



# DOLGULU BİR EKSTRAKSİYON KOLONUNUN PERFORMANSI

**İ. Metin HASDEMİR, Mehmet BİLGİN, Ahmet AYDIN, Umur DRAMUR**  
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850-Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 02.09.1998

## ÖZET

Dolgu maddeli bir sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonunun performansı üzerine besleme oranlarının ( $L_E/L_R$ ) etkisi; 5.86 cm çapında, 132 cm etkin kolon yüksekliğine sahip ve 10 x 10 mm cam Raschig halkaları içeren borosilikat bir cam kolonda incelendi. Bu çalışmada, su - propiyonik asit - trikloretilenden oluşan üçlü bir sistem kullanılarak bu sisteme ait üçgen diyagram verileri, deneysel olarak tayin edildikten sonra ekstraksiyon kolonunda yapılan denemeler sonucunda elde edilen verilerle; toplam kütle transfer katsayıları, toplam kütle transfer birimleri sayıları, toplam kütle transfer birimleri yükseklikleri, teorik kademe sayıları ve bir teorik kademeye eşdeğer yükseklikler hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler :** Ekstraksiyon, Sıvı-sıvı, Dolgulu kolon, Kütle transferi

## PERFORMANCE OF A PACKED LIQUID-LIQUID EXTRACTION COLUMN

### ABSTRACT

The influence of feed ratios ( $L_E/L_R$ ) on the performance of a packed liquid-liquid extraction column, with a diameter of 5.86 cm and a column height of 132 cm was investigated. The column is made of borosilicate glass and packed with 10 x 10 mm glass Raschig rings. In this study, a ternary system composed of water + propionic acid + trichloroethylene was used. The data used to triangular diagram were obtained experimentally. The overall mass transfer coefficients, the numbers of overall mass transfer units, the heights of mass transfer units, the numbers of theoretical stages and height equivalent to a theoretical stage (H. E. T. S.) values were calculated and compared with each other.

**Key Words :** Extraction, Liquid - liquid, Packed column, Mass transfer

## 1. GİRİŞ

Propiyonik asit, endüstride bir çok önemli komponentin üretiminde asetik asit türevlerine paralel olarak kullanılan bir madde olup, doğal olarak yağ, peynir, süt ve süt ürünlerinde bulunmaktadır (Kirk-Othmer, 1967). Selüloz propiyonatlar, önemli temoplastiklerdendir ve optik çerçevelerin yapımında, cihaz parçaları olarak ve elektrik izolasyon malzemesi olarak sıkça kullanılırlar. Yine bir propiyonik asit türevi olan propiyonik esterler meyve ve bitki aroması olarak, amil propiyonatlar nitroselülozlar için yüksek kaynama noktalı çözücü olarak, fenil propiyonatlar

selüloz asetatlar için plastikleştirici olarak, propiyofenonlar eczacılıkta ve parfüm imalatında kullanılırlar. Ayrıca bitki büyüme düzenleyicileri ve hormonları olarak kullanılan propiyonik asit türevleri de mevcuttur. Bazı tuzları da koruyucu ve bakteri önleyici özelliklerle sahiptir ve deri enfeksiyonlarında kullanılmaktadır.

Propiyonik asit, ticari ölçekte çeşitli sentetik metotlarla ve az miktarda da fermentasyon yoluyla üretilmektedir (Quesada et al., 1994). Ayrıca, kağıt ve ambalaj atıkları gibi selüloz içeren katı atıkların öğütülerek, hidrolizle (asit ya da enzimatik) glukoz şurubuna, glikozun fermentasyon ile etil alkol ya da

organik asitlere (asetik, laktik, propiyonik asit vb) dönüştürülmesiyle de elde edilir. Gerek bu türevlerin üretimi esnasında gerekse propiyonik asidin fermentasyonla üretiminde, sulu fazda bulunan propiyonik asidin saflaştırılması, endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır. Günümüzde, maddelerin sulu çözeltilerinden derişiklendirilmesinde ekstraksiyon işlemleri giderek yaygınlaşmaktadır (Wardell and Kind, 1978; Baniel et al., 1981; Kertes and King, 1986; Chen, 1989).

