]

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LEVULİNİK ASİDİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

AYSU AYDINLI

DANIŞMAN
Prof. Dr.İSMAİL İNCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 12.09.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli hocam Prof. Dr. İsmail İnci' ye, yüksek lisansa başlamama sebep olan ve bitirmem için beni teşvik eden, tez aşamasında her konuda desteğini ve bilgilerini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Melisa Lalikoğlu' na ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarıyla tezimi hazırlamama yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Nilay Baylan' a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi her türlü desteği sağlayan, bugünlere gelmemde payı çok büyük olan sevgili anneme ve öğrenime olan saygısıyla bana her türlü desteği gösteren sevgili eşime teşekkür ederim.

Haziran 2019 Aysu AYDINLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. ADSORPSİYON 3
2.2. ADSORPSİYON TÜRLERİ 4
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon 4
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon 4
2.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 5
2.3.1.Langmuir İzotermi 5
2.3.2.Freundlich İzotermi 6
2.3.3.Temkin İzotermi 7
3. MALZEME VE YÖNTEM **8**
3.1. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER 8
3.1.1. Katyon İyon Değiştirici Reçineler 9
3.1.2. Anyon İyon Değiştirici Reçineler 11
3.1.3. AMBERLİTE IRA- 67 12
3.1.4. AMBERLİTE IRA- 96 13
3.1.5. AMBERLİTE IRA- 400 13
3.2. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN UYGULAMALARI 14
3.3.LEVULİNİK ASİT 14
3.4.DENEYSEL YÖNTEM 17
4. BULGULAR **18**
4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 18
4.1.1. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 67 ile Adsorpsiyonu 18

4.1.1.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi *18*
4.1.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi *19*
4.1.1.3. Farklı Amberlite IRA- 67 Miktarlarının Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi *20*
4.1.1.4. Sıcaklık Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi *21*
4.1.2. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 96 ile Adsorpsiyonu 22
4.1.2.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi *22*
4.1.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi: *23*
4.1.2.3. Farklı Amberlite IRA- 96 Miktarlarının Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi *24*
4.1.2.4. Sıcaklık Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi *25*
4.1.3. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 400 ile Adsorpsiyonu 26
4.1.3.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi *26*
4.1.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi *28*
4.1.3.3. Farklı Amberlite IRA- 400 Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi *29*
4.1.3.4. Sıcaklığın Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi *30*
4.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 31
4.2.1.Levulinik Asidin Amberlite IRA- 67 Adsorpsiyonu İzotermleri 31
4.2.2.Levulinik Asidin Amberlite IRA- 96 Adsorpsiyonu İzotermleri 35
4.2.3.Levulinik Asidin Amberlite IRA- 400 Adsorpsiyonu İzotermleri 39
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 43
KAYNAKLAR 45
ÖZGEÇMİŞ 48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: İyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması. 9

Şekil 3.2: Katyon iyon değiştirici reçineye ait kimyasal yapı [29]. 10

Şekil 3.3: Katyon değiştirici reçinelerde iyon değişimi [31]. 10

Şekil 3.4: Anyon iyon değiştirici reçineye ait kimyasal yapı [29]. 11

Şekil 3.5: Amberlite IRA- 67 kimyasal yapısı [31]. 12

Şekil 3.6: Amberlite IRA- 96 kimyasal yapısı [31]. 13

Şekil 3.7: Levulinik asidin kimyasal yapısı [35]. 14

Şekil 3.8: Levulinik asidin kullanım alanları [38]. 15

Şekil 4.1: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 19

Şekil 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 20

Şekil 4.3: Farklı Amberlite IRA- 67 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi. 21

Şekil 4.4: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 22

Şekil 4.5: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 23

Şekil 4.6: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 24

Şekil 4.7: Farklı Amberlite IRA- 96 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi. 25

Şekil 4.8: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 26

Şekil 4.9: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 28

Şekil 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 29

Şekil 4.11: Farklı Amberlite IRA- 400 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi. 30

Şekil 4.12: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 31

Şekil 4.13: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. 33

Şekil 4.14: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi. 34

Şekil 4.15: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi. 37

Şekil 4.16: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi. 37

Şekil 4.17: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi. 38

Şekil 4.18: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi. 40

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: İyon değiştirici reçine çeşitleri. 11

Tablo 3.2: Amberlite IRA-67'nin önemli özellikleri.....12

Tablo 3.3: Amberlite IRA-96' nın önemli özellikleri.....13

Tablo 3.4: Amberlite IRA- 400' ün önemli özellikleri.....13

Tablo 4.1: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....19

Tablo 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 20

Tablo 4.3: Farklı Amberlite IRA- 67 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi. 21

Tablo 4.4: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 22

Tablo 4.5: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....23

Tablo 4.6: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 24

Tablo 4.7: Farklı Amberlite IRA- 96 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi. 25

Tablo 4.8: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 26

Tablo 4.9: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 27

Tablo 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 28

Tablo 4.11: Farklı Amberlite IRA- 400 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.....29

Tablo 4.12: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 30

Tablo 4.13: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....32

Tablo 4.14: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....32

Tablo 4.15: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....32

Tablo 4.16: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.....34

Tablo 4.17: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....35

Tablo 4.18: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....35

Tablo 4.19: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....36

Tablo 4.20: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....36

Tablo 4.21: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.....38

Tablo 4.22: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....39

Tablo 4.23: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....39

Tablo 4.24: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....39

Tablo 4.25: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....40

Tablo 4.26: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.....42

Tablo 4.27: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....42

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
q_e	: Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
t	: Zaman (dak)
Q_0	: Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b	: Langmuir izoterm sabiti
K_f	:Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
n	: Freundlich izoterm sabiti
K_t	:Temkin adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
b_t	: Temkin izoterm sabiti
^0C	: Celcius

ÖZET

LEVULİNİK ASİDİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYSU AYDINLI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr.İSMAİL İNCİ

Keto karbonil grubu ve asidik karboksil grubu içeren levulinik asit, kimya endüstrisinde geniş bir kullanım alanı olan çok yönlü önemli bir keto asittir. Çözücü, plastifiyan, stabilizatör, gıda aroması, hayvan yemi ve antifriz olarak kullanılmakta olup, tekstil, kaplama, baskı, polimer, ilaç endüstrilerinde ve bu alanlara ilave olarak sentetik reçine ve elyaf, naylon ve kauçuk, haşere ilacı, zararlı ot öldürücü ve hidrolik fren sıvısı üretiminde kullanılmaktadır.

