli bilgi toplanamadığı için kesin bir şey söylemek mümkün olmamakla birlikte Asya kıtasında asetik asit talebinin üretim miktarından daha fazla olduğudur. Asya kıtasında, Japonya, Tayvan ve Güney Kore' de kurulan yeni üretim tesisleri sayesinde 1992 yılında üretim açığının azalacağı tahmin edilmektedir.

5.3. Türkiye'nin Arz-Talep Durumu :

Türkiye' de özel sektöre ait iki kuruluş tarafından asetik asit üretimi yapılmaktadır. Bu kuruluşlar ve kurulu kapasiteleri şu şekildedir.

Adapazarı Asit Sanayii A.Ş.	2500 ton/yıl
Manisa Çukurova Kimya Sanayii A.Ş.	1400 ton/yıl

Her iki firma da glasiyel % 99.8' lik asetik asit üretimi yapmaktadır. Ayrıca bazı ilaç firmaları tarafından yan ürün olarak asetik asit ve asetik anhidrit üretimi yapılmaktadır. Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.' nin etil alkol' den asetik asit üretimi ve AK-KİM 'in metanolden asetik asit üretimi için girişimleri olduğu bilinmektedir.

Tablo 4. Türkiye' de Yıllar İtibariyle Asetik Asit Üretim Miktarları :⁷

Yıllar	Üretim (ton)
1984	1200
1985	1600
1986	1250
1987	800
1988	1180

Tablo 5. Türkiye' nin ticari asetik asit ithalatı ve bunlara ödenen paralar şu şekildedir.⁷

Yıllar	Miktar(kg)	Değer (Dolar)
1985	157446	76899
1986	488913	241428
1987	1378863	889185
1988	1375682	1022717
1989	5050522	2953449

Siklopentanol alisiklik bileşikler sınıfından 5 karbonlu bir bileşik olup C_5H_9OH formülündedir. Bizim bunu solvent olarak seçmemizdeki gaye asetik asitten yüksek kaynayan bir likit olması ve ekstraksiyon operasyonundan sonra rektifikasyonda tepe ürünü olarak asetik asit'in alınması ve bu komponentin solvent fazında karışımın az bir miktarını teşkil etmesi sonucu bunu buharlaştırmak için harcanacak enerji miktarında az olması sebebiyledir. Ancak siklopentanol'un piyasada az bulunan bir madde olması dolayısıyla fiyatının yüksek olması ve elde ettiğimiz çözünürlük eğrisi alanının küçük olması dezavantaj olmakla birlikte dağılma katsayısının bugün kullanılan solventlere oranla daha yüksek olması bir

avantajdır.¹⁰

Siklopentanol'un sentez metotları :

1-) Siklopentanol'un siklopentanondan sentezi 4 farklı metotla yapılabilir. Bunlar ;

- a) Meerwein - Ponndorf - Verley indirgemesi
- b) Bakır kromit katalizörü üzerine katalitik hidrojenasyon
- c) Platin katalizörü üzerine katalitik hidrojenasyon
- d) Lityum alüminyum hidrit ile indirme

İndirgen olarak kullanılan diğer maddeler Sodyum borohidrit, Susuz eterdeki sodyum ve alkoldeki sodyum'dur.

Süstitüe siklopentanonların uygun indirgemesi ile Stereoizomerik siklopentanoller elde edilir. cis- ve trans-izomer şekillerinin gerçek oranları indirme maddesi ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. 42 gr. (0.5 mol) siklopentanonun 150 ml metil alkoldeki çözeltisi 1 gr. platinoksit-siyah platin katalizörlüğünde ve 2-3 atm. basınçta hidrojen'le indirgenir. 9-12 saat sonra hidrojenin hesaplanmış miktarı absorblanır. Katalizör filtre edildikten sonra metil alkol fraksiyonlama kolonu boyunca geçirilerek ayrıldıktan sonra bakiye ayrılır. Bu şekilde 40 - 41 gr. ürün elde edilir. Bu ürünün k.n. sı 139- 141 °C ve verim %93- 95 civarındadır. Bu tekrar destillenirse 139 °C de kaynar. Bu ürünün $n_D^{20} = 1.4530$, $d_4^{20} = 0.9488$

Spektroskopik olarak saf olmayan platin tuzundan yapılmış platin oksitin tamamen saf tuzdan yapılmış platin oksitten daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak siyah platinle uzun süre çalışıldığında katalizör aktifliğini büyük ölçüde kaybetmektedir.

2-) Süstitüe siklopentanoller siklopenten oksit üzerine Grignard reaktiflerinin etkisiyle elde edilebilir.

3-) 2-Süstitüe siklopentanolleri siklopentenlerden saf olarak elde etmede önemli bir metot H.C. Brown tarafından bulunmuştur. Reaksiyonunun, örneğin I-Metilsiklopentenle diboranın reaksiyonu sikloalkil boranın hidrojen peroksitle reaksiyonu izlerse trans-2- metil siklopentanol elde edilir. Metil gruplarının 3 metilsiklopenten ' le benzer reaksiyonunda doğrudan etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Siklopentanol ilac ve parfümeri sanayinde çözücü olarak kullanılmaktadır.

6. Siklopentanolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri :¹⁰

Molekül Ağırlığı	= 86.13 gr/mol
Erime Noktası	= -19 °C
Kaynama Noktası	= 141 °C
Alevlenme Noktası	= 60 °C
Özgül Ağırlığı	= 0.95gr/cm ³
Kırılma indeksi	= 1.4521
Buhar basıncı	= 1.3 hPa



II.

MATERYAL VE METOD

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların dayandırıldığı teorik temeller ile genel olarak ekstraksiyon işleminin esasları özetlenmiştir.

1. Üçlü Çözünürlük Diyagramlarının İncelenmesi :

1.1. Nernst Dağılım Kanunu :

Birbirinde çözünmeyen (yada çok az çözünen) iki likide bunlarda çözünebilir bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen madde her iki likit arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki likitte aynı moleküler halde ise belli bir sıcaklıkta denge kurulduktan sonra cismin her iki likitteki konsantrasyonları c_1 ve c_2 ise

$$k = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

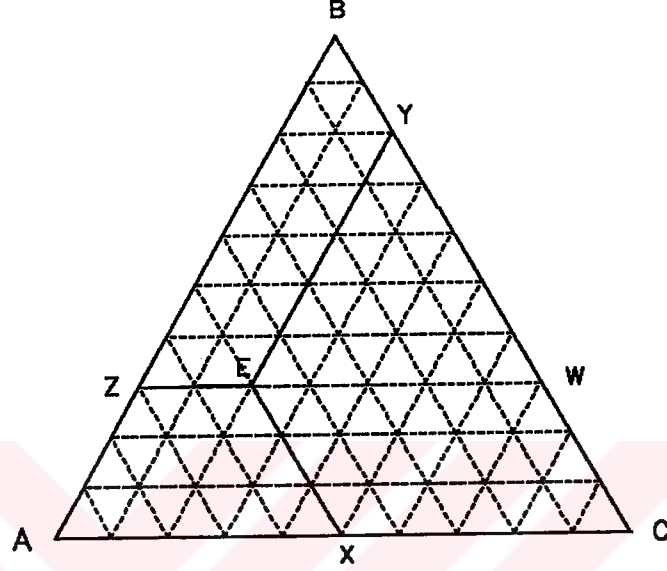
yazılabilir.

Orantı sabiti k 'ya dağılım katsayısı denir. Bu bağıntı likit-likit ekstraksiyonunun temelini oluşturur. 9

1.2. Üçgen Diyagramlar :

Pratikte ekstraksiyonda üç komponent söz konusu olup böyle sistemlerin gösterilmesinde eşkenar üçgenler ve ikizkenar dik üçgenler kullanılır. İkizkenar dik üçgenlerin kullanılmasındaki gaye sadece çizim ve noktaların tespiti kolaylığı sebebiyledir. İkisinde de gaye aynıdır. Biz eşkenar üçgenleri kullandık. Üçlü karışımın bütün kompozisyonları daima üçgenin içinde bir nokta ile gösterilebilir. Üçgenin köşeleri saf komponentleri, kenarları ise ikili karışımları temsil eder. Üçgende tepeye ekstrakte edilecek komponent, sol köşeye ekstrakte edilecek ortam komponenti ve sağ köşeye de solventin yerleştirilmesi alışılmış klasik bir metottür.

Üçgen içindeki bir nokta, üçgenin her bir kenarına paralel olacak şekilde kenarların herbiri üzerindeki bir noktayla birleştirilirse, meydana gelen bağlantı doğrularının uzunlukları toplamı sabit ve eşkenar üçgenin bir kenar uzunluğuna eşittir.



Şekil 2.

Şekilden de görüldüğü gibi $EZ + EX + EY = AB$ 'dir.

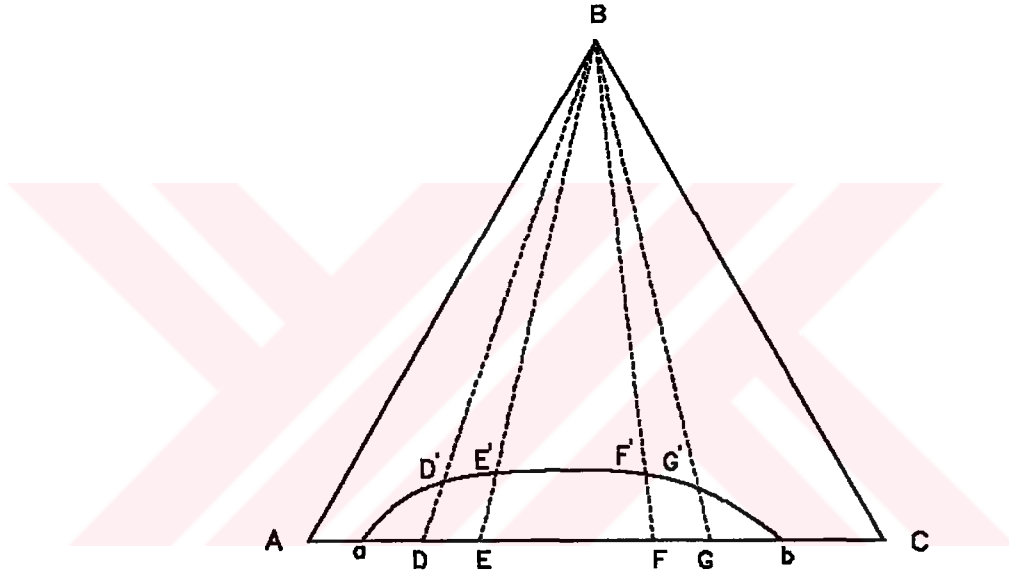
Daha önce belirtildiği gibi üçgen kenarlarının uzunluğu 100 (veya 1) olarak alınırsa bileşimi E ile gösterilen bir üçlü karışım için A, B, C komponent yüzdeleri (veya fraksiyonları) sırasıyla EY, EX, EZ doğru parçalarının uzunluklarına eşit olacaktır. ⁹

1.3. Üçgen Diyagramda Çözünürlük Eğrisi :

Pratikte ekstraksiyonda birbirinde sınırlı çözünürlük gösteren iki likit ve bunlarda tamamen çözünebilen bir madde söz konusu olup bunlara ait çözünürlük diyagramı Şekil 2 'de görüldüğü gibidir. Diyagramda a ve b noktaları B maddesi yokken A ve C maddeleri arasındaki sınırlı çözünürlüğü göstermektedir. Buna göre bileşimi a ve b arasında olan bir A-C ikili karışımı, kompozisyonları a ve b ile gösterilen iki faza bölünür. D bileşimindeki bir karışıma B komponenti damla damla ilave edildiğinde mevcut iki fazın oranı değişir ve

fazlardan biri şekilde C muhteviyatı yüksek olan faz gittikçe azalarak D' noktasında kaybolur ve karışım tek fazlı hale geçer. Bu noktaya ayrılma noktası adı verilir. E, F, G ikili karışımları içinde benzer işlemler yapıldığında, üç komponentinde bir arada olduğu homojen karışımların meydana getirdiği E', F' ve G' sınırları tespit edilebilir.

