



İKİLİ SIVI SİSTEMLERİN DİFÜZYON SABİTLERİNİN BULUNMASI

Ş. İsmail KIRBAŞLAR, Beşir TATLI, Tayfun EKREN ve Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850, Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 23.02.1999

ÖZET

İkili sıvı karışımlarının difüzyon katsayılarının (D_{AB}) deneysel olarak hesaplanmasında Stokes difüzyon hücresi kullanıldı. Tekrarlanılabilir sonuçlar alınmaya kadar deneyler tekrar edildi. Difüzyon üzerine karıştırma hızının etkisi incelendi. Deneylerde karıştırma hızı olarak 60 devir/dakika seçildi. Difüzyon hücresinin 298 K'de kalibrasyonu 0,1 N potasyum klorür çözeltisinin saf su içine difüzyonuna göre hesaplandı ve hücre sabiti (β) $0,1997 \text{ cm}^2$ olarak bulundu. İkili karışımların difüzyon deneyleri 290 K'de termostatlı su banyosunda gerçekleştirildi. Dimetilftalat-asetik asit, dietilftalat-asetik asit ve benzil alkol-asetik asit sistemlerinin deneysel difüzyon katsayıları sırasıyla $0,927 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $0,613 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $1,054 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu. Bunlara ilave olarak Scheibel ve Wilke-Chang metotlarına göre hesaplanan difüzyon katsayıları deneysel değerler ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler : Difüzyon katsayısı, Asetik asit, Diyafram hücresi

DIFFUSION COEFFICIENTS OF THE BINARY LIQUID SYSTEMS

ABSTRACT

A procedure in which Stokes diffusion cell was used is given for the determination of the Stokes diffusion constant for the binary liquid systems. Experiments were repeated until reproducible results were obtained. The effect of stirring on diffusion was examined and the stirring rate of 60 rpm was used in subsequent experiments. The diaphragm of the cell was calibrated at 298 K by diffusing 0.1 N potassium chloride. The experimental cell constant(β) was found 0.1997 cm^2 . The binary experiments were performed in a temperature controller water bath at 290 K. The experimental diffusion coefficients of the dimethylphtalate-acetic acid, diethylphtalate-acetic acid and benzyl alcohol-acetic acid were found $0.927 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $0.623 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $1.067 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. Furthermore, diffusion coefficients were calculated by the Scheibel and Wilke-Chang methods and compared with experimental values.

Key Words : Diffusion coefficient, Acetic acid, Diaphragm cell

1. GİRİŞ

Difüzyon çözeltilerin en önemli özelliklerinin başında gelmektedir (Hing, 1974; Ramprasad, 1991). Ayırma işlemleri kimyasal proseslerde çok büyük öneme sahiptirler. Ayırma ve saflaştırma maddenin ilk ve son derişimine sıkı sıkıya bağlıdır. Örneğin kükürt doğada bol miktarda bulunur ve oldukça saf

olarak elde edilir. Uranyum ise doğada çok az bulunduğundan üretimi daha zordur.

Asetik asidin seyreltik çözeltilerinden saflaştırılması klasik proseslerde destilasyon ile yapılmaktadır. Asetik asidin sulu ortamda destilasyonla saflaştırılmasında bazı problemler vardır; kaynama noktalarının yakın olması, derişik asetik asidin buhar fazda çok fazla korozif olması bu problemlerin

başında gelmektedir. Asetik asidin saflaştırılmasında kullanılan alternatif proseslerden birisi de ekstraksiyonla saflaştırma dır. Ekstraksiyon proseslerinden zor uçucu ester ekstraksiyonu da üzerinde çalışılan konulardan biridir.

Bu çalışmanın amacı ekstraksiyon proseslerinde önemli bir parametre olan ikili sıvı sistemlerinin difüzyon katsayısı (D_{AB})'nın difüzyon hücresi metoduna göre deneysel olarak bulunmasıdır.

