

KM-380

(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I)

ADSORBSİYON (Deney No: 4b)

AMAÇ

Çalışmanın amacı katı adsorbent ile çözültiden adsorbsiyonun denge ve hız ilişkilerinin incelenmesi ve belirli izotermelerin deneysel veriler ile uyumunun araştırılmasıdır.

TEORİ

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan , gaz veya sıvı olabilir. Adsorbsiyon, malzeme(lerin) derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan maddde” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya “adsorbent” ismi verilmektedir.

Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorbsiyon” ve “kimyasal adsorbsiyon” olmak üzere ikiye ayrılır.

▪ *Fiziksel Adsorbsiyon*

Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 000 kalori gibi düşük bir adsorbsiyon ısısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorbsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorbsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorbsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorbsiyon” terimi ile ifade edilmektedir.

▪ *Kimyasal Adsorbsiyon*

Adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorbsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorbsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorbsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20 000 - 100 000 kalori arasındadır. Bu değer de -olayın ekzotermik ve endotermik

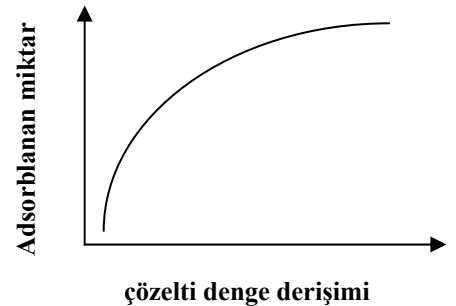
olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kimyasal adsorbsiyon “aktif adsorbsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim ile meydana gelir.

Kimyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorbsiyon meydana gelirken kimyasal adsorbsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorbsiyon, adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorbsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorbsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

Adsorbsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorblama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır.

Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorbsiyon izotermi” olarak bilinir.



DENEYSEL

Bu çalışmada asetik asitin aktif kömür üzerine adsorbsiyonu çalışılacaktır. Literatür çalışmalarından seyreltik asetik asit çözeltileri ile aktif kömür üzerinde tek tabaka oluşumuna müsaade edildiğini göstermektedir. Adsorbsiyon 0,20-0,00 M asetik asit derişimi aralığında çalışılacaktır.

DENEYSEL YÖNTEM

ÖN DENEY (İlk Hafta)

1. 0,6 M stok çözeltisini seyrelterek yukarıda belirtilen derişim aralığında belirlediğiniz yeterli sayıda 100 mL asetik asit çözeltileri hazırlayın.

Not:

- *Sağlıklı izoterm verisi almak için gerekli minimum deney sayısına önceden karar veriniz.*
2. $100\pm5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta nemi giderilmiş aktif kömürden 0,5 gram tartarak (0,01 mg hassasiyette) kuru erlenmeyer içerisine yerleştir. Bu şekilde 0,5 gram aktif kömür içeren yeterli sayıda erlenmeyer hazırlayın.
 3. Belirlediğiniz (madde 1) derişimlerde hazırlanan 100 mL asetik asit çözeltisini içerisinde aktif kömür bulunan erlenmeyerlerin içine boşaltın.
 4. Asit çözeltilerinin aktif kömür üzerine ilave edilme zamanını kaydedin.
 5. Erlenmeyerlerin ağzını kapatarak 30 dakika süre ile düzenli olarak çalkalayın. Daha sonra adsorbsiyon dengesine ulaşılması için oda sıcaklığında yeterli süre bekletin.

Not:

- *Dengeye gelme süresini belirlemek için deneysel yöntem öneriniz var ise yönteminizi belirterek (deney sorumlusu öğretim elemanı ile tartışarak) bu deney setini daha önceden gerçekleştiriniz.*
6. Dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltilerin süzme işlemlerine başlayın. İlk 10 mL süzüntüyü atın. Yeterli miktarda süzüntü üzerine birkaç damla fenolftalein indikatör yardımı ile 0,1 M NaOH kullanarak titrasyonu yapınız. Zamanınız yeterli ise her bir titrasyonu tekrarlayın.

Not:

- *Her bir asit – aktif kömür karışımı için süzme işleminden önce temas (adsorbsiyon işlem) süresinin aynı olmasına dikkat edilmelidir. Bu amaçla asit çözeltilerinin aktif kömür üzerine ilavesi 5 dakika aralıklarla yapılabilir.*
 - *Seyreltik asit çözeltileri ile çalışıldığı için özellikle düşük asit derişimlerinde, süzüntülerin NaOH ile titrasyonunda sağlıklı veri almaya dikkat ediniz. Sağlıklı veri almaya yönelik önerilerinizi belirtiniz.*
7. Titrasyon verilerini, oda sıcaklığını ve basıncı kaydedin.
 8. Belirlediğiniz bir asetik asit derişimi için istatistiksel veri analizi yapabilmek için yönteminizi belirtin (deney sorumlusu öğretim elemanı ile tartışarak) deneyinizi yürüterek elde ettiğiniz sonuçları kaydediniz.

DENEY TASARIMI (İkinci Hafta; Deney gününden en az bir gün önceye kadar deney sorumlusu ile ikinci hafta deney çalışma planınızı tartışmanız ve onaylatmanız gerekmektedir.)