Önceden tespit edilmiş a ve b noktaları ve elde edilen D', E', F', G' noktalarının birleştirilmesiyle meydana gelen eğri üçlü sistemin çözünürlük eğrisidir. Buna Binodal eğri de denilmektedir.



Sekil 3.

Temperatürün değişmesi ile karışma (veya ayrılma) noktaları da değişeceğinden eğrinin konumu da değişir. Bu nedenle çözünürlük eğrilerine aynı zamanda çözünürlük izotermeleri de denilmektedir.

Çözünürlük eğrisinin altında kalan bölgede sistem daima heterojen yani iki fazlı, çözünürlük eğrisinin geri kalan kısmında ise sistem homojen yani tek fazlıdır.

Heterojen bölgede herhangi bir sistem, kompozisyonları çözünürlük eğrisi üzerinde noktalarla temsil edilen iki faza ayrılır. Bu iki noktanın birleştirilmesi sonucu elde edilen doğruya bağlantı doğrusu veya koneda adı verilir.

1.4. Fazlar Kuralının Uygulanması :

Fazlar kuralı, dengedeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısını verir.

$$F + P = C + 2 \quad (2)$$

Burada;

F = Serbestlik derecesi

P = Faz sayısı

C = Dengedeki sistemin birarada bulundurması gereken minimum konstituent sayısı, komponent sayısı

Termoelastik sistemlerde denge faktörleri basınç ve temperatur olup 2 sayısı buradan gelmektedir.

Uç komponent için sabit temperatur ve basınçta denklem

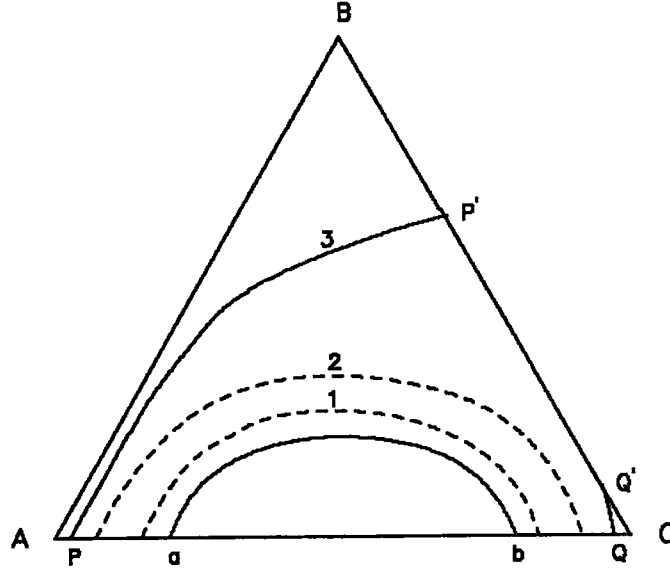
$$F = 3 - P \quad (3)$$

şeklini alır.

Tek fazlı homojen sahada sistemin serbestlik derecesi 2 ve iki likit fazlı heterojen bölgede ise serbestlik derecesi 1 olur. İki likit fazın eşdeğer olması şartıyla tepe noktasında sistem değişkensizdir.⁵

1.5. Temperaturün Ayrılma Bölgesi Üzerine Etkisi :

Temperaturün düşürülmesi, çözünürlüğün azalmasından dolayı ayrılma alanının büyümesine neden olur. (Şekil 3'te 1,2) Temperaturün daha fazla düşürülmesi ikinci bir ayrılmayı meydana getirebilir. (Şekil 3'te 3) Böylece çözünürlük eğrisi iki kola ayrılmış olur. Herbir A' ca zengin fazın kompozisyonu PP', C'ce zengin fazın kompozisyonu QQ' hattı üzerinde olur. Temperatur yükselmesi, daha yüksek bir çözünürlükten dolayı ayrılma alanının küçülmesine neden olur ve daha yüksek bir sıcaklıkta ayrılma alanı yok olur. Denel olarak çözünürlük izotermi tayin edildiğinde işlemlerin bir termostat içinde sabit temperaturde (± 0.1 °C) yapılması gerekir.⁴



Sekil 4.

1.6. Çözünürlük Eğrisinin deneysel tayin metotları :

a) Analiz Metodu :

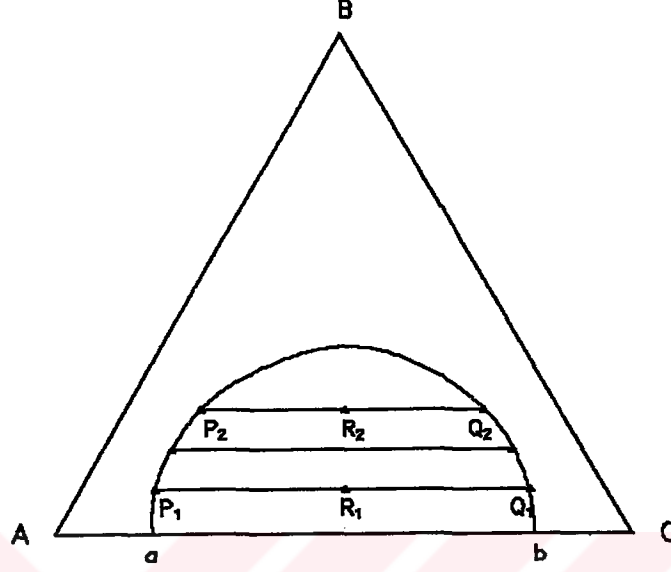
A ve C'nin çözünürlük sınırları a ve b bulunduğundan sonra mesela R_1 noktasına tekabül eden üçlü bir karışım termostat içerisinde hazırlanır. İyiçe çalkalandıktan sonra fazların ayrılması için beklenir. Meydana gelen her iki faz ayrı ayrı analiz edilerek P_1 ve Q_1 noktaları tespit edilir. Sonra R_2 kompozisyonunda başka bir karışım için aynı işlem yapılarak P_2 ve Q_2 noktaları tespit edilir. Bu şekilde birarada mevcut fazların kompozisyonlarını gösteren birkaç nokta daha bulunur. Bütün bu noktalar çözünürlük izotermi üzerinde bulunduğu için birleştirilmeleri binodal eğriyi verir. (Şekil 5)

P_1, Q_1, P_2, Q_2 noktalarının tespiti için iki komponentin analiz edilebilmesi gerektir. Kimyasal olarak analiz güç ise kırılma indisi (n_D) ve spesifik ağırlık (d) gibi fiziksel özelliklerden yararlanılır.

Şöyle bir yol takip edilebilir :

Ağırlıkça (veya hacimce) toplam miktarları bilinen fazdan bir komponent (çoğu kez solvent durumunda olan C) çıkarılır (su, seyreltik asit veya seyreltik NaOH ile yıkanarak). Miktar farkı çıkarılan C'ye karşılık olur. Ayırma hunisinde A ve B ikili karışımı kalır. A ve B ikili karışımlarının kompozisyonu

ile n_D (veya d) arasındaki önceden deneysel olarak tayin edilmiş grafiğe başvurularak bu ikili karışımında kompozisyonu bulunur.¹



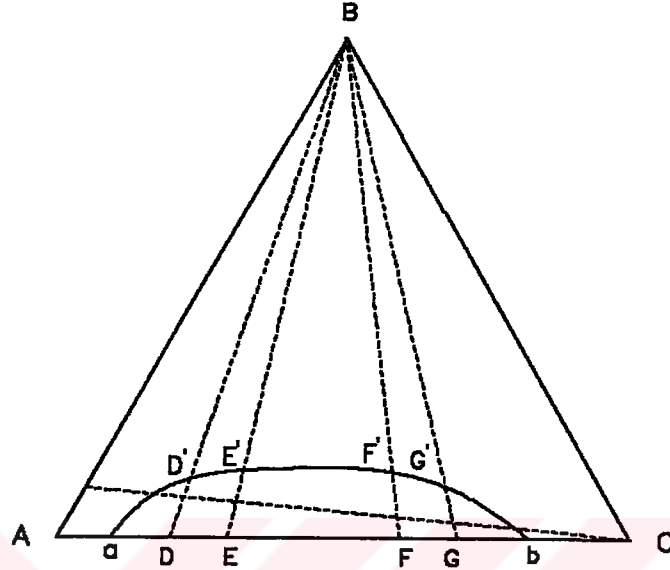
Sekil 5.

b) Titrasyon Metodu :

D gibi bir bileşim ve miktarı bilinen bir heterojen ikili karışıma damla damla B ilave edilirse, çözünürlük eğrisi üzerinde bir D' noktası elde etmek için gereken B miktarı sarfiyatında sistem heterojen halden homojen hale geçecektir. Titrasyonda harcanan B miktarıda bilindiğinden D' nin kompozisyonu (ağırlıkça veya hacimce) hesaplanır. E, F, G karışımları içinde aynı işlem yapıldığında E', F' ve G' noktaları bulunur. Bunlar sayesinde binodal eğri çizilir. Bundan başka homojen ikili karışımlardan başlayıp ortamı heterojen kılacak üçüncü komponentle titrasyon yaparak ta ayrılma noktaları bulunabilir. (Bu şekil çalışma denel kısımda geniş olarak anlatılmıştır.) Bazen bu iki usulu kombine etmek gerekebilir.

Bu metotla binodal eğri tayini bize bağlantı doğrularını vermez. Bunları ayrıca tayin etmek lazımdır. Şöyleki heterojen bölgede bir karışım, birlikte mevcut iki faza bölünür. Fazların yeri binodal eğri üzerinde olduğundan bunların herbiri için bir komponent kompozisyonu bilinirse fazların yeri belli

olur. Üç komponentinde analizi güç ise orantılılık kurallarından fazların yeri daha az bir duyarlıkla geometrik olarak bulunabilir.