Glikoz, galaktoz, sukroz, fruktoz, selüloz gibi karbonhidratların hidrotermal bozunması ile levulinik asit üretilebilir. Üretim prosesi iki basamaktan oluşmakta olup ilk basamağında, karbonhidrat kaynağı seyreltik mineral asit varlığında hidroksi metil furfural (HMF) oluşturmak üzere parçalanır ikinci aşamada ise hidroksi metil furfural hidroliz edilerek levulinik asit elde edilir. Bu proses esnasında yan ürün olarak formik asit ve asetik asit oluşur. Yan ürün oluşumu nedeniyle asit üretim verimi düşer, asidin geri kazanım maliyeti artar. Bu

nedenle sulu çözeltilerden, kimya endüstrileri ve atık sulardan, levulinik asidin ayırma ve geri kazanımı oldukça önemlidir.

Adsorpsiyon yöntemi ile karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ve atık sulardan ayrıştırılması diğer ayrıştırma yöntemlerine göre daha yüksek verim elde edilebilmesi ve daha ekonomik olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, levulinik asidin sulu çözeltilerinden çeşitli adsorbanlar kullanılarak (Amberlite IRA- 67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA- 400) adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemelerde adsorbanların dengeye gelmesi için gereken optimum süre hesaplanmış ve ardından başlangıç asit konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık, gibi parametreler değiştirilerek adsorpsiyon prosesine etkileri incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile deney sonuçlarının uyumu karşılaştırılarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır.

Haziran 2019, 64. sayfa.

SUMMARY

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF LEVULINIC ACID

M.Sc. THESIS

AYSU AYDINLI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute ofGraduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr.İSMAİL İNCİ

Levulinic acid is a keto acid consisting of a ketone carbonyl group and an acidic carboxyl group. It is an important versatile chemical thathas a wide range of applications in the industry. It is used as solvent, plasticizer, stabilizers, food flavoring, animal feed and antifreeze. It is extensively used in textile, coating, printing, polymer, pharmaceutical industries and also in the production of synthetic resins and fibers, nylon and rubber, pesticides, herbicides and the hydraulic brake fluids.

Levulinic acid can be produced by the hydrothermal degradation ofcarbohydrate containing substances. In the first step of this process,the carbohydrate source is hydrolyzed in the presence of dilute mineral acid to formhydroxymethyl furfural (HMF), and in the second step HMF is hydrolyzed to form levulinic acid. Formic acid and acetic acid occur as by products

during this process.With the generation of by-products, the acid production yield decreases and the complexity and cost of acid recovery process increases. Therefore, the removal and recovery of levulinic acid from aqueous solutions including chemical industries and wastewaters have been great importance.

The separation of carboxylic acids from aqueous solutions and wastewater by adsorption method is widely preferred because of higher yield and more economical than other separation methods.

In this thesis study, the removal of levulinic acid from its aqueous solutions using various adsorbents (Amberlite IRA-67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA- 400) will be investigated. In the experiments, firstly, the equilibrium adsorption time was determined, and then, initial levulinic acid concentrations, different temperature values and the effect of different adsorbent amount on adsorption was investigated. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were compared with the results of experiments and the adsorption mechanism was investigated.

June 2019,64pages.

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve iklim değişikliği hakkında endişelerin artması yenilenebilir enerji kullanımını artırmak için çalışmaların artmasına yol açmıştır. Fosil yakıtlar, temel enerji kaynağı olmasının yanı sıra, organik kimyasalların da önde gelen kaynağıdır. Petrol rafinerilerinde polimer gibi daha karmaşık moleküller için yapı taşları olarak bazı kimyasallar kullanılabileceği gibi, bir biyo- rafineride biyopolimerler ve diğer geniş moleküllerin üretiminde kullanılan çeşitli hammaddelerden elde edilen basit moleküller kullanılabilir. Levulinik asit hidroksi metil furfuraldan türetilmiş bir bileşik olup, umut verici bir kimyasal ara maddedir. 2004 yılında ABD Enerji Bakanlığı Biyokütle Programı tarafından biyokütleden elde edilip gelecek vadeden 12 kimyasal madde arasında listelenmiştir. Levulinik asidin potansiyeli son zamanlarda ortaya çıkmamıştır. Bileşik ilk olarak 1870' lerde tanımlanmış ve 1956'da, birçok levulinik asit türevini ve bunların potansiyel uygulamalarını gösteren ayrıntılı bir rapor yayınlanmıştır [1].

Levulinik asit kimya endüstrisinde dikkate değer bir potansiyelinin olmasına rağmen ticari boyutta kullanımda yüksek hacimlere ulaşamamıştır. Bunun sebebi araştırmaların birçoğunun 1940’ lı yıllardan önce yapılmış olması, hammaddelerin pahalı, verimin düşük ve saflaştırma ve ayırma işlemleri için ekipmanların yeterli olmamasıdır. Günümüzde fen ve teknoloji alanındaki gelişmelerin ve hammadde üretim kapasitesinin artmasıyla önemi unutulmuş olan levulinik asit üzerinde tekrar çalışmalar başlamıştır [2].

Keto karbonil grubu ve asidik karboksil grubu içeren levulinik asit, kimya endüstrisinde geniş bir kullanım alanı olan çok yönlü önemli bir keto asittir. Çözücü, plastifiyan, stabilizatör, gıda aroması, hayvan yemi ve antifriz olarak kullanılmakta olup, tekstil, kaplama, baskı, polimer, ilaç endüstrilerinde ve bu alanlara ilave olarak sentetik reçine ve elyaf, naylon ve kauçuk, haşere ilacı, zararlı ot öldürücü ve hidrolik fren sıvısı üretiminde kullanılmaktadır [3].