Bu çalışmada, propiyonik asidin sulu fazdan ekstraksiyonu için, uygun çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken kriterlere sahip ve ekstraktif etkinliği yüksek bir çözücü olan trikloretilen kullanılmıştır.

Son yıllarda artan enerji maliyetleri sonucunda sıvı-sıvı ekstraksiyonunun, bir çözeltilenin bileşenlerini ayırmada büyük endüstriyel öneme sahip olduğu kabul edilmektedir. Keza destilasyon, buharlaştırma ve kristalizasyon gibi ayırma metodlarının uygun olmadığı durumlarda alternatif bir ayırma yöntemini oluşturmaktadır. Dolgu maddeli ekstraksiyon kolonları, bilhassa gelişigüzel yerleştirilmiş dolgu maddeleri kullanıldığında oldukça ucuza mal olurlar. Dolgu maddelerinin küçük boyutlarda daha büyük spesifik yüzeyi vardır, fakat büyük boyutlarda da birim hacim başına daha ucuza mal olmaları gibi bir avantajı vardır. Kabarcıklardan ve damlalardan kütle transferi konusu kimya mühendisliğinin önemli araştırma alanlarından biridir. Bu konudaki araştırmaların sonuçları destilasyon, gaz absorpsiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi işlemlerin gerçekleştiği cihazların tasarımlarında kullanılmaktadır. Teması sağlanan fazlar arasındaki kütle iletimi ve kolon optimizasyonu için bir çok kuramsal ve deneysel çalışmalar yapılmıştır (Rao and Rao, 1961; Reissinger and Schröter, 1978; Bäcker et al., 1991; Maćkowiak, 1993; Bilgin ve ark., 1998).

## 2. MATERYAL VE METOTLAR

Seyreklik çözeltiler için toplam kütle transfer katsayılarının hesaplanmasında aşağıdaki bağıntılar kullanılabilir (Perry and Green, 1984).

$$K_E \cdot a = \frac{N}{V \cdot (\Delta C)_{l,m}} \quad (1)$$

$$K_E \cdot a = m \cdot K_R \cdot a \quad (2)$$

Yine bir kolona ait toplam transfer birimlerinin yükseklikleri ( $H_{tOE}$ ,  $H_{tOR}$ ), toplam transfer birimleri sayısı ( $N_{tOE}$ ,  $N_{tOR}$ ) ve teorik kademe sayıları ( $n$ ) aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hesaplanabilir (Coulson and Richardson, 1968; Treybal, 1980),

$$H_{tOE} = \frac{L_E}{K_R \cdot a} \quad H_{tOR} = \frac{L_R}{K_R \cdot a} \quad (3)$$

$$H_K = H_{tOR} \cdot N_{tOR} = H_{tOE} \cdot N_{tOE} \quad (4)$$

$$n = \frac{\ln \left[ \left( \frac{X_{R_1} - X_{E_2} / m'}{X_{R_2} - X_{E_2} / m'} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{1}{\epsilon} \right]}{\ln \epsilon} \quad (5)$$

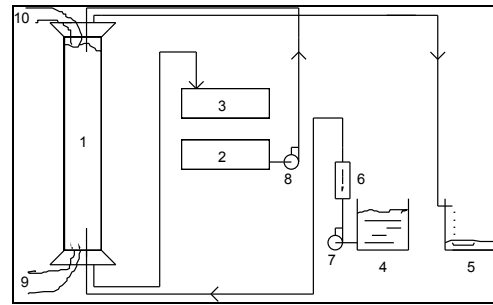
$$\epsilon = m' \cdot \frac{E}{R} \quad (6)$$

Bir teorik kademeye eşdeğer yükseklikler (H.E.T.S) ise, kolon yüksekliğinin teorik kademe sayılarına bölünmesiyle tespit edilebilir.