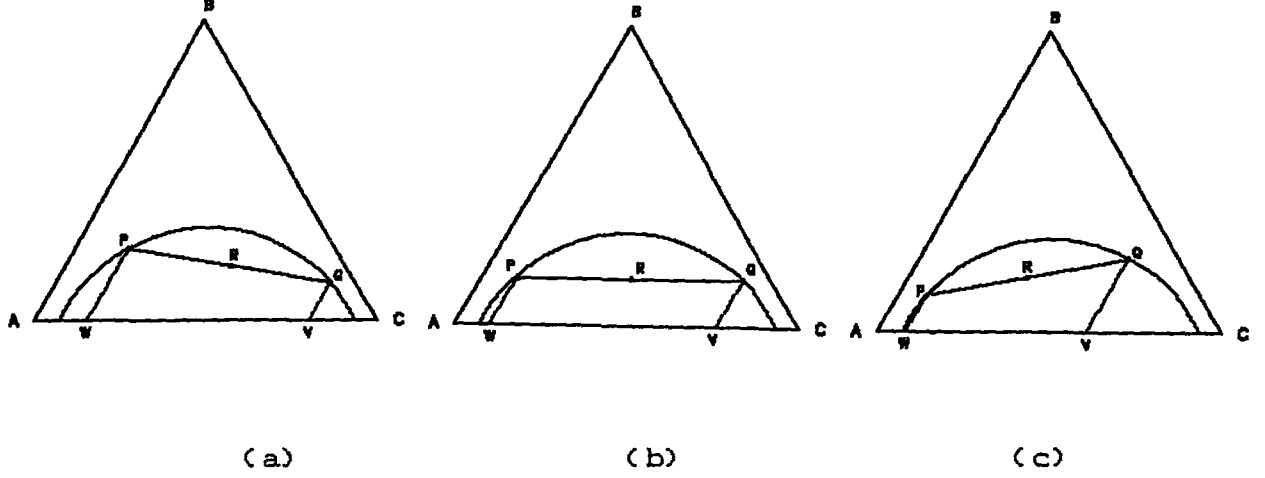
Şekil 6.

1.7. Çözünürlük Diyagramı - Dağılma Katsayısı - Konode İlişkileri :

R noktasındaki bir üçlü karışımın birarada dengede bulunan P ve Q fazlarına ayrıldığındaki durumu kabul edelim. P fazı A bakımından, Q fazıda C bakımından zengindir (Şekil 6'da a). P ve Q noktalarından üçgen kenarlarına çizilen paralellerin uzunlukları (PW, QV) bu iki fazdaki B komponentinin konsantrasyonu ile orantılıdır. B komponentinin C ve A arasındaki dağılma katsayısı

$$k = \frac{\text{Q fazındaki B konsantrasyonu}}{\text{P fazındaki B konsantrasyonu}} = \frac{QV}{PW} \quad (4)$$

olacaktır. Buradan dağılma katsayısı ve konode eğiminin birbiri ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim Şekil 6-a 'da dağılma katsayısı 1'den küçük, Şekil 6-b 'de 1 'e eşit, Şekil 6-c'de ise 1'den büyüktür.⁵



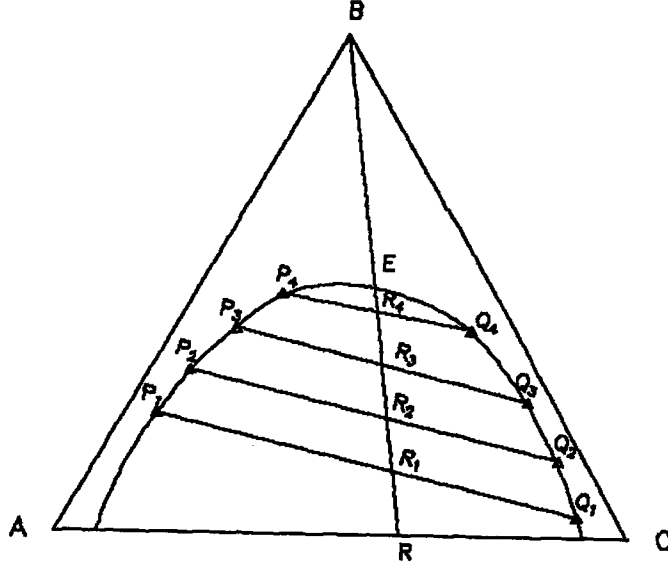
Sekil 7.

Bir üçlü sistemde dağılma katsayısı genel olarak fazların kompozisyonuna bağlı olup sabit bir değere malik değildir. Bu, A ve C maddelerinin bir heterojen karışımına artan B madde miktarlarını ilave ederek, birlikte bulunan fazların kompozisyonunu tayin etmekle gösterilebilir (Sekil 8).

R_i değerleri heterojen karışımların kompozisyonlarını, P_i ve Q_i değerleri ise bunlara karşılık olan birlikte mevcut fazları temsil eder. Görüldüğü gibi artan B değerlerinde konodeler gittikçe kısalır. Öyleki E noktasında konode bir nokta olur. Bu E noktasına tepe noktası veya kritik karışma noktası denir. Tepe noktasında P ve Q fazlarının kompozisyonu aynı olur. Bu da dağılma katsayısının 1'e eşit olması demektir.

Tepe noktasının yeri bağlantı doğrularını çizmek suretiyle kesin olarak tespit edilebildiği gibi deneme yanılma yolu ile de bulunabilir.

Yine bir R ikili karışımı hazırlanır. Buna B komponentinden yavaş yavaş ilave edilir. Eğer tepe noktası RB hattı üzerinde ise ara faz yeri hiç değişmez. Aksi halde fazlar arası aşağıya veya yukarıya doğru yer değiştirir.



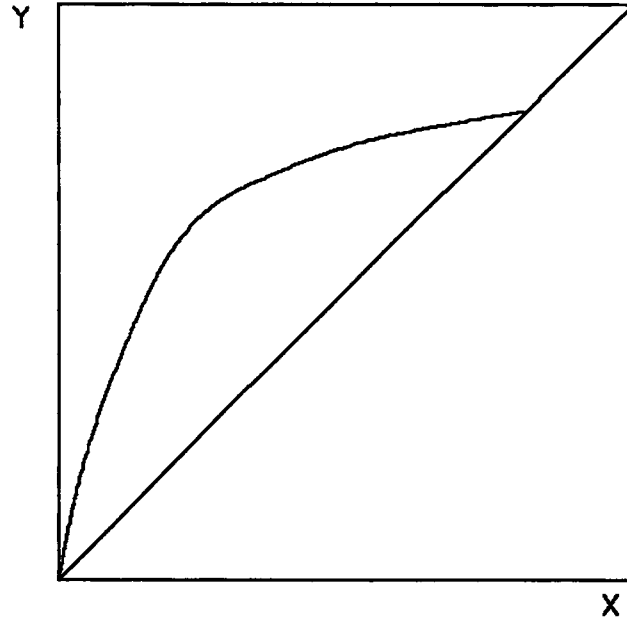
Sekil 8.

1.8. Bağlantı Doğrusu Bağlantıları :

Denge eğrisi üzerinde ve denge eğrisi içindeki her noktadan bir bağlantı doğrusu geçer. Böylece heterojenlik sahasının sonsuz sayıda bağlantı doğrusu ile dolmuş olduğu düşünülebilir. Bunlar paralel olmayıp değişen konsantrasyonla birlikte genellikle bir yönde eğimlerini değiştirirler. ³

2. Dağılım Eğrisi :

Çözünürlük diyagramlarının bağlantı doğrularıyla çok karmaşıklaşmaması için denel olarak tespit edilmiş birkaç bağlantı doğrusu yardımıyla dağılım eğrisi çizilir. Bunun için apsise A' ce zengin fazın konsantrasyonu (x), ordinata da C' ce zengin fazın konsantrasyonu (y) yazılarak işlem tepe noktasında ($x = y$) son bulur. Çünkü bu noktada dağılım eğrisi bağlantı doğrularının çizimi için yararlı olur. (Şekil 9) ³



Şekil 9.

2.1. Bağlantı Doğrularının Korelasyonu :

Bir üçlü diyagramdaki deneysel olarak ölçülmüş bağlantı doğrularının güvenilir olması fikrini kazanmak ve bu doğruları interpolate etmek için Othmer ve Tobias tarafından çeşitli korelasyon metodları çıkarılmıştır.

Bu korelasyon $\ln [(1-W_{33})/W_{33}]$ ve $\ln [(1-W_{11})/W_{11}]$ değerleri arasında bir lineer münasebetin bulunduğunu gösterir. Burada

W_{33} : Solventin ekstrat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

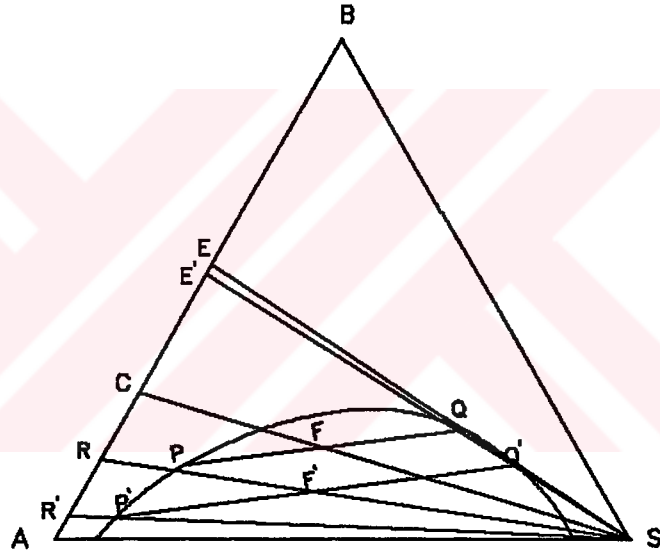
W_{11} : Solventin rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

3. Ekstraksiyon Metodunun Seçimi :

3.1. Ekstraksiyonun Prensibi :

A ve B gibi tamamen karışabilir iki likidin bir karışımı ekstraksiyonla komponentlerine çoğunlukla ayrılabilir. Karışımla sınırlı bir çözünürlük gösteren ve komponentlerden birini seçimli olarak çözebilen bir solventle bu iş gerçekleştirilebilir. Üçgen diyagramda tepeye solventle her oranda çözünebilir komponenti (B)'yi, sol köşeye solventle sınırlı çözünürlük gösteren (A)'yi ve sağ köşeye de solventi (S) yerleştirmek alışılmış klasik bir metottur. (Şekil 10) C ile gösterilen bir A-B karışımına solventten bir miktar ilave edildiğinde, üçlü karışımın bileşimi $S/C = FC / FS$ olacak

şekilde CS hattı üzerinde bir F noktası ile gösterilir. Kafi miktarda S ilave edilmiş ise F heterojen bölgede olacak ve P ile Q fazlarına bölünecektir. Q fazı yüksek solvent içeriği olan faz (ekstrakt fazı), P fazıda düşük solvent içeriği olan faz (rafinat fazı) dır. P ve Q fazlarından solventin çıkarılması ile R ve E fazları elde edilir. Görüldüğü gibi E yüksek bir B içeriğine sahiptir, R ise B' nin az bir miktarını içerir. Böylece bir tek kademede sağlanan ayırma görülmektedir. P rafinat fazı S solventi ile tekrar karıştırılırsa (karışımın kompozisyonu F' olsun) Q' ve P' fazları meydana gelir. Görüldüğü gibi rafinat fazı B' ce daha da fakirleşmektedir.



Şekil 10.