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ve atık sulardan ayrıştırılması için adsorpsiyon, ekstraksiyon, destilasyon, çöktürme, iyon değişimi, ters osmos, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodiyaliz ve membran ayırma gibi çeşitli ayırma işlemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Levulinik asidin sulu çözeltilerden ekstraksiyon, adsorpsiyon, nanofiltrasyon ve elektrodiyaliz yöntemleri ile ayrıştırılması literatürde incelenmiş ve rapor edilmiştir [3].

Organik asitlerin üretim maliyetlerini hammadde ücretleri ve bazı ilave giriş ücretleri oluşturmaktadır. Ancak istenilen ürünün saflaştırılarak ayırma işlemi maliyetleri tüm üretim maliyetinin %30-40' ını oluşturmaktadır. Bu nedenle organik asitlerin ekonomik geri kazanım maliyetinin iyileştirilmesi önem arz etmektedir [4].

Adsorpsiyon yöntemi, yüksek verim, kolay uygulama ve düşük maliyet etkileri nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bunun yanı sıra diğer ayırma yöntemleri fazla miktarda enerji ve çözücü gerektirdiği için çevreye zararlı olabilmektedir [5].

Fermentasyon veya hidroliz ile elde edilen organik asitlerin adsorpsiyonu anyon değiştirici reçineler ve polimer adsorbanlar kullanılarak yapılmaktadır [6]. Son zamanlarda, organik asitlerin saflaştırılmasında ve ayrıştırılmasında sentetik iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu reçineler üretilen asidi adsorbe ederek, asit ham çözeltinin diğer komponentlerinden ayrıştırmış olur. Ardından istenilen ürün yıkanarak geri kazanılır [7].

Adsorpsiyonu etkin bir şekilde tasarlamak ve ölçeklendirmek için, adsorpsiyon dengesini ve kinetiğini araştırmak gerekmektedir ve doğru bir şekilde tanımlayabilmek için matematiksel modeller geliştirilmelidir [6].

1. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon iki faz arasında bulunan ara yüzeyde ayrılmak istenen malzemenin birikmesi olayıdır. Birbirleriyle etkileşimde olan fazların çeşidine göre adsorpsiyon sıvı- sıvı, sıvı- katı, gaz- sıvı ve gaz- katı fazlar arasında gerçekleşebilir. Adsorplanan faz adsorbat olarak adlandırılırken, adsorpsiyon işlemini gerçekleştiren faz ise adsorban olarak adlandırılır. Adsorpsiyon iki fazın yüzeyinde ya da ara yüzeyinde meydana gelen konsantrasyon değişimi olarak da tanımlanabilir [8].

Adsorpsiyon toplu fazdan uzaklaştırılmak istenen bileşen molekülleri ile gözenekli katıların yüzeyi arasındaki etkileşimli kuvvetlerin fiziksel çekiminin sonucudur [9].

Adsorpsiyonun çevresel, teknolojik ve biyolojik birçok alanda kullanılmasının yanı sıra kolay uygulanabilir olması endüstri ve çevre koruması açısından büyük önem arz etmektedir [10]. Özellikle suda çözünemeyen kirliliklerin giderilmesinde yaygın olarak adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır [11].

Adsorpsiyon diğer ayırma işlemlerine göre oldukça avantajlıdır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir; yüksek verim, kolay uygulanabilirlik ve düşük maliyet. Ayrıca diğer ayırma işlemleri yüksek enerji ve çözücü kullanımı nedeniyle çevreye zararlı olabilmektedirler [12].

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

-pH

-Sıcaklık

-Adsorbatın yapısı ve konsantrasyonu

-Adsorban miktarı

-Adsorbanın molekül büyüklüğü

-Yüzey alanı

2.2. ADSORPSİYON TÜRLERİ

Adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Herhangi bir katı veya sıvının yüzeyinde bulunan atomlar, yüzey düzlemine normal olan dengesiz çekim kuvvetlerine maruz kalır. Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası zayıf çekim kuvvetleri ile alakalıyken, kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) adsorban molekülün yüzeyinde meydana gelen kimyasal bağlar ile ilgilidir [13].

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbat- adsorban arasındaki etkileşim zayıf van der Waals kuvvetleri ile olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat yüzeyi tamamen kaplar, ancak katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez. Bu sayede katı adsorbanların yüzey alanlarını ölçme imkanı elde edilebilmektedir. Aralarında zayıf etkileşimler bulunduğu için adsorban adsorpsiyon sonrası kolaylıkla geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir [8, 13].

Fiziksel adsorpsiyon elektron paylaşımı ya da transferi içermediğinden etkileşimli türlerin yapısı bozulmaz. Etkileşimler geri dönüşümlüdür ve aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon için gereken aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gereken sıcaklık kimyasal adsorpsiyona göre daha düşüktür [8].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorban yüzey molekülleri ile adsorplanan moleküller arasında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyondan ileri gelmektedir. Adsorbat molekülleri yüzeyde van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar tarafından tutulmaktadır.

Kimyasal bağ meydana geldiği için kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Aktivasyon enerjisi gerektirmesi nedeniyle tepkime fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaştır. Tek tabakalı ve tersinmez olup, adsorban ya da adsorbatın tekrar kullanılabilmesi mümkün değildir [8, 14].

2.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon izotermleri sabit sıcaklık ve pH değerinde bir maddenin sulu gözenekli ortamdan ya da sulu ortamdan katı faza taşınımını tanımlayan eğrilerdir. Fizikokimyasal parametrelerle birlikte termodinamik varsayımlar, adsorbanların yüzey özellikleri ve geçirgenlik derecesi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon izotermleri bir çözelti içerisinde kalan kimyasal miktarını karakterize etmek için kullanılır ve adsorpsiyonun mekanizmasını anlayabilmek için gereklidir [15, 16, 17].