$$H.E.T.S. = H_K / n \quad (7)$$

### 2. 1. Deneysel

Deneylerde kullanılan cihaz, dolgu maddeli bir sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonu ve bu kolonda sürekli ve dispers fazların kararlı akışını sağlayacak yardımcı elemanlardan ibaret olup Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Deney Düzenegi

1. Dolgu Maddeli Ekstraksiyon Kolonu
2. Saf Çözücü Tankı (Ağır Faz)
3. Ekstrakt Faz Toplama Tankı
4. Besleme Çözeltilisi Tankı (Hafif Faz)
5. Rafinat Faz Toplama Tankı
6. Rotametre
7. Rafinat Besleme Pompası
8. Trikloretilen (çözücü) Pompası
9. Alt Elektrot Çifti
10. Üst Elektrot Çifti
11. Selenoid Valf
12. Kontrol Ünitesi

Fazların kolondaki yerini sabit tutmaya yarayan bu yardımcı elemanlar, kolonun altında ve tepesinde birer elektrot çifti, bu elektrotların göndermiş olduğu sinyalleri algılayan bir kontrol edici, kontrol edicinin kumanda ettiği ve ağır fazın çıkışı yolu üzerindeki bir selenoid vanadan ibarettir. Ayrıca sistemde besleme ve saf çözücü ile ekstraksiyon sonrası rafinat ve ekstrakt sıvılarının toplandığı tanklar, besleme çözeltisinin basılması için bir santrifüj pompa, yine bu hat üzerinde bir rotametre ve çözücünün basılması için bir ayarlı dozaj pompası mevcuttur. Söz konusu ekstraksiyon kolonunun ve dolgu maddelerinin geometrik verileri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Ekstraksiyon Kolonu ve Dolgu Maddesine Ait Geometrik Veriler

Büyüklik	Sembol	Değer	Birim
Kolon dış çapı	$d_{dış}$	5.86	cm
Kolon iç çapı	$d_{iç}$	5.39	cm
Etkin kolon yüksekliği	$h$	132	cm
Toplam kolon yüksekliği	$H_k$	160	cm
Kolon kesit alanı	$A$	27.73	cm <sup>2</sup>
Etkin kolon hacmi	$V$	1850	cm <sup>3</sup>
Malzemesi	QVF Cam		
	Dolgu Maddesi		
Şekli	Raschig		
Malzemesi	Cam		
Dış çapı	1.0 cm		
İç çapı	0.8 cm		

Öncelikle kolona üstten ağır fazın (trikloretilen) beslendiği ayarlı pompa ile besleme çözeltisinin geçtiği rotametre kalibre edildi. Trikloretilen ve su karşılıklı olarak birbirinde doyurularak sadece propiyonik asidin su fazından trikloretilen fazına transferi ve kolon boyunca fazların volumetrik akış hızlarının değişmemesi sağlandı. Propiyonik asidin yaklaşık % 10'luk sulu çözeltisi hazırlanarak besleme tankına yüklendikten sonra numune alındı, yoğunluğu ve konsantrasyonu tayin edildi. Sürekli faz, trikloretilen fazı olmak üzere değişik çözücü/rafinat ( $L_E/L_R$ ) besleme oranlarında çalışıldı. Bu amaçla, kolon önce trikloretilen ile üst elektrot çiftine kadar üstten dolduruldu, daha sonra arzu edilen debilerde üstten trikloretilen, alttan da propiyonik asidin sulu çözeltisi beslendi. Kararlı halde üstten sürekli olarak rafinat faz (hafif faz) alınırken alttan da selenoid vana yardımıyla ekstrakt faz (ağır faz) çıkışı sağlandı. Operasyon esnasında, ekstrakt ve rafinat çıkış akımlarından belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınarak propiyonik asit tayini yapıldı. Bu işleme sistem dengeye gelinceye kadar devam edildi. Rafinat ve ekstrakt çıkış akımlarındaki propiyonik asit miktarları sabit olduğunda

operasyona son verildi. Rafinat ve ekstrakt faz yoğunlukları tekrar tayin edildi.