3.2. Ekstraksiyonda Kontakt Şekilleri :

a) Tek Kontakt

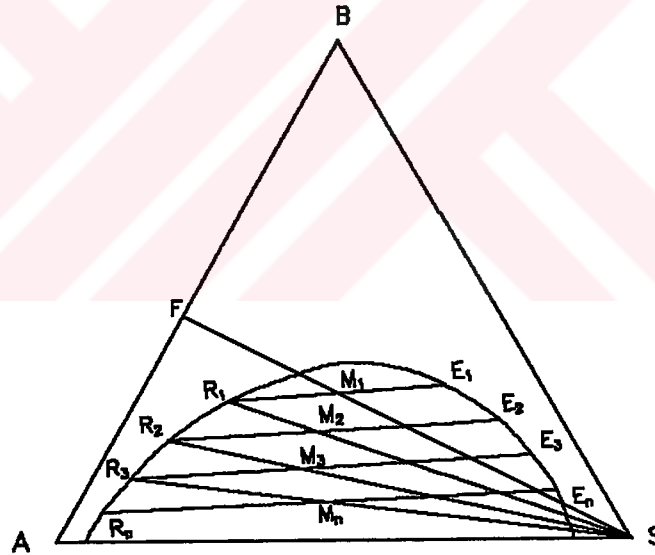
Bu metotta çözülmüş madde içeren faz (F) solventle muamele edilir. Denge meydana geldikten sonra ekstrakt ve rafinat fazları birbirinden ayrılır.

b) Defalarca Kontakt

Defalarca kontakt ekstraksiyonu, ayrılacak karışıma solventin ilave edildiği ve denge oluşup fazlar ayrıldıktan sonra ekstrakt fazının çekilip alındığı ve rafinat fazının tekrar taze solventle muamele edildiği bir prosestir. Her bir

rafinat kendisini takip eden kademenin beslemesini oluşturur.

Bu proses, solventin uzaklaştırılmasından sonra istenen kompozisyona erişmiş bir rafinat elde edinceye kadar tekrarlanır. Solvent ile yapılan her bir muamele bir ekstraksiyon kademe sayısı olarak adlandırılır. Çözünürlük izotermi literatürden veya deneysel olarak bilindiğinde ve her bir kademe ilave edilecek solvent miktarı S_1, S_2, \dots, S_n bilindiğine göre her bir kademedeki çıkan E_1, E_2, \dots, E_n ekstrakt ve R_1, R_2, \dots, R_n rafinat miktarlarını tek kontakt ekstraksiyonundaki gibi hesaplamak mümkündür. Böylece rafinatta mümkün olduğu kadar az çözünmüş madde kalması için gerekli ekstraksiyon kademe sayısı da belirlenmiş olur. Üçgen diyagramdan da görüldüğü gibi bu süreçte kademe sayısı, dağılım katsayısı, bağlantı doğrularının durumu ve solvent oranı birbiriyle ilişkilidir.⁴



Sekil 11.

3.3. Defalarca Kontakt Ekstraksiyonunun Hesapla Tayini :

Ekstraksiyon hesaplamalarında (ekstraksiyon hangi metotla yapılırsa yapılsın) bir komponentin fazlar arasındaki dağılımı, bu komponentin Ekstraksiyon faktörü veya dağılım katsayısı (E) olarak bilinen bir miktarla bulunur.

$$E = \frac{\text{Ekstrakt fazındaki komponent miktarı}}{\text{Rafinat fazındaki komponent miktarı}} \quad (5)$$

Ekstraksiyon faktörü E, dağılım katsayısı k, ekstrakt faz hacmi V_S , ve rafinat faz hacmi V_R arasında

$$E = k \cdot \frac{V_S}{V_R} \quad (6)$$

ilişkisi vardır. Ekstrakte edilmemiş (rafinata kalmış) maddenin fraksiyonu q ve ekstrakte edilmiş maddenin fraksiyonu p şu ifadelerle verilmiştir :

$$q = \frac{1}{E + 1}, \quad p = \frac{E}{E + 1} \quad (7)$$

Ekstraksiyonun bir kademesinde bir rafinat faz R ve bir ekstrakt faz E elde edilir. Eğer,

$$\begin{array}{ll} C_1 : R \text{ ' deki B konsantrasyonu} & V_R : \text{Rafinat fazın hacmi} \\ C_2 : E \text{ ' deki B konsantrasyonu} & V_S : \text{Ekstrakt fazın hacmi} \end{array}$$

olarak alınırsa $V_R \cdot c_1$ ve $V_S \cdot c_2$ sırasıyla B' nin rafinat ve ekstrakttaki miktarları olur. Orjinal karışımdaki B miktarı = $V_R \cdot c_1 + V_S \cdot c_2$ yazıldığında, rafinata kalan B fraksiyonu q :

$$q = \frac{V_R \cdot c_1}{V_R \cdot c_1 + V_S \cdot c_2} = \frac{1}{1 + \frac{V_S}{V_R} \cdot k \cdot \frac{C_2}{C_1}}; (k = C_2/C_1) \quad (8)$$

$$q = \frac{1}{1 + k \cdot \frac{V_S}{V_R}} = \frac{1}{E + 1} \quad (9)$$

bulunur. Ekstraksiyon n kademe yapılmışsa, ekstrakte edilmemiş B (yüzde olarak) :

$$q = \frac{1}{(E + 1)^n} \times 100 \quad (10-a)$$

ekstrakte olan B' de (yüzde olarak) :

$$p = \frac{(E + 1)^n - 1}{(E+1)^n} * 100 \quad \text{veya} \quad p = 100 - q \quad (10-b)$$

bağıntılarından bulunur. (a) ve (b) bağıntıları E' nin sabit olduğu durumlarda geçerlidir ve pratik bakımdan E sabit kabul edilebilir.

c) Ters Akım Defalarca Kontakt

Bu kontakt metodunda besleme ile solvent birbirlerine ters yönde hareket eder. Beslemenin girdiği yerden derişik ekstrakt çıkar, taze solventin girdiği yerden ise zayıf konsantrasyonlu rafinat çıkar. Bu ekstraksiyonda temperatürden başka şu değişkenler söz konusudur.

- 1) Kademe sayısı
- 2) Solvent oranı
- 3) Rafinat fazın kompozisyonu
- 4) Ekstrakt fazın kompozisyonu

Bunlar birbirine bağlıdır. Bu nedenle ancak ikisi keyfi olarak seçilir.⁴

3.4. Kademe Sayısının Hesapla Tayini

Ters akım defalarca kontakt ekstraksiyonu için kademe sayısı veya rafinatta kalan çözünmüş madde fraksiyonu

$$q = \frac{E - 1}{E^{n+1} - 1} \quad (11)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplamak mümkündür.

$$\text{Aynı amaçla } n = \frac{\log \frac{G - P_n}{G(1 - P)}}{\log G} \quad (12)$$

denklemini de kullanılabilir. Burada ;

- n : Kademe sayısı
- G : Dağılma sayısı (E)
- P_n : Ekstrakte edilen madde fraksiyonu' dur.

4. Solvent Seçimi

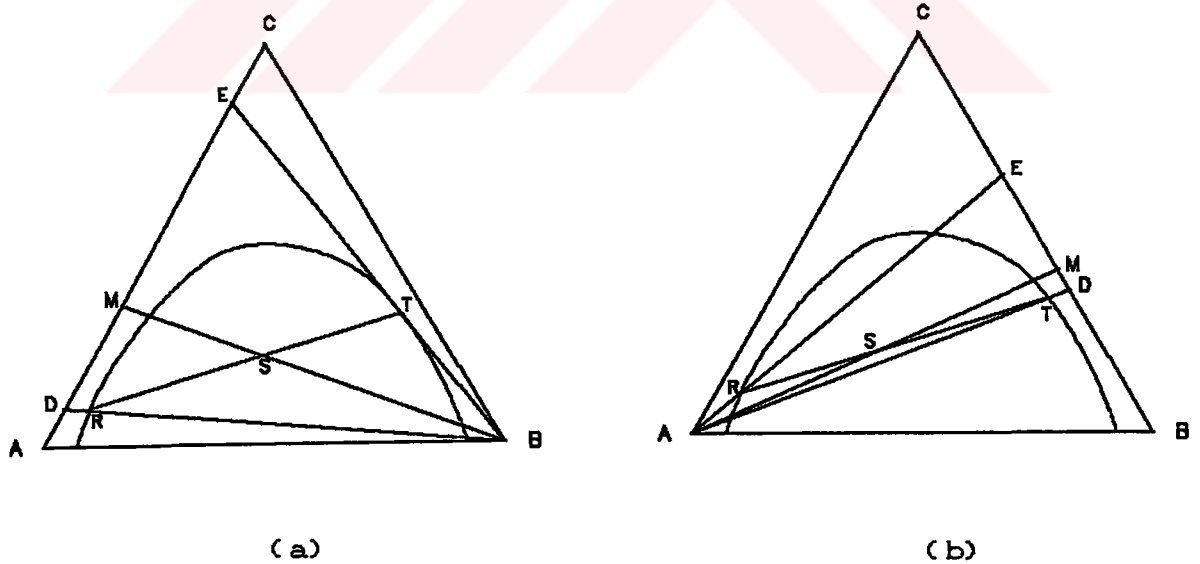
Bir likit - likit ekstraksiyonunda solvent seçerken gözönünde bulundurulması gereken bazı hususlar vardır. Ancak bu hususlar çoğu zaman birbirleriyle bağdaşmazlar. Şuda bir gerçektir ki hiçbir madde bütün istenen özelliklere sahip olamaz. Bunun için sorunun çözümü bu özelliklerin bağdaşması ve gözönüne alınması gereken faktörlerin rölatif bir öneme sahip olması şeklindedir. Şimdi bu faktörleri önem sırasına göre inceleyelim.

4.1. Seçimlilik :

Bir solventin uygulanabilir olup olmadığının incelenmesi gözönüne alınacak ilk özelliktir. Solventin çözeltiden bir komponenti diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bu açıdan bakıldığında, bir solvent komponentlerden birini kolay, diğerini ise zor çözmelidir. Şekil 12-a' daki üçlü sistemi gözönüne alalım. Burada M noktası, A ve C'den oluşan ve B solventi ile birbirinden ayrılması düşünilen bir karışımı göstermektedir. Bu diyagramda basit bir ekstraksiyonun adımlarını takip edelim. M çözeltisine B ilavesi ile oluşan S noktası meydana gelen iki fazlı karışımı göstermektedir. Madde alışverişinin tamamlanıp denge oluşması için yapılan çalkalamadan ve fazların ayrılmasından sonra birbirinde çözünmeyen konjuge R ve T fazları oluşur. RT doğrusu ise bir bağlantı doğrusudur. Ekstraksiyon operasyonlarında B solventini her iki çözeltiden uzaklaştırmak ve ekstrakte edilmiş maddeleri solventten tamamen ayırarak elde etmek gerekmektedir. D noktasındaki kompozisyon solventin uzaklaştırılması ile meydana gelen rafinattaki kompozisyonudur. E noktasındaki kompozisyon ise solventin uzaklaştırılmasından sonra meydana gelen ekstrakt fazı kompozisyonudur. Bu işlem sonucu orjinal karışım M, D, ve E gibi iki çözelti haline getirilmiş olur. Bunlardan ilki A bakımından ve ikincisi de C bakımından zenginleşmiştir. Operasyonun en etkin bir şekilde uygulanabilmesi için D ve E noktalarının mümkün olduğunca birbirinden uzak olmaları istenir.

