

Selçuk Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

Adsorpsiyon

DENEYİN AMACI

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

KURAMSAL TEMELLER

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 veya adsorbat**” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise “**adsorbent veya adsorban**” ismi verilmektedir. Ayrıca adsorbsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “**desorbsiyon**” denir.

Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “**fiziksel adsorbsiyon**” ve “**kimyasal adsorbsiyon** “ olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken

kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon enerjisi düşüktür ve hem tek hem de çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon enerjisi yüksek ve tek tabakalı olabilir.

Fiziksel adsorpsiyon (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 adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

Adsorpsiyonda, adsorbentın özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri ve sistemin özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif karbon, kitosin, zeolitler, killer, bazı endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar yer almaktadır. Bunların arasında aktif karbon en çok kullanılan adsorbenttir. Aktif karbon, yapısında ağırlıklı olarak karbon atomu bulunan (%85 – %95) gözenekli yüzeye sahip, tabakalı yapıda ve insan sağlığı için zararsız bir maddedir.

Adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “*adsorpsiyon izotermi*” olarak bilinir.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

q_e = Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_o = Adsorbentin(adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorbentin(adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbentin ağırlığı (g)

Adsorpsiyon izotermi için önerilen bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sygin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğeri izotermilere göre daha çok kullanılmaktadır.

1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_m = adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıldığında dorusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Bu denkleme göre C_e ' ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanır.

2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm denklemini;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Burada;

K_f =Freundlich sabiti

n: sabittir ($n > 1$)

Eğer bu denklemin logaritması alınıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Bu denkleme göre $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden ise K_f sabiti hesaplanır.

DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada asetik asitin aktif kömür üzerine adsorpsiyonu çalışılacaktır. Literatür çalışmalarından seyreltik asetik asit çözeltileri ile aktif kömür üzerinde tek tabaka oluşumuna müsaade edildiğini göstermektedir.

1. 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 M' lik asetik asit çözeltilerinden 50 mL hazırlayın.
2. $100 \pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta nemi giderilmiş aktif kömürden 0,5 gram tartarak (0,01 mg hassasiyette) kuru erlen içerisine yerleştir. Bu şekilde 0,5 gram aktif kömür içeren yeterli sayıda erlen hazırlayın.
3. Belirlediğiniz (madde 1) derişimlerde hazırlanan 50 mL' lik asetik asit çözeltilerini içerisinde aktif kömür bulunan erlenlerin içerisine boşaltın.
4. Asit çözeltilerinin aktif kömür üzerine ilave edilme zamanını kaydedin.

5. Erlenlerin ağzını kapatarak 1 saat süre ile 650 rpm de magnetik karıştırıcı ile düzenli olarak karıştırın. Daha sonra adsorbsiyon dengesine ulaşılması için oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 15-20 dakika bekletin.
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 zerine ilavesi 5 dakika aralıklarla yapılabilir.*
- *Seyreltik asit çözeltileri ile çalışıldığı için özellikle düşük asit derişimlerinde, süzüntülerin NaOH ile titrasyonununda sağlıklı veri almaya dikkat ediniz. Sağlıklı veri almaya yönelik önerilerinizi belirtiniz.*

7. Titrasyon verilerini ve oda sıcaklığını kaydedin

KAYNAKLAR

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