Propiyonik asit tayini fenoltalein indikatörlüğünde 0.1 N NaOH ile titrimetrik olarak, yoğunluk tayinleri ise piknometre yardımıyla yapıldı.

Su - propiyonik asit - trikloretilen üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi tayin edildi ve heterojen bölgede çeşitli karışımlar hazırlanarak bunların dengede olduğu rafinat ve ekstrakt fazlar belirlendi. Denemeler  $17 \pm 3$  °C ,de yapıldı. Bu sıcaklık değişiminin denge dağılımı verileri üzerindeki etkisi ihmal edildi.

### 3. SONUÇLAR

Su - propiyonik asit - trikloretilen üçlü sistemine ait çözünürlük eğrisi verileri Tablo 2'de, bağlantı doğruları verileri Tablo 3'de, çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları ise Şekil 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Su + PA + TCE Üçlü Sistemine Ait Deneysel Çözünürlük Eğrisi Verileri

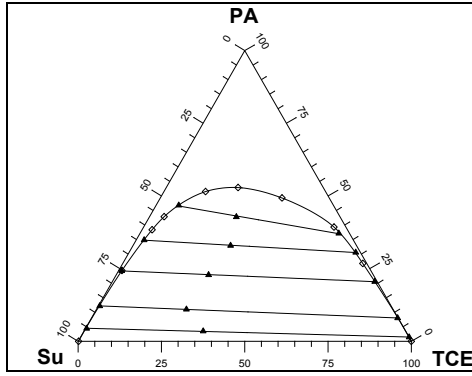
% Su	% PA	% TCE
99.83	-	0.17 <sup>(1)</sup>
74.69	24.34	0.97
58.64	38.35	3.01
52.77	42.85	4.38
36.02	51.50	12.47
25.57	52.89	21.54
14.15	49.31	36.54
3.57	39.28	57.15
1.14	26.76	72.07
0.03	-	99.97 <sup>(2)</sup>

(1) TCE'nin sudaki çözünürlüğü suyun TCE'deki çözünürlüğü

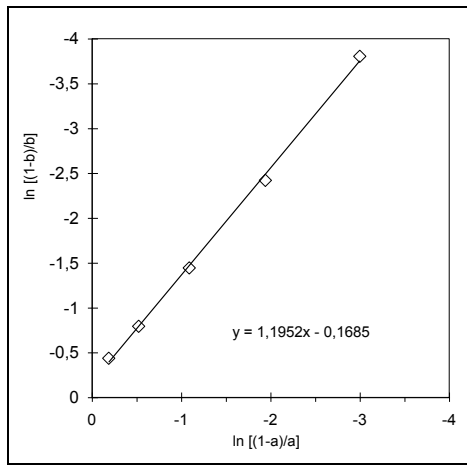
Tablo 3. Su + PA + TCE Üçlü Sistemine Ait Deneysel Bağlantı Doğruları Verileri

Çözücü Fazdaki % PA (ağırlıkça)	Seyreltici Fazdaki % PA (ağırlıkça)
1.43	4.42
8.01	12.15
20.53	24.26
30.56	34.83
37.12	46.43

Bağlantı doğrularının güvenilirliği Othmer-Tobias korelasyonu (Othmer and Tobias, 1942) ile test edilerek uygun olduğu görüldü (Şekil 3).



Şekil 2. Su + Propiyonik asit + Trikloretilen sistemine ait çözünürlük eğrisi ve bağlantı doğruları



Şekil 3. Othmer-Tobias korelasyonu

$a$ : çözünen maddenin rafinat fazdaki ağırlıkça fraksiyonu,  $b$ : çözücünün ekstrakt fazdaki ağırlıkça fraksiyonu

Kolonda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen verilerle (Tablo 4) ve denge dağılım eğrisi yardımıyla kütle transfer parametreleri hesaplandı. Kütle transfer katsayıları (1 ve 2), kütle transfer birimleri sayıları (4), kütle transfer birimleri yükseklikleri (3), teorik kademe sayıları (5) ve HETS değerleri de (7) denklemleri yardımıyla hesaplanarak sonuçlar Tablo 5'de sunuldu.