Aynı sistem için, C ve B' yi ayırmada A' yı solvent olarak

kullandığımızda Şekil 13-b' de de görüldüğü gibi, son çözeltiler olan E ve D' nin M' den farklı bileşimlerde olmalarına rağmen, D ve E' nin birbirine nispeten yakın olmalarından dolayı ayırmanın bundan önce tarif edildiği kadar etkili olmayacaktır. Bağlantı doğrusu eğim yönü bu farktan sorumludur. Gerçekten de Şekil 11-b' deki operasyonda kullanılan bağlantı doğrusunun solventin ilk ilavesine tekabül eden \overline{AM} doğrusu ile çakıştığı düşünülebilir. Bu takdirde A çözücüsünden arındırılmış karışımların her ikisi de (solvent ve rafinat) karışım ile aynı kompozisyonlara sahip bileşimlerde olacaklardır. Örnekte de görüldüğü gibi B, A, ve C' yi ayırmada A' nin B ve C' yi ayırmasından daha büyük bir seçicilik göstermektedir. Benzer şekilde, aynı çifti ayırmak için çeşitli solventler mukayese edilebilir. Kaba bir yaklaşım olarak, bir bağlantı doğrusunun uzantısı, üçgenin dağılmış maddenin birbirinde hiç çözünmeyen iki komponentin daha seçimli olanı ile meydana getirdiği ikili karışımları temsil eden kenarını kesecektir.⁸



Şekil 12.

Kantitatif olarak seçicilik özelliği, D ve E noktalarına tekabül eden karışımlardaki dağılan C maddesinin konsantrasyonlarını birbiri ile karşılaştıracak şekilde çizerek

daha uygun bir şekilde gösterilebilir. Diğer bir deyimle, C için dağılma eğrisinin solvent içermeyen üçgen kenarı üzerindeki çizimi ile temsil edilebilir. Çözücü olarak birbirinde çözünmeyen maddelerden hangisinin göz önüne alındığına bakılarak, bu cinsten iki seçicilik diyagramı her üçlü karışım için hazırlanır. Bu şekilde elde edilen eğriler diyagramın orijininin başlayıp genel olarak bir maksimumdan geçerek 45° diyagonalı üzerindeki tepe noktasında biten basit dağılma eğrilerine benzerler. Solventin seçiciliği arttıkça, 45° diyagonalı ile eğri arasındaki alanda artacaktır. Eğri, 45° diyagonalı ile çakışırsa ayırma mümkün değildir. Bir çok bakımdan bu eğriler rektifikasyon operasyonlarındaki izobar buhar - likit dengelerinde kullanılan Mc Cabe - Thiele diyagramları ile eş anlamdadır.

4.2. Geri Kazanılabilirlik :

Bütün ekstraksiyon operasyonlarında elde edilen ekstrakt ve rafinat fazlarından solventin uzaklaştırılması gereklidir. Bu, sadece ürünlerin solvent ile kirlenmesini önlemek için değil, aynı zamanda operasyon maliyetini düşürmek için solventin yeniden kullanılmasını temin etmek bakımından önemlidir. Pratikçe her bakımdan geri kazanma operasyonu neticede bir fraksiyonlu destilasyondur ve bunun ucuz olabilmesi için, solvent ve ayrılacak komponentin relatif uçuculukları arasındaki fark mümkün olduğu kadar büyük olmalıdır.

Solvent, mevcut diğer komponentlerle bir azeotrop oluşturuyorsa bu sistem dikkatle incelenmelidir. Çünkü bunların varlığı adi destilasyonla solventin ayrılmasına engel olabilir. Azeotropların son zamanlarda derlenmiş tam bir listesi, hiç değilse solventin geri kazanılabilirliğini incelemeye ön çalışmalar için oldukça uygundur. Ekstraksiyon operasyonu ile ayrılan komponentlerin mi yoksa solventin mi daha uçucu olduğu problemi önemlidir. Ekstraksiyon operasyonlarının çoğunda kullanılan solvent miktarı istenen ürünlerinkinden daha büyüktür. Eğer destilasyonla geri kazanma esnasında daha uçucu olan komponent solvent ise, büyük

miktarların buharlaştırılması gerekeceğinden proses pahalı olacaktır. Bu nedenle, böyle hallerde solventin daha az uçucu olması istenir ve destilasyon küçük miktarlarda mevcut olan elde edilmesi istenen ürünlerin buharlaştırılması işleminden ibaret olacaktır.

Solventin seçimliliğinin çok uygun olduğu durumlarda küçük miktarlarda solvent kullanmak mümkündür ve böyle hallerde daha uçucu çözücü kullanmak avantajlı olabilir. Solvent içeren çözeltilerdeki çözünmüş madde uçucu değilse, solventi buharlaştırma ile geri kazanmak gerekebilir. Her iki durumda da solventin buharlaştırılması gerekiyorsa bunun gizli buharlaşma ısısı geri kazanma işleminin maliyetini azaltma açısından düşük olmalıdır.

Solvent ve ürünün birbirinden ayrılması için buharlaştırmadan başka kullanılması mümkün olan başka metotları da göz ardı etmemek gerekir. Solvent çözeltilerinden ürünün kristalizasyonu ve çözünen maddenin adsorbsiyon ile çekilmesi köklü araştırmalar gerektirmektedir.

4.3. Yoğunluk :

Birbiri ile temas eden fazların yoğunlukları arasında bir fark olması esastır ve bu fark mümkün olduğu kadar fazla olmalıdır. Bu nedenle, sadece birbirinde karışmayan fazların ayrılma oranı değil aynı zamanda bunların bulunduğu cihazlarında kapasitesi artmış olacaktır. Sadece ekstrakte edilecek çözelti ve ekstraksiyonda kullanılacak saf solventin relatif yoğunluklarını incelemek yeterli değildir. Çünkü bu ikisinin karşılıklı çözünürlüğünden dolayı yoğunlukları da değişecektir. Sürekli çalışan bir cihaz için birbiriyle temastaki fazların yoğunluk farklarının yeterli olduğu düşünülen prosesin her bölgesinde homojen olduğundan emin olunmalıdır.

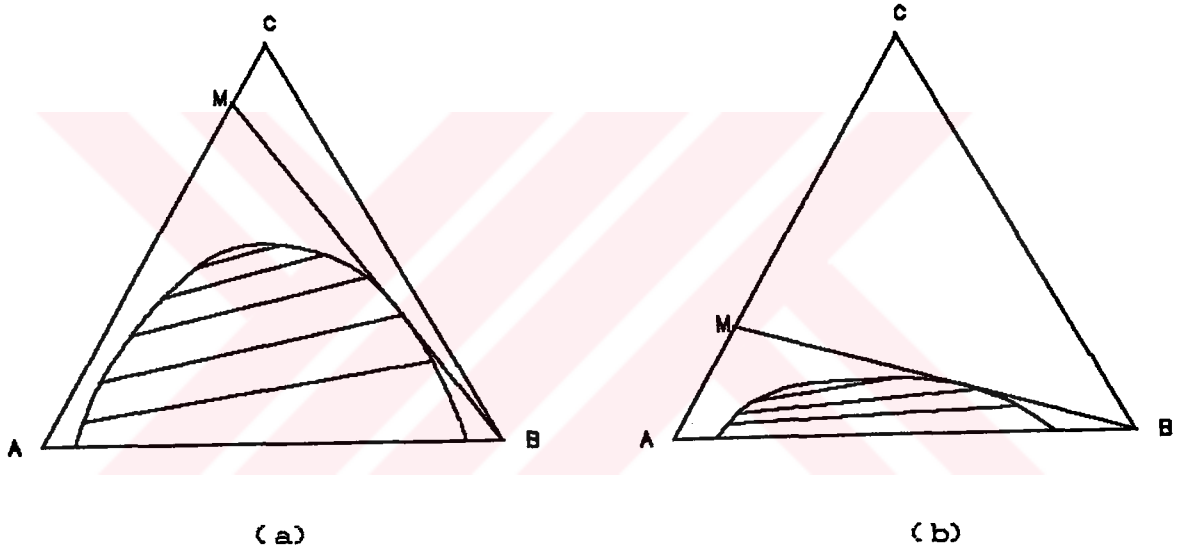
4.4. Fazlar Arası Yüzey Gerilimi :

Birbirinde karışmayan ve ayrılması istenen fazlar arasındaki yüzey geriliminin hızlı bir işlem için yüksek olması istenir. Diğer taraftan fazlar arasındaki yüzey gerilimi

yüksek olduğunda bir likitin diğeri içinde disperse olması güçleşir. Diğer yandanda bu değer düşük olduğunda stabil emülsiyonlar oluşur. Ancak üçlü sistemler için relatif olarak likit yüzey gerilimlerinin ölçülmemiş olması bir dezavantajdır.

4.5. Ekstrakte Edilecek Çözelti ile Karşılıklı Çözünürlük:

Ekstraksiyonda kullanılacak solvent ve ekstrakte edilecek çözelti birbirinde mümkün olduğunca az çözünmelidir. Bir ekstraksiyonun mümkün olabilmesi için ikili karışım kompozisyonu üçüncü komponent ile faz teşkil edebilecek bir değerde olmalıdır.



Şekil 13.

Bunun tersi olarak Şekil 13' de görüldüğü gibi mümkün olan ayırmanın derecesi artar. Gösterilen her iki sistemde de A ve C 'den oluşan çözeltileri, saf A' dan M' ye kadar olan sınırlar içinde B komponentini kullanarak ayırmak mümkündür. Çünkü bu konsantrasyon aralığında B' nin ilavesiyle iki faz meydana gelecektir. Şekilden de görüldüğü gibi (a) sistemindeki olanaklar (b) sisteminden daha fazladır. Ayrıca çözünmezlik alanının büyük olması solventin geri kazanılmasını daha da basitleştirir ve belli bir dağılma katsayısı için seçicilik daha uygundur.

Solvent seçiminde tüm bu özelliklere ilaveten

- 1) Kullanılan solvent korrosif olmamalı,
- 2) Buhar basıncı yapılacak ekstraksiyon şartlarına uygun olmalı,
- 3) Vizkozitesi düşük olmalı,
- 4) Donma noktası düşük olmalı,
- 5) Alevlenme temperaturü düşük olmalı (yanıcı olmamalı),
- 6) Zehirli olmamalı,
- 7) Ucuz olmalı' dır.⁸



III

BULGULAR

Bu bölümde Siklopentanol solventi için Asetik Asit' in Solvent- Su arasındaki dağılma katsayısı farklı iki sıcaklıkta hesaplandı.

1. Dağılma Katsayısının Tayini :

Burada yapılan işlemde ağız şilifli, sabit sıcaklık sağlamak için ceketli yapılmış ve dip kısmında musluğu olan bir ayırma hunisinden faydalanıldı.

5 ml sulu Asetik Asit çözeltisi (1.0151 gr. Asetik Asit 3.9777 gr. Su) ile 5 ml Siklopentanol (4.9079 gr.) bir erlende her iki fazın birbirinde madde alışverişi yapabilmesi için iyice çalkalandıktan sonra 25 °C sabit sıcaklıktaki huniye aktarıldı. Fazlar birbirinden tamamen ayrıldıktan sonra ekstrakt ve rafinat fazları ayrı ayrı kapaklı erlenlere alındı. Bunlardan, ayrı ayrı daraları alınmış erlenlere yaklaşık 0.5' er ml alınarak tartıldı. Aradaki farktan her iki kaptaki örnek miktarlarının ağırlıkları tespit edildi. Bu işlemden sonra her bir kaptaki asetik asit miktarı fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N (f=0.9397) NaOH ile titre edildi. Sarfiyatlar bulundu. Bu verilerden yararlanarak dağılma katsayısı hesaplandı. Diğer sıcaklıktada aynı işlemler yapıldı.

