

Henry Sabitinin Bir-Tarafli Tek-Hücre Tekniği ile Belirlenmesi

H. Canan CABBAR*, Ufuk GÜNDÜZ
Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Kimya Mühendisliđi Bölümü, Ankara-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 08.07.1999

Özet

Bu çalışmada katılarda difüzyon ve adsorpsiyon analizi için kullanılan bir-tarafli tek-hücre yöntemi ile gazların uçucu olmayan sıvılardaki Henry sabitinin belirlenebileceği gösterilmiştir. Kaynaklarda basit ve etkin olduğu belirtilen bu yöntem ile üç değişik sıcaklıkta (30, 40, ve 50°C) azot gazının zeytinyağındaki Henry sabiti belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların kaynaklarda verilen ve başka yöntem ile belirlenmiş olan değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Henry sabiti, çözünürlük, zeytinyağı, bir-tarafli tek-hücre yöntemi

One-Sided Single-Cell Technique for the Determination of Henry's Constant

Abstract

In this work it was shown that it is possible to determine Henry's constant for gases in non-volatile liquids by using the one-sided single-cell technique used in analysing diffusion and adsorption in porous solids. Henry's constant for nitrogen in olive oil was obtained by this technique at three temperatures (30, 40, and 50°C). The results conform with those determined by different techniques in the literature.

Key Words: Henry's constant, solubility, olive oil, one-sided single-cell technique.

Giriş

Kimya Endüstrisinde ve özellikle çözünürlük verilerinin önem kazandığı sorpsiyon ve destilasyon ünitelerinin bulunduğu tesislerde, Henry sabiti fiziksel ve kimyasal olayların açıklanmasında ve üretim şartlarının belirlenmesinde gerekli bir özelliktir. Ayrıca Henry sabitinin çok önemli bir fiziksel özellik olduğu son yıllardaki çevre araştırmaları ile belirginleşmiştir. Organik kirleticilerin toprağın boşluklarındaki hava ile toprağın nemi ve/veya yeraltı sularındaki dağılımı Henry sabitinin değeri ile doğrudan ilgilidir. Henry sabiti sadece uçucu organik kirleticilerin hareketlerini tanımlamak için yazılan

kütle taşınım modellerinde değil, aynı zamanda atık sulardan organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan hava ile sıyırma prosesinin tasarım ve modellemesinde gerekli bir fiziksel özelliktir (Peng ve Wan, 1997).

Henry yasası düşük basınç aralığında sadece sıcaklığın fonksiyonudur ve gazların sıvı içindeki çözünürlüğünü tanımlar:

$$K_H = P_i/x \quad (1)$$

Burada K_H , Henry sabiti, basınç birimindedir. P_i , gaz fazındaki maddenin kısmi basıncı ve x ise

* (To whom all correspondence should be addressed (e-mail: cabbar@mikasa.mmf.gazi.edu.tr))

maddenin sıvı fazındaki mol kesridir. Diğer genel tanımın (K'_H) ise, çevre literatüründe daha yaygın kullanımı vardır,

$$K'_H = C_g/C_L \quad (2)$$

Burada; K'_H , birimsiz Henry sabitidir. C_g ve C_L maddenin sırasıyla gaz ve sıvı fazdaki konsantrasyonunu göstermektedir. Henry yasası seyreltik konsantrasyonlar için geçerlidir ve K_H , K'_H 'ne dönüştürülebilir.