Tablo 4. Besleme Oranlarının Ekstraksiyon Üzerine Etkisi

Deney No	$(L_E/L_R)$ $m^3/dk \cdot 10^{-5}$	% Propiyonik Asit Konsantrasyonu*			
		Rainat Faz		Solvent Faz	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
1	6 / 5	9.68	3.25	0	1.49
2	16.25 / 5	9.75	2.87	0	0.91
3	6 / 10	8.95	4.08	0.13	2.70
4	6 / 15	10.38	5.69	0.13	4.51
5	12 / 10	8.58	3.49	0.17	2.05

\*Ağırlıkça

Tablo 5. Kolon Performans Değerleri

Deney No	$K_R \cdot a$	$H_{TOR}$	$N_{TOR}$	$n$	HETS
1	$1.33 \cdot 10^{-4}$	2.25	0.59	1.24	1.06
2	$2.06 \cdot 10^{-4}$	0.48	2.75	0.75	1.76
3	$3.61 \cdot 10^{-4}$	1.68	0.79	1.78	0.74
4	$7.44 \cdot 10^{-4}$	1.22	1.08	2.38	0.55
5	$4.55 \cdot 10^{-4}$	1.33	0.99	1.02	1.29

Tablo 5'de görüldüğü gibi  $(L_E/L_R)$  oranı azaldıkça (deneme 1,3 ve 4) transfer birimleri yükseklikleri ve H.E.T.S. değerleri azalmakta, buna bağlı olarak da kütle transfer katsayıları, transfer birimleri sayıları ve teorik kademe sayıları artmaktadır. Dağılmış fazın akış hızının artması, disperse olan damlacık sayısında ve dolayısıyla kütle transfer katsayılarında bir artışa neden olmuştur.

$(L_E/L_R)$  oranı arttığında (deneme 1,2), transfer birimleri yükseklikleri ve teorik kademe sayısı azalmakta, diğer değişkenler ise artmaktadır.

$(L_E/L_R)$  oranı sabit kalıp bunların toplamları arttığında ise (deneme 1,5) transfer birimleri yükseklikleri ve teorik kademe sayısı azalmakta, diğer değişkenler ise yine artmaktadır. Bu durum da fazların karşılıklı temas yüzeylerinin artmasıyla izah edilebilir.

Çeşitli tipteki ekstraksiyon kolonlarına ait performans değerlerini gösteren bir kaynakta (Seader and Henley, 1998); dolgu kolonların performansı, 12-30 m/h'lık ortalama yüzeyel akış hızları toplamı için 1/HETS cinsinden 1.5-2.5  $m^{-1}$  olarak verilmiştir. Bu çalışmada ise kolon kapasitesine ve kullanılan sıvı sistemine bağlı olarak yüksek akış hızlarına ulaşılamamakta birlikte, 2.7-4.9 m/h'lık ortalama yüzeyel akış hızları toplamı için 0.55-1.81  $m^{-1}$ lik 1/HETS değerleri elde edilmiştir. Bu verilerden mevcut çalışma şartları altında kolonun yeterli performansa sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak kütle transfer katsayılarının, dağılmış fazın debi değerlerindeki artışla önemli derecede arttığı, buna karşılık sürekli faz debi değerindeki artış ile daha az arttığı tespit edilmiştir.