Hesaplamalar:

25 °C 'deki çalışma :

Siklopentanol = 4.9079 gr.

HAc = 1.0151 gr.

H₂O = 3.9777 gr.

Toplam = 9.9007 gr.

Tayin için alınan örnek miktarları :

Ekstrakt fazı = 0.5228 gr.

Rafinat fazı = 0.5296 gr.

Sarfiyatlar :

Ekstrakt fazı için = 10.26 ml

Rafinat fazı için = 8.89 ml

$$k = \frac{C_s}{C_R} = \frac{10.26/0.5228}{8.89/0.5296} = \frac{19.6251}{16.7863} = 1.1691$$

35 °C 'deki çalışma :

Siklopentanol = 4.9229 gr.

HAc = 1.0109 gr.

H₂O = 3.9894 gr.

Toplam = 9.9232 gr.

Tayin için alınan örnek miktarları :

Ekstrakt fazı = 0.5113 gr.

Rafinat fazı = 0.5320 gr.

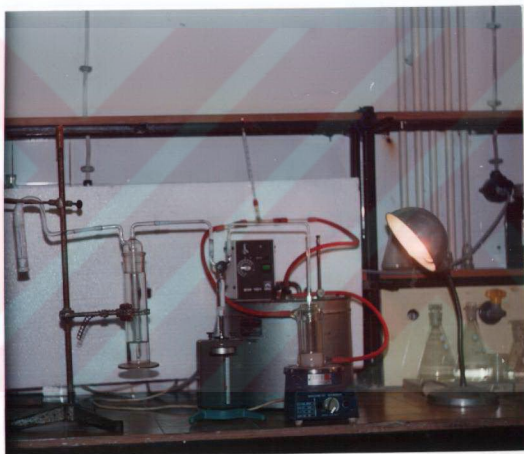
Sarfiyatlar :

Ekstrakt fazı için = 9.91 ml

Rafinat fazı için = 8.61 ml

$$k = \frac{C_s}{C_R} = \frac{9.91/0.5113}{8.61/0.5320} = \frac{19.3820}{16.1842} = 1.1976$$

Solvent	%10 'luk HAc için k	Çalış. Temp. °C	Fazların ayrılma süresi (dak.)
Siklopent.	1.1691	25	3
"	1.1976	35	2



Sekil 14.

2. Üçgen Çözünürlük Diyagramının Çizimi :

Siklopentanol solventi için çözünürlük eğrisinin çizimi şu şekilde gerçekleştirildi.

Çözünürlük eğrisinin birbirinde her oranda çözünen ikili karışımlarına karşılık gelen kenarlarından (Asetik asit - Su ; Asetik asit - Siklopentanol) hareket edilerek çözünürlük eğrisini oluşturacak noktaların bulunmasına çalışıldı. Bunun için, sözkonusu ikili karışımlar Asetik asitin düşük oranlarından başlayarak ağız şilifli ve kapaklı erlenlerde hazırlandı. Her bir karışım için homojen olan ortamı heterojen hale dönüştürecek olan üçüncü komponent mikrobüretten damla damla ilave edildi.

Bulanma noktalarındaki sarfiyatlar kaydedilerek ağırlıkça yüzde bileşimler hesaplandı. Bu bileşimleri gösteren noktalar üçgen diyagramda işaretlendi. Bu çalışma yapılırken artan asit miktarlarıyla birlikte ilave edilen üçüncü komponentte artmaktaydı. Çözünürlük eğrisinin tepe noktasına yaklaşıncaya kadar bu işlemler yapıldı.

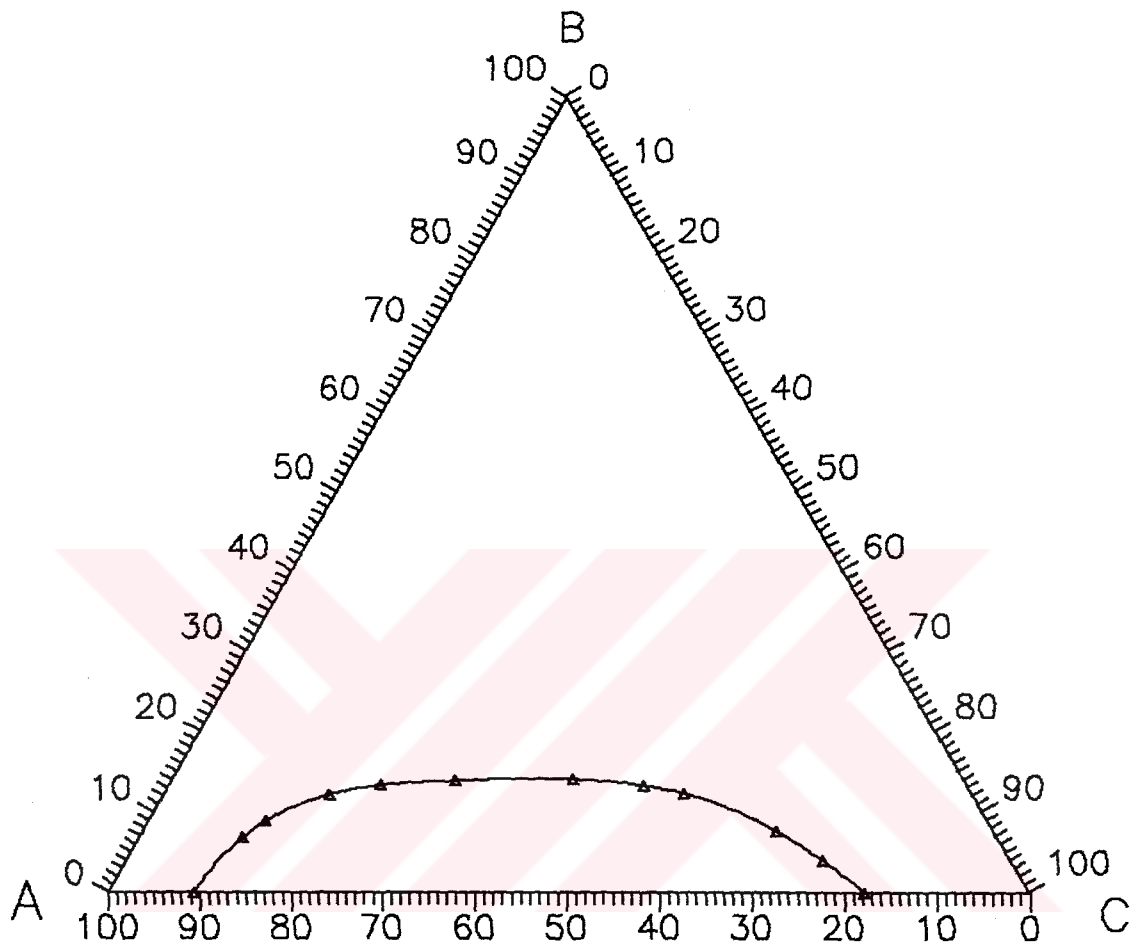
Böylece bulunan noktaların birleştirilmesiyle çözünürlük eğrisinin bir kolu çizilmiş oldu. Eğrinin rafinat tarafındaki rafinat kolu için yapılan bu işlemler solvent tarafında olan solvent kolu içinde benzer şekilde yapılarak sisteme ait çözünürlük eğrisi elde edilmiş oldu.

Tablo 6. Çözünürlük Eğrisinin Solvent Kolu Çalışmaları

CH ₃ COOH(gr)	Siklopentanol(gr)	H ₂ O(gr)	Toplam(gr)
-	19.4315	4.2100	23.6415
1.0000	19.0000	5.0900	25.0900
1.9614	17.7279	6.0300	25.7193
1.4630	6.7165	3.6917	11.8712
4.0021	15.6083	10.5300	30.1404
3.9905	12.3595	11.9407	28.2907
CH ₃ COOH(%)	Siklopentanol(%)	H ₂ O(%)	
-	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	

Tablo 7. Çözünürlük Eğrisinin Rafinat Kolu Çalışmaları

CH ₃ COOH(gr)	Siklopentanol(gr)	H ₂ O(gr)	Toplam(gr)
-	2.0425	19.9052	21.9477
1.5367	2.5365	18.5819	22.6551
2.0327	2.9070	17.9563	22.8960
7.9645	11.8603	45.5600	65.3848
2.0887	3.6385	9.9132	15.6404
5.9305	13.2327	23.5100	42.6732
CH ₃ COOH(%)	Siklopentanol(%)	H ₂ O(%)	
-	9.31	90.69	
6.78	11.20	82.02	
8.88	12.70	78.42	
12.18	18.14	69.68	
13.35	23.26	63.38	
13.90	31.01	55.09	



Sekil 15.

3. Bağlantı Doğrularının Çizimi :

Çözünürlük eğrisi gözden geçirilerek bulmak istediğimiz bağlantı doğrusu sayısı kadar nokta seçildi. Seçilen bu noktalara karşılık gelen karışımlar önce ayrı ayrı erlenlerde tartılarak daha sonra bunların her üçünü tek bir erlene dökmek suretiyle seçilen noktalardaki karışımlar hazırlandı. Sonra herbiri eşit sayıda (20-30 kez) çalkalanarak Asetik asidin her iki fazda denge oluşumuna kadar dağılması için 20- 30 dak beklenildi. Bir ayırma hunisinde fazların tamamen ayrılması için beklenildikten sonra her bir fazdan yaklaşık 0.5 gr gelecek kadar örnek darası önceden alınmış erlenlere alındı ve bunlar ayrı ayrı tartılarak 0.1 N NaOH (f = 0.9397) çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titrasyon yapıldı. Sarfiyatlar tespit edildi. Bu sarfiyatlardan da rafinat ve solvent fazlarındaki ağırlıkça Asetik asit yüzdeleri hesaplandı.

Bağlantı doğrularının uç noktalarını oluşturan bu değerler çözünürlük eğrisi üzerinde işaretlendi. Bu noktalar bir doğruyla birleştirilmek suretiyle bağlantı doğruları elde edildi ve bu bağlantı doğrularının seçilen bileşimi gösteren noktaların üzerinden geçtiği görüldü.