Farklı maddelerin çözünürlük ve Henry sabiti değerlerinin belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Henry sabitinin belirlenmesi için kullanılan geleneksel yöntemler zaman alıcıdır, bu yöntemlerin özellikleri kaynaklarda ayrıntılı olarak tartışılmıştır (Xu ve arkadaşları, 1992; Gossett, 1987). Henry sabiti değerlerinin belirlenmesinde gaz kromatografisi doğrudan veya dolaylı olarak kullanılmaktadır. Dolaylı kullanımlardan birisi, kapalı sistemlerde denge dağılım yöntemidir. Bu yöntemde Henry sabiti belirlenecek maddeden eşit miktarda örnek alarak farklı hacimlerde çözücü içeren kapalı kaplar içine enjekte edilmekte ve dengeye gelmesi beklenmektedir. Fazlar arası denge oluştuğundan sonra kapalı kaptaki gaz fazından alınan örnek gaz kromatografisi ile analiz edilerek Henry sabiti belirlenmektedir. Gossett (1987) onüç adet uçucu C_1 ve C_2 klorlu hidrokarbonun 10-35°C sıcaklıklar arasında ve çeşitli konsantrasyonlardaki KOH çözeltilerinde Henry sabiti değerlerini bu yöntemle belirlemiştir. Son yıllarda yapılan bir çalışmada Heron ve arkadaşları (1998) yine aynı yöntemi kullanarak 10-90°C sıcaklıklar arasında trikloroetilenin suyun içindeki Henry sabiti değerlerini saptamışlardır. Peng ve Wan (1997) bu yöntemi gaz kromatografisine bağlı otomatik bir örnek alma sistemi kullanarak geliştirmişlerdir. Benzen, toluen, trikloroetilen ve tetrakloroetilenin 15-45°C sıcaklıklar arasında Henry sabiti değerlerini belirlemişlerdir; burada sıvı faz olarak su kullanılmıştır. Direkt yöntemler, özellikle uçucu olmayan sıvılarda gazların çözünürlüğünün belirlenmesi için çok uygundur. Gaz kromatografisinin doğrudan kullanımında, dinamik etki (pulse) tekniği geliştirilerek azot, propan ve karbondioksitin etilen-glikoldeki çözünürlüğü saptanmıştır (Yow ve Smith, 1983). Mousa (1984) azot gazının Henry sabitini yağ ve nitrobenzende 30, 36, ve 40°C sıcaklıklar için dinamik-etki kolon tekniği ile belirlemiştir. Hidrojenin farklı petrol ürünlerindeki çözünürlük değerleri etki-tepki deneyleri kullanarak bulunmuş, ayrıca

grup katkı yöntemi (UNIFAC) uyarlanarak elde edilen sonuçlarla tutarlılığı gösterilmiştir (Fahim ve Elkilani, 1992). Maloney ve Prausnitz (1976) benzer bir yöntem kullanarak, yedi çözücünün (etilen, n-bütan, vinil asetat, n-hekzan, benzen, toluen, n-oktan) polietilende çözünürlüğünü saptamışlardır.

Kaynaklarda gerek kirleticiler gerekse diğer maddeler için Henry sabiti genellikle düşük sıcaklık aralığında verilmektedir (Perry ve Chilton, 1973). Herhangi bir sistemde, çalışma şartlarına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda da fiziksel değerler gerekmektedir. Çevre kirliliği çalışmalarında, Henry sabitinin yüksek sıcaklıklarda belirlenmesi, özellikle sıcak su atıklarının ve/veya elektrik akımının olduğu bölgelerde sıcaklığın yüksek olması açısından önem kazanmaktadır (Heron ve arkadaşları, 1998; Davis ve Lien, 1993).

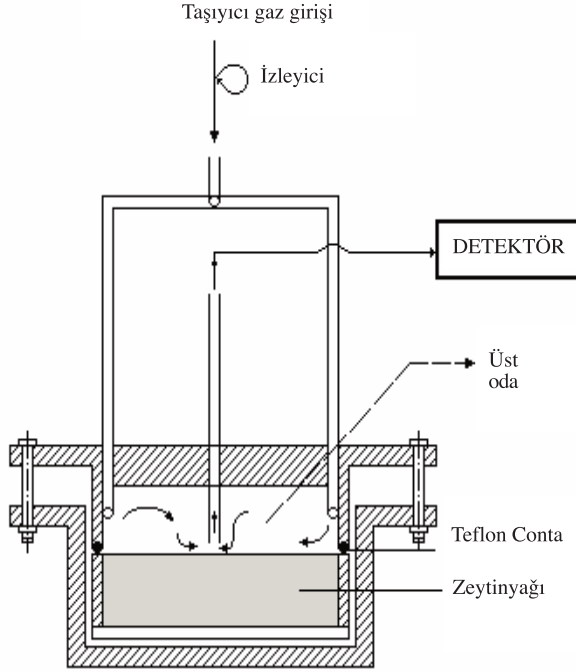
Bu çalışmada katılarda difüzyon ve adsorpsiyon analizi için kullanılan bir-tarafı tek-hücre yönteminin gazların uçucu olmayan sıvılardaki Henry sabitinin belirlenmesinde uygulanabileceği gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda çalışma şartlarının sağlanabileceği bu yöntem, azot gazının zeytinyağındaki Henry sabiti belirlenmesinde kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar kaynaklarda yer alan ve başka yöntem ile belirlenmiş olan değerler ile karşılaştırılmıştır.

