



T. C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ KATILARIN B.E.T. TEK NOKTA
YÖNTEMİ İLE YÜZEY ALANLARININ
BELİRLENMESİ VE DİĞER YÖNTEMLERLE
KARŞILAŞTIRILMASI



(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

FUAT GÜZEL

T. C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ	
Denetim No:	0037355
Tasınım No:	591-0421
Gü 2 1989	

DIYARBAKIR — 1701

TEŞEKKÜR

Bu çalışma,Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Doç.Dr.Zeki TEZ ' in danışmanlığında yürütülmüştür.Bu olanağı sağladıklarından ve her türlü yakın ilgilerinden ötürü kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezin yazılmasında,her türlü yardımını gördüğüm,Bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim elamanlarından Dr.M.Kadir YURDAKOÇ'a da teşekkür ederim.

Çalışmayı DÜAP : 86-FF-57 Nolu Proje ile kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına da teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.Fuat GÜZEL

ÖZET

Yüzey kimyası, adsorpsiyon ve kataliz araştırmalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı, onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Katı maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin çoğu, onların yüzey özelliklerinin ve ayrıca da yüzey alanı büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Bu anlamda, katıların özgül yüzey alanının belirlenmesi büyük önem taşır.

Katı maddeler, çeşitli büyüklükte yarıçapa sahip gözenekler içerirler. "Yüzey alanı" kavramı, katının dış yüzeyinden ziyade, yapısındaki küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyiyle bağlantılıdır. Bu anlamda yüzey alanının adsorpsiyon yoluyla belirlenmesinde kullanılacak adsorplananın molekül büyüklüğü, girebileceği gözenek çapıyla bağlantılı olarak belirlenecek yüzey alanı için bir alt sınır çizer.

Yüzey alanı belirlenmesinde gaz adsorpsiyonu, çözeltiden adsorpsiyon, ıslanma ısısı yöntemi vb. gibi doğrudan yöntemler ve civa porozimetri, DTA, gaz geçirgenliği vb. gibi dolaylı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı gaz adsorpsiyonu yöntemi olup 77 K de N_2 gazının adsorpsiyonunun B.E.T. analiziyle değerlendirildiği yöntem, IUPAC tarafından bütün katılar için standart bir yöntem olarak önerilmiştir.

Bu çalışmada fizikokimyasal özellikleri ve yüzey alanı büyüklükleri farklı olan çeşitli katıların özgül yüzey alanları B.E.T. tek nokta ve çok nokta yöntemleri ile, sulu çözeltiden boyarmadde adsorpsiyon yöntemiyle ve ıslanma ısısı yöntemiyle belirlenerek yöntemler karşılaştırılmıştır. Bu amaçla katı adsorplayıcı olarak aktif kömür (Merck), moleküler elek (BDH Tip 5 A), iki tür katalizör taşıyıcısı alümina (Pechiney-Saint Gobain), $\gamma-Al_2O_3$ (Merck) ve Uşak kaolini (MTA'dan) kullanılmıştır.

Çalışma ağırlıklı olarak B.E.T. tek nokta gaz adsorpsiyonu yöntemine dayandırılmış olup bu yöntemin geçerlilik sınırları belirlenmeye çalışılmıştır.

Sonuç olarak katıların özgül yüzey alanını belirleme yöntemlerinden literatür sonuçlarıyla uyumlu değer veren yöntemin, B.E.T. çok nokta gaz adsorpsiyonu yöntemi olduğu doğrulanmıştır. Ölçme işleminin basitliği ve ölçüm süresinin kısalığı bakımından B.E.T. gaz adsorpsiyonu yönteminin $10-450 m^2/g$

aralığında özgül yüzey alanlı katılar için rutin ve karşılaştırmalı değerler elde etmede avantajlı ve geçerli bir yöntem olduğu saptanmıştır.

Boyarmadde olarak çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemi, adsorplananın katı üzerindeki yönelmesinin belirsizliğinden, dimerleşme eğiliminden ve büyük bir iyon olan metilen mavisinin çok küçük gözeneklere girememesi nedeniyle özellikle mikrogözenekli katılarda beklenenden çok düşük ve yanlış sonuçlar vermektedir.

Islanma ısısı yöntemi ise hesaplamalarda standart değer olarak kullanılan birim yüzey enerjisinin geniş bir aralıkta değişmesi ve belirsizliğinden ötürü beklenenden çok farklı ve uyumsuz değerler vermektedir. Ama yine de bu son iki yöntemin, özel durumlarda çeşitli katıların yüzey alanı büyüklüklerinin sıralanmasında kaba sonuç elde etmek üzere uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

İÇİNDEKİLER		Sayfa No
BÖLÜM 1.	ADSORPSİYON ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	1
1.1.	GİRİŞ	1
1.2.	ADSORPSİYON HIZI	3
1.3.	ADSORPSİYON DENGESİ	4
1.4.	ADSORPSİYON ISISI	6
BÖLÜM 2.	ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	7
2.1.	GİRİŞ	7
2.2.	FREUNDLICH ADSORPSİYON İZOTERMİ	7
2.3.	LANGMUIR ADSORPSİYON İZOTERMİ	9
2.4.	B.E.T. ADSORPSİYON İZOTERMİ VE ÇOKTABAKALI ADSORPSİYON KURAMI ..	11
BÖLÜM 3.	GAZ ADSORPSİYON VERİLERİNDEN YARARLANARAK KATILARIN ÖZGÜL YÜZEY ALANININ BELİRLENMESİ	15
3.1.	GİRİŞ	15
BÖLÜM 4.	ÇEŞİTLİ ADSORPLAYICILAR ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	18
4.1.	GİRİŞ	18
4.2.	TİPİK ADSORPLAYICILAR ÜZERİNE KISA BİLGİLER	18
4.2.1.	MOLEKÜLER ELEKLER	18
4.2.2.	AKTİF KÖMÜR	19
4.2.3.	ALÜMİNA	20
4.2.4.	KİLLER	21
BÖLÜM 5.	KATILARIN ÖZGÜL YÜZEY ALANLARINI BELİRLEMEDE KULLANILAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERE İLİŞKİN ÖN BİLGİLER	22
5.1.	GİRİŞ	22
5.2.	B.E.T. TEK NOKTA YÖNTEMİ	22
5.3.	ÇÖZELTİDEN BOYARMADDE ADSORPSİYON YÖNTEMİ	26
5.4.	KATILARDA ISLANMA ISISI YÖNTEMİ	30
BÖLÜM 6.	DENEYSEL KISIM VE YORUM	32
6.1.	ÇALIŞMANIN AMACI	32
6.2.	KULLANILAN MADDELER	32
6.3.	B.E.T. GAZ ADSORPSİYONU SONUÇLARI	33
6.3.1.	B.E.T. TEK NOKTA ADSORPSİYONU SONUÇLARI	33
6.3.2.	B.E.T. ÇOK NOKTA ADSORPSİYONU SONUÇLARI	39
6.4.	SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ(MM) ADSORPSİYONU SONUÇLARI	45

6.5.ISLANMA ISISI SONUÇLARI	55
6.5.1.KALORİMETRE SABİTİNİN BELİRLENMESİ	55
6.5.2.ISLANMA ISISIYLA ÖZGÜL YÜZEY ALANI BELİRLENMESİ	56
6.6.TARTIŞMA VE YORUM	60
KAYNAKLAR	64

BÖLÜM 1.ADSORPSİYON ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

1.1.GİRİŞ

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına ADSORPSİYON,bu maddeleri yüzeyinde tutan faza ADSORPLAYICI,adsorpsiyona ugrayan maddeye de ADSORPLANAN denir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise ABSORPSİYON denir.Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu kez SORPSİYON terimi kullanılır.Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir ve yüzey üzerinde tutunmuş olan madde derişimindeki azalmayı niteler.(1-5)

Gaz katının yüzeyine bağlı kaldığında,gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise FİZİKSEL ADSORPSİYON(:fizisorpsiyon ya da van der Waals adsorpsiyonu),kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise bu tip adsorpsiyona da KİMYASAL ADSORPSİYON(:kemisorpsiyon) denir.

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Çizelge.1.1 de verilmiştir.(1,6)

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde cereyan eder($\Delta G < 0$).

Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz ve sıvı molekülleri adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler.Bu nedenle adsorpsiyon sonucunda gaz ya da sıvı moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli bir konuma geçilir ($\Delta S < 0$).Buna göre:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad . . . (1.1)$$

veya

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad . . . (1.2)$$

bağıntısı gereği $\Delta H < 0$ olup,adsorpsiyon EKZOTERMİK (:ısıveren) bir olaydır.(1)

Adsorpsiyon entalpisi ya da ısıısının değeri,katı yüzeyi ile adsorplanmış moleküller arasında oluşan bağların sağlamlığının bir ölçüsü olarak değerlendirilir.(7)

Bir gazın adsorplanmasında olduğu gibi adsorplanan madde molekülleri birbirlerini pek az çekerlerse yüzey bir molekül kalınlığında bir tabaka ile kaplanınca adsorpsiyon duracaktır.

Çizelge.1.1.Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasında Temel Karşılaştırma Kriterleri

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ikilisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir ($\approx 5-10$ kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir ($\approx 10-100$ kcal/mol).
Olayın hızı ve Aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi düzeyinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tektabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tektabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilirler.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki tepkimenin ürünü olabilir.

Moleküller arası kuvvetler, moleküller arası uzaklığın yedinci kuvvetiyle ters orantılıdır. Uzaklık iki kat olduğunda moleküller arası kuvvetler başlangıçtaki değerlerin %1'ine düşer. Bu yüzden birinci adsorplanmış tabaka, altında uzanan katı yüzeyin öteki gaz molekülleri üzerindeki çekme etkisini azaltır. (9)

Kaynama sıcaklığı yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama sıcaklığı düşük olanınkinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. O halde adsorplanacak maddenin kaynaması sıcaklığı yükseldikçe adsorpsiyon artar. Bunun gibi kritik sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon artar. Zaten mutlak sıcaklık ölçeğinde kaynama sıcaklıkları, kritik sıcaklıkların yaklaşık üçte ikisidir. (1)

Adsorplananın adsorplanmış hali ile ilk halinin yoğunluklarının karşılaştırılmasından adsorplanmış halin, çok yüksek basınca sıkıştırılmış sıvıya benzediği görülmüştür ve adsorplanmış halin yoğunluğu daha büyük bulunmuştur. (10)

Adsorplayıcıyla adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyon derecesine etkir. Silika jel suyu, aktif kömür ise benzeni daha çok adsorplar. (1)

1.2. ADSORPSİYON HIZI

Gaz molekülleri katı yüzeyine esnek ya da esnek olmayarak çarpırlar. Esnek çarpımda herhangi bir enerji değişimi olmadan molekül geri sıçırar. Esnek olmayan çarpımda ise molekül, çarpma ile desorpsiyon arasında katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır.

Frenkel, dinamik adsorpsiyon dengesinin yürüyüşü sırasında adsorplanmış molekülün yüzeyde ortalama tutunma süresini (τ) şu denklemle vermiştir. (11)

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{Q/RT} \quad . . . (1.3)$$

Burada τ_0 , bir gaz molekülünün titreşim süresi olup, Lindemann tarafından çoğu sistemler için τ_0 'ın yaklaşık olarak 10^{-13} s olduğu bulunmuştur. Bu süre, adsorplayıcı atomlarının titreşim süresi büyüklüğü mertebesinde dir. Q ise, mol başına adsorpsiyon enerjisidir.

$\tau > \tau_0$ ise, molekülün adsorplandığı kabul edilir. Kimyasal adsorpsiyonda Q değerleri, fiziksel adsorpsiyona göre daha büyük olduğundan $\tau \gg \tau_0$ dir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon çok hızlı cereyan eder. (7)

Gözenekli adsorplayıcılar dışındaki adsorplayıcılarda fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur ve tersinirdir. Gözenekli adsorplayıcılarda ise dengenin kurulması bazen uzun zaman alabilir.⁽¹⁾

1.3.ADSORPSİYON DENGESİ

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerle verilebilir. Bunlar bir gram adsorplayıcıda adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı, molekül sayısı veya çoğu defa olduğu gibi normal koşullardaki (0°C ve 1 atm deki) hacmi şeklinde olabilir.

Verilen bir gaz için, verilen bir adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur⁽¹⁾:

$$V = f(P, T) \quad . . . (1.4)$$

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.^(1,7):

a) Adsorpsiyon İzotermi: Adsorplanmış miktarın, sabit sıcaklıkta bulunan gazın denge basıncına nasıl bağlı olduğunu gösterir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon dengesini tanımlamanın şimdiye kadar bilinen en uygun yöntemi-
dir.

b) Adsorpsiyon İzobarı: Adsorplanmış miktarın sabit basınçta sıcaklıkla değişimini veren eğriye adsorpsiyon izobarı denir.

c) Adsorpsiyon İzosteri: Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncını adsorpsiyon sıcaklığına bağlar.

İzosterler sıvıların buhar basıncı eğrilerine benzer. Buhar basıncı eğrisi üzerinde her bir nokta sıvı ile buharının dengede oldukları basınç ve sıcaklığı gösterdiği gibi adsorpsiyon izosterinde de her bir nokta adsorplayıcı-adsorplanan sisteminin buhar ve gazla dengede oldukları sıcaklık ve basıncı gösterir. İzoster çiziminde V yi sabit tutmak kolay olmadığından doğrudan ölçmek mümkün değildir. Bunun yerine sabit V değerlerine karşılık olan P ve T değerleri adsorpsiyon izoterminden interpolasyon yöntemiyle elde edilirler.⁽¹⁾

Tüm denge sistemleri için Clausius-Clapeyron denklemi fazlar arası geçişte açığa çıkan ısının hesaplanmasına olanak sağlar. Denge durumlarını veren Clausius-Clapeyron gibi denklemler hem fiziksel, hem de kimyasal adsorpsiyon için uygulanabilirler.⁽¹²⁾

Clausius-Clapeyron denklemleri şu değişik biçimler altında verilebilir⁽⁹⁾:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \dots (1.5)$$

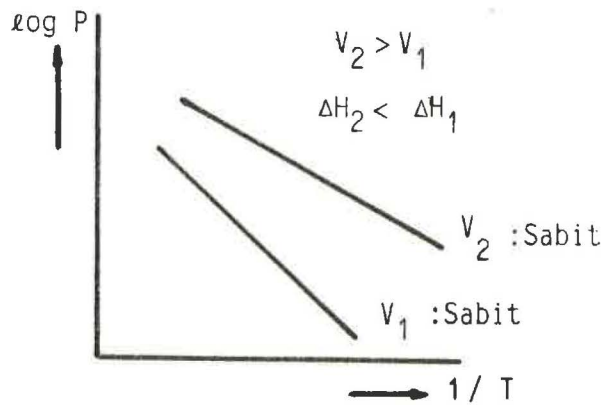
$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad \dots (1.6)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)}_V = \frac{\Delta H}{R} \quad \dots (1.7)$$

$$\log P = \text{Sabit} - \frac{\Delta H}{2,303 R T} \quad \dots (1.8)$$

$$\log P_2 / P_1 = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad \dots (1.9)$$

Bu denklemlerde ΔH adsorpsiyon ısıdır, sabit olan V değeri ise birim yüzeylerde adsorplanmış madde miktarını göstermektedir. R , ideal gaz sabitidir. (1.8) denklemi negatif eğimli doğrular verir ve eğimden adsorpsiyon ısı hesaplanabilir. Şekil.1.1 de çizgisel adsorpsiyon izosterleri gösterilmiştir.



Şekil.1.1.Çizgisel Adsorpsiyon izosterleri

1.4.ADSORPSİYON ISISI

Adsorpsiyon ısısının büyüklüğü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki adsorpsiyon bağ kuvvetini yansıtır.Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan adsorpsiyon ısısı artar.⁽⁷⁾

Adsorpsiyon ısısının yüzey örtülmesi ile değişimi,adsorplayıcıların yüzey heterojenliği ve adsorplanmış moleküllerle olan etkileşmeleri konusunda yararlı bilgiler verir.⁽¹³⁾

Adsorpsiyon ısısı dolaylı yoldan adsorpsiyon izotermelerinden,doğrudan olarak da izotermik ya da adyabatik kalorimetrelerle belirlenebilir.Pratikte adyabatik kalorimetreler daha çok tercih edilmektedir.

Birkaç tür adsorpsiyon ısısı tanımlanmıştır ve en yaygın kullanılanı izosterik adsorpsiyon ısısıdır.Bünyesinde adsorplanmış durumda madde bulunan çok fazla miktardaki adsorplayıcıda yüzeyin giderek doldurulması halinde, birim miktarda adsorplanan madde için açığa çıkan ısıya İZOSTERİK ADSORPSİYON ISISI denir ve Q_{st} ile gösterilir.Birimi cal /g adsorplanan dır.⁽¹²⁾Fazla miktarda adsorplayıcı alındığında adsorplanan maddenin derişimi pratikçe değişmemekte ve böylece izoster koşulu sağlanmaktadır.Bunun hesaplanması için önce bir dizi izotermeler çizilir.(1.5)-(1.9) denklemlerindeki ΔH değerleri izosterik adsorpsiyon ısılarıdır.Sabit adsorplanan madde miktarlarına karşılık gelen (P - T) değerleri saptanır.(1.8) denklemine göre çizilen ($\log P - 1/T$) eğrisindeki düz doğruların eğimi olan($Q_{st} / 2,303R$) dan izosterik adsorpsiyon ısısı bulunur.^(14,15)

BÖLÜM 2.ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

2.1.GİRİŞ

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan maddenin derişimini veya basıncını,adsorplanan maddenin miktarına bağlayan grafiğe ADSORPSİYON İZOTERMI denir.İzoterm,sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir.⁽¹⁶⁾Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir,ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez.⁽⁷⁾Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır.⁽¹⁷⁾

Mevcut adsorpsiyon süreçlerine dayalı çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri önerilmiştir.^(18,19)

2.2.FREUNDLICH ADSORPSİYON İZOTERMI

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm,orta basınç veya derişimlerde adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir.^(1,7)Bu izoterm,

$$V = k C^{1/n} \quad \dots (2.1)$$

veya

$$V = k P^{1/n} \quad \dots (2.2)$$

biçimindedirler.Bunlardan ilki çözeltiden adsorpsiyona,ikincisi ise gaz fazından adsorpsiyona uygulanır.Burada C ve P sırasıyla,adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltilinin derişimi ve gazın basıncıdır.k ve n terimleri sabit olup, k-terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile,n-terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir.k nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminde daha yüksekte seyreden bir plato ile,n nin büyük olması ise izotermi düşük denge basıncında keskin köşe yapması şeklinde sonuçlanır.