Eğer bir çözelti bileşenlerinin derişimleri açısından her nokta derişimi eşit ise herhangi bir madde akımı oluşamaz. Aksi halde uzun süreli bir difüzyon ile eşit derişime ulaşılır. Madde yüksek derişimli bölgeden düşük derişimli bölgeye taşınır. Difüzyon katsayısı olarak isimlendirilen D_{AB} , A bileşeninin, B çözücüsü içerisindeki difüzyonudur. J_A akısı I. Fick kanununa göre tanımlanırsa, y yönündeki difüzyon ölçülebilir (Trayball, 1968; Seader and Henley, 1998).

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \quad (1)$$

Burada; dC_A / dy , A bileşenin, y yönündeki derişim derecelenmesini gösterir.

Sıvı fazdaki difüzyon katsayıları (D_{AB}) çoğu kütle iletimi uygulamalarında kullanılan temel verilerden birini oluşturmaktadır. Bu katsayıların hesaplanmasında değişik metotlardan yararlanılmaktadır. Bu metotların hepsinde temel amaç, difüzyon meydana gelmesi için gerekli olan derişim farkını oluşturabilmek ve difüzyonlanan madde miktarını tespit etmektir (Alexander, 1981).

1. 1. Difüzyon Katsayılarının Teorik Yöntemle Hesaplanması

A bileşeninin B çözücüsü içinde çözülmüş olduğu ikili bir karışım için, A'nın B içindeki sonsuz seyreltik bir çözeltisine ait D_{AB} katsayısı, her bir A molekülünün saf B'den oluşan bir çevre içinde bulunduğunu varsayar. D_{AB} , katsayısının hesaplanmasında Wilke-Chang bağıntısı yaygın olarak kullanılır. Bu bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi \cdot M_B)^{1/2} T}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \quad (2)$$

Scheibel, Wilke-Chang'ın su, metanol ve benzenle ilgili eğrilerini temel alarak çözünen ve çözücü molar hacimlerini içeren bir genel eşitliği ortaya koymuştur. Böylece Wilke-Chang bağıntısındaki Φ

parametresine gerek kalmamıştır. Bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$D_{AB} = \frac{K \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{1/3}} \quad (3)$$

Suyun çözücü olmadığı durumda ($V_A < V_B$) ise K için $25,2 \times 10^{-8}$ alınmalıdır. Benzenin çözücü olması durumunda ($V_A < 2V_B$) ise $K = 18,9 \times 10^{-8}$, diğer çözücüler için ise ($V_A < 2,5V_B$) durumunda $K = 17,5 \times 10^{-8}$ değerini alacaktır (Wilke and Chang 1955; Trayball, 1968; Seader and Henley, 1998).

Difüzyon katsayılarının deneysel olarak bulunmasında porselen G-4 gözeneklilikte diyaframlar çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (McBrain and Liu, 1931; Stokes, 1950; McDonald and Habgood, 1969). Hained ve Nuttral, gözenekli diyafram tekniğini 0,5 N potasyum klorür çözeltisine uyguladılar ve çok kesin bir şekilde difüzyon katsayılarını ölçtüler. Bu metot üzerindeki gelişmeler Gordon tarafından incelendi (Stokes, 1950).

Hücre sabitinin (β) belirlenmesinde Wolff ve Tilley (1967) tarafından önerilen 0,1 N potasyum klorürün saf su içine 25 °C'deki difüzyonu metodu kullanılmıştır. Hücre sabitinin bulunduğu formül aşağıdaki gibidir.

$$D_{AB} = \frac{1}{\beta \cdot t} \ln \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \quad (4)$$

Potasyum klorür-su sistemine ait değişik konsantrasyonlar için difüzyon katsayıları Wolff ve Tilley (1967) tarafından verilmiştir. Bu değerler kullanılarak hücre sabiti (β) kolaylıkla (4) eşitliğinden hesaplanabilir.