Adsorpsiyon denge eşitliğini ve deneysel verileri analiz edebilmek için birçok izoterm modeli geliştirilmiş olup, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich–Peterson, Sips, Frumkin bu izoterm modellerinden bazılarıdır [18]. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyon süreci açıklanmış ve modeller hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

2.3.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanında çalışmaları ile bilinen Amerikalı Irwing Langmuir tarafından geliştirilen izoterm modelidir [19]. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyonun adsorban üzerinde bazı bölgelerde gerçekleştiği varsayılır ve bu model tek tabakalı birçok adsorpsiyon prosesine kolaylıkla uygulanabilir [20].

Langmuir izoterm modelinde yer alan bazı varsayımlar şöyledir [19, 21]:

- Adsorpsiyon tüm yüzeyde değil, yüzeyde belli bölgelerde meydana gelir ve bu bölgelerin tamamının dolduğu an maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiş olur.
- Yüzey enerjisi homojendir yani katı yüzeyindeki tüm noktalarda aktivasyon enerjisi aynıdır.
- Adsorbe edilen atom ya da moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon sadece yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgelerinde tek tabaka halinde oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.

Katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterm modeli aşağıdaki denklem ile gösterilir [22, 23];

$$q_e = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (1.1)$$

q_e: birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

Q_o: adsorbanın tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

b: Langmuir sabitidir.

(1.1) numaralı denklem lineerleştirildiğine (1.2) ve (1.3) numaralı denklemler elde edilmiş olur.

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{b*Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b*Q_0}\right) * \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (1.3)$$

Deneysel verilerden yararlanılarak $1/q_e - 1/C_e$ veya $C_e/q_e - C_e$ grafikleri çizilir. Elde edilen grafikler yorumlanarak adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olup olmadığı belirlenir.

2.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli heterojen yüzey adsorpsiyonunu ve çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için Alman fizikçi Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilen izoterm modelidir. Özellikle yüksek ve orta dereceli konsantrasyonlardan elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu bilinmektedir [24].

Adsorban ile adsorbat arasında oluşan kimyasal bağ yani kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, Freundlich izotermi basit fiziksel adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır[25]. Freundlich izotermi heterojen katı faz kapasitesi ile dengedeki sıvı faz arasındaki ilişkiyi verir [26].
Katı- sıvı faz adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.4)$$

q_e: denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

C_e: sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L)

K_f ve 1/n: Freundlich izoterm sabitleridir, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi verirler.

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde lineerleştirilebilir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e (1.5)$$

Yapılan deneysel çalışmalardan faydalanılarak log q_e – log C_e grafiği çizilir. Freundlich sabitleri K_f ve n bu grafikten bulunur.

2.3.3. Temkin İzotermi

Adsorban- adsorbat arasındaki ilişkiyi açıklayan bu model Temkin ve Pyzev tarafından geliştirilmiştir. Bu etkileşim sonucu adsorpsiyon tabakasında yer alan tüm aktif merkezler doldukça adsorpsiyon sıcaklığı lineer olarak azalmaktadır [27].

Temkin izoterm denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = B * \ln(K_t * C_e); \; B = \frac{R*T}{b_t} (1.6)$$

q_e:denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

b_t: Temkin izoterm sabiti(J/mol)

B: adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabiti

R:ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: ortam sıcaklığı (K)

K_t: Temkin izoterm sabiti (L/g)

Bu denklem lineerleştirildiğinde aşağıdaki denklem elde edilir:

$$q_e = \mathrm{B} * \log K_t + B * \ln C_e (1.7)$$

Deneysel verilerden yararlanılarak q_e–ln C_e grafiği çizilir ve bu grafikten yararlanılarak K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanır.

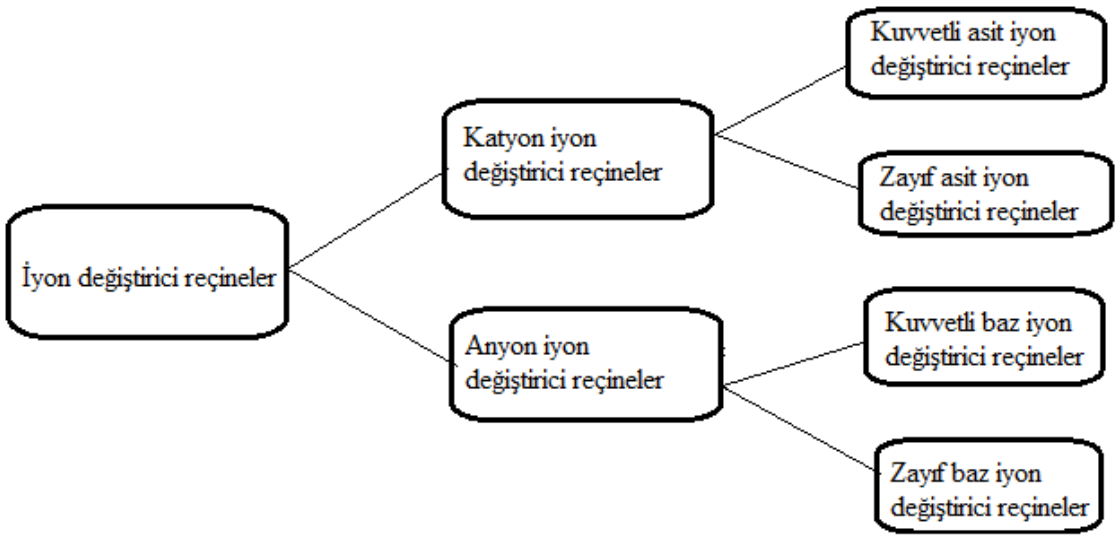
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

İyon değiştirici reçineler asidik ya da bazik fonksiyonel grup içeren, sulu çözeltilerde etrafını saran iyonlarla iyon değişimi yapabilen ve suda çözünmeyen polimer malzemelerdir. Katyon ya da anyon olarak iyon değiştirebilir yapısından dolayı katyonik ve anyonik reçineler olarak sınıflandırılabilir. Polimer matrisindeki ikincil ya da üçüncül fonksiyonel grup baz olursa zayıf bazik iyon değiştirici reçine, dördüncül grup amonyum grubu olursa kuvvetli anyon iyon değiştirici reçine ve sülfonik asit grubu içeriyorsa kuvvetli katyon iyon değiştirici reçine, karboksilik asit grubu içeriyorsa zayıf katyon iyon değiştirici reçine olarak adlandırılır. Asidik ya da bazik gruba yapılan bir etki iyon değiştirici malzemenin adsorpsiyon özelliklerinde değişikliğe sebep olabilir. Bu sayede iyon değiştirici reçine seçimi ile ihtiyacımız olan adsorpsiyon verimine ulaşmamız mümkün olabilmektedir[28, 29].