Freundlich izotermine göre düşük basınçlarda adsorplanmış hacim,basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olup(n=1) Henry kanunu ile özdeşleşir:

$$V = k \cdot P \quad \dots (2.3)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanmış hacim basınca bağlı olmayıp (n=∞) sabit k değerine eşittir.

$$V = k \quad \dots (2.4)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon, basıncın birden küçük sıfırdan büyük bir kuvvetiyle orantılıdır ($\infty > n > 1$).⁽²⁰⁾

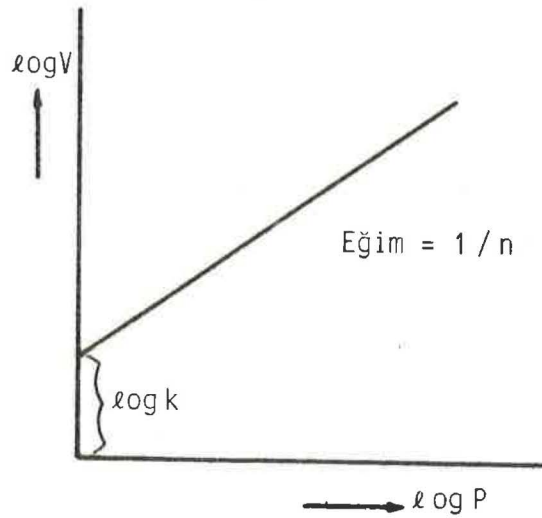
Gazların kaynama sıcaklıkları yükseldikçe adsorplanma yeteneklerinin ve bununla bağlantılı olarak n-sabiti değerlerinin arttığı söylenebilir.

Genel olarak, van der Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta basınç aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir.⁽¹⁾

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli ;

$$\log V = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad \dots (2.5)$$

şeklinde olup $\log P$ değerlerine karşı $\log V$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun düşey eksenini kestiği noktadan $\log k$ ve eğimden $1/n$ değeri bulunabilir. Şekil.2.1 de Freundlich çizgisel izotermi görülmektedir.



Şekil.2.1.Freundlich Çizgisel İzotermi

2.3.LANGMUIR ADSORPSİYON İZOTERMI

Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her basınç aralığında kullanılabilir.⁽⁷⁾ Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatiksel görüşle türetilmiştir.⁽²¹⁻²⁴⁾

Langmuir'e göre adsorplayıcının üst tabakasındaki atomlar adsorpsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan tanecikler hemen yansıtılmayıp bir süre yüzeyde kalırlar.Önceden örtülmüş bir yüzeye çarpanlar ise derhal yansıtılırlar.Adsorbe edilmiş tektabaka yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir,yani adsorpsiyon tek tabakadan öteye gidemez ve Langmuir izoterm kuramı,tektabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir:

- 1) Gazın yüzeyde adsorpsiyonu,
- 2) Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ise

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad \dots (2.6)$$

Burada V-adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tektabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tektabaka kapasitesi diye nitelenir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1 (1 - \theta) P \quad \dots (2.7)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2 \theta \quad \dots (2.8)$$

$$\text{Dengede: } k_1 (1 - \theta) = k_2 \theta \quad \dots (2.9)$$

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranı için $b = k_1 / k_2$ alınırsa

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots (2.10)$$

bulunur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \cdot \theta = \frac{V_m \cdot b \cdot P}{1 + b P} \quad \dots (2.11)$$

olur ve bu denklem, Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemdir.

Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi ihmal edilebilir ve denklem, k' bir sabit olmak üzere:

$$V = (V_m b) P = k' P \quad \dots (2.12)$$

biçimine, yani Henry kanununa indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem, k'' bir sabit olmak üzere:

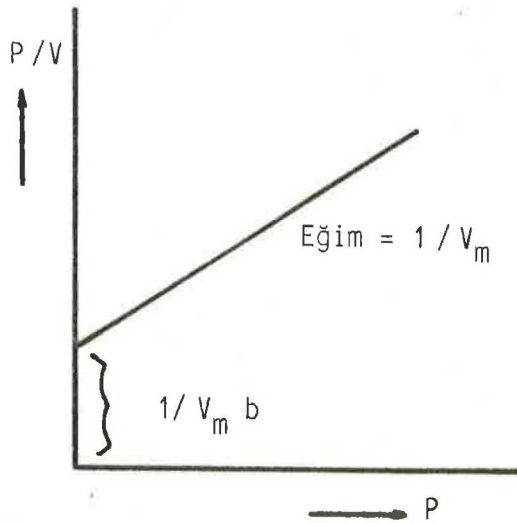
$$V = V_m = k'' \quad \dots (2.13)$$

biçimine indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tektabakayla örtülmesine karşılık gelir.

Orta basınç aralığında Langmuir denklemi çizgisel biçimine dönüştürülebilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad \dots (2.14)$$

P değerlerine karşılık P/V değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Şekil.2.2 de Langmuir çizgisel izotermi görülmektedir.



Şekil.2.2.Langmuir Çizgisel İzotermi

Doğrunun eğimi $1/V_m$ e, kayması ise $1/V_m b$ ye eşit olur. Bu iki değerden V_m ve b sabitleri bulunabilir. (17)

V_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonel-liğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve ;

$$b = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT} \quad \dots (2.15)$$

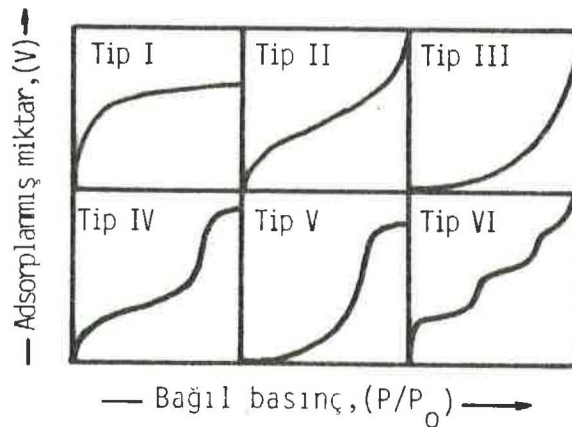
bağıntısı ile verilir.

Langmuir denklemindeki b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. V_m büyükse adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyükse b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahipse V_m büyüktür.

Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki V_m terimi k ya, b ise n ye karşılık olmaktadır. (7)

2.4.B.E.T. ADSORPSİYON İZOTERMİ VE ÇOKTABAKALI ADSORPSİYON KURAMI

Adsorpsiyon izotermlerinin çoğu Şekil.2.3 de gösterildiği gibi altı tipte gruplandırılabilir. Şekil.2.3 deki I-V arası tipler B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller) sınıflandırmasına girerler. Ama Tip VI daha yakın kaynaklıdır. (25-27)



Şekil.2.3. Adsorpsiyon izotermlerinin Sınıflandırılması

En az karmaşık halde bulunan Tip I izotermi, adsorplanan miktarın yüksek bağıl basınç (P/P_0) değerlerinde sınır değere yaklaşması ile karakterize edilir ve Langmuir izotermdir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı olmak üzere $E_L = 0$ ise denklemler, Langmuir izotermine indirgenir ve adsorpsiyon hemen hemen basıncın çizgisel bir fonksiyonu olarak başlar, daha sonra daha az hızlı olarak yükselir. Tektabaka kapasitesi dolduğunda bir maksimuma ulaşır. İzoterm bağıl basıncın geniş bir bölgesi üzerinde yataydır. ⁽²⁸⁾ Tip I izotermi tektabaka adsorpsiyonunu, öteki tip izotermi ise çoktabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip II izotermi S-biçimli (:sigmoid) izotermdir. Gözenekli olmayan veya makrogözenekli pek çok katılar üzerindeki azot (77 K) ve diğer buharlar tarafından verilen izoterm bu tiptendir ve çoktabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İlk tabaka dışındaki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları, iyi bir yaklaşımla yoğunlaşma ısılarına eşittirler ($E_2 = E_3 = \dots = E_L$).

Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), tektabaka için verilen Langmuir denklemini, çoktabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. ⁽²⁹⁻³²⁾ B.E.T. izotermi Tip II biçimindedir. B.E.T. kuramına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan B noktası, Brunauer ve Emmett ⁽³³⁾ tarafından tektabaka örtüsünün tamamlandığı ve çoktabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır. B-noktası tektabaka örtünmesine karşılık gelir.

Tip III izotermi, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit ya da daha küçük olduğu hallerde görülür ve diğerleri ile karşılaştırıldığında daha nadiren rastlanır. Tip III izotermi bütün bölge üzerinde basınç eksenine göre dışbükeydir ve bir B noktasına sahip değildir. Çoktabakalı adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sıra ile Tip II ve Tip III izotermelerini verir. ^(34,35)

Tip IV izotermi, izotermin başlangıç kısmında gözenekli olmayan bir katı için Tip II izotermindeki aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın bölgede ise basınç eksenine paralel seyrederek. ⁽³⁶⁾

Tip V izotermi, diğerleri arasında muhtemelen en zor yorumlanan tiptir. Tip III de olduğu gibi adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıftır. ⁽³⁷⁾

Tip VI izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çoktabakalı adsorpsiyonun sonucudur (örneğin, grafitlenmiş karbon üzerinde Ar veya Kr adsorpsiyonu gibi). İlk birkaç tabakanın herbiri bağılbasıncın sınırlanmış bir bölgesi üzerinde adsorplanır; basamak yüksekliği tektabaka kapasitesine karşılık gelir ve iki veya üçüncü tabaka için hemen hemen sabit kalır, çok düşük bağıl basınçta izoterm basınç eksenine dışbükeydir. (37)

Çoktabakalı fiziksel adsorpsiyon, adsorplananın kaynama sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda cereyan eder. (27)

B.E.T. kuramının bazı sınırlamaları vardır ve düşük basınçlarda Langmuir denklemine indirgenir. Adsorplayıcıların çoğunun yüzeyleri adsorpsiyon kuvvetleri bakımından heterojendir, ve adsorpsiyon ısısı olay süresince şiddetle değişir. Bu durumda Langmuir denklemi uygulanamaz. Çoktabakalı adsorpsiyon kuramının en iyi uyduğu bölge orta adsorpsiyon bölgesi, yani tektabaka adsorpsiyonunun gerçekleştiği bölgedir ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

B.E.T. denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli kabullerle daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle belirtilmiştir (38-40);

- 1) Katı adsorplayıcının yüzeyi tekdüzedir (:uniform) ve ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
- 2) İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşiktirler (:lokalize) ve yüzey üzerinde geliş güzel hareket edemezler.
- 3) Bir tabakada adsorplanmış olan herbir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer temin ederler.
- 4) Verilen bir tabakada moleküllerarası hiç bir etkileşme yoktur.
- 5) İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin yığın (:bulk) sıvıdaki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşmede bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir.

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çoktabakalı adsorpsiyon oluştururlar.

B.E.T. kuramı diğer kuramlara oranla iyi olmakla beraber adsorplanan moleküllerin hareketliliğinin ve bunların birbirlerine etkilerinin gözönüne alınmaması ve bütün adsorplama merkezlerinin eşdeğer düşünülmesi gibi eksik yönleri de vardır. (1)

B.E.T. izoterm denklemleri genellikle,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad . . . (2.16)$$

çizgisel biçimiyle verilir. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, P adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı, V_m tektabaka kapasitesi, C ise ;

$$C = e^{(E_1 - E_L) / RT} \quad . . . (2.17)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir. $(E_1 - E_L)$ net adsorpsiyon ısısıdır.

Çoktabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır. Çoktabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup, kritik sıcaklığın üzerinde yalnız tektabakalı adsorpsiyon cereyan eder. ⁽¹⁾

BÖLÜM 3.GAZ ADSORPSİYON İZOTERMI VERİLERİNDEN YARARLANARAK KATILARIN ÖZGÜL YÜZEY ALANININ BELİRLENMESİ

3.1.GİRİŞ

Gaz adsorpsiyonu izotermelerinden yararlanarak tektabaka kapasitesi (V_m) ve katının özgül yüzey alanı (S) hesaplanabilir.⁽⁴¹⁾

Gaz adsorpsiyon yönteminin avantajları ve sınırlamaları şunlardır:

1) Gaz adsorpsiyonu yöntemi gözenekli veya çok küçük tanecikli adsorptayıcılar için uygundur.

2) Gaz adsorpsiyonunun deney tekniği, boyarmadde adsorpsiyon yöntemi (ki bu yöntem çok fazla güvenilemez) hariç olmak üzere diğer yöntemlerden çok daha basittir.

3) Gaz adsorpsiyon yöntemi kesindir: 77 K de azot gazı adsorpsiyonu %20 hata aralığında mutlak yüzey alanı değeri verebilir.

Gaz adsorpsiyonu ile katının özgül yüzey alanı ölçümü için, tektabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanının (σ_m) bilinmesi gerekir. Özgül yüzey alanını veren bağıntı:

$$S \text{ (m}^2/\text{g)} = \frac{N_A \cdot \sigma_m \text{ (Å}^2) \cdot 10^{-20} \cdot V_m \text{ (mL/g)}}{22415} \quad \dots (3.1)$$

şeklindedir. Burada N_A Avogadro sayısıdır. Kısaltıldığında:

$$S \text{ (m}^2/\text{g)} = 0,269 \cdot \sigma_m \text{ (Å}^2) \cdot V_m \text{ (mL/g)} \quad \dots (3.2)$$

bağıntısı elde edilir.

Bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alan σ_m , adsorplanan molekülün boyutlarından hesaplanabilir. Kesit alanının dairesel olduğu kabulüyle katı yüzeyinde ensıkı istiflenme durumunda;

$$\sigma_m \text{ (Å}^2) = 3,464 \cdot 10^{16} \left(\frac{M}{4 \sqrt{2} N_A \rho} \right)^{2/3} \quad \dots (3.3)$$

ya da kısaltılmış haliyle ,

$$\sigma_m \text{ (Å}^2) = 1,53 \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \quad \dots (3.4)$$

bağıntısı geçerlidir.

Burada M adsorplananın molekül ağırlığı, ρ ise adsorpsiyon sıcaklığında katı ve sıvı haldeki adsorplananın yoğunluğudur. (41,42)

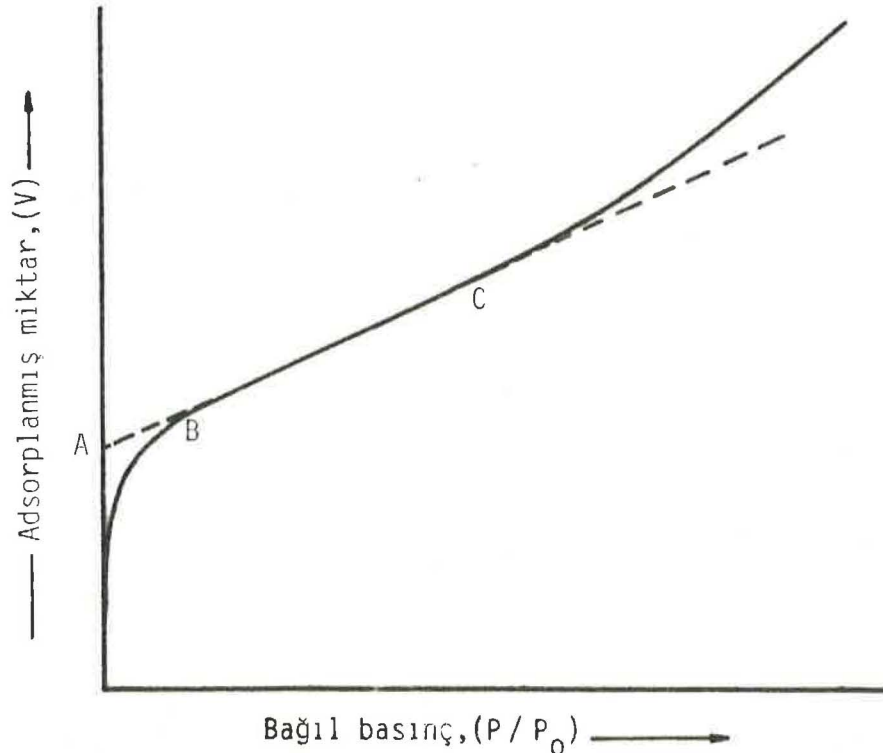
Azot ve argon gazları adsorpsiyon bakımından inert olduklarından fiziksel adsorpsiyon izotermelerinin saptanmasında herhangi bir kimyasal adsorpsiyon karmaşıklığına yol açmazlar ve özellikle uygundur. (43,44)

Azot için sıvı azot sıcaklığında (-196°C) $\rho = 0,808$ olup (3.4) bağıntısından $\sigma_{\text{N}_2} = 16,2 \text{ A}^{\text{O}2}$ bulunur. Sıvı oksijen sıcaklığındaki (-183°C) değerleri ise $\rho = 0,751$ ve $\sigma_{\text{N}_2} = 17,0 \text{ A}^{\text{O}2}$ şeklindedir. (1)

Gaz adsorpsiyonu yardımıyla katıların özgül yüzey alanını hesaplamak için, V_m tektabaka kapasitesini belirlemek gerekir. V_m tektabaka kapasitesi çeşitli yöntemlerle belirlenebilir (14):

1) Langmuir İzotermi Yöntemi: Tip I izotermi veren sistemler (2.14) bağıntısına göre P ye karşı P/V grafiğinde bir doğru verirler. Doğrunun eğiminin tersi V_m ye eşittir.

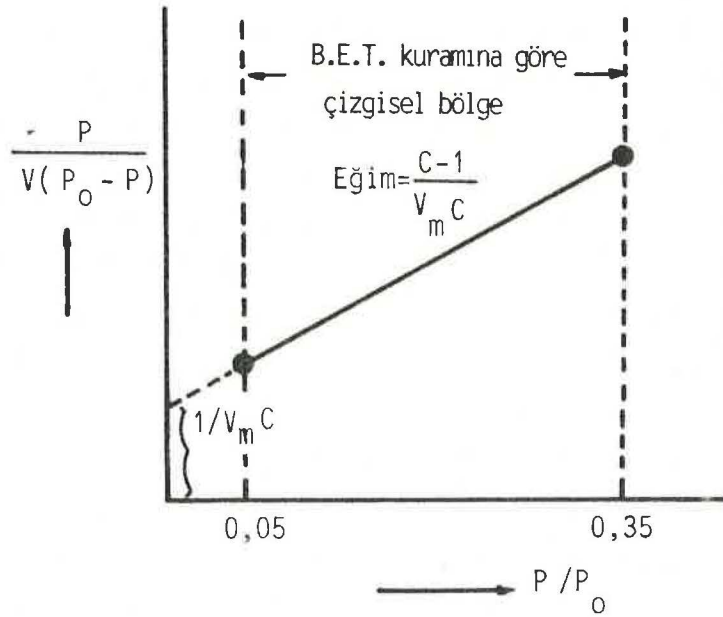
2) B Noktası Yöntemi: Belirli bir katı adsorplayıcı üzerinde Tip II izotermi veren değişik gazların izotermelerinin çizgisel kısımları sıfır basınca ekstrapole edildiğinde yaklaşık olarak düşey eksenini aynı A noktasında kestikleri görülmüştür. Şekil.3.1 de A ve B noktasını gösteren tipik bir Tip II izotermi verilmiştir.



Şekil.3.1. A ve B Noktasını Gösteren Tipik bir Tip II İzotermi

Brunauer ve Emmett, A noktasının V_m yi gösterdiğini kabul etmişlerdir. Denemeler ise V_m ye karşılık olan en uygun noktanın Tip II izoterminin çizgisel kısmının başlanğıç noktası olan B-noktası olduğunu göstermiştir.