## 4. SEMBOLLER

- $a$  : Spesifik Arayüzey Alanı, ( $m^2/m^3$ )  
 $E$  : Çözücü Fazın Kütlesel Akış Hızı, (kg/s)  
 $H_{TO}$  : Toplam Kütle Transfer Birimleri Yüksekliği, (m)  
 HETS: Bir Teorik Kademe Eşdeğer Yükseklik, (m)

K	: Toplam Kütle Transfer Katsayısı, ( $\text{kmol} / \text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \Delta C$ )
L	: Volumetrik Akış Hızı, ( $\text{m}^3 / \text{s}$ )
M	: Denge Eğrisinin Eğimi
m <sup>**</sup>	: Bancroft Koordinatlarına Göre Denge Eğrisinin Eğimi
N	: Teorik Kademe Sayısı
N	: Solute Transfer Hızı, ( $\text{kmol/s}$ )
N <sub>to</sub>	: Toplam Kütle Transfer Birimleri Sayısı
PA	: Propiyonik asit
R	: Besleme Fazın Kütleli Akış Hızı, ( $\text{kg/s}$ )
TCE	: Trikloretilen
X	: Solute Fraksiyonu, (çözücüsüz)
V	: Kolon Hacmi, ( $\text{m}^3$ )
$\Delta C$	: Kolondaki İtici Güç, ( $\text{kmol/m}^3$ )
$\varepsilon$	: Ekstraksiyon Faktörü

#### İndisler :

1,2	: Kolon Alt ve Üst Noktaları
E	: Çözücü Faz
R	: Besleme Faz
l.m.	: Logaritmik Ortalama

## 5. KAYNAKLAR

Bäcker, W., Schäfer, J. P., Schröter, J. 1991. "Einsatz von Geordneten Packungen in der Flüssig / Flüssig - Extraktion", Chem.-Ing.-Tech., 63 (10), 1008-1011.

Baniel, A. M., Blumberg, R., Haiudu. K. 1981. "Recovery of acids from aqueous solutions.", U.S. Pat. 4, 275, 234.

Bilgin, M., Hasdemir, İ. M., Aydın, A., Dramur, U. 1998. "Kafeinin Dolgulu Bir Kolonda Ekstraksiyonuna Ait Kütle Transfer Parametrelerinin İncelenmesi", Tr. J. of Engineering and Environmental Science, TÜBİTAK, 22, 471-477.

Chen, F. 1989. "Extraction of Lower Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Tri-n-Octylamine", J. Chem. Eng. Jpn. 22, 6-11.

Coulson, J. M., Richardson, J. F. 1968. Chemical Engineering, Pergamon Press, Great Britain.

Kertes, A. S., King, C. J. 1986. "Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids", Biotechnol. Bioeng. 28, 269-282

Kirk-Othmer, 1967. Encyclopedia Of Chemical Technology, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York.

Maćkowiak, J. 1993. "Grenzbelastung von unpulsierten Füllkörper Kolonnen bei der Fulissig/flüssig- Extraktion.", 65(4), 423 - 429

Othmer, T. F., Tobias, P. E. 1942. Ind. Eng. Chem., 690.

Perry, R. H., Green, D. 1984. Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, America.

Quesada-Chanto, A., Afschar, A. S., Wagner, F. 1994. "Produktion von Propionsäure und Vitamin B<sub>12</sub> aus Zucker Oder Abfallmelasse in Kontinuierlicher Kultur", Chem. Ing. Tech., 66 (3), 345- 348.

Rao, M. R., Rao, C. V. 1961. "Mass Transfer in Packed Liquid Extraction Towers", J. Chem. Eng. Data, 6(2), 200-208.

Reissinger, K. H., Schröter, J. 1978. "Selection Criteria for Liquid-liquid Extractors", Chem. Eng. 6, 109-118.

Seader, J. D., Henley, E. J. 1998. Separation Process Principles, John Wiley and Sons, Inc., New York. 476, ISBN 0-471-58626-9.

Treybal, R. E. 1980. Mass Transfer Operations, McGraw-Hill, New York.

Wardell, J. M., King, C. J. 1978. "Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids From Water", J. Chem. Eng. Data, 23, 144 - 148.