Yöntem ve Kuram

Yapılan çalışmada bir-tarafı tek-hücre yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem Doğu ve arkadaşları (1996) tarafından geliştirilmiş olup, gözenekli katılarda difüzyon ve adsorpsiyon analizi için çok basit ve etkin olduğu gösterilmiştir. Daha sonra aynı yöntem değişik tipteki killerde (kaolin, montmorillonit, kaolin-hüyük asit kompleksi) etilbromürün davranışının belirlenmesinde kullanılmıştır (Yaşyerli ve arkadaşları, 1999). Bir-tarafı tek-hücre yönteminde, tasarımı yapılan hücreye tablet yerleştirilmekte ve bu hücrenin üzerinde kalan odacıkta gaz girişleri mükemmel karışım olacak şekilde ayarlanmaktadır. Giren gaz akımına enjekte edilen kirletici veya izleyici madde, hücredeki tablet ile etkileştikten sonra hücreyi terketmekte ve çıkış akımına bağlanan detektör ile kirletici veya izleyici konsantrasyonu ölçülmektedir (Yaşyerli ve arkadaşları, 1999).

Yukarıda açıklanan bir-tarafı tek-hücre yöntemi azot gazının zeytinyağındaki Henry sabitinin belirlenmesi için uyarlanmıştır. Kaynaklarda ayrıntılı olarak verilen yöntemde, izlenecek gözenekli katı

ile hücreye uygun bir tablet yapılarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise hücrenin içine tablet yerine uçucu olmayan sıvı (zeytinyağı) konulmuştur. Hücre gaz kromatografi cihazının fırın bölgesine yerleştirilmiştir (Şekil 1). Hücreye inert gaz olarak helyum sürekli gönderilirken, izlenecek olan azot gazının etkisi altı yollu bir enjeksiyon vanası ile verilmiştir. Hücreyi terk eden gaz karışımı içindeki azot gazı konsantrasyonu gaz kromatografisi yöntemiyle ve ısı iletkenlik detektörü (TCD) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Deney sisteminde kullanılan bir-terafli tek-hücrenin şematik gösterimi

Bir-terafli tek-hücre yönteminde kütle korunum denklikleri hücre içerisindeki tablet dışında kalan üst oda ve tablet için ayrı ayrı yazılmıştır. Doğu ve arkadaşları (1996) tarafından verilmiş olan ve üst oda için yazılan izleyici gazın kütle korunum denkliği bu çalışma için yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılmıştır.

$$-FC_A + D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial z} \right)_{z=0} A = V_t \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3)$$

Burada; F , taşıyıcı gaz akış hızı, C_A , izleyicinin üst odadaki konsantrasyonu, D_L , sıvı fazda difüzyon kat-

sayısı, C_L , izleyicinin sıvıdaki konsantrasyonu, A , sıvının gaz ile temasta olduğu yüzey alanı (gaz-sıvı ara yüzey alanı), V_t , üst oda hacmi ve t zamandır.