3) B.E.T. İzoterm Yöntemi: Tip II ve Tip IV izotermi veren sistemler (2.16) bağıntısına göre P/P_0 a karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe alındığında eğimi $(C-1)/V_m C$, kayması $1/V_m C$ olan doğru verirler. Bu durum, Şekil.3.2 de gösterilmiştir.



Şekil.3.2. B.E.T. Çok Nokta Çizgisel İzotermi

Buna göre V_m değeri;

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kayma}} \quad \dots (3.5)$$

bağıntısından bulunabilir.

Çizgisel B.E.T. izoterminden V_m bulunarak (3.1) bağıntısından bu yöntemeye uygun olan katıların özgül yüzey alanları belirlenir. Bu amaçla sıvı azot sıcaklığında (77K) azot gazı adsorpsiyonu belirlenir. B.E.T. yöntemi 0,05-0,35 bağıl basınç aralığında %20 hata ile mutlak yüzey alanı değerleri vermektedir. (45,46)

BÖLÜM 4.ÇEŞİTLİ ADSORPLAYICILAR ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

4.1.GİRİŞ

Kimyasal doğalarına bakılmaksızın adsorplayıcılar genellikle gözenekli ve gözeneksiz diye ikiye ayrılır.Gözenekli adsorplayıcılar farklı türde gözenekler içerir ve bunlar adsorpsiyonda önemli rol oynarlar.⁽⁹⁾

Adsorplayıcı gözenekleri,boyutlarına göre üç temel sınıfa ayrılırlar (47-49);

Mikrogözenekliler:Yarıçapı 20 \AA dan küçük olanlar,

Mezogözenekler :Yarıçapı 20 \AA - 500 \AA arasında olanlar,

Makrogözenekler :Yarıçapı 500 \AA dan büyük olanlardır.

Bir adsorplayıcı her üç gözeneği de içerebilir.Ancak uygulamada adsorplayıcılar,hangi tür gözenekleri iyi gelişmişse ona göre adlandırılırlar.

4.2.TİPİK ADSORPLAYICILAR ÜZERİNE KISA BİLGİLER

4.2.1.MOLEKÜLER ELEKLER

Moleküler elekler⁽⁵⁰⁾ yani sentetik zeolitler,sentetik yolla üretilmiş alumina silikatlar olup bünyelerindeki hidrat suyu ısıtılarak çıkarılabilir. Gözenek çapları doğal zeolitlerinkinden daha küçüktür.Moleküler elekler,moleküler boyutlarda ve tekdüze büyüklükteki örgü boşluklarından oluşmuş yüksek derecede gözenekliliğe sahiptirler.Özellikle doymamış ve polar küçük molekülleri adsorplarlar.Moleküler eleklerin seçici(:selektif) adsorpsiyon özelliği, boşlukların boyutunun ve boşluklara açılan pencerelerin boyutlarının tekdüze olmasından ileri gelmektedir.

Sentetik zeolitlerin genel formülü:



biçimindedir.Burada, x:değişebilir katyon sayısı,n:değişebilir katyon değeri, M:su moleküllerinin sayısıdır.

İyon hacmi bakımından $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ olduğundan zeolit içinde değişebilir katyon olarak K^+ varsa delikler en küçük, Ca^{2+} varsa en büyüktür.Gözenekler veya pencereler boşluklara açılırlar.Boşluklar toplam kristal hacminin yaklaşık %50 sini kaplar.Normal hallerde bu boşluklar su molekülleri ile doludur. Fakat ısıtıldığında kristal yapı bozulmadan su uçar ve gözenekli yapı geride kalır.

Belli başlı moleküler eleklerin yapı formülleri ise Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Moleküler Eleklerin Yapı Formülleri

Tip	Bileşim	Gözenek Büyüklüğü(A ⁰)
4 A	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] 27 H ₂ O	4
5 A	Ca ₆ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] 27 H ₂ O	5
13 X	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆] 276 H ₂ O	10

Her üç tip de % 25-35 su içerir.Moleküler eleklerde iç yüzey alanı 700-800m²/g ,dış yüzey alanı ise 1-3m²/g kadardır.

Moleküler elekler,küçük moleküller için nicel bir seçicilik göstermesi, adsorplanan madde derişiminin düşük olduğu bölgede yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması,polar ve doymamış bileşikler için kuvvetli seçicilik göstermesi,yüksek sıcaklıklarda oldukça yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması ve adsorplama kuvveti büyük olan diğer yüksek kapasiteli adsorplayıcılar gibi Langmuir tipi izoterm göstermesi gibi özelliklere sahiptir.Moleküler elekler kimyasal adsorpsiyon yapmazlar.

Moleküler elekler endüstriyel süreçlerde,gazların kurutulmasında,özellikle polar sıvılar olmak üzere sıvıların kurutulmasında,soğutucuların kurutulmasında,organik bileşiklerin ayrılmasında,gaz kromatografisini içeren analizlerde ve aynı zamanda iyon değiştirebildiklerinden iyon eleği olarak da kullanılırlar.

4.2.2.AKTİF KÖMÜR

Günümüzde,değişik yollarla aktifleştirilmiş çok değişik türde aktif kömür kullanılmaktadır.Bu amaçla bitkisel artıklar(talaş,selülozlu maddeler, maden kömürü,turba vb.) havasız bir ortamda 600°C 1 geçmeyen bir sıcaklıkta karbonlaştırılır(:piroliz).Bazen kullanılan bitkisel artıklara,H₂SO₄,ZnCl₂ vb. gibi dehidratasyon(su çekme) yapan maddeler de pirolizden önce veya sonra eklenebilir.Daha sonra su buharı ve CO₂ karışımıyla 800-900°C da,hava ile 300-600°C da muamele edilerek,gözeneklilik ve yüzey artışı için oksitlenir. Son işlem,suda çözünen maddelerin atılmasıdır ve elde edilen ürün kurutulup belli bir sıcaklıkta tutularak tekrar aktif hale getirilir. (51)

Aktif kömür, 500-1500 m²/g lık geniş bir yüzey alanına, mikro, mezo ve makro olmak üzere çeşitli gözenek yapılarına ve buna bağlı olarak pek çok aktif merkezlere sahip olması bakımından adsorpsiyon işleminde tercih edilen iyi bir adsorplayıcıdır. Aktiflenmiş karbonun yapısı elementer grafit mikro kristallerinden ibarettir, ama bu kristaller rastgele yönelimle birlikte yığılmışlardır ve kristaller arası boşluklar mikrogözenekleri oluşturmuştur.

Aktif kömür her ne kadar yüzey oksidasyonundan hafifçe bir polarlık ortaya koyarsa da, karbon yüzeyi temelden apolardır. Bunun sonucu olarak karbon adsorplayıcılar hidrofobik ve organofilik olmaya eğilimlidirler. Aktif kömür yüzeyindeki yüzey oksitleri (karbon-oksijen kompleksleri) aktif kömürde zayıfça adsorplanan kuvvetli polar moleküller için önde gelen adsorpsiyon merkezleri görevini görür. (52)

Aktif kömürler bu özelliklerinden ötürü endüstriyel süreçlerde kuvvetli bir adsorplayıcı olarak, şekerin rengini gidermek üzere organik bileşiklerin adsorpsiyonunda, su arıtımında ve çözücü (eter, alkol, aseton, benzen vb.) geri kazanımı sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar. (52) Aktif kömür ayrıca tedavi amacıyla toz, granül veya tablet halinde adsorplayıcı olarak da kullanılır. (53)

4.2.3. ALÜMİNA

Alüminyum oksit adsorplayıcılar, boksit (Al₂O₃ · 3H₂O) in ısıtılarak çok gözenekli alüminyum oksit oluşturması ile hazırlanmaktadır. Başka bir yöntem ise, sodyum alüminat ve sodyum bikarbonat çözeltileri kullanılarak alümina jel boncukları şeklinde üretimidir.

Aktiflenmiş alümina, genellikle alümina trihidrat (Al₂O₃ · 3H₂O) ın 600°C ın altında ısıtılmasıyla yüksek yüzey alanlı, gözenekli bir yapı oluşturarak hazırlanmaktadır. Yüzey alanı, aktiflenme koşullarına bağlı olarak 1-200 m²/g arasında değişmektedir. (54)

Alümina yüzeyi polardır ve metalin amfoterik doğasını yansıtabilecek şekilde hem asidik, hem de bazik karaktere sahiptir. (52)

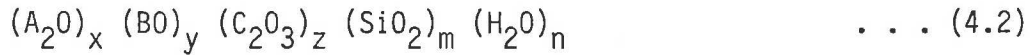
Aktiflenmiş alümina, suyla temasda yumuşamaz, şişmez ve parçalanmaz; sarsıntıya ve aşınmaya karşı direnci yüksektir.

Aktiflenmiş alümina adsorplayıcılar, sıvı ve gazların nemden arındırılmasında ve havalandırma birimlerinde nem kontrolü için, ayrıca transformator ve yağlama amaçlı yağların korunmasında da kullanılmaktadır. (52)

4.2.4.KİLLER

Killer hidratlaşmış alümina silikatlardır ve feldispatlı volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Bazı mineralerde alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir ve magnezyum alır. Nispeten düşük sıcaklık ve basınç altında feldspatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil mineralleri oluşur.⁽⁹⁾ Düşük yüzey alanlı bir kil olan kaolinin temel bileşeni kaolinit mineralidir.^(55,56)

Kil minerallerinin oksit olarak genelleştirilmiş kimyasal formülü:

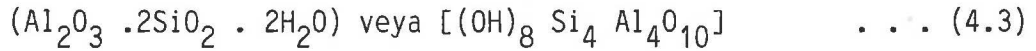


biçimindedir. Burada A: Tek değerlikli katyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vb.)

B: İki değerlikli katyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} vb.)

C: Üç değerlikli katyonlar (Al^{3+} , Fe^{3+} vb.)

Kaolinitin yapı formülü:



şeklindedir.⁽⁵⁷⁾

Kaolin grubu kil minerallerinin plastiklik, bağlanma yeteneği pişme büzülmesi ve kırılma dayanımı değerleri küçük olduğundan seramik malzeme, yalıtma maddesi, kağıt endüstrisinde dolgu ve kaplama maddesi, boya ve kozmetik sanayiinde dolgu maddesi olarak kullanılır.⁽⁵⁸⁾

BÖLÜM 5.KATILARIN ÖZGÜL YÜZEY ALANLARINI BELİRLEMEDE KULLANILAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERE İLİŞKİN ÖN BİLGİLER

5.1.GİRİŞ

Yüzey alanı belirlemesinin adsorpsiyon ve uygulamalarında merkezi bir yeri vardır.

Değişik yüzey alanı kavramları vardır.Bunlar iç yüzey alanı,dış yüzey alanı,özgül yüzey alanı,vs. gibi sıralanabilir.Dış yüzey alanı ya da geometrik yüzey alanı adsorpsiyon açısından ikinci derecede önemlidir.Adsorpsiyon ve kataliz olayında ise etkili olan iç yüzey alanıdır ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile ilişkilidir.Özgül yüzey alanı,gram başına adsorplayıcı üzerinde adsorplananın kaplamış olduğu alandır.Katıların özgül yüzey alanının belirlenmesi,gazın katı üzerindeki fizisorpsiyonuna dayanır.

5.2.B.E.T. TEK NOKTA YÖNTEMİ

Katı maddenin yüzey alanını belirlemek için 1938 de Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilen B.E.T. standart yani çok nokta yönteminde adsorpsiyon ölçümü uzun zaman aldığından ve aygıt kurgusu masraflı olduğundan, basitleştirmek üzere pek çok atılımlar yapılmıştır.

Haul ve Dümbgen^(59,60) tarafından 1960 da geliştirilen aygıt şu iyileştirmeleri ve basitleştirmeleri içermektedir:

1) Yüksek vakum cihazı yoktur;incelenecek numune ısıtılırken azot gazı akımı geçirilerek süpürülür.Çünkü bu gaz bizzat ölçümde adsorplanan olarak kullanılmaktadır.

2) Diferansiyel bir düzenek kullanılır.Numune dolu adsorpsiyon kabı ve eşit büyüklükteki karşılaştırma kabı eşit basınçta azot gazıyla doldurulur. Soğuttuktan sonra bir diferansiyel manometrede adsorpsiyon sonucu oluşan basınç farkı ölçülür ve yine belirlenen denge basıncı yardımıyla adsorplanmış gaz miktarı hesaplanabilir.B.E.T. standart aygıtının ölü hacmi(:dead space) için gerekli olan düzeltme burada ortadan kalkar.

Basitleştirilmiş aygıtla bir adsorpsiyon izotermi alınması mümkünsede, katı maddenin gözenek dağılımı eldesi için kullanılamaz.

B.E.T. çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izoterminin alınması için $(0,05 < P/P_0 < 0,35)$ aralığında en az 4-5 ölçü noktası gereklidir.İzotermin orijinden geçtiği kabul edilirse $(C \gg 1)$,ki bazı hallerde durum böyledir, bu durumda V_m -tektabaka kapasitesini belirlemek tek bir ölçü noktasıyla mümkündür.

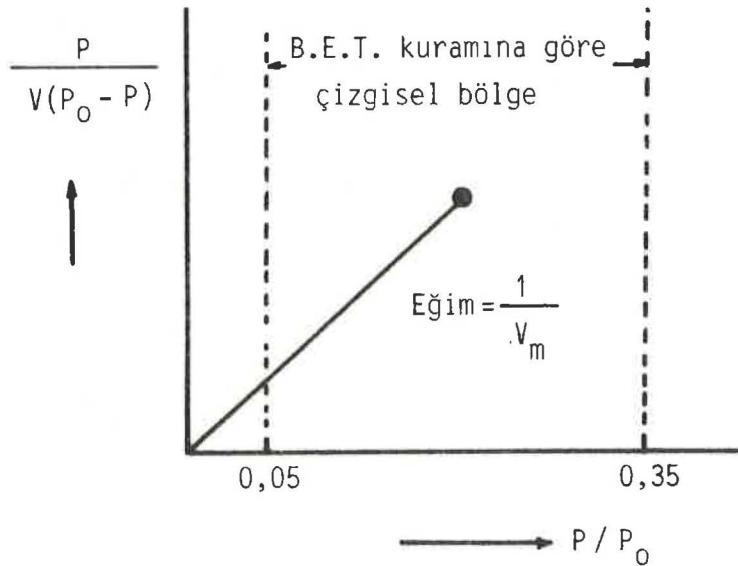
$C = e^{(E_1 - E_L / RT)} \gg 1$ kabulü fiziksel olarak şu anlama gelir:

- 1) Çok daha düşük basınçlarda tektabaka örtülmesi gerçekleşir,
- 2) Ancak tam bir tabaka oluşumundan sonra ikinci ve daha yüksek tabakalarda adsorpsiyon olur.

Tek nokta doğrusu orijinden geçtiğinden B.E.T. çizgisel izotermindeki (2.16) bağıntısındaki kayma değeri $(1/V_m C)$ sıfır olur. $C \gg 1$ olduğundan $(C - 1)/C \approx 1$ yaklaşımıyla (2.16) bağıntısındaki $(C - 1)/(V_m C)$ şeklindeki eğim terimi tek nokta doğrusunda $(1/V_m)$ terimine indirgenir. Bu kabuller doğrultusunda B.E.T. çizgisel denklemi (2.16), tek nokta doğrusu için ;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots (5.1)$$

haline indirgenir. Şekil 5.1 de B.E.T. tek nokta doğrusu verilmiştir.



Şekil.5.1.B.E.T. Tek Nokta Doğrusu

(5.1) bağıntısından V_m -tektabaka kapasitesi ;

$$V_m = V \frac{P_0 - P}{P_0} \quad \dots (5.2)$$

veya

$$V_m = V (1 - P/P_0) \quad \dots (5.3)$$

bağıntılarından hesaplanır. (17)

V_m -tektabaka kapasitesi katının yüzey alanı ile doğru orantılıdır. İzotermin eğimi ise V_m ile ters orantılıdır. Tek nokta doğrusunun eğimi, B.E.T. doğrusununkinden daha büyük olduğundan tek nokta doğrusu daha küçük bir V_m ve dolayısıyla daha küçük bir özgül yüzey alanı değeri verir.

Tek nokta yönteminin tekrarlanabilirliği yüksektir ve B.E.T. standart değerlerinden yaklaşık %5-10 daha küçük sonuçlar vermektedir. Bu aygıtla yüzey alanı kısa bir sürede belirlenebilmektedir. Kullanım aralığı $5-700 \text{ m}^2/\text{g}$ lık özgül yüzeylere yetmektedir.

Eğer tek nokta değerlendirmesinde ölçü noktası uç geçerlilik sınırı yakınında ($P/P_0 \approx 0,35$) seçilirse iki yöntem arasında yeterli bir yaklaştırma sağlanmış olur.

Adsorplanan gaz miktarı, ideal gaz yasası yardımıyla basınç ölçümlerinden elde edilir. Adsorpsiyon ve karşılaştırma kaplarındaki gazların mol sayısı denkleğinden:

$$n_A = \frac{(V_k + V_z)}{R T_z} P_1 = \frac{V_k P}{R T_k} + \frac{(V_z - V_x)}{R T_z} P + m \cdot V \quad \dots (5.4)$$

$$n_V = \frac{(V_k + V_z)}{R T_z} P_1 = \frac{V_k (P + \Delta P)}{R T_k} + \frac{(V_z + V_x)(P + \Delta P)}{R T_z} \quad \dots (5.5)$$

yazılabilir. Burada:

n_A : Adsorpsiyon kabındaki gaz miktarı (mol)

n_V : Karşılaştırma kabındaki gaz miktarı (mol)

V_k : İşarete dek adsorpsiyon veya karşılaştırma kabının hacmi (cm^3)

V_z : Diferansiyel manometrenin her iki tarafında, oda sıcaklığındaki hacmi (cm^3)

T_z : Oda sıcaklığı (K)

P_1 : Doldurma basıncı(cmHg)

P : Denge basıncı(cmHg) = $P_0 - \Delta Hg$

T_k : Sıvı azot sıcaklığı(K)

V_x : Diferansiyel manometrenin bir kolundaki hacim değişikliği(cm^3)

$$V_x = \Delta h \pi r^2 / 2$$

V : Gram başına adsorplanan gaz miktarı(mol)

m : Adsorplayıcı miktarı(g)

ΔP : Diferansiyel manometredeki basınç farkı(cmHg) = $\Delta h \frac{d_{yağ}}{d_{Hg}}$

Δh : Diferansiyel manometredeki seviye farkı (cm yağ)

ΔHg : Denge kurulmasından sonra civalı manometredeki basınç farkı(cmHg)

r : Diferansiyel manometrenin iç yarıçapı(cm)

P_0 : Barometre basıncı(cmHg)

$d_{yağ}$: Diferansiyel manometredeki yağın yoğunluğu(dibütilftalat için $d=1,05$)

d_{Hg} : Civanın yoğunluğu ($d=13,56$)

R : İdeal gaz sabiti($82,1 \text{ cm}^3 \text{ atm /mol K}$)

(5.4) ve (5.5) bağıntıları eşitlenip V çekilirse;

$$V = \frac{1}{76 m R} \left(\frac{V_k \Delta P}{T_k} + \frac{2 V_x P}{T_z} + \frac{V_z \Delta P}{T_z} + \frac{V_x \Delta P}{T_z} \right) \dots (5.6)$$

elde edilir.