2. MATERYAL VE METOT

2. 1. Kimyasal Maddeler

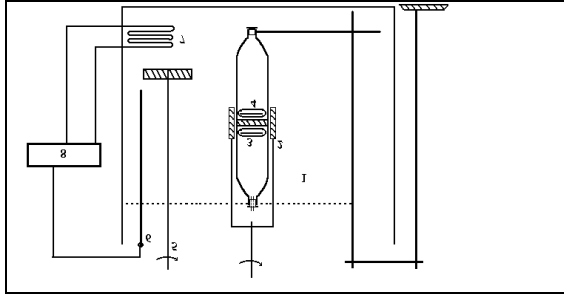
Deneylerde kullanılan dimetilftalat, dietilftalat ve asetik asit reaktif saflıkta olup Merck Co. sağlanmıştır. Bu maddelerin fiziksel sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde Kullanılan Maddelerin Fiziksel Sabitleri (Int. Critical Tables, 1926; CRC, 1990)

| Madde | Yoğunluk (g/cm ³ 20°C) | Kırılma İndisi (n 20°C) | Viskozite (μ, cp, 20°C) | Molar Hacim (cm ³ /mol) | Kaynama Noktası (°C) |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Dimetilftalat | 1,1890 | 1,5140 | 13,60 | 206,4 | 282,0 |
| Dietilftalat | 1,1200 | 1,5000 | 11,00 | 254,0 | 298,0 |
| Benzil alkol | 1,0609 | 1,5399 | 5,28 | 125,6 | 205,3 |
| Asetik asit | 1,0492 | 1,3718 | 1,22 | 68,4 | 118,1 |

2. 2. Deney Düzenegi

Şekil 1'de gösterilen camdan yapılmış difüzyon hücresi 50 ml'lik iki kısımdan oluşmaktadır. İki bölmenin arasında yatay durumda diyafram bulunmaktadır. Diyafram 2,55 cm çapında, 0,2 cm kalınlığında ve G-4 gözeneklilikte porselenden yapılmıştır. Hücrenin içindeki her iki bölmenin karıştırılmaları özel yapılmış manyetik karıştırıcılar ile sağlanmaktadır. Teflon manyetik karıştırıcılar bir elektrik motoru tarafından döndürülen mıknatıslarla karıştırma yapmakta karıştırıcılar diyaframa değmemektedir. Hücre deneyler sırasında sıcaklık kontrollü bir su banyosuna daldırılmaktadır. Ayrıca su banyosu homojen sıcaklık için pervaneli bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Hücrenin doldurulması bir vakum pompası yardımıyla sağlanır. Bunun sebebi diyaframın madde akışına çok zor izin vermesidir. Bir balona konulan çözelti vakum pompası tarafından uygulanan vakum yardımıyla yukarıya doğru emilir. Bu işlem alt bölme içinde hiç hava kabarcığı kalmayana kadar devam ettirilir.



1. Termostatlı su banyosu. 2. Hücre dışındaki mıknatıslar. 3. Hücrenin üst kısmındaki teflon karıştırıcı. 4. Hücrenin alt kısmındaki teflon karıştırıcı. 5. Su banyosundaki pervaneli karıştırıcı. 6. Direnç termometresi (PT-100). 7. Elektrikli banyo ısıtıcısı. 8. Elektronik (PID kontrollü) sıcaklık kontrol edicisi

Şekil 1. Difüzyon katsayılarının deneysel olarak belirlenmesinde kullanılan deney düzenegi

2. 3. Analizler

Dimetilftalat-asetik asit, dietilftalat-asetik asit ve benzil alkol-asetik asit ikili sistemlerinin kırılma indisleri arasında yeteri kadar fark olduğu için çözelti derişimlerinin hesaplanmasında kırılma indisleri-derişim standart doğrularından faydalanılmıştır. Kırılma indisleri Abbé refraktometresi ile ölçülmüştür. Bu yöntemle molce % 0,1 hassaslıkta ölçüm yapılabilmektedir.

2. 4. Deneylerin Yapılışı

Hacımca % 10'luk AB (dimetilftalat-asetik asit, vb.) çözeltisi bir balona konular, balondan vakum pompası yardımıyla çözelti hücreye emilir. Hücrenin alt bölmesi kapatıldıktan sonra dikkatlice deney