Hücrede bulunan sıvı fazda izleyicinin kütle korunum denkliği ise

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \quad (4)$$

olarak yazılmış olup, sistem için aşağıdaki başlangıç ve sınır şartları kullanılmıştır:

$$z = 0; \quad C_L = \frac{C_A}{K'_H} \quad (5)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

$$t = 0; \quad C_A = C_0 \quad (7)$$

$$t = 0; \quad C_L = 0 \quad (8)$$

Burada, K'_H , Eşitlik 2'de tanımlanan Henry sabiti (birimsiz), C_0 ise izleyicinin üst odadaki başlangıç konsantrasyonudur. Eşitlik 6 ile verilen sınır şartı hücrede bulunan sıvı yüksekliğinin küçük tutulması halinde geçerlidir. Doğu ve arkadaşları (1996) hücrede bulunan tabletin boyu uzun olduğunda ve güçlü adsorplanan izleyici gaz ile çalışıldığında yarı sonsuz tablet kabulünün yapılması gerektiği, eğer kuvvetli adsorplanan gaz ile çalışmalar yapılacaksa, 0,4 cm'den daha küçük tablet boyu ile çalışılması halinde sonlu tablet sınır şartı kullanılabilceği açıklamasını getirmişlerdir. Bu çalışmada sıvı yüksekliği oldukça küçük tutularak (0,17 cm) sınır şartının (Eşitlik 6) geçerli olması sağlanmıştır.

Eşitlik 3 ve 4'ün Laplas alanında çözümü, başlangıç ve sınır şartları (Eş.5-8) kullanılarak yapılmıştır.

$$\ddot{C}_A = \frac{\tau C_0}{\tau s + 1} + \frac{D_L A}{F} \left(\frac{1}{\tau s + 1} \right) \left(\frac{d \ddot{C}_L}{dz} \right)_{z=0} \quad (9)$$

Burada, τ , üst odacıktaki geçiş süresidir ve $\tau = V_t/F$ şeklinde verilebilir.

$$\ddot{C}_L = -\frac{\ddot{C}_A}{K'_H} \frac{\text{Sinh} \left(\sqrt{\frac{s}{D_L}} L \right)}{\text{Cosh} \left(\sqrt{\frac{s}{D_L}} L \right)} \text{Sinh} \left(\sqrt{\frac{s}{D_L}} z \right) + \frac{\ddot{C}_A}{K'_H} \text{Cosh} \left(\sqrt{\frac{s}{D_L}} z \right) \quad (10)$$

Eşitlik 10'un z'ye göre türevi alınıp düzenleme yapılarak, Eşitlik 9'da yerine konulduğunda aşağıdaki genel denklem elde edilir.

$$\ddot{C}_A = \frac{\tau C_0}{\tau s + 1 + \frac{D_L A}{F L} \sqrt{\frac{s}{D_L}} \frac{L}{K'_H} \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D_L}} L\right)} \quad (11)$$

Genel moment tanımları kullanılarak, bu sistem için teorik moment ifadeleri *Mathematica* paket programı kullanılarak bulunmuştur.

$$m_n = \int_0^\infty t^n C_A dt = (-1)^n \lim_{ds^n} \frac{d^n \ddot{C}_A}{ds^n} \quad (12)$$

Teorik sıfıncı moment, m_0 , sabit olmakla beraber, birinci mutlak moment, μ_1 taşıyıcı gaz akış hızının bir fonksiyonudur.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (13)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = \mu_1 = \frac{AL}{FK'_H} + \tau \quad (14)$$

DeneySEL moment değerleri ise, deneySEL olarak gaz kromatografisinden elde edilen tepki eğrilerinin sayısal integrasyonu ile elde edilir (Eşitlik 12).

Elde edilen deneySEL moment değerleri, enjeksiyonda ve algılanma bölgesinde kullanılan hatlardaki geçiş zamanını da (ölü hacim) içermektedir. DeneySEL alıkonma süresi yanında bu hatlardaki geçiş süresinin, τ , ihmal edilmemesi gerektiğinden bağımsız olarak yapılan deneylerle bu hatlardaki geçiş süresi, τ , belirlenmiştir. Hücrede bulunan yağın üzeri gaz geçirmez teflon plaka ile kapatılarak yapılan deneylerden, deneySEL momentler bulunmuştur. Böyle bir sistem için teorik moment ifadeleri aşağıda verilmektedir;

$$m_{0\ddot{u}k} = C_0 \tau \quad (15)$$

$$\mu_{\ddot{u}k} = \tau \quad (16)$$

Gerek deneySEL, gerekse teorik olarak elde edilen moment değerlerinin farkı alınarak ölü zaman terimi yok edilmiştir.