Tek nokta yöntemi ile katının özgül yüzey alanı ise,

$$S(m^2/g) = V_m(mol/g) \cdot N_A(\text{molekül/mol}) \cdot \sigma_{N_2}(A^{\circ 2}/\text{molekül}) \cdot 10^{-20}(m^2/A^{\circ 2})$$

... (5.7)

veyahut (5.2), (5.6) ve (5.7) denklemlerinin birleştirilmesiyle elde edilen,

$$S(m^2/g) = \frac{N_A \cdot \sigma_{N_2} \cdot (P_0 - P) \cdot 10^{-20}}{76 \cdot m \cdot R \cdot P_0} \left(\frac{V_k \Delta P}{T_k} + \frac{2 V_x P}{T_z} + \frac{V_z \Delta P}{T_z} + \frac{V_x \Delta P}{T_z} \right) \dots (5.8)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

5.3.ÇÖZELTİDEN BOYARMADDE ADSORPSİYONU YÖNTEMİ

Katı yüzeyler sadece gazları değil,çözeltiden çözülmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüü de adsorbe ederler.Çözünen maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe,adsorpsiyon da artar.Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözeltilerin adsorpsiyonunda durum daha karışıktır.Adsorplayıcı yüzeyi çıplak kalmaz;yüzey ya çözücü veya çözülmüş madde tarafından daima örtülüdür.

Bir çözünenin(A),bir sıvı çözücü(B) içindeki çözeltisi m gramlık adsorplayıcıyla(C)çalkalandığında(A)çözüneninin çözeltideki derişimi ΔC_A kadar azalsın(A)nın çözelti içinde arta kalan C_A derişimine karşı $\Delta C_A/m$ grafiğe geçirilirse(C) üzerinde (A) nın "ZAHİRİ ADSORPSİYON İZOTERMİ" elde edilir. Burada zahiri diye niteleyici bir terimin kullanılması zorunludur.Çünkü(B) çözücüsü de (A) gibi adsorplanabilir,başka bir deyişle yüzeyde çözücü ve çözülmüş maddenin yarışmalı adsorpsiyonu olabilir.⁽⁶⁾Yüzeye karşı çözünen maddenin ilgisi daha büyük olduğundan bazı araştırmacılar,çözünenin daha önce adsorplandığını ileri sürmüşlerdir.⁽³⁶⁾

Genelde sıvı-katı arayüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyona etki eden etmenler şunlardır⁽⁶¹⁾:

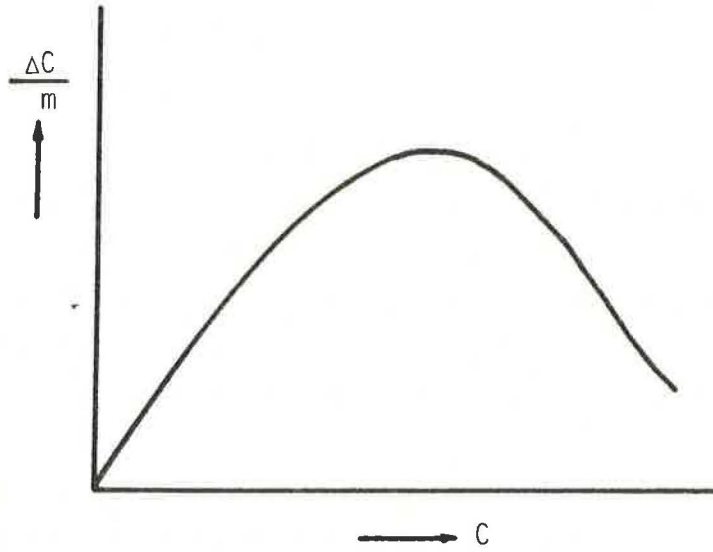
1) Polar katılar üzerinde polar bileşiklerin,polar olmayan bileşiklere göre daha kuvvetle adsorplandığını ve bunun tersinin de polar olmayan katılar için doğru olduğu söylenebilir.

2) Homojen bir yüzey,ikili bir karışımın bir bileşenini ötekenden daha kuvvetli olarak adsorplayabilirse,bu durum U-şeklinde bir karma izotermle sonuçlanır.Oksit adsorplayıcılarda genel durum böyledir.

3) Başka etkiler mevcut olmadığında verilen bir çözünen madde,genel olarak zayıf çözücülerdeki çözeltilerinden,kuvvetli çözücülerdekine oranla daha kuvvetle adsorplanır.Böylece çözünürlük arttıkça adsorpsiyon azalır.Yan grupların eklenmesi yüzünden molekül boyutunun artmasında da adsorpsiyon azalır.

Bunlara karşın adsorpsiyon şiddetinin çözücünün bünyesine ne şekilde bağlı olduğu kuramsal olarak tamamen açıklanamamıştır.Fakat genel olarak bir çözeltide çözücünün adsorplanma kabiliyeti ne kadar büyükse çözülmüş madde o kadar az adsorplanır.Çözülmüş madde ile çözücü arasında aktif yerlerin işgal edilmesinde bir yarışma söz konusu olduğundan birisi ne kadar şiddetle adsorbe edilirse,diğesine o kadar az yer kalır.⁽⁶²⁾

Everett⁽⁶³⁾, e göre çözücü-çözünen yarışmalı adsorpsiyonu sonucu sonuçlanan U-şeklindeki karma izoterm Şekil 5.2 de görüldüğü gibi bir maksimumdan geçtiğinden ne Freundlich ne de Langmuir denkleminin uyar.



Şekil.5.2.Çözücü-Çözünen Yarışmalı Adsorpsiyonunda U-Şeklindeki Karma İzoterm

Karma izoterm için geçerli olan:

$$\frac{n^0 \Delta X}{m} = n_1^S (1 - X_1) - n_2^S X_1 = n_1^S X_2 - n_2^S X_1 \quad \dots (5.9)$$

denklemini, Everett denklemi olarak bilinir. Burada,

n^0 : Sıvıdaki toplam mol sayısı

m : Adsorplayıcının kütlesi

ΔX : 1.bileşence sıvının mol kesrindeki azalma

n_1^S, n_2^S : Birim kütlerdeki katı yüzeyine taşınan 1 ve 2 bileşenlerinin mol sayısı

X_1, X_2 : 1 ve 2 bileşenlerinin sıvı fazdaki denge mol kesri

olarak belirtilmiştir.

Everett U-şeklindeki karma izotermlerinin çözücü adsorpsiyonu olmadan da ortaya çıkacağını ileri sürmüştür. Buna göre çözücü adsorpsiyonu yoksa (5.9) denklemi ,

$$\frac{n^0 \Delta X}{m} \approx n_1^s (1 - X_1) \quad . . . (5.10)$$

olur ve X_1 arttıkça $\left(\frac{n^0 \Delta X}{m}\right)$ değeri azalır.

Çözeltilen adsorpsiyon da genel olarak, gazlar için verilen ilkelere dayalı ve basınçlar yerine, derişim koymak suretiyle aynı denklemler kullanılır. (61)

Çözeltilen adsorpsiyona dayalı bir yöntem için iki temel ihtiyacın yerine getirilmesi gerekir (61):

1) Katı madde üzerinde tektabaka oluşumunu sağlayacak deney koşullarında çalışılması,

2) Çözünenin moleküler kesit alanının kesin bilinmesi ve onların adsorplayıcı yüzeyi üzerindeki yönelimlerinin güvenilir bir şekilde belirlenmiş olması gerekir.

Katıların yüzey alanı belirlenmesinde çözeltilen adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanmasına karşın bu tür çalışmalarda üç önemli sakınca olduğu ileri sürülmüştür. (64,65) Bunlardan birincisi, daha öncede söz edildiği gibi çözünenin yanında çözücünün de adsorplanmasıdır. Özellikle polar katı yüzeylerde, çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda çok kuvvetli adsorplanan seçilerek, çözücünün üstünlüğü azaltılırsa bu sakınca giderilir. Bu amaçla genellikle büyük bir iyon olan metilen mavisi (MM) kullanılır. Burada ikinci bir sakınca ortaya çıkar. Büyük moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey üzerinde farklı yönelme durumları mümkündür. Bu nedenle tek bir MM molekülünün yüzeyde kapladığı alan oldukça belirsizdir. Üçüncü sakınca ise katyonik maddelerin adsorplayıcı üzerindeki adsorpsiyonunun, muhtemel katyon değişim tepkimelerinin üst üste binmesi nedeniyle karmaşıklaşmasıdır.

Giles çözeltilen adsorpsiyonda yüzey alanı belirlemeleri için adsorplananda bulunması gereken özellikleri şöyle vermiştir. (66,67)

1) Polar katılar tarafından adsorpsiyonun engellenmemesi için adsorplanan oldukça polar olmalıdır.

2) Polar olmayan katılar tarafından adsorpsiyona müsade edilmesi için adsorplanan hidrofobik özelliklere sahip olmalıdır.

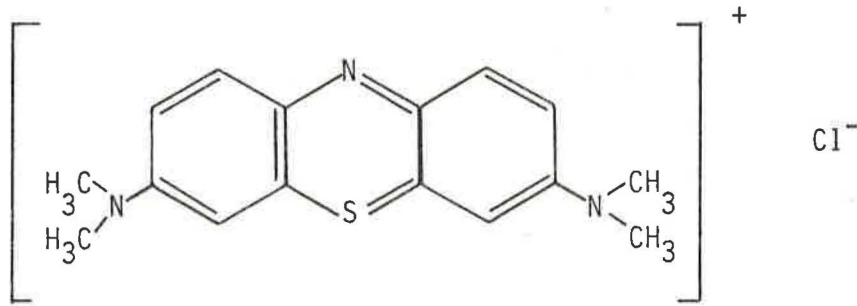
3) Molekül alanının hesaplanmasının kesin yapılabilmesi için küçük molekül ve özellikle düzlemsel yapıda olmalı ve yüzeye dikey ana ekseninde sık istiflenme halinde adsorplanmalıdır.

4) Yüzeyde istenmeyen misel oluşumuna engel olmak için yüksek derecede yüzey aktif olmamalıdır.

5) Analiz kolaylığı açısından renkli olmalıdır.

6) Kullanım kolaylığı bakımından suda hemen çözünebilmesi, ayrıca suda çözünebilir katılarla kullanılabilmesi için polar olmayan çözücülerde de çözünebilmesidir.

Paneth ve Radu tarafından tercihen katyonik bir boyarmadde olan MM önerilmiştir.⁽⁶⁸⁾ Büyük molekülü organik bir boyarmadde olan MM nin kimyasal adı "3,9-Bisdimetilaminofenazotiyonyum klorür " olup açık formülü aşağıdaki gibidir.



Açık formülünden de görüldüğü gibi molekül ağırlığı 320 dir. Molekülün boyu 16 \AA , eni $8,4 \text{ \AA}$, kalınlığı ise $4,7 \text{ \AA}$ büyüklüğündedir.⁽⁶⁸⁾

MM, organik miseller halinde adsorplanır.⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾ Gözeneksiz katılar üzerinde MM nin adsorpsiyonuyla yüzey alanı belirlendiğinde, azot adsorpsiyonundan belirlenen ile uyumluluğunun görülmesi mümkündür. Oysa gözenekli katılarda Çizelge 5.1 de görüldüğü gibi yüzey alanı $S_{N_2} > S_{PNF} > S_{MM}$ sırasında azalmaktadır.⁽⁶⁷⁾ Burada S_{N_2} , S_{PNF} , S_{MM} sırasıyla gaz fazından N_2 gazı adsorpsiyonuyla bulunan, çözültiden p-nitrofenol (PNF) ve MM adsorpsiyonuyla belirlenen yüzey alanlarını göstermektedir. Yine bu sırada moleküler kesit alanları, $16,2 \text{ \AA}^2$ (59), $52,5 \text{ \AA}^2$ (67), 135 \AA^2 (68) dir.

Çizelge.5.1.Azot Gazı Adsorpsiyonu ve Çözeltiden Boyarmadde Adsorpsiyonuyla Çeşitli Katılarda Belirlenen Özgül YüzeY Alanlarının Karşılaştırılması⁽⁶⁷⁾

GÖZENEKSİZ KATI	ÖZGÜL YÜZEY ALANI(m ² /g)		
	S _{N₂}	S _{PNF}	S _{MM}
Grafit	2,0	2,0	2,0
Silika (MSC)	3,3	---	3,4
GÖZENEKLİ KATI			
Grafit	68	60	27
Alümina	100	65	7,2

Çözeltiden adsorpsiyonla yüzeY alanı belirlemede C_m tektabaka kapasitesi,adsorpsiyon izotermindeki plato yüksekliğinden bulunur.Bu yöntemle özgül yüzeY alanı:

$$S = C_m \cdot N_A \cdot \sigma_m \quad . . . (5.11)$$

5.4.KATILARDA ISLANMA ISISI YÖNTEMİ

Kuru katı madde ile su temasa getirildiğinde,katı molekülleri ile su molekülleri arasındaki etkileşmeden dolayı bir adsorpsiyon olur ve ısı açığa çıkar;buna ıslanma ısısı denir.

Islanma ısısı iki nedene bağlanmaktadır:

- 1) Adsorplayıcı yüzeyine yönelen suyun durumundaki bir değişme veya adsorplanmış sudaki,su moleküllerinin yönelmesindeki gelişme,
- 2) Esas önemli neden ise adsorplanmış iyonların mümkün hidrasyonudur.⁽⁵⁷⁾ Janert'e göre ıslanma ısısının ana nedeni iyon hidrasyonudur.⁽⁷²⁾

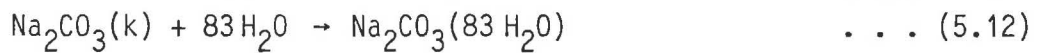
Katı madde su yerine alkollere ve çeşitli sıvılara daldırıldığında da ıslanma ısısı açığa çıkar.

Islanma Isısının Belirlenmesi

En çok uygulanan Janert yöntemidir.Bir cam tüpün içine 110°C da 16 saat kurutulmuş tartımı belli katı nümune konur.Ayrıca Dewar kabına 75 mL su konup karıştırılırken bir duyarlı termometre yardımıyla ön periyot sıcaklıkları okunur.Daha sonra katı numune Dewar kabına boşaltılır ve son periyot sıcak-

lıkları okunur. Okunan sıcaklıkların zamana karşı çizilen grafiğinden, ıslanma ısısının neden olduğu sıcaklık yükselmesi belirlenir. Kalorimetre sabiti, sodyum karbonatın çözünme ısısı yardımıyla bulunur.

Kalorimetre sabitini belirlemek için küçük bir porselen tabakta belli bir miktar NaHCO_3 dikkatle kızdırılarak Na_2CO_3 elde edilir. Tartılıp bir cam tüpe konur. Na_2CO_3 ün kristal dönüşümlerinin olmadığı bir sıcaklık bölgesinde çalışmak için, Dewar kabına 45°C dolayında 75 mL su konur. Ön periyot sıcaklıkları belirlenir. Katı Na_2CO_3 ün oda sıcaklığı ile Dewar kabındaki suyun sıcaklığı arasındaki ortalama özgül ısısı $0,25 \text{ cal/g}$ der. dir Deneyde kullanılan ölçülere göre,



tepkimesinin entalpisi $\Delta H = - 6900 \text{ cal/mol}$ dür.

Çıkan ısı yüzey alanı ile doğru orantılı olacağından birim yüzey alanına ilişkin ıslanma ısısının standart değeri bilindiğinde açığa çıkan toplam ısının kalorimetrik yolla bulunmasıyla toplam özgül yüzey alanı hesaplanabilir. Katının ıslanmasından açığa çıkan ısı ΔH_{ISL} :

$$\Delta H_{\text{ISL}}(\text{cal/g}) = \frac{C(\text{cal/derece}) \cdot \Delta T(\text{derece})}{m(\text{g})} \quad . . . (5.13)$$

Burada C kalorimetre sabiti, ΔT katının ıslanmasından ötürü sıcaklık yükselmesi, m ise katı miktarıdır.

Islanma ısısından katının özgül yüzey alanı,

$$S = \frac{\Delta H_{\text{ISL}}(\text{cal/g}) \cdot 10^{-4}(\text{m}^2/\text{cm}^2)}{h_w(\text{erg/cm}^2) \cdot 2,39 \cdot 10^{-8}(\text{cal/erg})} \quad . . . (5.14)$$

bulunur. Burada h_w , katı-sıvı arayüzeyindeki birim yüzey enerjisidir.

BÖLÜM 6.DENEYSEL KISIM VE YORUM

6.1.ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada,katı maddelerin fizikokimyasal özellikleri arasında merkezi bir yeri olan yüzey alanının belirlenmesindeki çeşitli yöntemlerin geçerliliklerinin saptanması amaçlanmıştır.

Bu amaçla çalışmada ağırlıklı olarak,IUPAC tarafından bütün katılar için standart bir yöntem olarak önerilen B.E.T. çok nokta gaz adsorpsiyonu yöntemine yakın olan,aygıt kurgusu masraflı olmayan ve ölçme süresi açısından kazançlı olan B.E.T. tek nokta gaz adsorpsiyonu yöntemi uygulanacaktır. Bulunan sonuçların geçerliliğinin denetlenmesi amacıyla aynı katılarda B.E.T. çok nokta gaz adsorpsiyonu yöntemi,çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemi ve ıslanma ısısı yöntemi de uygulanacak ve B.E.T.tek nokta gaz adsorpsiyonu yönteminin,yüzey alanı değerleri hangi sınırlar arasında olan katılara uygulanabileceği belirlenmeye çalışılacaktır.