İyon değiştirici reçinenin etkinliği:

- Çapraz bağlanma derecesi
- Gözenekli yapı
- Asit- baz kuvveti
- Stabilite
- Saflık ve partikül boyutu gibi fiziksel özelliklere bağlıdır.



Şekil 3.1: İyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması.

Çapraz bağlı polistiren ve polimetakrilat yapılı polimerler yaygın olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerdir. İyon değiştirici reçineler bir sıvı ile karıştırıldığında sıvı içerisinde yer alan iyonlar polielektrolitteki zıt yüklü iyonlarla yer değiştirir ve sıvıdan fiziksel olarak ayrılmış olur.

Aşağıda yer alan fonksiyonel gruplar göz önünde bulundurularak adsorban reçine seçimi yapılabilir [30] :

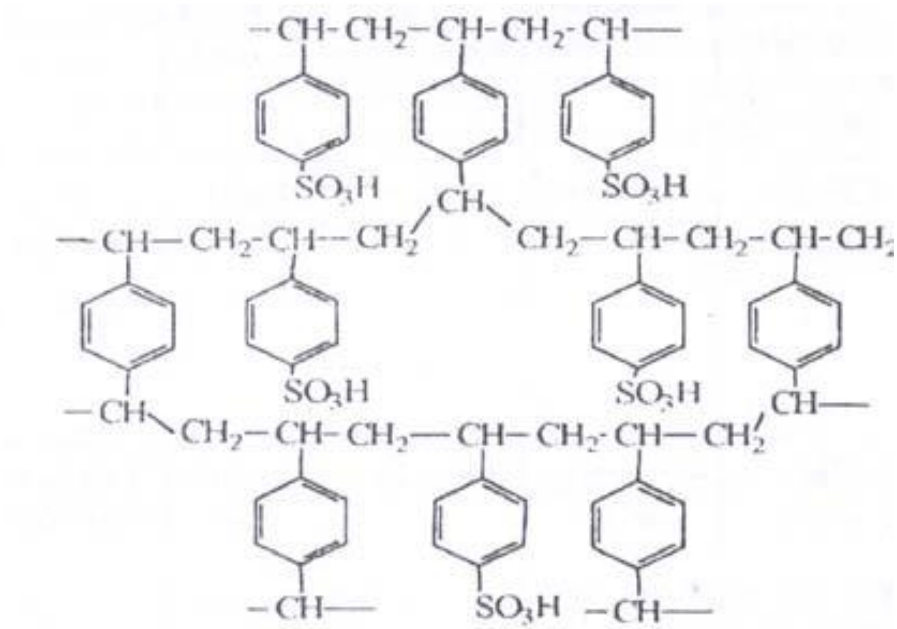
- -COOH, $–COO^-$ olarak zayıf iyonize olur
- $-SO_3H$, $-SO_3^-$ olarak kuvvetli iyonize olur
- $-NH_2$ proton alır, zayıf NH_3^+oluşur
- Sekonder ve tersiyer amin gruplarıproton alır, zayıf grup oluşur

3.1.1. Katyon İyon Değiştirici Reçineler

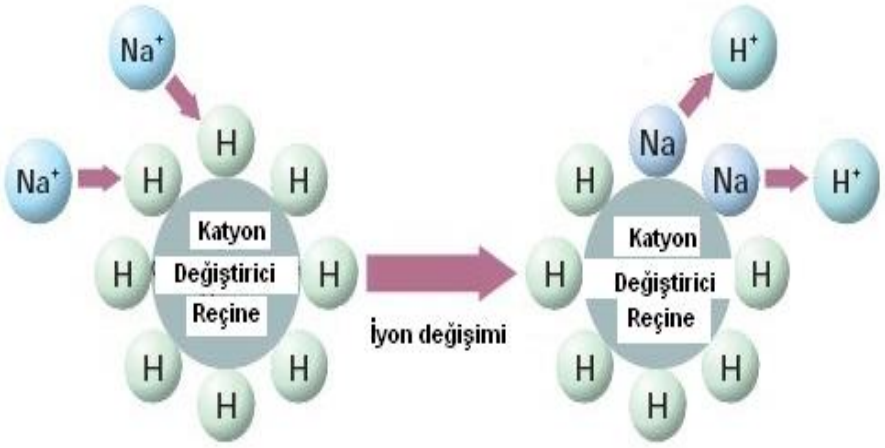
Katyon iyon değiştirici reçineler, kovalent olarak bağlanmış negatif yüklü fonksiyonel grupları ve pozitif yüklü iyonları değiştirir.

C^+katyonu içeren sıvı çözeltiye R- -ex+ iyon değiştirici ilave edilirse, katyon değişimi aşağıdaki reaksiyon ile gösterilebilir [29]:

$R\text{-}\text{-}ex^{+} + C^{+}R \rightleftharpoons C^{+} + ex^{+}$ (3.1)



Şekil 3.2: Katyon iyon değiştirici reçineye ait kimyasal yapı [29].