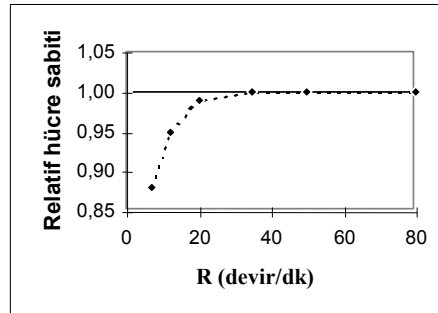
düzenegine yerleştirilir (Şekil 1). Sabit sıcaklıktaki banyoda 10 dakika bekletildikten sonra üst bölmedeki çözelti pipetle boşaltılır. Üst bölmenin içi az miktarda asetik asit ile 3 kez yıkanır. Daha sonra üst bölmeye bir miktar asetik asit konularak 1 saatlik ön difüzyon için karıştırma başlatılır. Böylece diyafram içinde kararlı hal sağlanmış olur. 1 saat sonra üst bölme tekrar boşaltılır ve belirli miktarda (50 ml) asetik asit koyulur. Hücre tekrar karıştırılmaya başlanır. Bu an difüzyon işleminin başlangıcı kabul edilir. Deney 5.5 saat sonra tamamlanır ve hücrenin alt ve üst kısımlarından analiz edilmek üzere örnekler alınır. İkili sistemlere ait deney şartları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. İkili Difüzyon Sistemlerine Ait Deney Şartları

| A | B | C ₁ (mol/L) | C ₃ (mol/L) | C ₄ (mol/L) | t (Saat) |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|
| Dimetilftalat | Asetik asit | 0,613 | 0,600 | 0,013 | 5,5 |
| Dietilftalat | Asetik asit | 0,505 | 0,500 | 0,006 | 5,5 |
| Benzil alkol | Asetik asit | 0,968 | 0,950 | 0,022 | 5,5 |

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hartley ve Runnicles difüzyon hücresi diyaframının yatayla yaptığı açının difüzyon üzerine etkisini inceledi. Diyaframın yatay eksenle yaptığı açının artması difüzyonun artmasına sebep olduğunu, fakat bu artışın seyreltik çözeltiler durumunda çok fazla olmadığını gösterdiler (Stokes, 1950). Stokes eğimli karıştırıcılar kullandı; bu karıştırıcıların diyaframın altında ve üstünde durgun tabakalar oluşumunu tamamıyla gideremediğini gösterdi. Ancak karıştırıcıların yatay durumda ve diyaframın her iki yüzeyine de paralel olması durumunda durgun tabakaları önlediğini buldu. Stokes 0,1 N potasyum klorürün su içine difüzyonunda 25 devir/dk'dan az bir karıştırmanın yetersiz olduğunu buldu. Karıştırma hızının 80 devir/dk'dan fazla olmasının ise difüzyon üzerinde artırıcı bir etkisinin olmadığını belirledi (Şekil 2). Bu araştırma sonuçları dikkate alınarak yaptığımız deneylerdeki karıştırma hızı 60 devir/dk alınmıştır.



Şekil 2. Karıştırma hızının hücre sabiti üzerine etkisi

Diyafram hücresi metodunda, maddenin ancak moleküler difüzyon ile taşınmasını sağlayacak bir düzenleme yapılmaktadır. Böylece difüze olacak maddenin molekülleri, bir diyafram içindeki yatışkın durumda bulunan akışkan içinden geçerler. Difüzyon türünün moleküler difüzyon oluşundan dolayı, deneylerin süresi oldukça uzundur. Bu çalışmada deney süresi 5,5 saat sürmüştür. Bu teknik ile yapılan çalışmalarda difüzyonun gerçekleştiği hücrenin kalibrasyonu oldukça önem taşımaktadır. Çalışmamızda kalibrasyon, potasyum klorür çözeltisinin saf su içine difüzyonuna göre yapılmıştır. Hücre sabiti (β), KCl-H₂O sistemi için (4) numaralı eşitlikten $0,1997 \text{ cm}^{-2}$ bulunmuştur.