6.2.KULLANILAN MADDELER

Aktif Kömür(Merck,Art.No:2183,toz) (A.K.2183)

Moleküler Elek(BDH,Tip 5 A,toz) (M.E.Tip 5 A)

Katalizör taşıyıcısı alümina(Pechiney-Saint Gobain,SCS 350,d=2/4 mm, boncuk ve toz halde) (Al_2O_3 SCS 350)

Katalizör taşıyıcısı alümina(Pechiney-Saint Gobain,SCS 79,d=2,4/4 mm, boncuk ve toz halde) (Al_2O_3 SCS 79)

$\gamma-Al_2O_3$ (Merck,Art No:1095,toz)

Kaolin(Uşak,MTA Enstitüsünden sağlandı,toz) (UK)

Metilen Mavisi (Merck,C.I.Nr.52015,Art.No.1283) (MM)

Sodyumbikarbonat(Merck,Art.No:6323)

6.3.B.E.T. GAZ ADSORPSİYON SONUÇLARI

6.3.1.B.E.T. TEK NOKTA ADSORPSİYON SONUÇLARI

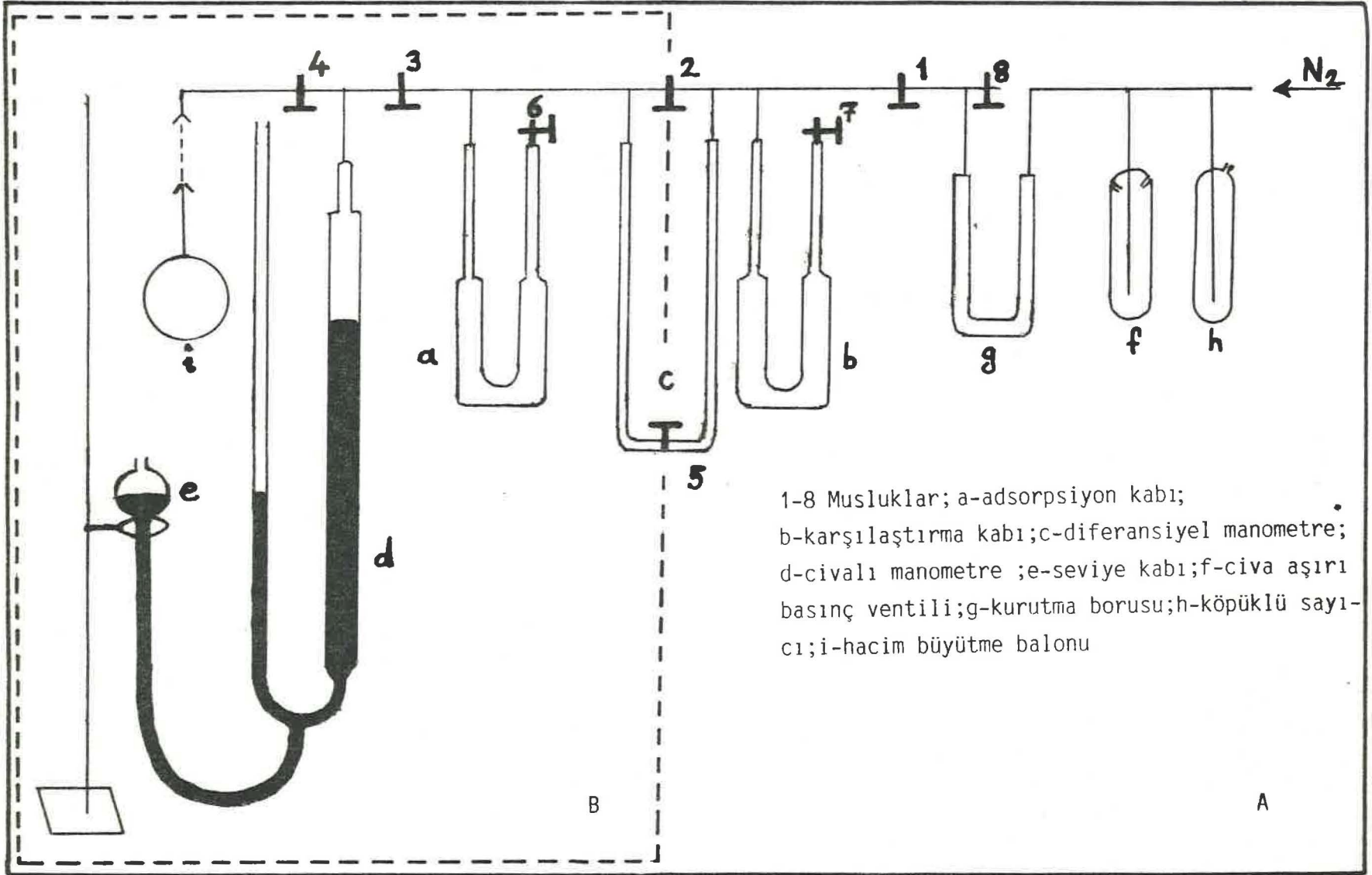
B.E.T. tek nokta adsorpsiyon deneyleri Haul-Dümbgen⁽⁵⁹⁾ kuramına uygun şekilde yürütülmüş ve Resim 6.1 deki düzenek kurulmuştur. Düzenek, ayrıca şematik olarak Şekil 6.1.A da görülmektedir.



Resim.6.1.B.E.T. Tek Nokta Adsorpsiyonu Deney Düzeneği

Deney düzeneğinin karakteristik değerleri şöyledir: $V_k = 43,0 \text{ cm}^3$;
 $V_z = 89,6 \text{ cm}^3$; $r = 0,125 \text{ cm}$.

B.E.T. tek nokta adsorpsiyon deneyinde ön işlem olarak, düzeneğe özgü hesaplamada adsorpsiyon ve karşılaştırma kaplarının eşit hacimde olması gerekir. Bu amaçla adsorplama yeteneği yok denecek kadar düşük cam boncuklarla numunesiz konumda her iki kabın hacimleri eşitlendi.



Şekil.6.1.Gaz Adsorpsiyon Düzeneginin Şematik Gösterilişi(A:Tek nokta Düzenegi,B:Düzenegin Çoknokta Ölçümünde Kullanılan Kısmı)

Kapların hacimlerinin eşitlenmesi için, oda sıcaklığında iken, diferansiyel manometredeki 2 ve 5 musluklarını kapatıp her iki kap da sıvı azota daldırıldı. Sonra 5 musluğu açılarak diferansiyel manometredeki sıvının (dibütilftalat) her iki koldaki seviyesi eşit olana dek uygun tarafa cam boncuk ilavesi yapıldı. Numuneli vaziyette hacim eşitliğini sağlamak için karşılaştırma kabına daha evvelden belirlenmiş katının hacmine eşit hacimde cam boncuk ilavesi yapıldı. Bu işlemler tamamlandıktan sonra, azot adsorpsiyon deney verilerini elde etmek üzere işlemler şu talimatlar üzerinden yürütüldü:

- 1) 110°C da 16 saat kurutulmuş numuneden geri tartımı alınan miktar adsorpsiyon kabına konur.
- 2) Numuneli adsorpsiyon kabı ve cam boncuk eklenmiş eşit hacmindeki karşılaştırma kabı düzeneğe bağlanır.
- 3) Tüm musluklar kapatılır.
- 4) 1,2,3 ve 4 muslukları açılır.
- 5) Azot akışı düzenlenir.
- 6) Civa seviye kabı, sıfır işaret çizgisine getirilir.
- 7) 6 ve 7 muslukları açılır.
- 8) 4 musluğu kapatılır.
- 9) Numune fırında aktiflenir.
- 10) Uygun sıcaklıkta yarım saat süreyle azot gazı akımıyla süpürülür.
- 11) 4 musluğu açılır, 6 ve 7 muslukları kapanır.
- 12) Fırın uzaklaştırılır.
- 13) Kaplar su dolu beherlere daldırılarak bir kaç kez yinelemek suretiyle oda sıcaklığına soğutulur.
- 14) Azot gazı akımı durdurularak 1 ve 4 muslukları kapatılır.
- 15) 5 musluğu açılır.
- 16) Civalı manometrenin sağ kolundaki seviye sıfır işaret çizgisine getirilir. 2 ve 5 muslukları kapatılır. Su dolu beherler uzaklaştırılır.
- 17) Civa seviye şişesi, kuvvetli bir adsorpsiyon sonucu civanın düzeneğe dağılmaması için sıfır işaret çizgisinden daha aşağı bir seviyeye indirilir.
- 18) Adsorpsiyon ve karşılaştırma kapları sıvı azot banyosuyla soğutulur.
- 19) İşarete dek adsorpsiyon ve karşılaştırma kapları 15 dak sıvı azot sıcaklığında bekletilir.

20) Bu süre zarfında gerek sıvı azot-oda sıcaklığı dengesini kurmak ve gerekse durgun gazı hareketlendirmek amacıyla civa seviye şişesi aralıklı olarak indirilip kaldırılır.

21) Civa seviyesi,sonunda yine sıfır işaret çizgisine getirilir.

22) 5 musluğu yavaşca açılır.

23) Yaklaşık 5 dak sonra,civa seviyesi sıfır işaret çizgisine getirilir.

24) Diferansiyel manometreden basınç farkı okunur.

25) Civalı manometreden seviye farkı okunur.

26) Açık hava basıncı ve oda sıcaklığı kaydedilir.

27) Deney bittikten sonra 2 musluğu açılır,5 musluğu kapatılır.

28) Sıvı azot kapları uzaklaştırılır.

29) Adsorpsiyon ve karşılaştırma kapları,oda sıcaklığına getirilir.

30) 6 ve 7 muslukları açılır.

31) Adsorpsiyon kabı alınarak temizlenir.

110°C da 16 saat kurutulmuş katılardan uygun miktarlarda alınıp adsorpsiyon kabına konuldu ve karşılaştırma kabına da eşit hacimde cam boncuklar ilave edildi.Sonra kaplar düzeneğe bağlandı ve 200 ± 5 °C sıcaklıkta 3,3mL/s akış hızıyla azot gazıyla süpürüldü.Öngörülen işlem talimatları sırasında Çizelge 6.1 de görüldüğü gibi,katılar üzerindeki adsorpsiyon sonucu denge kurulduktan sonra civalı manometredeki denge basıncı ve diferansiyel manometredeki basınç farkı belirlendi.

UŞAK/KAOLİN (UK) İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

$m = 1,903$ g ; $P_0 = 70,6$ cmHg ; $T_z = 288$ K

Deneysel Veriler:

$\Delta Hg = 48,1$ cmHg ; $\Delta h = 49$ cmyağ

Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi:

Denge basıncı: $P = P_0 - \Delta Hg = 70,6 - 48,1 = 22,5$ cmHg

Diferansiyel manometredeki basınç farkı:

$$\Delta P = \Delta h \frac{d_{\text{yağ}}}{d_{\text{Hg}}} = 49 \frac{1,05}{13,56} = 3,79 \text{ cmHg}$$

Diferansiyel manometrenin bir kolundaki hacim değişimi:

$$V_x = \Delta h \pi r^2 / 2 = 49 \cdot 3,14 \cdot (0,125)^2 / 2 = 1,2 \text{ cm}^3$$

Adsorplanan gaz miktarı (5.6) bağıntısından:

$$V = \frac{1}{76 \cdot 1,903 \cdot 82,1} \left(\frac{43,0 \cdot 3,79}{77} + \frac{2 \cdot 1,2 \cdot 22,5}{288} + \frac{89,6 \cdot 3,79}{288} + \frac{1,2 \cdot 3,79}{288} \right)$$

$$V = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2/\text{g UK bulunur.}$$

Katı üzerinde gazın tektabaka halinde örtülmesi için gerekli olan hacim V_m , (5.2) veya (5.3) bağıntılarından:

$$V_m = 3,0 \cdot 10^{-4} \frac{70,6 - 22,5}{70,6} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 / \text{g UK}$$

bulunur. Bu verilerden UK'nın özgül yüzey alanı (5.7) bağıntısından,

$$S = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} = 19,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

bulundu. Diğer katılar için deneysel veriler ve bunların değerlendirilmiş halleri Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge.6.1.Çeşitli Katılar Üzerinde 77 K de N₂ Adsorpsiyonu B.E.T. Tek Nokta Ölçümü ve Sonuçları

Numune Adı	m (g)	T _Z (K)	P ₀ (cmHg)	ΔHg (cmHg)	P (cmHg)	P/P ₀	Δh (cmyağ)	ΔP (cmHg)	V _x (cm ³)	V · 10 ⁴ (mol/g)	V _m · 10 ⁴ (mol/g)	S (m ² /g)
Kaolin(UK)	1,903	288	70,6	48,1	22,5	0,32	49	3,79	1,2	3,0	2,0	19,5
Al ₂ O ₃ (SCS.79)	0,510	288	70,7	50,6	20,1	0,28	54	4,18	1,3	12,0	8,6	83,8
Al ₂ O ₃ (SCS.350)	0,142	288	70,6	52,6	18,0	0,25	55	4,26	1,4	43,8	32,6	317,9
γ-Al ₂ O ₃	1,130	291	70,5	49,8	20,7	0,29	52	4,03	1,3	5,2	3,7	36,0
Moleküler Elek (M.E.Tip 5A)	0,053	290	70,3	47,8	22,5	0,32	48	3,72	1,2	103,2	70,2	684,6
Aktif Kömür (A.K.2183)	0,051	291	70,4	46,3	24,1	0,34	45	3,48	1,1	100,6	66,1	645,0

6.3.2.B.E.T. ÇOK NOKTA ADSORPSİYON SONUÇLARI

B.E.T. tek nokta adsorpsiyon düzeneğinin serbest hacmi, aktif kömür ve moleküler elek gibi kuvvetli ve dolayısıyla yüzey alanı büyük adsorplayıcılar için dar olduğundan ve çok küçük miktarlarla çalışmayı gerektirdiğinden, bu durum, çalışmanın hassasiyetinin azalmasına yol açacaktır. Bu nedenle Şekil 6.1.B de görülen düzeneğe genişletilmiş hacim içinde çalışılarak katı miktarını adım adım arttırmak suretiyle düşük bağıl basınçlara inildi; diğer bir deyişle kesikli yöntemle çok noktalı adsorpsiyon yapıldı. Deney düzeneği, Resim 6.2 de görülmektedir.

AKTİF KÖMÜR İÇİN ÇOK NOKTA ADSORPSİYON SONUÇLARI

Bu deneyde adsorpsiyon kabına 110°C da 16 saat kurutulmuş A.K.2183 örneğinden adım adım eklemek suretiyle tam izotermi verecek çok nokta verilerini elde etmek üzere şu işlemler yürütüldü:

- 1) Numuneli adsorpsiyon kabı sisteme bağlanır.
- 2) Bütün musluklar kapatılır.
- 3) Civa seviyesi sıfır işaret çizgisine getirilir.
- 4) 1,2,3,4 ve 6 muslukları açılır.
- 5) Numune fırın içinde yarım saat $200 \pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 3,3 mL/s akış hızında azot gazıyla süpürülür.
- 6) Bu süre sonunda fırın düzendenen uzaklaştırılır.
- 7) Adsorpsiyon kabı su dolu behere daldırılarak ve bu işlem birkaç kez yinelenmek suretiyle oda sıcaklığına getirilir.
- 8) 2 ve 6 muslukları kapatılıp sistem içinde atmosfer basıncında gaz hapsedilir.
- 9) Civa seviyesi sıfır işaret çizgisinden aşağıya indirilir.
- 10) Adsorpsiyon kabı işarete dek sıvı azota daldırılır ve 15 dak süreyle sıvı azot sıcaklığında aralıklı olarak buharlaşan sıvı azot kayıpları telafi edilmek suretiyle bekletilir.
- 11) Bu süre zarfında gerek sıvı azot-oda sıcaklığı dengesini kurmak ve gerekse durgun gazı hareketlendirmek amacıyla civa seviye şişesi aralıklı olarak indirilir kaldırılır.
- 12) Bu süre sonunda civa seviyesinin sağ kolu sıfır işaret çizgisine getirilir ve civalı manometrenin sol kolundan ΔHg seviye farkı okunur.

Adsorpsiyon sonucu belirlenen denge basıncından, adsorplanan miktar, şu bağıntılar yardımıyla hesaplanır. Adsorsiyondan önceki ve sonraki mol sayısı denkleğinden ;

$$\left[\begin{array}{l} \text{Adsorpsiyondan önce gazın} \\ \text{toplam mol sayısı} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Dengede oda sıcaklığındaki} \\ \text{serbest gazın mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Dengede sıvı N}_2 \text{ sıcak-} \\ \text{lığındaki serbest gazın} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Adsorplanan} \\ \text{gazın} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right]$$

. . . (6.1)

$$n_{\text{toplam}} = n_{d,z} + n_{d,k} + n_{\text{ads}} \quad \dots (6.2)$$

$$n_{\text{ads}} = n_{\text{toplam}} - n_{d,z} - n_{d,k} \quad \dots (6.3)$$

$$n_{\text{ads}} = \frac{P_0 V_T}{R T_Z} - \frac{P (V_T - V_k)}{R T_Z} - \frac{P V_k}{R T_k} \quad \dots (6.4)$$

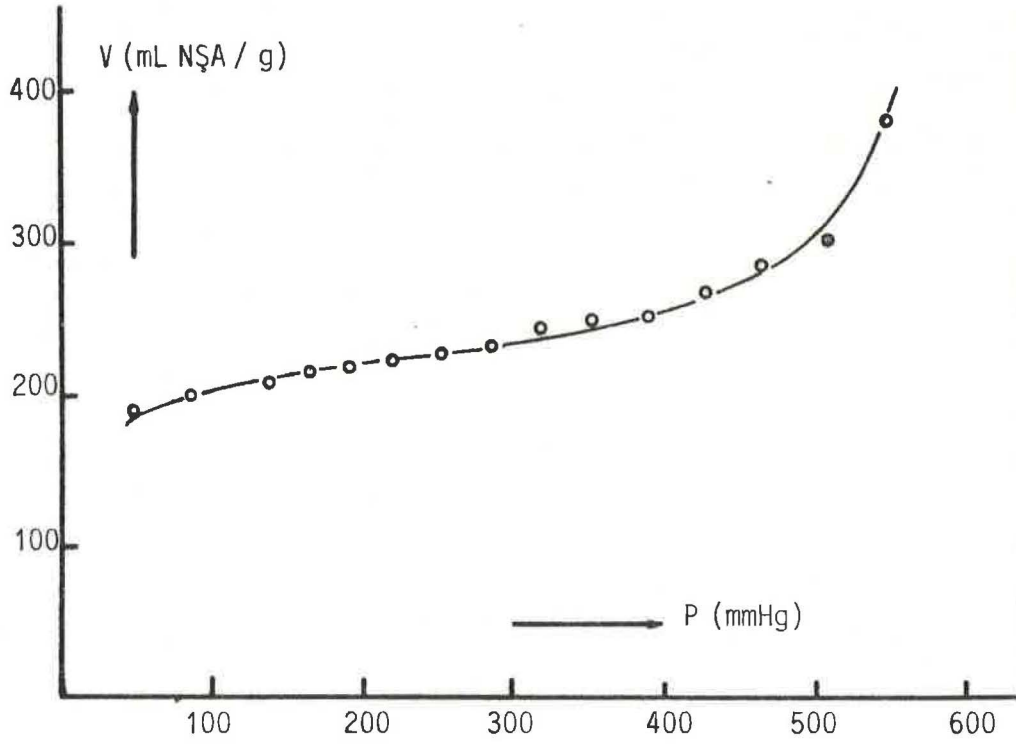
bağıntıları yazılabilir.

A.K.2183 üzerinde 77 K de N_2 gazının çok nokta adsorpsiyon verileri Çizelge 6.2 de verilmiştir.