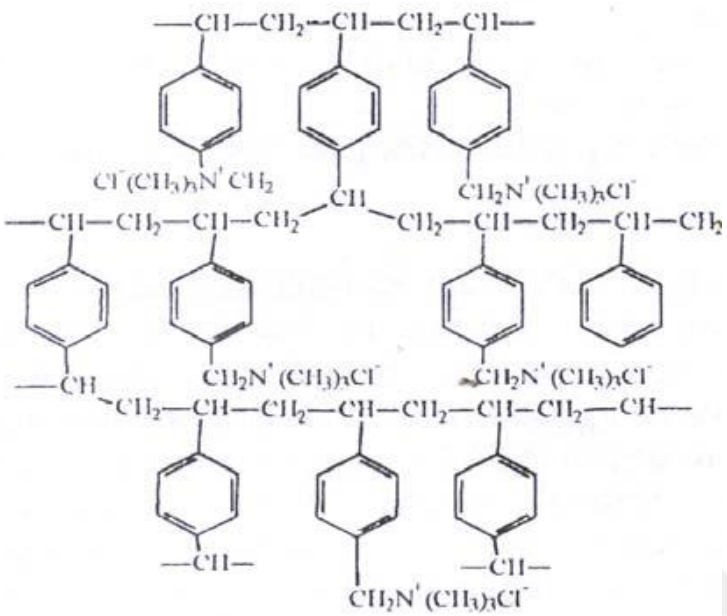
Şekil 3.3: Katyon değiştirici reçinelerde iyon değişimi [31].

Katyon iyon değiştirici reçineler zayıf ve kuvvetli asit katyon iyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrılır.

3.1.2. Anyon İyon Değiştirici Reçineler

Anyon değiştirici reçineler pozitif yüklü fonksiyonel grup içerirler ve negatif yüklü iyonlarla iyon değişimi gerçekleşir. Bu reaksiyon aşağıdaki tepkime ile gösterilebilir:

$$R - ex^- + A^-R^+ \Longrightarrow - A^- + ex^- \quad (3.2)$$



Şekil 3.4: Anyon iyon değiştirici reçineye ait kimyasal yapı [29].

İyon değiştirici reçinelere ait özet aşağıdaki tabloda yer almaktadır:

Tablo 3.1:İyon değiştirici reçine çeşitleri.

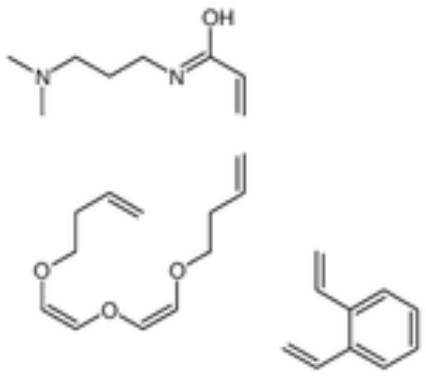
Reçine Türü	Kimyasal Yapı
Kuvvetli asidik katyon iyon değiştirici	R-SO3-H^+
Zayıf asidik katyon iyon değiştirici	R-COO-Na^+
Kuvvetli bazik anyon iyon değiştirici	[φ-CH_2N-$(CH_3)_3$+]Cl-
Zayıf bazik anyon iyon değiştirici	[φ-NH-(R)]Cl-

3.1.3. AMBERLİTE IRA- 67

Amberlite IRA- 67 akrilik jel yapılı zayıf baz anyon değiştirici bir reçinedir. Yüksek ve hızlı adsorplama kapasitesi, mükemmel fiziksel stabilite, polistirenik zayıf baz reçinelerden daha bazik oluşu ve organik kirliliklere karşı yüksek dayanım özellikleri sayesinde en çok kullanılan reçinelerden biri olmuştur. Esnek akrilik yapısı organik molekül içeren çözeltilerde oldukça verimli adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi yapılmasını sağlar.

Tablo 3.2: Amberlite IRA-67'nin önemli özellikleri.

Molekül Formülü	$C_4H_6O_6$
Fonksiyonel Grup	Tersiyer amin
Fiziksel Formu	Tanecikli yapı yarı saydam beyaz küreler
Matris Yapı	Çapraz bağlı akrilik jel yapı
Diğer Adlandırılması	2,3 Dihidroksibütandionik Asit
Molekül Ağırlığı	150,087 g/mol
Erime Noktası	171-174 °C
Çözünürlüğü	1.33kg/l (L ve D TA)
Yoğunluğu (20 °C)	1.788 g/cm^3
Asitlik (pKa)	2,89



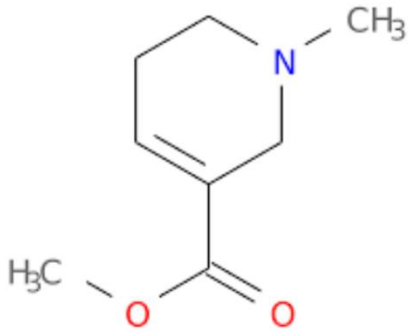
Şekil 3.5: Amberlite IRA- 67 kimyasal yapısı [31].

3.1.4. AMBERLİTE IRA- 96

Amberlite IRA- 96 makro ağ yapılı bir zayıf baz anyon değiştirici reçinedir. Yüksek gözenekli yapısı büyük organik moleküllerin adsorpsiyonunda kolaylık sağlar.

Tablo 3.3: Amberlite IRA-96' nın önemli özellikleri.

Fonksiyonel Grup	Tersiyer amin
Fiziksel Formu	Tanecikli yapı opak küreler
Matris Yapı	Stiren divinil benzen kopolimer



Şekil 3.6: Amberlite IRA- 96 kimyasal yapısı [31].

3.1.5. AMBERLİTE IRA- 400

Amberlite IRA- 400 büyük gözenekli yapıya sahip, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinedir. Çapraz bağlı polistiren yapıdadır, yüksek rejenerasyon verimi ve adsorplama kapasitesine sahiptir.

Tablo 3.4: Amberlite IRA- 400' ün önemli özellikleri.