D_{AB} katsayılarının deneysel tayini için yapılan çalışmalarda, tüm sistemlerde hücrenin alt bölmesi hacimce % 10'luk A maddesi içermektedir. Üst bölme ise saf B maddesi konulmuştur. Yapılan deneylere ait operasyon şartları Tablo 2'de verilmiştir. Deneylerden elde edilen veriler (4) numaralı eşitlikte yerine konularak ikili difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayılarının doğruluğundan emin olmak için tekrarlanabilir sonuçlar alınmaya kadar deneylere devam edilmiştir. Dimetilfitalat-asetik asit, dietilfitalat-asetik asit ve benzil alkol-asetik asit ikili sistemlerine ait deneysel ve teorik difüzyon katsayıları Tablo 3'de verilmiştir. İkili difüzyon katsayılarının teorik olarak bulunan değerlerinin deneysel değerlerden sapma göstermesinin nedeni Scheibel ve Wilke-Chang metodlarının ampirik esaslı olmalarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3. İkili Difüzyon Katsayılarının Deneysel ve Teorik Değerleri

| A | B | Deneysel ($D_{AB}, \text{cm}^2/\text{s}$) | Scheibel ($D_{AB}, \text{cm}^2/\text{s}$) | Wilke-Chang ($D_{AB}, \text{cm}^2/\text{s}$) |
|----------------|-------------|---|---|--|
| Dimetilfitalat | Asetik asit | $0,927 \times 10^{-5}$ | $0,643 \times 10^{-5}$ | $0,581 \times 10^{-5}$ |
| Dietilfitalat | Asetik asit | $0,623 \times 10^{-5}$ | $0,561 \times 10^{-5}$ | $0,513 \times 10^{-5}$ |
| Benzil alkol | Asetik asit | $1,067 \times 10^{-5}$ | $0,811 \times 10^{-5}$ | $0,793 \times 10^{-5}$ |

4. NOTASYON

- A = Çözünen bileşen.
 B = Çözücü bileşen.
 C_A = A, bileşenin derişimi, mol/L.
 C_1 = Hücrenin alt bölümündeki başlangıç derişimi, mol/L.
 C_2 = Hücrenin üst bölümündeki başlangıç derişimi, mol/L.
 C_3 = Hücrenin alt bölümündeki son derişim, mol/L.
 C_4 = Hücrenin üst bölümündeki son derişimi, mol/L.
 D_{AB} = A bileşenin, B bileşeni içindeki ikili difüzyon katsayısı, cm^2/s .
 J_A = A bileşenin akısıdır, $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.
 K = Scheibel bağıntısında kullanılan bir sabit.
 M_B = B bileşenin molekül ağırlığı, mol.
 T = Sıcaklık, K.
 t = Zaman, s.

- V_A = A bileşenin kaynama noktasında bir molünün hacmidir, cm^3/mol .
 y = Uzunluk, cm.
 β = Hücre sabiti, cm^{-2} .
 Φ = B çözücüsünün boyutsuz assosiasyon faktörü.
 μ_B = B bileşenin, T sıcaklığındaki viskozitesi, cp.

5. KAYNAKLAR

Alexander, Z. T. 1981. "Diffusion Coefficients for the Liquid System Aceton-Cyclohexane at 298 K", J. Chem. Eng. Data, 26, 118-120.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1990.

Hing Y. 1974. "Diffusion Coefficients In Binary Liquid n-Alkene Systems", J. Chem. Eng. Data, 19, 236-241.

International Critical Tables, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1926.

McBain, J.W. and Liu, T.H. 1931. "Diffusion of Electrolytes Non-Electrolytes and Colloidal Electrolytes, J. Am. Chem. Soc., 53, 59-73.

McDonald, W.R. and Habgood, H.W. 1969. "Measurement of diffusivities in Zeolites by Gas Chromatographic Methods" **19th Canadian Chemical Engineering Conference**, Edmonton, page 45.

Ramprasad, G. 1991. "Mutual Diffusion Coefficients of Some Binary Liquid Systems", J. Chem. Eng. Data, 36, 124-126.

Seader, J. D and Henley, E. J. 1998. "Separation Process Principles", John Wiley & Sons, Inc., New York.

Stokes, R. H. 1950. "An Improved Diaphragm-Cell for Diffusion Studies, and Some Tests of the Method", J. Am. Chem. Soc., 72, 763-767.

Trayball, R. E. 1968. "Mass Transfer Operations", Mc Graw-Hill Book Co., New York.

Wilke, C. R. and P. Chang, 1955. "Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions," J. AIChE. 1, 264-270.

Wolff, L., Tilley, A. 1967. "Revised Values of Integral Diffusion Coefficients of KCl Solutions for the Calibration of Diaphragm Cells", J. Physc. Chem., 71.