$$\mu_{1d} = \mu_1 - \mu_{1\ddot{u}k} = \frac{AL}{K'_H} \left(\frac{1}{F} \right) \quad (17)$$

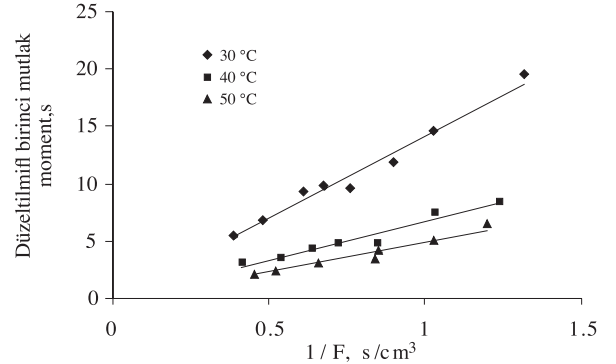
Eşitlik 17'deki düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesinde, μ_{1d} , tek bilinmeyen Henry sabitidir. Farklı akış hızlarında belirlenen düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri, akış hızlarının tersine karşı

grafığe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden Henry sabiti hesaplanabilmektedir.

Çalışmada üstü açık ve kapalı olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta (30, 40, ve 50°C) deneyler yapılmıştır. Taşıyıcı gaz (helyum) akım hızı yaklaşık 45 cm³/dakikadan 130 cm³/dakikaya kadar değiştirilerek, 1 cm³ hacimli azot gazı etkisi, altı yollu vana ile herbir akış hızında sisteme verilmiştir. Sistemi terk eden gaz karışımı içindeki azot gazı TCD detektörü ile ölçülmüştür. Detektörde referans gazı olarak helyum kullanılmıştır. Deneyde kullanılan hücrenin üst oda hacmi, V_t , 7,43 cm³, hücrede bulunan yağın gaz ile temasta olduğu yüzey alan, A, 7,07 cm² ve yüksekliği, L, 0,17 cm olarak ölçülmüştür.

DeneySEL Sonuçlar ve Tartışma

30, 40 ve 50°C'de yapılan çalışma ile zeytinyağındaki azot gazının Henry sabiti saptanmıştır. Üstü kapalı ve açık şartlarda ve herbir taşıyıcı akış hızında ölçülen deneySEL moment değerlerinin farkı, μ_{1d} , taşıyıcı akış hızının tersine göre grafığe geçirilmiştir (Şekil 2). Eşitlik 17'ye göre doğrunun eğimi AL/K'_H 'dir. Doğrusal regresyon yapılarak elde edilen eğim değerlerinden herbir sıcaklık için Henry sabiti belirlenmiştir (Tablo 1).



Şekil 2. 1/F'e karşı düzeltilmiş deneySEL birinci mutlak moment değerleri

Tablo 1. Azot gazının zeytinyağında Henry sabiti değerleri

Sıcaklık, °C	Henry kanunu sabiti, K'_H (birimsiz) $\pm 0,03$
30	0,085
40	0,178
50	0,241

Dolgu kolon tekniği kullanarak uçucu olmayan sıvılarda gazların çözünürlükleri Mousa (1984) ve Fahim ve Elkilani (1992) tarafından belirlenmiş ve sonuçlarının $\pm 7\%$ hata ile kaynaklarda bulunan değerlerle uyumluluğu belirtilmiştir. Mousa (1984) 30, 36 ve 40°C 'de azot-zeytinyağı sisteminin Henry kanunu sabitini sırasıyla 0,079, 0,0106 ve 0,15 (birimsiz) olarak belirlemiştir. Linke (1965) ise 100ml zeytinyağı içindeki 0°C ve 760 mmHg şartlarında azot gazının çözünürlüğünü 37°C 'de 6,7 ml olarak saptamıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Mousa (1984) tarafından verilen değerler ile uyumlu ve