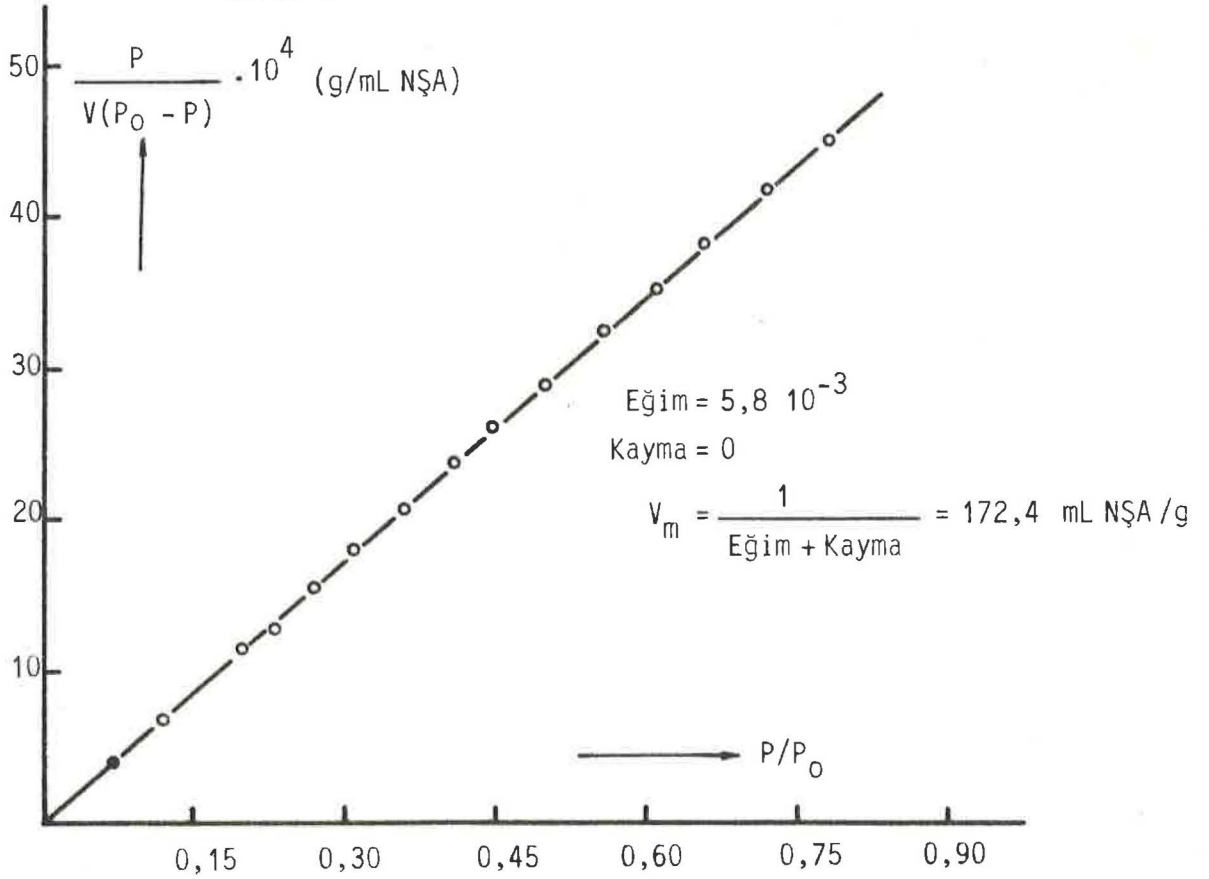
Çizelge.6.2. A.K.2183 Üzerinde 77 K de N₂ Çok Nokta Adsorpsiyon Sonuçları(P₀ = 705 mmHg)

m (g)	ΔHg (mmHg)	P (mmHg)	P/P ₀	n _{ads} ·10 ⁴ (mol/g)	V _{ads} (mL NŞA / g)	$\frac{P}{V(P_0 - P)} \cdot 10^4$ (g / mL NŞA)
0,200	156	549	0,78	170	381	45,20
0,400	197	508	0,72	135	303	41,80
0,599	241	464	0,66	128	287	38,30
0,799	276	429	0,61	120	269	35,40
0,998	314	391	0,56	113	253	32,50
1,198	353	352	0,50	112	251	29,00
1,397	386	319	0,45	110	247	26,10
1,597	418	287	0,41	104	233	23,80
1,796	452	253	0,36	102	229	20,90
1,996	485	220	0,31	100	224	18,00
2,195	514	191	0,27	98	220	15,70
2,395	542	163	0,23	96	215	13,30
2,594	567	138	0,20	93	208	11,60
2,993	619	86	0,12	90	202	6,96
3,392	657	48	0,07	85	191	4,06

Ayrıca A.K.2183 için Grafik 6.1 ve Grafik 6.2 de sırasıyla B.E.T. çok nokta standart adsorpsiyon izoterminin ve B.E.T. çok nokta çizgisel adsorpsiyon izoterminin verilmiştir.



Grafik.6.1.A.K.2183 Üzerinde 77 K de N_2 B.E.T. Çok Nokta Adsorpsiyon İzotermi



Grafik.6.2.A.K.2183 Üzerinde 77 K de N_2 B.E.T. Çok Nokta Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi

Grafik 6.1 ve 6.2 in çizilmesinde verilerin değerlendirilmesi, aşağıdaki ilk noktaya uygulanan örnek hesaplamaya göre yapılmıştır.

Örnek Hesaplama:

Çok nokta adsorpsiyon düzeneğinin toplam hacmi, $V_T = 797,3 \text{ cm}^3$; adsorpsiyon kabınının sıvı azot banyosu içinde kalan hacmi, $V_k = 43,0 \text{ cm}^3$ dür.

$$P_0 = 705 \text{ mmHg} ; T_Z = 298 \text{ K} ; T_K = 77 \text{ K} ; m = 0,200 \text{ g} ; \Delta Hg = 156 \text{ mmHg}$$

$$P = P_0 - \Delta Hg = 705 - 156 = 549 \text{ mmHg}$$

(6.3) bağıntısından,

$$n_{\text{ads}} = \frac{(705/760) \cdot 0,797}{0,082 \cdot 298} - \frac{(549/760) (0,797 - 0,043)}{0,082 \cdot 298} - \frac{(549/760) \cdot 0,043}{0,082 \cdot 77}$$

$$n_{\text{ads}} = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,2 \text{ g A.K.2183}$$

$$n_{\text{ads}} = 0,017 \text{ mol} / \text{g A.K.2183}$$

$$V_{\text{ads}} = 381,0 \text{ mL NŞA} / \text{g A.K.2183} \text{ dür.}$$

B.E.T. çizgisel izoterminden (3.5) bağıntısı yardımıyla V_m tektabaka kapasitesi;

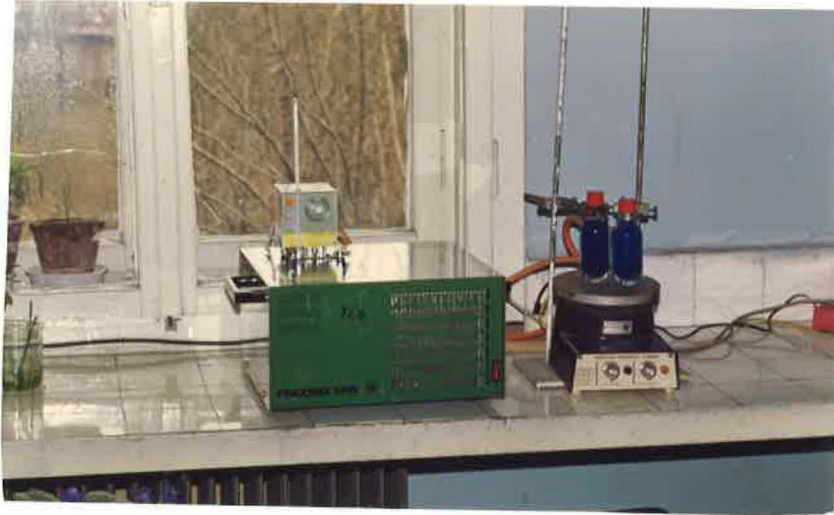
$$V_m = \frac{1}{5,8 \cdot 10^{-3} + 0} = 172,4 \text{ mL NŞA/g A.K.2183}$$

olarak bulunur.(3.1) veya (3.2) bağıntılarından A.K.2183 için çok nokta N_2 adsorpsiyonu sonucu elde edilen özgül yüzey alanı;

$$S = 0,269 \cdot 16,2 \cdot 172,4 = 751,3 \text{ m}^2/\text{g A.K.2183} \text{ dır.}$$

6.4.SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ(MM) ADSORPSİYONU SONUÇLARI

Metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri,kesikli(:batch) yöntemle uygun stok çözeltilerinden uygun miktarlarda alınıp çeşitli oranlardaki seyrelmelerle elde edilen 100mL çözeltiyi tartımı belli adsorplayıcı ile magnetik karıştırıcı vasıtasıyla 24 saat 25°C de çalkalayarak yürütülmüştür.Deney düzeneği Resim 6.3 de görülmektedir.



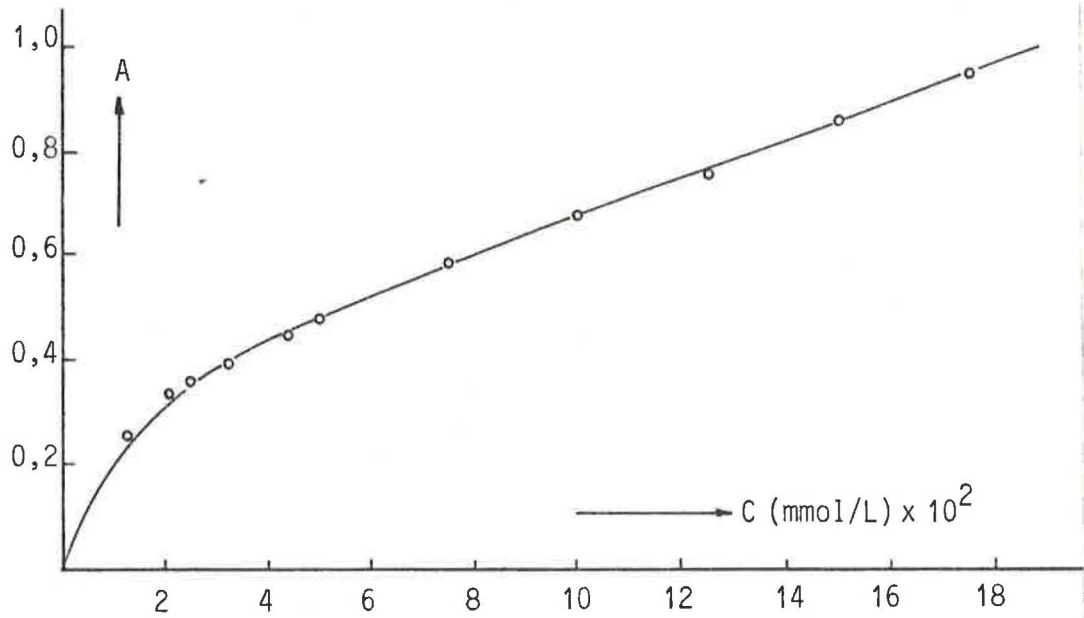
Resim.6.3.Metilen Mavisi Adsorpsiyon Düzeneği

Adsorpsiyon dengesine erişen çözeltiden 10mL alınıp,santrüjlendikten sonra denge derişimleri $\lambda = 675 \text{ nm}$ de "BAUSCH & LOMB SPECTRONIC 20 " ile kolorimetrik olarak belirlenen absorbans değerleri yardımıyla çalışma eğrisinden bulunmuştur.Adsorplanan miktar,başlangıç derişimi ile denge derişimi farkından hesaplanmıştır.

Kolorimetrik çalışma eğrisi verileri Çizelge 6.3 de ve buna ilişkin grafik ise Grafik 6.3 de verilmiştir.Çeşitli adsorplayıcılar üzerinde sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon verileri ise Çizelge 6.4 den 6.9 a kadar gösterilmiştir.Çizelgelerdeki verilerden,denge derişimine(mmol/L) karşı adsorplanan miktar(mmol/kg) değerleri grafiğe alınmıştır.Grafik 6.5 de görüldüğü gibi A.K.2183 ve M.E.Tip5 A bir plato verdiğinden,plato yüksekliğinden, diğer adsorplayıcılar U-şeklinde eğri verdiğinden izoterm maksimumdan C_m -tektabaka kapasitesi belirlenmiştir.Ayrıca A.K.2183 ve M.E.Tip5 A için tüm izoterm bölgesi üzerinde,diğer adsorplayıcılar için ise izoterm maksimumuna kadar olan bölgede (2.14) çizgisel Langmuir bağıntısının uygulanmasıyla C_m -tektabaka kapasitesi belirlenmiştir.

Çizelge.6.3.Metilen Mavisi Çözeltilerinin 675 nm deki Absorbans Değerleri

$C(\text{mmol/L}) \cdot 10^2$	2,13	2,50	3,13	4,38	5,00	7,50	10,00	12,50	15,00	17,50
ABSORBANS(A)	0,34	0,36	0,40	0,45	0,48	0,58	0,68	0,76	0,86	0,95



Grafik.6.3.Metilen Mavisi Çözeltilerinin Çalışma Eğrisi

Çizelge.6.4.A.K.2183 Üzerinde Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi
Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{\text{stok}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ M} ; m = 0,3 \text{ g}$$

C_0 (mmol/L). 10^2	C (mmol/L). 10^2	C_{ads} (mmol/L). 10^2	C_{ads} (mmol/kg)	C/C_{ads} (kg/L). 10^4
15,47	0,40	15,07	50,2	0,8
23,44	0,75	22,69	75,6	1,0
27,19	1,25	25,94	86,5	1,5
30,00	1,75	28,25	94,2	1,9
37,75	3,00	30,75	102,5	2,9
36,09	3,75	32,34	107,8	3,5
38,44	5,00	33,44	111,5	4,5
41,72	7,50	34,22	114,1	6,6
44,53	10,00	34,53	115,1	8,7
46,88	12,50	34,38	114,6	10,9
53,91	17,50	36,41	121,4	14,4

Örnek olarak A.K.2183 üzerinde sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu sonuçlarının değerlendirilmesi:

$$C_{\text{stok}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ M} ; m = 0,3 \text{ g} ; C_0 = 15,47 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/L}$$

Denge çözeltisinin 0,105 absorbans değerine karşılık gelen denge derişimi, $C = 0,40 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/L}$

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C = 15,47 \cdot 10^{-2} - 0,40 \cdot 10^{-2} = 15,07 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/L}$$

$$C_{\text{ads}} = 15,07 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/100 mL} = 50,2 \text{ mmol MM / kg A.K.2183}$$

A.K.2183 üzerinde sulu çözeltiden MM adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon izotermi Grafik 6.5.d de verilmiştir. C_m tektabaka kapasitesi plato yüksekliğinden 119,0 mmol/kg ,Grafik 6.4 de görüldüğü gibi Langmuir çizgisel izoterminden ise C_m tektabaka kapasitesi 123,0 mmol/kg olarak belirlendi.

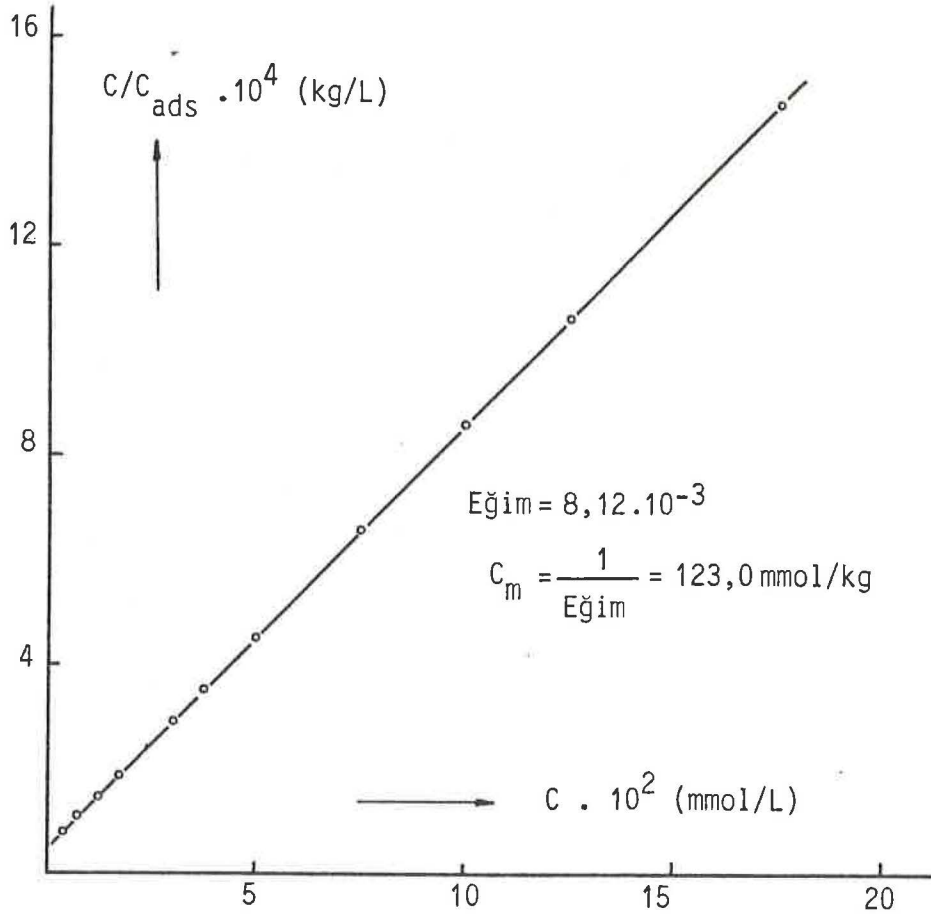
Sulu çözülden MM adsorpsiyonunun plato yüksekliğinden belirlenen A.K.2183 için özgül yüzey alanı (5.11) bağıntısından,

$$S = \frac{119,0}{1000} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{mmol}} \right) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \left(\frac{\text{molekül}}{\text{mol}} \right) \cdot 135 \left(\frac{\text{Å}^2}{\text{molekül}} \right) \cdot 10^{-20} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{Å}^2} \right)$$

$$S = 96,7 \text{ m}^2/\text{g} ,$$

Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen C_m değerinden hesaplanan özgül yüzey alanı ise;

$$S = 100,0 \text{ m}^2/\text{g} \text{ olarak belirlenmiştir.}$$



Grafik.6.4.A.K.2183 Üzerinde Sulu Çözülden MM Adsorpsiyonu
Langmuir Çizgisel İzotermi

Çizelge.6.5.M.E.Tip5A Üzerinde Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{\text{stok}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ M ; } m = 0,3 \text{ g}$$

C_0 (mmol/L). 10^2	C (mmol/L). 10^2	C_{ads} (mmol/L). 10^2	C_{ads} (mmol/kg)
28,13	0,30	27,83	92,8
37,50	0,50	37,00	123,3
42,19	0,85	41,34	137,8
50,16	2,00	48,16	160,5
56,25	4,00	52,25	174,2
58,60	5,00	53,60	178,7
60,94	6,00	54,94	183,1
72,70	16,30	56,40	188,0
75,00	17,90	57,10	190,3
77,34	18,60	58,74	195,8

Grafik 6.5.f deki izoterm maksimum adsorpsiyonundan $C_m = 190,0 \text{ mmol/kg}$;
 $S = 154,4 \text{ m}^2/\text{g}$, tüm ölçüm noktaları için Langmuir çizgisel izoterminden
 $C_m = 196,0 \text{ mmol/kg}$; $S = 159,3 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge.6.6. Al_2O_3 (SCS 350) Üzerinde Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{stok} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ M ; } m = 0,5 \text{ g}$$

C_0 (mmol/L) . 10^2	C (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/kg)
7,03	0,70	6,33	12,7
14,06	1,90	12,16	24,3
17,19	2,50	14,69	29,4
21,88	3,50	18,38	36,8
28,12	5,00	28,13	46,3
30,47	6,00	24,47	48,9
31,25	7,00	24,25	48,5
32,08	8,30	23,78	47,6
32,81	9,50	23,31	46,6
33,59	10,90	22,69	45,4
34,38	12,50	21,88	43,8
35,16	14,00	21,16	42,3
35,94	15,70	20,24	40,5
36,72	18,00	18,72	37,4

Grafik 6.5.b deki izoterm maksimum adsorpsiyonundan $C_m = 48,9$ mmol/kg ; $S = 39,8$ m²/g , izoterm maksimumuna kadar olan noktalar için Langmuir çizgisel izoterm verilerinin değerlendirilmesinden $C_m = 84,7$ mmol/kg ; $S = 68,8$ m²/g olarak bulunmuştur.