Tablo 8. Bağlantı Doğrularını Elde Etmek İçin Seçilen Noktaların Ağırlıkça Bileşimleri

Karışım	CH ₃ COOH(gr)	H ₂ O(gr)	Siklopent.(gr)	Toplam(gr)
1. Karışım	2.3760	9.4019	8.1718	19.9497
2. Karışım	1.9636	9.7793	8.0490	19.7919
3. Karışım	1.5959	10.1648	8.1899	19.9506
4. Karışım	1.1978	10.4936	8.1179	19.8093
5. Karışım	0.7967	11.0372	8.2559	20.0898
6. Karışım	0.3871	11.4313	8.1980	20.0164

Tablo 9. Bağlantı Doğrularını Elde Etmek İçin Seçilen Noktaların Ağırlıkça Yüzde Bileşimleri

Karışım	CH ₃ COOH(%W)	H ₂ O(%W)	Siklopent.(%W)
1. Karışım	11.91	47.13	40.96
2. Karışım	9.92	49.41	40.67
3. Karışım	8.00	50.95	41.05
4. Karışım	6.05	52.97	40.98
5. Karışım	3.97	54.94	41.09
6. Karışım	1.93	57.11	40.96

3.1. Bağlantı doğrularının çizilmesi için Solvent ve Rafinat fazlarındaki Asetik asit miktarlarının hesaplanmaları :

1. Karışım :

Ekstrakt fazı miktarı: 0.5208 gr. $S_E = 11.94 \text{ ml.}$

Rafinat fazı miktarı : 0.5521 gr. $S_R = 11.16 \text{ ml.}$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= N.F.S. \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 \cdot 0.9397 \cdot 11.94 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \\ &= 0.0673 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0673/0.5208) \cdot 100 \\ &= 12.92 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= N.F.S. \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 \cdot 0.9397 \cdot 11.16 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \\ &= 0.0629 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0629/0.5521) \cdot 100 \\ &= 11.39 \end{aligned}$$

2. Karışım :

Ekstrakt fazı miktarı: 0.5190 gr. $S_E = 10.06 \text{ ml.}$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 6.23 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0351 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0351/0.5108) * 100 \\ &= 6.87 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 5.23 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0295 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0295/0.5243) * 100 \\ &= 5.63 \end{aligned}$$

5. Karışım :

$$\text{Ekstrakt fazı miktarı: } 0.5141 \text{ gr.} \quad S_E = 4.20 \text{ ml.}$$

$$\text{Rafinat fazı miktarı : } 0.5258 \text{ gr.} \quad S_R = 3.44 \text{ ml.}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 4.20 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0237 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0237/0.5141) * 100 \\ &= 4.61 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 3.44 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0194 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0194/0.5258) * 100 \\ &= 3.69 \end{aligned}$$

6. Karışım :

$$\text{Ekstrakt fazı miktarı: } 0.4944 \text{ gr.} \quad S_E = 2.06 \text{ ml.}$$

$$\text{Rafinat fazı miktarı : } 0.5531 \text{ gr.} \quad S_R = 1.76 \text{ ml.}$$

Rafinat fazı miktarı :0.5771 gr. $S_R = 9.49\text{ml.}$

$$\begin{aligned}\text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 10.06 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0567 \text{ gr.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0567/0.5190) * 100 \\ &= 10.92\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 9.49 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0535 \text{ gr.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0535/0.5771) * 100 \\ &= 9.27\end{aligned}$$

3. Karışım :

Ekstrakt fazı miktarı:0.5129 gr. $S_E = 8.27\text{ml.}$

Rafinat fazı miktarı :0.5628 gr. $S_R = 7.55\text{ml.}$

$$\begin{aligned}\text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 8.27 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0466 \text{ gr.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0466/0.5129) * 100 \\ &= 9.09\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 7.55 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0426 \text{ gr.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH \% 'si} &= (0.0426/0.5628) * 100 \\ &= 7.57\end{aligned}$$

4. Karışım :

Ekstrakt fazı miktarı:0.5108 gr. $S_E = 6.23\text{ml.}$

Rafinat fazı miktarı :0.5243 gr. $S_R = 5.23\text{ml.}$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 2.06 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0116 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH } \% \text{ 'si} &= (0.0116/0.4944) * 100 \\ &= 2.35 \end{aligned}$$

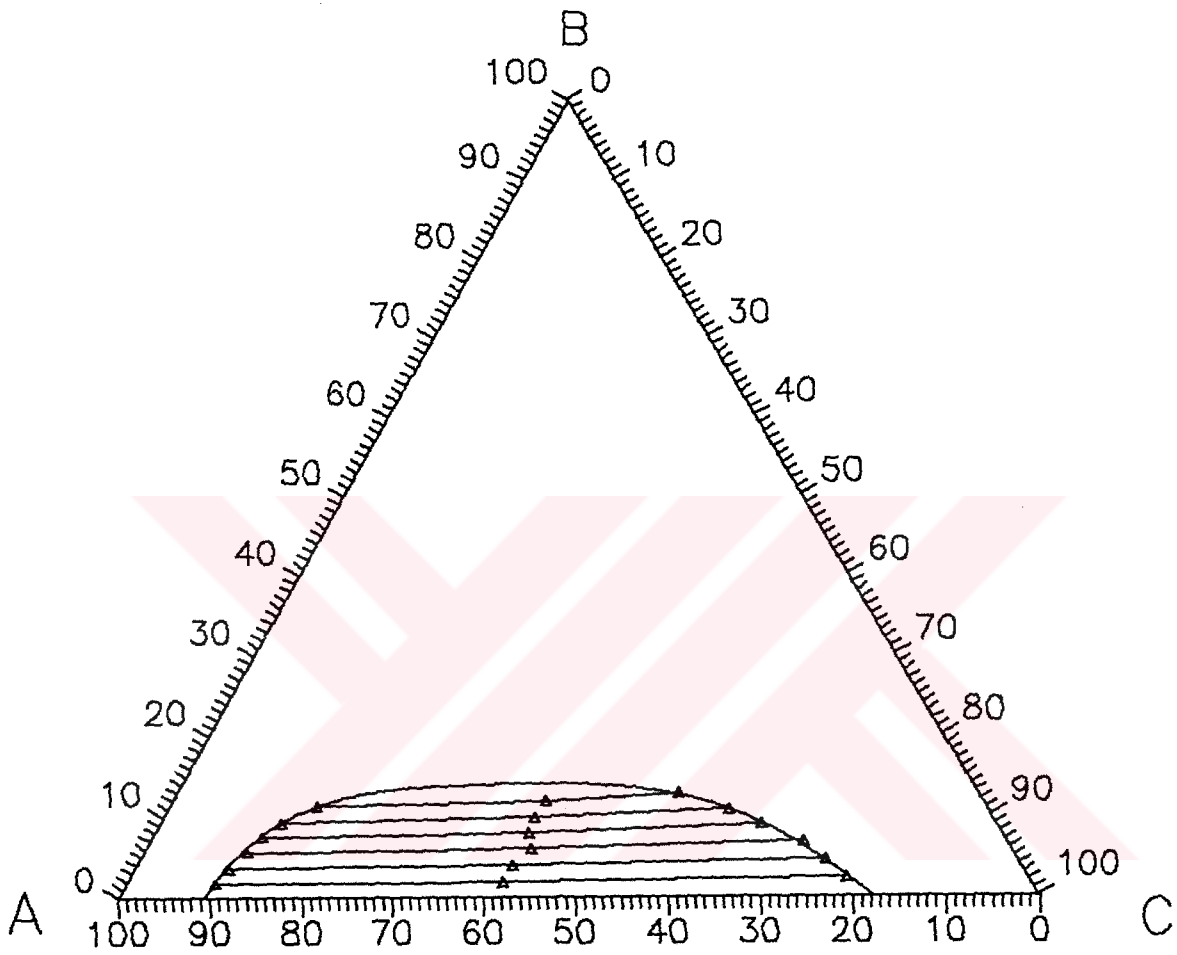
$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH gr. miktarı} &= \text{N.F.S.} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= 0.1 * 0.9397 * 1.76 * 10^{-3} * 60 \\ &= 0.0099 \text{ gr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rafinat fazındaki } \text{CH}_3\text{COOH } \% \text{ 'si} &= (0.0099/0.5531) * 100 \\ &= 1.79 \end{aligned}$$

Bu hesaplamalardan elde edilen neticeleri bir tabloda toplayacak olursak ;

Tablo 10. Bağlantı Doğrularının Çözünürlük Eğrisini Kesme Noktaları (% olarak)

Bağlantı doğrusu	Solvent kolu kesme noktası	Rafinat kolu kesme noktası
1.B.D.	12.92	11.39
2.B.D.	10.92	9.27
3.B.D.	9.09	7.57
4.B.D.	6.87	5.63
5.B.D.	4.61	3.69
6.B.D.	2.35	1.79

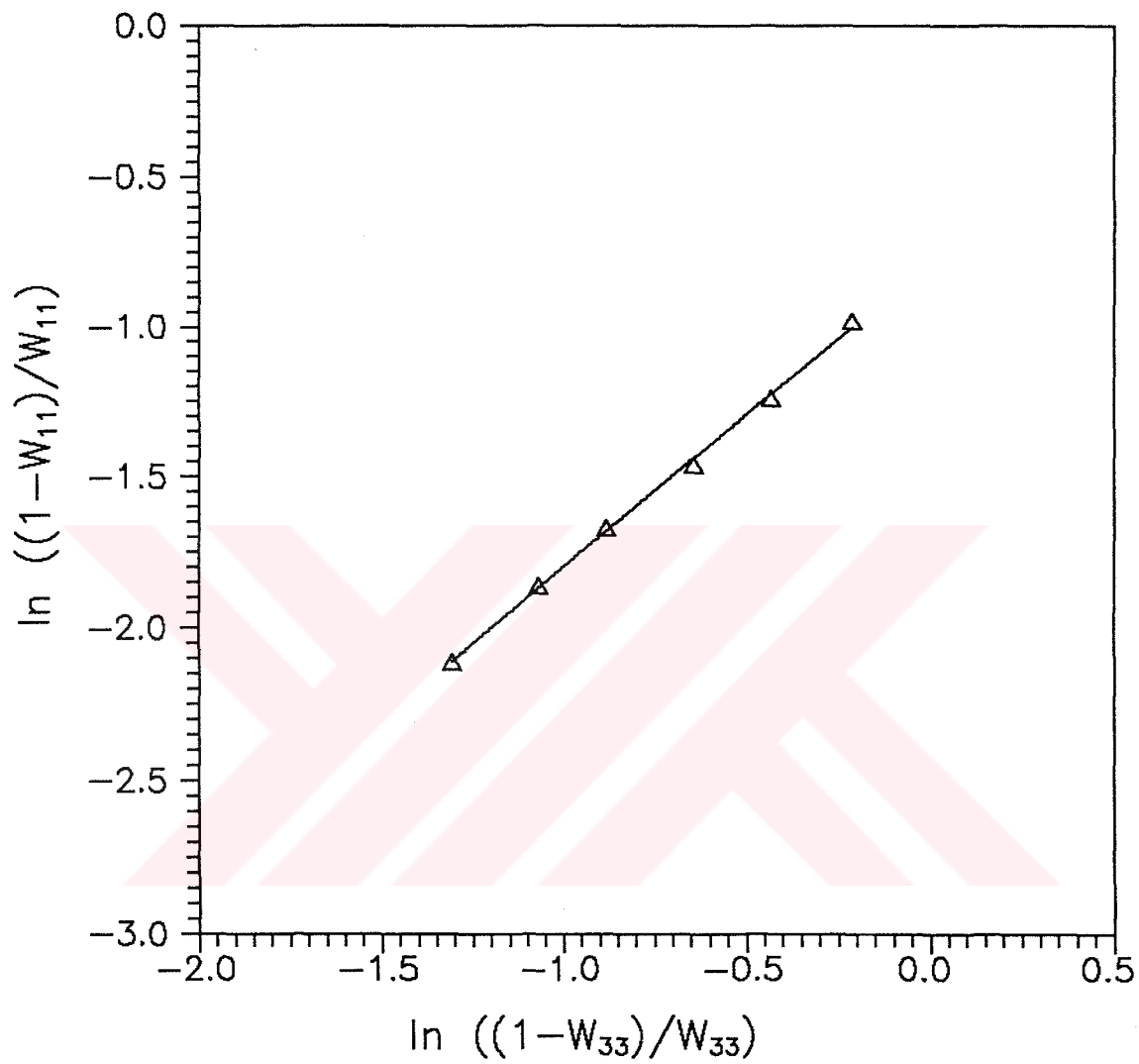


Sekil 16.