Semboller

A	: Sıvının gaz ile temasta olduğu yüzey alanı, cm^2
C_A	: İzleyicinin üst odadaki konsantrasyonu, mol/L
C_g	: Maddenin gaz fazdaki konsantrasyonu, mol/L
C_L	: İzleyicinin sıvı fazdaki konsantrasyonu, mol/L
C_0	: İzleyicinin üst odadaki başlangıç konsantrasyonu, mol/l
D_L	: Sıvı fazda difüzyon katsayısı, cm^2/s
F	: Taşıyıcı gaz akış hızı, cm^3/s

yakın çıkmıştır. Bir-tarafı tek-hücre yönteminin Henry sabitini belirlemek için uygulanabileceği gösterilen bu çalışmada, kaynaklarda bulunan sonuçlar ile karşılaştırıldığında uyumlu sonuçlar elde edildiğinden, yöntemin hızlı ve güvenilir olduğunu söylemek mümkündür.

Teşekkür

Yazarlar, kendileri tarafından tasarımı ve yapımı gerçekleştirilen bir-tarafı tek-tablet hücresinin kullanımına imkan tanıyan Prof. Dr. Gülşen Doğu, Prof. Dr. Timur Doğu ve Dr. Nail Yaşyerli'ye teşekkür ederler.

L	: Hücrede bulunan sıvının yüksekliği, cm
K_H	: Henry kanunu sabiti, atm
K'_H	: Henry sabiti (birimsiz)
m_0	: Sıfıncı moment
P_i	: Gaz fazındaki maddenin kısmi basıncı, atm
s	: Laplas operatörü
t	: Zaman, s
V_t	: Üst oda hacmi, cm^3
x	: Maddenin sıvı fazındaki mol kesri
τ	: Üst odacıktaki geçiş süresi, s
μ_1	: Birinci mutlak moment (alıkonma süresi), s

Kaynaklar

Davis, E. L., and Lien B. K., Laboratory Study on the Use of Hot water to Recover Light Oily Wastes from Sands, Report EPA/600/R-93/021, US Environmental Protection Agency, Ada, OK, 1993.

Doğu T., Yaşyerli N., Doğu G., McCoy B. J., and Smith J. M., "One-Sided Single-Pellet Technique for Adsorption and Intraparticle Diffusion", AICHE J, 42, 516-523, 1996.

Fahim M. A., and Elkilani A. S., "Prediction of Hydrogen in Petroleum Cuts Using Modified UNIFAC", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70, 335-340, 1992

Gossett, J. M., "Measurement of Henry's Law Constant for C_1 and C_2 Chlorinated Hydrocarbons", Environ. Sci. Technol., 21, 202-208, 1987.

Heron, G., Christensen, T. H., and Enfield, C. G., "Henry's Law Constant for Trichloroethylene Between 10 and 95°C ", Environ. Sci. Technol., 32, 1433-1437, 1998.

Linke W. F., "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds" 4th Edition, American Chemical Society Washington, D. C., 2, 1965.

Maloney, D. P., and Praustnitz, J. M., "Solubilities of Ethylene and Other Organic Solutes in Liquid, Low-Density Polyethylene in the Region 124 to 300°C ", AICHE J., 22, 74-82, 1976.

Mousa, A. H. N., "Prediction of Henry's Constant by Gas Chromatography", J. Chem. Eng. of Japan, 17, 206-208, 1984.

Peng J., and Wan, A., "Measurement of Henry's Constants of High-Volatility Organic Compounds Using a Headspace Autosampler", Environ. Sci. Technol., 31, 2998-3003, 1997.

Perry R. H., and Chilton C. H., "Chemical Engineer's Handbook", 5th Edition, McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo, 1973

Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., and McCoy, B. J., "Pulse-Response Study for the Humidity Effect on Sorption of Ethyl Bromide on Catalyst" AICHE J., 45, 291-299, 1999.

Yow, J., and Smith J. M., "Chromatographic Determination of Solubilities of Gases in Liquids", *Lat. Am. J. Chem. Eng. Apply. Chem.*, 13, 185-197, 1983.

Xu, Y., Schutte, R. P., and Hepler, L. G., "Solubilities of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Physical Solvent", *Can. J. Chem.*, 70, 569-573, 1992.