Çizelge.6.7. Al_2O_3 (SCS 79) Üzerinde Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{\text{stok}} = 1,56 \cdot 10^{-3} M ; m = 0,5 g$$

C_0 (mmol/L) . 10^2	C (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/kg)
3,13	1,30	1,83	3,7
3,91	1,60	2,31	4,6
5,47	2,50	2,97	5,9
7,03	2,90	4,13	8,3
9,06	4,00	5,06	10,1
10,94	5,30	5,64	11,3
12,50	6,30	6,20	12,4
13,30	8,00	5,30	10,6
14,10	9,00	5,10	10,2
15,16	10,40	4,76	9,5
16,41	13,20	3,21	6,4
17,19	14,00	3,19	6,4
17,97	14,90	3,07	6,1
20,32	18,05	2,27	4,5

Grafik 6.5.e deki izoterm maksimum adsorpsiyonundan $C_m = 12,4$ mmol/kg ; $S = 10,1$ m²/g, izoterm maksimumuna kadar olan noktalar için Langmuir çizgisel izoterm verilerinin değerlendirilmesinden $C_m = 33,2$ mmol/kg ; $S = 27,0$ m²/g olarak bulunmuştur.

Çizelge.6.8. γ - Al_2O_3 Üzerinde Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{\text{stok}} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ M} ; m = 0,5 \text{ g}$$

C_0 (mmol/L) . 10^2	C (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/kg)
2,34	1,10	1,24	2,5
4,06	1,90	2,16	4,3
6,25	3,30	2,95	5,9
8,44	4,50	3,94	7,9
10,00	5,55	4,45	8,9
10,78	6,00	4,78	9,6
11,72	7,10	4,62	9,2
12,19	8,00	4,19	8,4
12,50	9,00	3,50	7,0
13,28	10,20	3,08	6,2
13,90	11,30	2,60	5,2
15,16	13,00	2,16	4,3

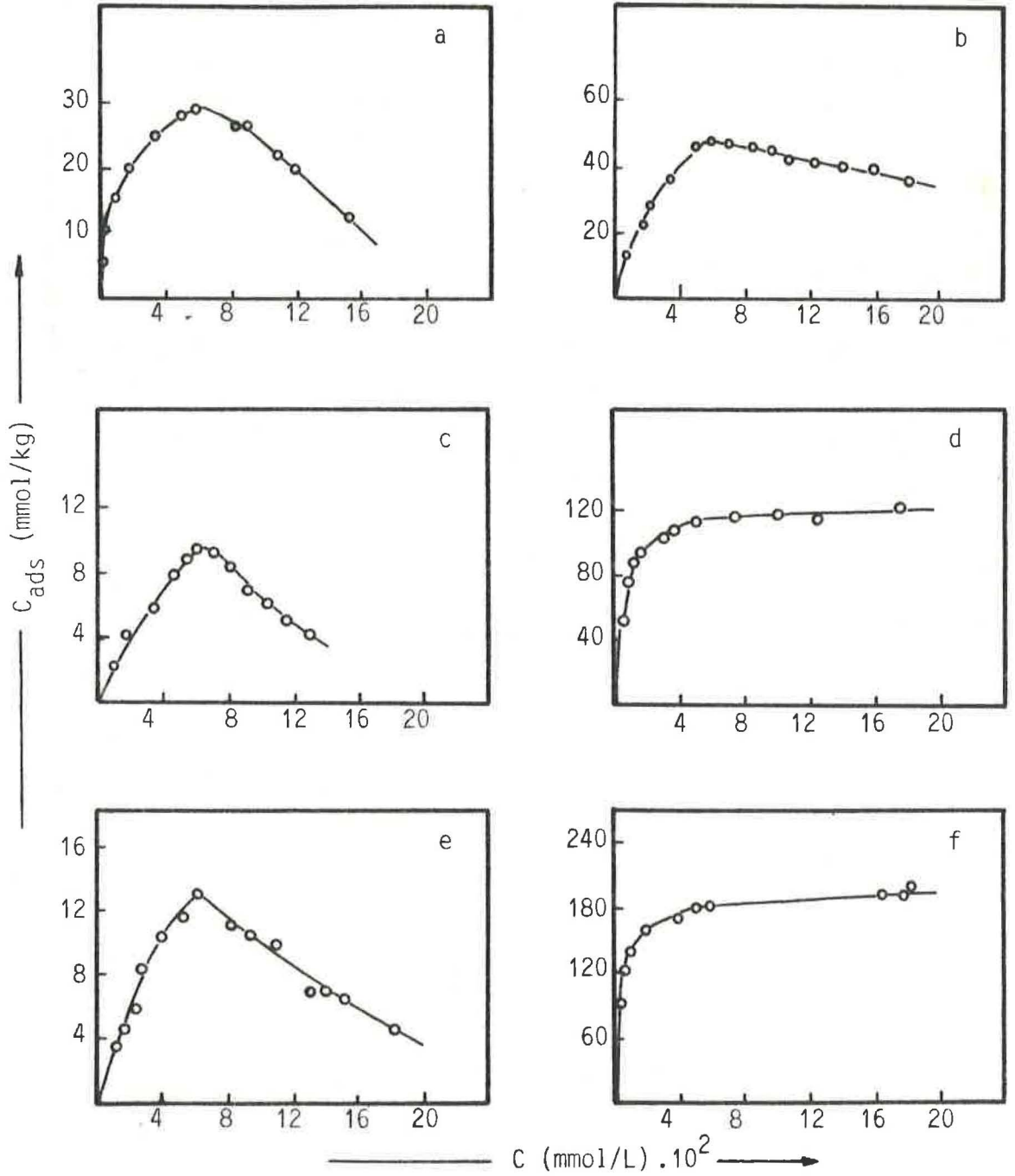
Grafik 6.5.c deki izoterm maksimum adsorpsiyonundan $C_m = 9,6$ mmol/kg ; $S = 7,8$ m^2/g , izoterm maksimumuna kadar olan noktalar için Langmuir çizgisel izoterm verilerinin değerlendirilmesinden $C_m = 24,2$ mmol/kg ; $S = 19,7$ m^2/g olarak bulunmuştur.

Çizelge.6.9.UK Üzerinde Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyon Sonuçları

$$C_{\text{stok}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M ; } m = 0,2 \text{ g}$$

C_0 (mmol/L) . 10^2	C (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/L) . 10^2	C_{ads} (mmol/kg)
1,25	0,20	1,05	5,3
2,50	0,40	2,10	10,5
4,00	0,90	3,10	15,5
6,00	2,00	4,00	20,0
8,40	3,40	5,00	25,0
10,75	5,00	5,75	28,8
11,90	6,00	5,90	29,5
13,75	8,50	5,25	26,3
14,25	9,00	5,25	26,3
15,40	11,00	4,40	22,0
16,00	12,00	4,00	20,0
17,50	15,10	2,40	12,0

Grafik 6.5,a daki izoterm maksimum adsorpsiyonundan $C_m = 29,5$ mmol/kg ; $S = 24,0$ m²/g , izoterm maksimumuna kadar olan noktalar için Langmuir çizgisel izoterm verilerinin değerlendirilmesinden $C_m = 34,6$ mmol/kg ; $S = 28,1$ m²/g olarak bulunmuştur.



Grafik.6.5.Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi(MM) Adsorpsiyon İzotermleri

a) UK ; b) Al_2O_3 (SCS 350) ; c) $\gamma-Al_2O_3$; d) A.K.2183

e) Al_2O_3 (SCS 79) ; f) M.E.Tip 5A

6.5. ISLANMA ISISI SONUÇLARI

6.5.1. KALORİMETRE SABİTİNİN BELİRLENMESİ

5,501 g NaHCO_3 alınmış ve 105°C da 2 saat ısıtılarak Na_2CO_3 e dönüştürülmüştür.

Na_2CO_3 miktarı : 2,593 g

Oda sıcaklığı : $34,01^\circ\text{C}$

Kalorimetreye konulan su miktarı : 75 mL

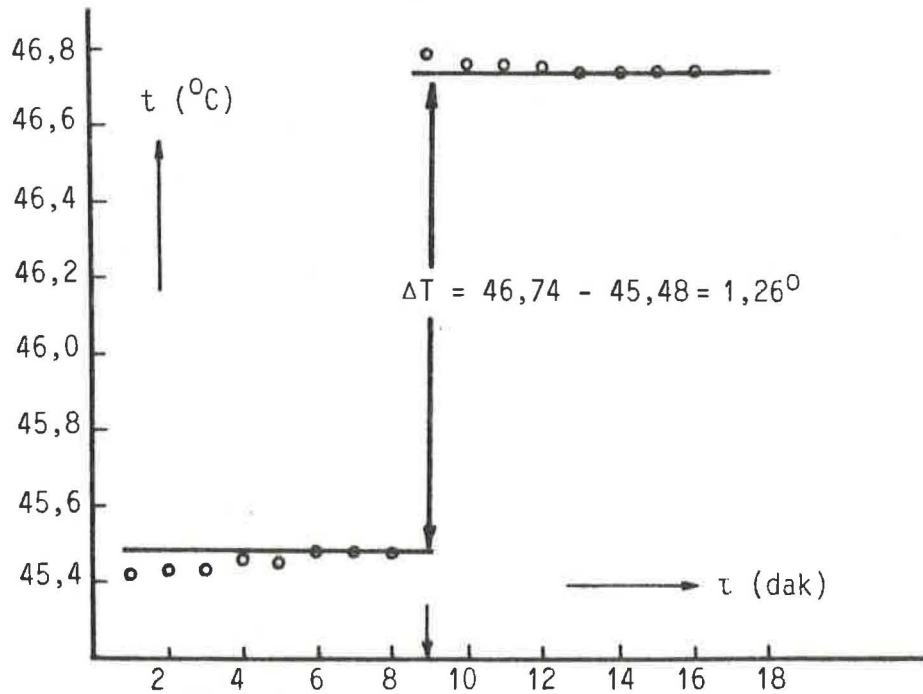
Kalorimetredeki suyun sıcaklığı : $45,51^\circ\text{C}$

Sıcaklık ölçümleri, santigrat ölçekli $0,01^\circ$ hassaslıktaki bir termometre ile yürütülmüştür.

Ön periyot sıcaklıkları: $45,41$; $45,43$; $45,43$; $45,46$; $45,45$; $45,48$
 $45,48$; $45,48$ ($^\circ\text{C}$)

Son periyot sıcaklıkları: $46,79$; $46,76$; $46,76$; $46,75$; $46,74$; $46,74$
 $46,74$; $46,74$ ($^\circ\text{C}$)

Bu sıcaklık ölçümleri, Grafik 6.6 da görüldüğü gibi zamana karşı grafiğe alınmış ve $\Delta T = 1,26^\circ$ olarak belirlenmiştir.



Grafik.6.6. Kalorimetre Sabitinin Belirlenmesi

Katı Na_2CO_3 ün oda sıcaklığındaki özgül ısısı: $0,25 \text{ cal/g der}$;
 (5.12) bağıntısına göre Na_2CO_3 ün çözünme entalpisi: $- 6900 \text{ cal/mol}$ olduğundan
 kalorimetri ilkesine göre,

$$\frac{2,593 \cdot 6900}{106} = 2,593 (45,51 - 34,01) 0,25 + C \cdot 1,26$$

Kalorimetre sabiti, $C = 128,04 \text{ cal/derece}$ olarak bulunmuştur.

6.5.2. ISLANMA ISISIYLA ÖZGÜL YÜZEY ALANI BELİRLEMESİ

Örnek Hesaplama: Hesaplama M.E.Tip 5A için yapılmıştır.

110°C da 16 saat kurutulmuş $0,603 \text{ g}$ M.E.Tip 5A ile çalışıldı.

Oda sıcaklığı : $15,18^\circ\text{C}$

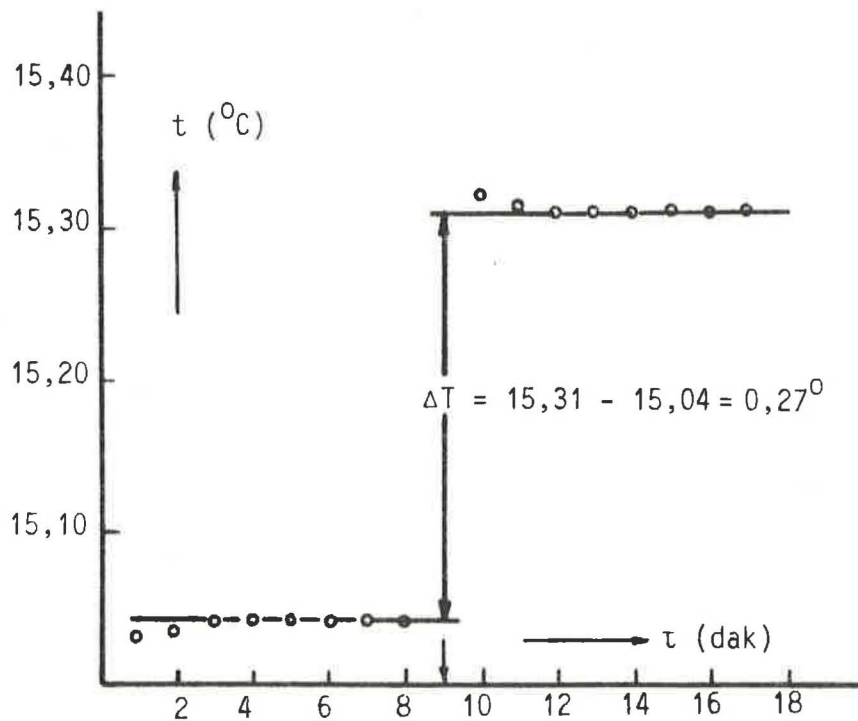
Kalorimetredeki suyun sıcaklığı : $15,05^\circ\text{C}$

Kalorimetredeki su miktarı: 75 mL

Ön periyot sıcaklıkları: $15,03$; $15,03$; $15,04$; $15,04$; $15,04$; $15,04$;
 $15,04$; $15,04$ ($^\circ\text{C}$)

Son periyot sıcaklıkları: $15,32$; $15,32$; $15,31$; $15,31$; $15,31$; $15,31$;
 $15,31$; $15,31$ ($^\circ\text{C}$)

Grafik 6.7 den bulunan sıcaklık yükselmesi $\Delta T = 0,27^\circ$, (5.13) bağıntısından ıslanma ısısı $57,31 \text{ cal/g}$ olarak bulunmuştur.



Grafik.6.7.M.E.Tip 5A'nın ıslanma ısısının belirlenmesi

Islanma ısısınından ve su-M.E.Tip5A arayüzey birim enerjisini, $h_w = 633 \text{ erg/cm}^2$ almak koşuluyla⁽⁷³⁾, (5.14) bağıntısından özgül yüzey alanı $378,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Diğer katıların ıslanmasından sıcaklık yükselmeleri ile bu değerlerden hesaplanan ıslanma ısı ve özgül yüzey alan sonuçları Çizelge 6.10 da verilmiştir.

Çeşitli yöntemlere göre hesaplanan özgül yüzey alanı değerleri, topluca Çizelge 6.11 de verilmiştir.

Çizelge.6.10.İslanma Isısı Yöntemiyle Katıların Özgül Yüzey Alanı Belirlenmesine İlişkin Veriler

Katı	Kuru katı miktarı (g)	Kalorimetredeki suyun sıcaklığı (°C)	Oda sıcaklığı (°C)	Sıcaklık yükselmesi (derece)	İslanma ısısı (cal/g)	Sıvı-katı arayüzey birim enerjisi (erg/cm ²)	Özgül yüzey alanı (m ² /g)
Kaolin(UK)	1,259	15,88	16,58	0,02	2,03	508-668 ^(6,37)	14,4
Al ₂ O ₃ (SCS 79)	1,024	16,58	16,73	0,05	6,25	314-837 ^(6,37)	42,8
Al ₂ O ₃ (SCS 350)	1,122	22,89	22,77	0,24	27,39	" "	187,7
γ-Al ₂ O ₃	1,106	19,07	19,49	0,09	10,42	" "	71,4
Moleküler Elek (M.E.Tip 5A)	0,603	15,05	15,18	0,27	57,31	633 ⁽⁷³⁾	378,8
Aktif Kömür (A.K.2183)	1,000	24,60	24,70	0,09	11,52	52 ^(6,37)	926,9

Çizelge.6.11.Katıların Çeşitli Yöntemlere Göre Hesaplanan Özgül Yüzey Alanı Değerleri(m^2/g)

Katı	B.E.T. Tek Nokta Yöntemi	B.E.T. Çok Nokta Yöntemi	Sulu Çözeltiden MM Adsorpsiyonu Yöntemi			Islanma Isısı Yöntemi
			Plato Yüksekliğinden	Langmuir Çizgisel İzoteminden	Langmuir Çizgisel izoterm maksimumuna kadar	
Kaolin (UK)	19,5	---	24,0	---	28,1	14,4
Al_2O_3 (SCS 79)	83,8	---	10,1	---	27,0	42,8
Al_2O_3 (SCS 350)	317,9	---	39,8	---	68,8	187,7
$\gamma-Al_2O_3$	36,0	---	7,8	---	19,7	71,4
Moleküler Elek (M.E.Tip 5 A)	684,6	---	154,4	159,3	---	378,8
Aktif Kömür (A.K.2183)	645,0	751,3	96,7	100,0	---	926,9

6.6.TARTIŞMA VE YORUM

I) Çizelge 6.1 de görüldüğü üzere incelenen katı maddelerin 77K sıvı azot sıcaklığında gram başına adsorpladıkları azot gazının mol sayısı,dolayısıyla V_m tektabaka kapasiteleri ve bununla orantılı olarak da özgül yüzey alanları M.E.Tip 5 A > A.K.2183 > Al_2O_3 (SCS 350) > Al_2O_3 (SCS 79) > $\gamma-Al_2O_3$ > UK sırasında azalmaktadır.

Bu beklenen bir sonuçtur.Bunu katının özelliklerini ele alarak irdelersek,M.E.Tip5 A nın yüksek adsorplama kapasitesi,moleküler boyutlarda ve tekdüze büyüklükteki örgü boşluklarının ve bu boşluklara açılan pencerelerin tekdüze olmasından ileri gelmektedir,polar küçük molekülleri adsorplarlar.