- A. Yukardaki bölümdeki deneysel yöntemi kullanarak elde ettiğiniz deneysel denge izoterminde bir nokta seçerek, *bu denge konumundaki çözelti derişiminin %50 azaltılabilmesi için ilave edilmesi gereken adsorbent miktarını* belirliyerek, **önerdiğiniz deneysel çalışmayı yürüttünüz.** Sonuçları tartışınız.
- B. Adsorpsiyon dengesi/kinetiği üzerine etki eden parametrelerden bir tanesini seçerek, bu parametre etkisini inceleyeceğiniz deney tasarınızı yapınız. Yapmış olduğunuz deney tasarınızı deney günü öncesinden deneyin sorumlu öğretim elemanına onaylatınız. Deneyinizi gerçekleştirdikten sonra sonuçlarınızı tartışınız.

HESAPLAMALAR

1. Her bir numune için asetik asit denge derişimini (mol/L) hesaplayın.
 2. Her bir numune için çözülden adsorblanan asetik asit mol sayısını (x, mol/100 mL) ve bir gram aktif kömür tarafından adsorblanan asetik asit mol sayısının (n, mol/g) hesaplayın.
 3. Birim adsorbent miktarı tarafında adsorblanan asetik asit mol sayısının (n), çözelti denge derişimi ile derişimini gösteren deneysel izotermi oluşturun. Adsorbsiyon tipini yorumlayın.
 4. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin deneysel veriler ile uyumunu irdeleyiniz.
 5. Deneysel veriler ile uyum gösteren izoterm yardımı ile tek tabaka oluşumu için gerekli adsorblanan miktarı ve aktif kömürün yüzey alan derişimini hesaplayın.
- Asetik asit molekölü kesit alanı (asetik asit adsorbsiyon alanı) = 21 Å^2

ÖN ÇALIŞMA (Her bir grup elemanı aşağıda verilen ön çalışmalardan (4, 6, 7, 8, 12 ve 14) nolu çalışmaları içeren bir kağıdını deney öncesi teslim etmelidir)

1. Ders kitaplarından ilgili bölümleri okuyunuz. Adsorbsiyon ve adsorbsiyon arasındaki benzerlik ve farkları tartışınız.
2. Adsorbsiyon ve adsorbsiyon işlemleri arasındaki farlılığı örnek vererek açıklayınız.
3. Aktif kömür ve adsorbent çeşitleri hakkında bilgi toplayın.
4. 0,15-0,00 M asetik asit derişim aralığında seçtiğiniz 100 mL hacimli çözeltileri hazırlamak için gerekli stok çözeltisi ve su miktarlarını belirleyiniz.
5. Adsorbsiyon izotermi oluşturmak için ne tür deneysel veriler alınmalıdır?
6. Adsorbsiyon denge süresini belirlemek için önerdiğiniz deneysel yöntemi anlatınız.
7. İstatiksel veri analizi yürütmek için önerdiğiniz deneysel çalışmayı anlatınız.
8. Deneysel verileri nasıl kaydedersiniz? Örnek veri sayfası hazırlayınız.

9. Deneysel verilerden (her bir numune için ölçülen titrasyon miktarlarından) adsorblanan asetik asit derişimini (mole/l) nasıl hesaplırsınız? Denklem ile açıklayınız.
10. Fiziksel adsorbsiyon izotermi kaç türdür? Grafik yardımı ile açıklayınız.
11. Langmuir ve Freundlich izotermiğini çalışın. Bu izoterm bağıntılarının oluşumunda yapılan varsayımlar nelerdir? Bu izotermiğin şekli hakkında bilgi veriniz (adsorblanan miktar-çözüldü denge derişimi derişimi grafiğı).
12. Deneysel verilerin bu model izotermiği ile uyumunu incelemek için oluşturulması gereken grafikleri belirleyin. Bu grafikleri yorumlayınız (örneğin bu grafiklerdeki “kayma” veya “eğim” terimlerinin neleri ifade ettiğini göster).
13. Bu izoterm grafiklerinde faydalanarak tek tabaka oluşumu için adsorblanan miktar belirlenebilir mi? Nasıl?
14. Bu izotermiği yardımı ile aktif kömürün yüzey alanı nasıl belirlenir. Yüzey alan hesabı için izoterm davranışlarından başka bilgiye gerek varsa bu bilgi nedir?
15. Sağlıklı deneysel izoterm verisi almak için gerekli minimum deney sayısı kaç olmalıdır? Bu sayı neye göre belirlenir?
16. Bir akışkanın, katı yüzeyinde adsorbe edilen miktarı ile o gazın kritik sıcaklığı arasında nasıl bir ilgi vardır?
17. Elinizde mevcut adsorpsiyon izoterm model eşitliğini kesikli reaktör tasarımında nasıl kullanırsınız, araştırın.

KAYNAKLAR

- Felder, R.M., Rousseau, R.W., “*Elementary Principles of Chemical Processes*”, 3rd ed., p. 275-278, Wiley, Newyork, 2000
- Gregg, J., Sing, K.S.W., “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, London, New York, 1982
- Himmelblau, D.M., Riggs, J., *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 7th ed., Prentice Hall, London, 2004 (Chapter 20)
- Levine, I.N., “*Physical Chemistry*”, 5th ed., Mc Graw Hill, New York, 2002 (Chapter 13)
- Silbey, R.J., Alberty, R.A., Bawendy, M.G., “*Physical Chemistry*”, 4th ed., Wiley, New York, 2005 (Chapter 24)
- Smith, J.M., “*Chemical Engineering Kinetics*”, McGraw Hill Int., 1981 (Chapter 7, p. 310-327).
- Yang, R.T., *Adsorbents: Fundamental and Applications*, Wiley, Newyork, 2003