Fonksiyonel Grup	Kuarterner amin
Fiziksel Formu	Açık sarı yarı saydam küreler tanecikli yapı
Matris Yapı	Stiren divinil benzen kopolimer
Yoğunluğu (20 °C)	1,05 g/cm^3

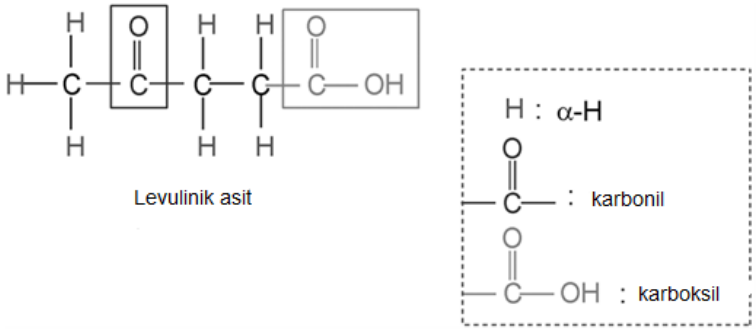
3.2. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN UYGULAMALARI

İyon değişimi teknolojisi son yıllarda birçok endüstride kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknoloji çözeltilerin içerisinde yer alan çözünmüş iyonları çeşitli fiziksel formlarda bulunan iyon değiştirici malzemelerle ortamdan adsorplayarak saflaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Temel mantığı çözelti içerisinde bulunan iyonlarla ayrılmak istenen iyonların eşit oranda yer değiştirmesidir. Buradan yola çıkarak iyon değiştirme reaksiyonları ile bir çözeltide yer alan tüm iyonların ya da seçilen iyonların ayrılması sağlanmış olur.

İyon değiştirme reaksiyonlarından çok çeşitli endüstriler yararlanmaktadır. Esas olarak saflaştırma amaçlı kullanılıyor olsa da nükleer endüstri atıklarından uranyum ve plutonyum gibi değerli kimyasalların ayrılması ve ekstrakte edilmesi işlemlerinde kullanılmaktadır. Suyun demineralizasyonu ve su yumuşatma en çok bilinen iyon değiştirme uygulamalarıdır. Bu uygulamalara ek olarak, petrokimya ve kimya endüstrisinde analitik kimya uygulamaları ve organik inorganik kimyasalların saflaştırılmasında, ilaç endüstrisinde tat maskelemede, endüstriyel atık sulardan istenmeyen katyon ve anyonların giderilmesinde, içecek ve yiyecek endüstrilerinde iyon değiştirme teknolojileri uygulanmaktadır [32, 33].

3.3.LEVULİNİK ASİT

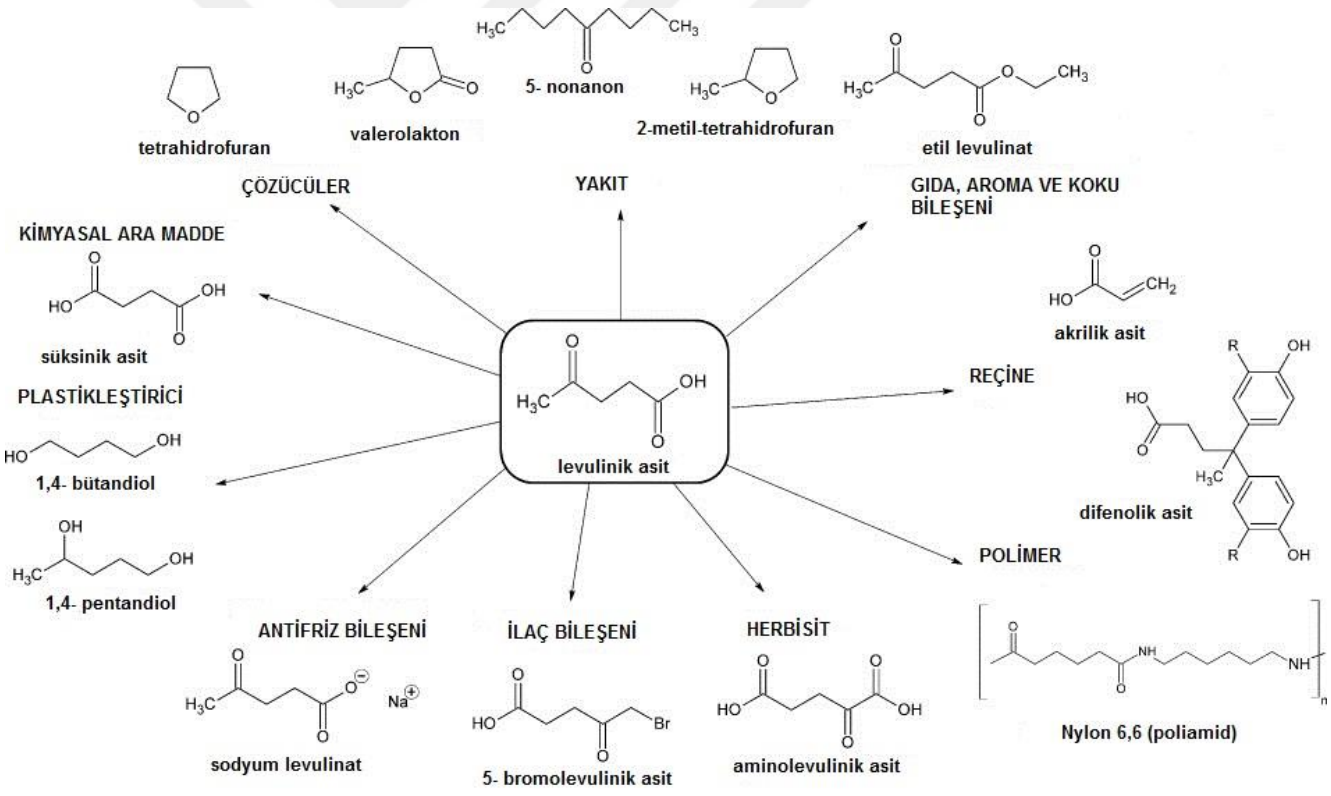
Levulinik asit, keto- karbonil grubu ve asidik karboksil grubu içeren kısa zincirli yağ asididir. Çok yönlü bir biyokütle türevi kimyasal olan levulinik asit yakıt katkı maddesi sentezi, çözücü, monomer, polimer reçine, mürekkep ve kaplama malzemeleri gibi birçok kimyasalın üretiminde kullanılabilmektedir[34].