Tablo 11. Su (1) - Asetik Asit (2) - Siklopentanol (3) Sistemi İçin Bağlantı Doğrularının Çözünürlük Eğrisinin Üzerindeki Bileşimleri

(298 K)

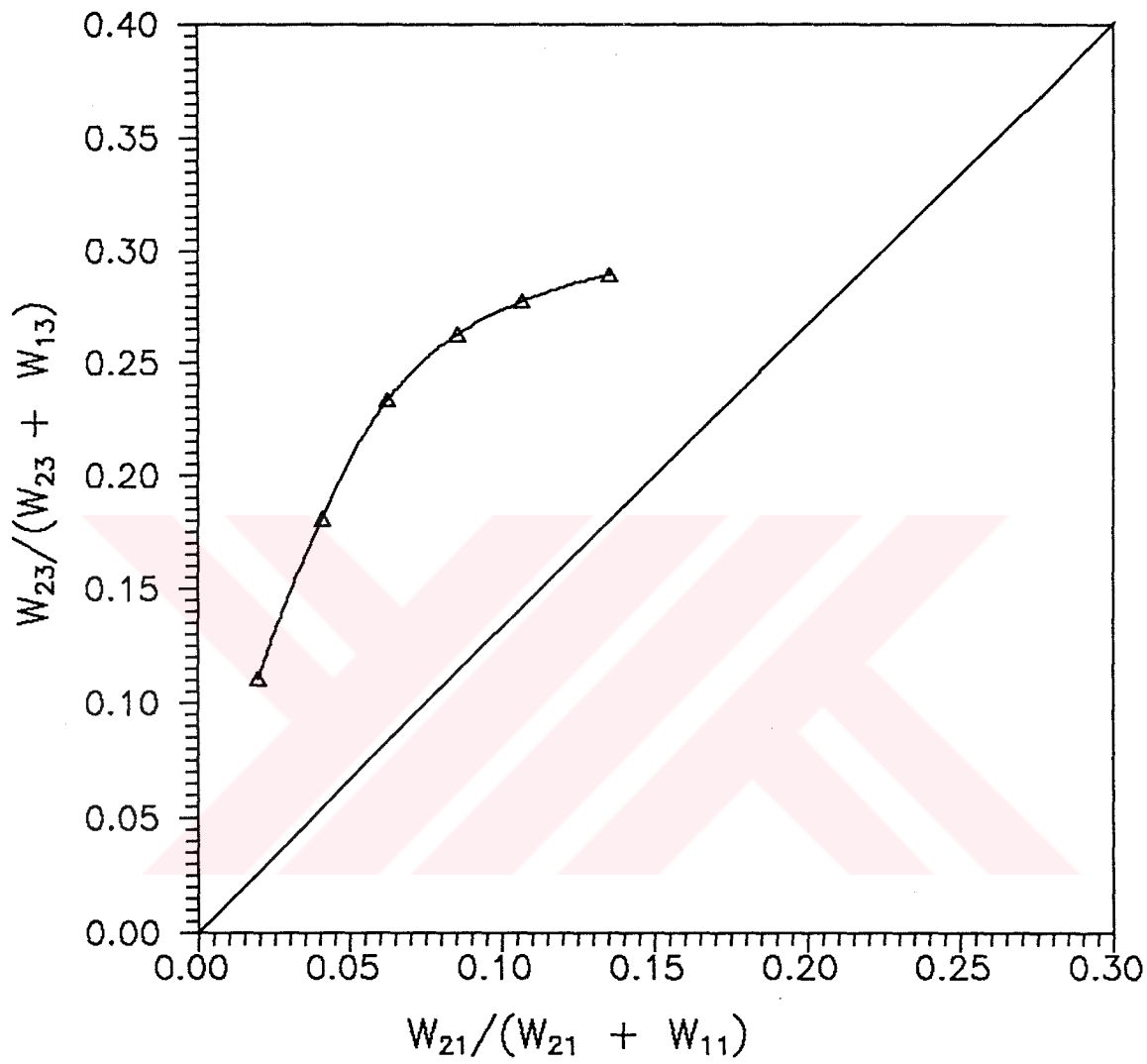
<u>Rafinat fazda</u>		
$W_{11} / \%$	$W_{21} / \%$	$W_{31} / \%$
89.15	1.79	9.06
86.50	3.69	9.81
84.15	5.63	10.22
81.10	7.57	11.33
77.60	9.27	13.13
72.70	11.39	15.91
<u>Solvent fazda</u>		
$W_{13} / \%$	$W_{23} / \%$	$W_{33} / \%$
18.90	2.35	78.75
20.85	4.61	74.54
22.55	6.87	70.58
25.50	9.09	65.41
28.45	10.92	60.63
31.75	12.92	55.33
$\ln \left(\frac{1-W_{11}}{W_{11}} \right)$	$\ln \left(\frac{1-W_{33}}{W_{33}} \right)$	
- 2.11	- 1.31	
- 1.86	- 1.07	
- 1.67	- 0.88	
- 1.46	- 0.64	
- 1.24	- 0.43	
- 0.98	- 0.21	



Sekil 17.

Tablo 12. Seçilen Bileşimlerdeki Ekstrakte Edilecek Maddenin Solvent ve Rafinat Fazlar Arasındaki Dağılımı (298 K)

$\frac{W_{21}}{W_{21} + W_{11}}$	$\frac{W_{23}}{W_{23} + W_{13}}$
0.0197	0.1106
0.0409	0.1811
0.0627	0.2335
0.0854	0.2628
0.1067	0.2774
0.1355	0.2892



Sekil 18.

IV

TARTIŞMA VE SONUÇ

Solvent seçiminde önemli kriterler olan dağılma katsayısı ve çözünürlük eğrisinin tipi incelendi.

Asetik asit'in siklopentanol ve su arasındaki dağılma katsayısı (% 10'luk Asetik asit için) 1.1691 olarak bulundu. Bugün Asetik asit sanayinde kullanılan Etil Asetat solventi için bu değer 0.86 'dır.

Bağlantı doğrularının eğiminden de görüldüğü gibi dağılma katsayısı'nın 1'den büyük olduğu ortadadır.

Çözünmezlik alanının küçük çıkması ve solventin sudaki çözünürlüğü sebebiyle pratik uygulama alanı sınırlı olmaktadır. Bu da bu solventle ekstraksiyonda daha fazla kademe sayısının gerektiğini ortaya koymaktadır.

Temperatürün dağılma katsayısı üzerinde fazla bir değişim yapmadığı gözlemlendi.

Bir başka özellik ise fazların ayrılma süresinin 2-3 dak. gibi olumlu bir değerde çıkmasıydı.

Bağlantı doğrularına Othmer - Tobias korelasyonu uygulanarak elde edilen verilerin sağlıklı olduğu ortaya çıktı.

% 10'luk Asetik asit çözeltisini Siklopentanol solventiyle ekstrakte etmek için solventin suda çözünürlüğünün yaklaşık % 9 civarında olması ve çözünmezlik alanının küçük olması sebebiyle ekstraksiyon işlemi daha fazla kademeye gereksinim gösterecektir.

Siklopentanol'un solvent olarak düşünülmesinde dağılma katsayısının büyüklüğü ve donma noktasının küçük olması gibi avantajlar yanında çözünürlük alanının küçük olması, suda çözünmesi ve solventin pahalı olması gibi dezavantajlar söz konusudur.

ÖZET

ASETİK ASİT - SU -SİKLOPENTANOL ÜÇLÜ SİSTEMİNE AİT
ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMI

Yaptığımız çalışmada seyreltik sulu asetik asit çözeltilerinin çözücü olarak siklopentanolu kullanarak ekstraksiyon metoduyla derişiklendirilmesi amacı doğrultusunda Asetik asit - Su - Siklopentanol üçlü sistemi 298 K' de incelenmiştir.

Asetik asit' in Su ve Siklopentanol arasındaki dağılma katsayısı 298 K ve 308 K için bulunmuş olup, üçlü sisteme ait çözünürlük eğrisi çizilmiştir. 6 adet bağlantı doğrusu çizimi çalışması denel olarak yapılmıştır. Bağlantı doğrularının teorik ve pratik değerleri arasındaki farkı görmek için bağlantı doğrularına Othmar - Tobias korelasyonu uygulanmıştır.

Ayrıca bağlantı doğrularının eldesi için seçilen bileşimlerin solvent ve rafinat fazlardaki dağılımının grafiği de çizilmiştir.

SUMMARY

SOLUBILITY DIAGRAM OF ACETIC ACID - WATER - CYCLOPENTANOL TERNARY SYSTEM

The aim of this study was to concentrate the aqueous dilute acetic acid solutions by liquid-liquid extraction method. Acetic acid - Water - Cyclopentanol ternary system, Cyclopentanol being the solvent was examined at 298 K.

The distribution coefficient of Acetic acid between Water and Cyclopentanol was determined at 298 K and 308 K, and the solubility curve of the ternary system was obtained. The six tie - lines was experimentally studied.

In order to notice the difference between the theoretical and practical values of the tie - lines, the Othmar - 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.

VI

KAYNAKLAR

1. ALDERS L. (1955) : Liquid-Liquid Extraction, Elsevier Pub.Co., Amsterdam
2. DRAMUR U. (1977) : Doktora Tezi
3. KIRK-OTHMER (1951) : Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 6, 122-140
4. KIRK-OTHMER (1980) : Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 9, 672-693
5. MERİÇLİ F.T. (1993) : Yüksek Lisans Tezi
6. TATLI B. (1981) : Yüksek Lisans Tezi
7. T.C. BAŞBAKANLIK D.P.T., Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırması (Şubat 1991) : Asetik Asit 10-23
8. TREYBAL R.E. (1955) : Mass Transfer Operations, Liquid Extraction, 361-444
9. PERRY R.H. / CHILTON C.H. (1973) : Chemical Engineers' Handbook, Fifth Edition, Section 15, 15.1-15.24
10. RODD E.H. (1953) : Chemistry of Carbon Compounds, Volume II^A, Alicyclic Compounds, 154-155

Y.C. YÜSEKÖRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON BİRİMİ

VII

ÖZGEÇMİŞ

1968 Uzunköprü doğumluyum. 1979 yılında Kadıgebren Köyü İlkokulunu, 1982 yılında Gazi Turhan Bey Ortaokulunu ve 1985 yılında Uzunköprü Endüstri Meslek Lisesi'nin Torna Tesviye bölümünü bitirdim.

1986 yılında İ.U. Mühendislik Fakültesi'nin Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım ve 1991 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim dalının yüksek lisans programına kaydolup 1 yıl İngilizce hazırlık okuduktan sonra yüksek lisans yaptığım Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım ve halen bu görevimi sürdürmekteyim.