Aktif kömür ise mikro,mezo,makro olmak üzere çeşitli gözenek yapılarına ve buna bağlı olarak pek çok aktif merkezlere sahip olması,yapısında mükemmel ağ yapılı kanallar bulunması nedeniyle yüksek adsorplama yeteneğine sahiptir ve apolar yüzey özelliğindedir.Aktif kömür yüzeyindeki yüzey oksitleri(Karbon-Oksijen kompleksleri) aktif kömürde zayıfça adsorplanan polar moleküller için önde gelen adsorpsiyon merkezleri görevini görür.

Alümina ve kil gibi öteki adsorplayıcılarda fazla gelişmiş gözenek yapısı bulunmadığından,bunlar moleküler elek ve aktif kömüre oranla daha zayıf adsorplayıcılardır.

Yüksek sıcaklıklarda moleküler hareket adsorpsiyonu güçleştirir.Moleküler hareketin az olduğu sıvı azot sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon artar.Gerçekte adsorplayıcının-adsorplanana seçimliliği daha az belirgin olur ve "benzer benzeri adsorplar" ilkesi zayıflar.Bunun nedeni, van der Waals çekim kuvvetleridir.

Tek nokta yöntemiyle özgül yüzey alanı değerleri,adsorplayıcılar için yukarıda verilen sırada 684,6 (M.E.Tip5 A) ; 645,0 (A.K.2183) ; 317,9 (Al_2O_3 -SCS 350) ;83,8 (Al_2O_3 SCS 79) ; 36,0 ($\gamma-Al_2O_3$) ; 19,5 (UK) m^2/g şeklindedir. Bu değerler,B.E.T. çok nokta N_2 adsorpsiyon verilerine ilişkin literatür sonuçlarına yakındır.Şöyleki M.E.Tip5 A için B.E.T. çok nokta yöntemiyle hesaplanan özgül yüzey alanı $750 m^2/g$ ⁽⁵⁰⁾ ; A.K.2183 için $761 m^2/g$ ⁽⁷⁴⁾ ; Kaolin için 11-38,4 m^2/g aralığında ⁽⁶⁴⁻⁷⁵⁾ ; Alümina için aktifleme koşullarına bağlı olarak 1-200 m^2/g ⁽⁵⁴⁾ şeklinde geniş bir aralıktadır. Al_2O_3 (SCS 79) B.E.T. çok nokta değeri $97,9 m^2/g$ ⁽⁶⁰⁾ ve Al_2O_3 (SCS 350) için ise $336 m^2/g$ ⁽⁶⁰⁾ dır.

A.K.2183 için elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere B.E.T. tek nokta yönteminden özgül yüzey alanı sonucu, B.E.T. çok nokta yöntemininkinden yaklaşık %14 daha küçük sonuç vermektedir. Tek nokta ölçümü, yaklaşık 1 saat gibi kısa bir sürede gerçekleşmektedir ve aletimiz $10-450 \text{ m}^2/\text{g}$ özgül yüzey alanı sınırları arasında sağlıklı sonuçlar verecek niteliktedir. Tek nokta yönteminin pratikliği nedeniyle, özellikle çeşitli katılar için karşılaştırmalı sonuç elde etmede, yüzey alanı için bu oranda farklı bir değer elde edilmesi, çoğu zaman amaca yetmektedir.

Bu çalışmada kurduğumuz çok nokta adsorpsiyon düzeneğinden aktif kömür için bulduğumuz $751,3 \text{ m}^2/\text{g}$ lık özgül yüzey alanı değeri yukarıda belirtildiği üzere literatür değerine çok yakın olduğundan, modifiye edilmiş tek nokta aletiyle çok nokta adsorpsiyon incelemelerinin sağlıklı olarak yapılabileceği sonucuna varılmaktadır.

II) Genelde yüksek yüzey alanlı katıların yüzey alanları Bölüm 3 de bahsedildiği gibi düşük sıcaklıklarda azot, argon ve kripton gibi gazların fizisorpsiyonuna dayanan ve standart bir yöntem olan gaz adsorpsiyonu ile B.E.T. yöntemine göre belirlenir. Ancak standart gaz adsorpsiyonu yönteminde vakum sistemi, manometre vs. gibi kısımlar gerektiğinden, yeterince duyarlı sonuç verecek bir çözeltilen adsorpsiyon yönteminin uygulanması, gaz adsorpsiyonundan daha kolaydır.

Çözeltilen adsorpsiyona dayalı yüzey alanı belirlemelerinde deneysel hata genellikle küçüktür ve belirsizlikler, doğru tektabaka değerini bulmaktan ve adsorplanan için doğru kesit alanını seçmekten ileri gelir. Eğer çözeltilen adsorpsiyonda düz platolu izoterm elde ediliyorsa uygulanan yöntem başarılı sonuç verir.

Metilen mavisinin sulu çözeltilen adsorpsiyonuna ilişkin Grafik 6.5 deki izotermler incelendiğinde, Giles⁽⁶¹⁾ nin sınıflandırmasındaki L-Tipine benzediği görülür. Giles'ye göre L-Tipi izotermlere Langmuir Tipi izotermler de denilmektedir. Bu tür izotermler, çözücü ile adsorplayıcı yüzey arasında kuvvetli bir etkileşme olmadığında gözlenebilmektedir.

Grafik 6.5 deki izotermleri katılara göre irdelersek, A.K.2183 ve M.E. Tip5 A daki izotermler Giles'nin L-2 alt grubuna, diğer katılar için izotermler ise L-5 alt grubuna giren izoterm tipleridir.

Everett⁽⁶³⁾ ise U-şeklindeki karma izotermlerin, Freundlich ve Langmuir denkleminde uymadığını, bu tür izotermlerin (5.9) ve (5.10) denklemleri gereği çözücü adsorpsiyonuna bağlı olmadığını ileri sürmüştür. Ama çoğu araştırmacılar, MM adsorpsiyonunun Langmuir türünden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Çözeltiden MM adsorpsiyonu, denel yöntem olarak kolay olmasına karşın, aşağıda belirtilen nedenlerden ötürü sonuçların yorumlanması oldukça zordur:

i) MM nin katı üzerindeki yönelmesindeki belirsizlik⁽⁶⁸⁾; katyonik bir boyarmadde olan MM molekülü sala benzer, bir katı üzerinde üç farklı temel yönelme göstererek farklı alanlar verir; bu değerler 135 A^{02} (düz adsorplanmış), 75 A^{02} (yandan adsorplanmış), $39,5 \text{ A}^{02}$ (sondan adsorplanmış) dır.

ii) Katı yüzeyinde dimerleşmenin olması; MM suda çözüldüğü zaman düşük derişimlerde ($< 10^{-6} \text{ M}$) esasen monomer olarak, daha yüksek derişimlerde (10^{-3} - 10^{-5} M) monomer-dimer dengesinde bulunur.⁽⁶⁸⁻⁷¹⁾ Bu monomer dimer oluşumundan dolayı, Grafik 6.3 de görüldüğü üzere Beer-Lambert yasasından beklenen ilişki elde edilemez.

iii) MM sulu çözeltide miseller halinde adsorplanır.⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾ Kritik misel derişiminin yukarısında adsorpsiyon özellikleri çoğu zaman değişir ve izoterimde kıvrılma olur. Bazı adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında bu kıvrılma, maksimum gösterdikten sonra azalır.

MM adsorpsiyonundaki bu belirsizliklerden ötürü, bu yönteme dayalı özgül yüzey alanı belirlemesi ve standart bir yöntem olan gaz adsorpsiyonundan elde edilen yüzey alan değerlerini karşılaştırmak çok anlamsız ve yanlış olacaktır. Çünkü azot molekülünün girebildiği mikro ve mezogözeneklere MM gibi büyük bir molekül giremez. Bu nedenle MM adsorpsiyonundan bulunan yüzey alanı değeri, gerçek yüzey alanı değerini yansıtan B.E.T. standart yöntemiyle elde edilenden daha küçük olmaktadır. (Bkz. Çizelge 6.11)

MM denel sonuçlarının Langmuir analizinden belirlenen b-Langmuir sabitlerinin, incelenen katıların yüzey alanlarının azalması sırasında azaldığı saptanmıştır. Bu durum Grafik 6.5 deki izoterm şekillerinden de yorumlanabilir. Ayrıca ele alınan katılar içinde M.E. Tip 5 A ve A.K. 2183 deki MM izotermleri düşük denge derişiminde hızla yükselerek bir maksimum verirken, diğer katılar da yavaş yükselerek daha büyük denge derişim aralıklarında maksimum vermektelerdir.

Ayrıca Çizelge 6.11 de görüldüğü gibi katılarda gözeneklilik azaldıkça MM yüzey alanı değerleri ve B.E.T.Tek Nokta sonuçları arasındaki farklılık azalmaktadır.

III) Çizelge 6.10 da görüldüğü gibi en büyük ıslanma ısısı M.E.Tip 5 A da görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur; çünkü M.E.Tip 5 A da dış yüzeye ek olarak, yapısındaki örgü boşluklarının %50 sini kapsayan suyu yeniden kazanması ıslanma ısısının büyük olmasına neden olmaktadır.

A.K.2183, apolar yüzey özellikli olduğu için suyla az ıslanmakta, bu ıslanma da gerek iç yüzeyinden gerekse yüzeyindeki hafif polarlıktan kaynaklanmaktadır.

Al_2O_3 (SCS 350) nin ıslanma ısısı ise dış yüzeye ek olarak iç yüzeye de bağlıdır.

Al_2O_3 (SCS 79), $\gamma-Al_2O_3$ ve kaolinde ıslanma ısısı sadece dış yüzeylerden kaynaklanır.

Islanma ısılarındaki bu farklılık ıslanma ısısına etki eden yüzey alanı ve iyon hidrasyonu ile açıklanabilir.

Ayrıca literatürde ıslanma ısısıyla yüzey alanı belirlenmesinde kullanılan katının 1 cm^2 sinin ıslanmasıyla açığa çıkan ısı değeri (h_w) nin çok geniş bir veri aralığını kapsadığı görülmektedir. Örneğin kaolinler için, $h_w = 508-668\text{ erg/cm}^2$, alüminalar içinse $314-837\text{ erg/cm}^2$ değerleri verilmektedir. (6,37) Bu değerler kullanılarak bulunan yüzey alanı değerlerinin kuşku götürceği açıktır.

Ama bunların ötesinde ıslanma ısısı yönteminin avantajı, katıların yüzey alanının tayinini tek bir deneyle gerçekleştirmesidir. Oysa B.T.E. standart yönteminde pek çok nokta almak zorunludur. Ayrıca ıslanma ısısı yöntemi adsorpsiyon izoterminin yorumlanmasından ileri gelen karmaşıklıklara ve belirsizliklere hedef olmaz.

IV) Sonuç olarak, katıların özgül yüzey alanını belirlemede adsorpsiyon temeline dayalı yöntemler arasında tam gerçek değeri vermese de yaklaşık geçerli değer vermesi, gerektirdiği alet ve malzeme açısından masrafsız oluşu ve zaman açısından çok pratik oluşu bakımlarından rutin ve karşılaştırmalı sonuçlar elde etmede B.E.T. tek nokta yöntemi üstünlüklere sahiptir.

Bunun yanısıra çözeltiden adsorpsiyona dayalı yöntemlere tamamlayıcı bir yöntem gözüyle bakılmalıdır. Sonuçlar tercihen her durumda gaz adsorpsiyonu yöntemiyle denetlenmelidir.

KAYNAKLAR

1. S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. I, Oxford University Press, London (1942).
2. E. A. Hauser, "Colloidal Phenomena", McGraw-Hill Comp., N.Y., London (1939).
3. J. J. Bikerman, "Surface Chemistry", Academic Press Inc. Publ., N.Y., (1948).
4. J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2nd. Ed., McGraw-Hill Comp., (1970).
5. "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Appendix-II, Part I and Part II, (Phys. Chem. Div., Comm. and Surface Chem., Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry), Butterworths, London (1975).
6. S. J. Gregg and K. S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, N.Y., London (1967).
7. J. M. Thomas and W. J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, N.Y., (1967).
8. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John-Wiley & Sons Inc., N.Y., (1961).
9. Z. Tez, "Çeşitli Yerli Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Yetenekleri", Doktora Tezi, A.Ü. Fen Fak., Fizikokimya Kürsüsü, Ankara (1977).
10. D. T. Ewing and C. E. Spurway, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4635 (1930).
11. J. Frenkel, Z. Phys., 26, 117 (1924).
12. S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience Publ., John-Wiley & Sons Inc., N.Y., (1964).
13. M. Katz, Adv. Catalysis, 5, 177 (1953).
14. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, N.Y., (1962).
15. D. A. Hougen and K. M. Watson, "Industrial Chemical Calculations", John-Wiley & Sons Inc., London (1947).
16. S. Glasstone, D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry", Macmillan & Co. Ltd., London (1960).
17. E. Robens, A. W. Czanderna and J. A. Pauhs, Powder Metall. Int., 12, 4 (1980).
18. J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, Chem. Eng. Series (1976).
19. Y. -Y. Huang, J. Catal., 25, 131 (1972).
20. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworths, London (1966).

21. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2267 (1916).
22. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1883 (1917).
23. M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, 115, 253 (1925).
24. R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phys. Soc.*, 31, 260 (1935).
25. K. S. W. Sing, *Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, Bd. 79; Nr. 9, 5, 724 (1975).
26. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, K. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure App. Chem.*, 57, 603 (1985).
27. S. Brunauer, L. S. Deming, W. A. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
28. N. K. Adam, "Physical Chemistry", 3rd. Ed., Oxford Univ. Press, London (1962).
29. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
30. G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 931 (1948).
31. C. Hamilton and D. Poland, *J. Chem. Phys.*, 74, 679 (1981).
32. P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1784 (1946).
33. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd. rev. enl. edn., (Undergraduate Chem. Vol. 9), Marcel Dekker Inc., London (1986).
34. A. L. Myers and G. Belfort, "Fundamentals of Adsorption", Engineering Foundation, N. Y., (1984).
35. J. Rose, "Dynamic Physical Chemistry", Sir Isaac Pitman & Sons Ltd., London (1961).
36. C. Orr, *Chem. Ing. Tech.*, 48, 680 (1976).
37. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd. Ed., Academic Press, London (1982).
38. D. P. Shoemaker and C. W. Garland, "Experiments in Physical Chemistry", McGraw-Hill Comp., N. Y., London (1962).
39. T. L. Hill, "Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, N. Y., (1960).
40. T. L. Hill, *Chem. Phys.*, 19, 275 (1946).
41. T. Allen, "Particle Size Measurement", Chapman & Hall, London (1975).
42. A. P. Karnaukhov, *J. Coll. Int. Sci.*, 103(2), 1311 (1985).
43. G. H. B. Lovell, "Surface Area Determination", *Proc. Soc. Chem. Ind.*, (1970).
44. F. M. Nelsen and F. T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, 30, 1387 (1958).
45. L. H. Cohan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 433 (1938).
46. J. Rose, "Advanced Physico-Chemical Experiments", Sir Isaac Pitman & Sons Ltd., London (1964).
47. B. P. Bering, M. M. Dubinin and V. V. Serpinsky, *J. Coll. Int. Sci.*, 21, 378 (1966).
48. M. M. Dubinin, *J. Coll. Int. Sci.*, 23, 487 (1967).

- 49.Y.Sarıkaya,H.Ceylan ve S.Alkış,"Killerin Özgül Yüzey Alanının Belir-
lenmesi",1.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri,21-26 Şubat 1983,Adana/Türkiye
Ç.Ü.,Adana,1984,s:58.
- 50.Z.Tez,"Moleküler Elekların Özellikleri ve Kullanım Alanları",Kimya Mühen-
disliđi,TMMOB-KMO,Ađustos,15-20(1975).
- 51.R.E.Kirk and D.F.Othmer,"Encyclopedia of Chemical Technology",Vol.7,
The Interscience Encycl.Inc.,N.Y.,(1950).
- 52.D.M.Ruthven,"Principles of Adsorption and Desorption Processes",Wiley-
Interscience,N.Y.,(1984).
- 53.H.Kutlu,"İnorganik Farmostik Kimya",İ.Ü.Eczacılık Fak.Farmostik Kimya
Kürsüsü,İstanbul(1981).
- 54.H.Yücel,"Adsorpsiyon Temel İşlemi ve Uygulamaları",Kimya Mühendisliđi,
TMMOB-KMO,108,5(1984).
- 55.M.Kuzvart'dan çeviri:T.İRkeç,"Kaolen Oluşumuna Genel Bakış",8.Uluslararası
Kaolen Sempozyumu ve Alünit Konferansı Bildirileri,Madrit-Roma,
7-16 Eylül 1977,MTA Enstitüsü Endüstriyel Hammaddeler Dairesi Yay.Ser.
No: 1,Ankara(1978).
- 56.K.Yurdakoç,"Bazı Yerli Kil Örneklerinin Çeşitli Fizikokimyasal Özellik-
lerinin ve Ni/Kil Katalizörler Üzerinde Benzen Hidrojenasyonunun
İncelenmesi",Doktora Tezi,D.Ü.Fen Bil.Enst.,Diyarbakır(1987).
- 57.R.E.Grim,"Clay Mineralogy",McGraw-Hill,N.Y.,London(1968).
- 58.R.E.Kirk and D.F.Othmer,"Encyclopedia of Chemical Technology",Vol.4,
The Interscience Encycl.Inc.,N.Y.,(1949).
- 59.R.Haul und G.Dümbgen,Chem.Ing.Tech.,32,349(1960).
- 60.W.Adhloch,"Schnellbestimmung der Oberfläche poröser Körper durch
Mehrschichtenadsorption",Diplomarbeit,Karlsruhe Universität,BRD,
(1973).
- 61.J.J.Kipling,"Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes",Academic
Press,N.Y.,London(1965).
- 62.I.D.Rattee and M.M.Breuer,"The Physical Chemistry of Dye Adsorption",
Academic Press,N.Y.,London(1974).
- 63.D.H.Everett,"IUPAC physical Chemistry Division,Reporting Data on Adsorp-
tion from Solution at the Solid-Solution Interface",Copenhagen(1983).
- 64.J.M.Haynes,Trans.Brit.Ceram.Soc.,60,6191(1961).
- 65.C.H.Giles,Tras.Faraday Soc.,62,1963(1966).

66. C.H.Giles, T.H. Mac Ewen, S.M. Makhwa and D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973 (1960).
67. C.H.Giles and A.S. Trivedi, *Chem. Ind.*, 1426 (1969).
68. J.J. Kipling and R.B. Wilson, *J. Appl. Chem.*, 10, 109 (1960).
69. C.H.Giles, I.A. Easton, R.B. McKay, G.C. Patel, N.B. Shah and D. Smith, *Tras. Faraday Soc.*, 62, 1963 (1966).
70. R.H. Taylor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35, 195 (1985).
71. D. Graham, *J. Phys. Chem.*, 59, 896 (1955).
72. H. Janert, *J. Agric. Sci.*, 24, 136 (1934).
73. B. Coughlan, W.M. Carroll and P. Kavanagh, *Chem. Ind.*, 738 (1977).
74. G. Peschel, P. Belouschek, B. Kress and R. Reinhard, *Prog. Coll. Poly. Sci.*, 65, 83 (1978)
75. L.A.G. Aylmore and J.P. Quirk, *Soil Sci.*, 102, 339 (1966).