Şekil 3.7: Levulinik asidin kimyasal yapısı [35].

Normal şartlar altında levulinik asit erime noktası 37 ºC, kaynama noktası 246 ºColan renksiz kristal yapılı bir kimyasaldır. Yüzey gerilimi 39,7 dyne/ cm (25 ºC), buharlaşma ısısı 0,58 kJ/ mol (150 ºC), erime ısısı 79,8 J/mol dür. Su, etanol, dietil eter, aseton ve bir çok organik çözücüde kolaylıkla çözünebilir [36].

Levulinik asidin yapısındaki karbonil grubunda bulunan karbon- oksijen çift bağı güçlü polariteye sahiptir ve oksijen atomu karbon atomuna kıyasla elektronu daha fazla çekmektedir. Bu nedenle p elektronu elektronegativitesi daha fazla olan oksijen atomuna transfer olur. Böylelikle karbon atomunun merkezi pozitif yüklenir. Elektrofilik karbon atomu merkezi karbonil grubunun gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynar. Bunların yanı sıra yüksek oranda aktif bölgelere sahip olan levulinik asit birçok değerli kimyasalın üretiminde kullanılmaktadır [37].



Şekil 3.8: Levulinik asidin kullanım alanları [38].

Biyokütledenlevulinik asit üretiminin birçok yolu mevcuttur ve aşağıdaki gibi listelenebilir;

- Enzim ya da asit katalizörlüğünde polimerik karbonhidratların heksoza dönüşümü, ardından asit katalizörlüğünde HMF, ardından levulinik aside dönüşümü

- Furfuril alkolün hidrolizi
- Furfuralin halka bölünmesi
- Doymamış hidrokarbonların ozonlanması
- 5- metil furfuralin hidrojen peroksit ile formik asit varlığında oksidasyonu
- 4- difenil metil butirolaktonun grignard reaktifi metil magnezyum iyodür ile indirgenmesi [39].

3.4.DENEYSEL YÖNTEM

Levulinik asidin Amberlite IRA- 67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA- 400 iyon değiştirici reçineleri ile adsorpsiyon denemeleri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile çalkalamalı su banyosunda 25 ºC ve 150 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonunda çözelti süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüş ve süzülen çözeltideki asit konsantrasyonunu bulmak için fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 M NaOH kullanılarak titre edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası denge durumundaki asit miktarı ve uzaklaştırılan asit yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\mathrm{qe} = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \tag{3.3}$$

$$\%Uzaklaştırılan\ asit\ yüzdesi = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \tag{3.4}$$

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında levulinik asidin seyreltik sulu çözeltilerinden Amberlite IRA-67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA-400 reçineleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle ayrılması incelenmiştir.

4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Adsorpsiyon denemelerine öncelikle %10' luk levulinik asit kullanılarak başlanmıştır. Amberlite IRA-67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA-400 reçineleri kullanılarak %10' luk levulinik asidin dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Ardından reçine miktarları, sıcaklık, çözelti derişimi gibi parametreler değiştirilerek adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

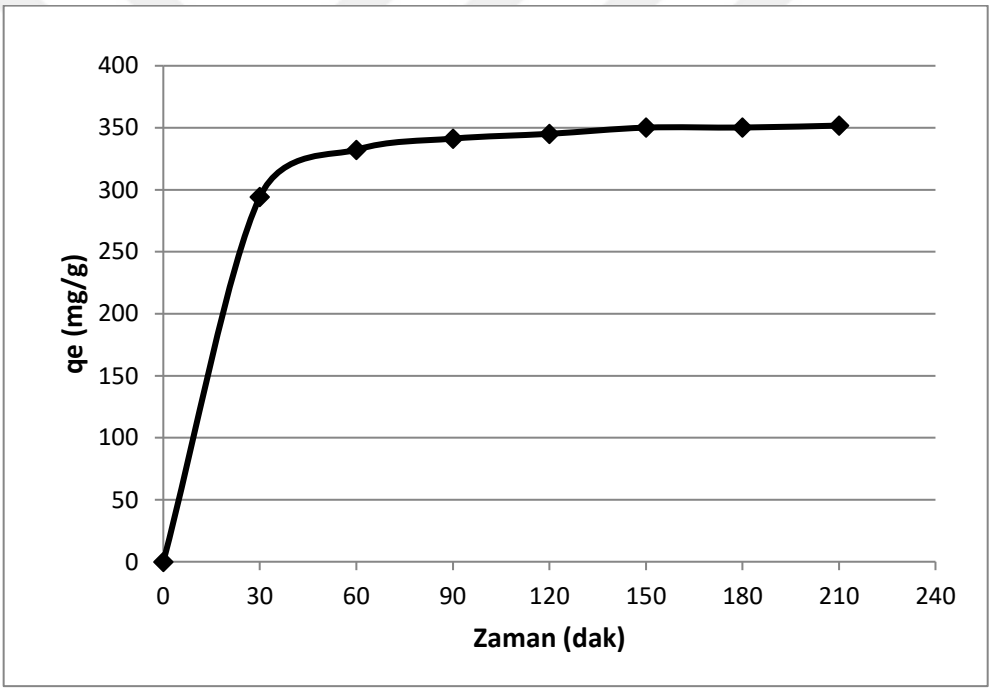
4.1.1. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 67 ile Adsorpsiyonu

4.1.1.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Levulinik asidin dengeye gelme süresini belirlemek için; %10' luk yaklaşık 5 ml levulinik asit çözeltisi içerisine 0,1 gr Amberlite IRA- 67 adsorbanı ilave edilerek 7 adet numune hazırlanmıştır. Bu numuneler 25 ^{o}C ve 150 rpm' de çalkalamalı su banyosuna konarak sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210. dakikalarda örnekler alınarak süzülmüştür. Alınan örnekler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucu elde edilen veriler kullanılarak levulinik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Levulinik asit adsorpsiyonunun ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde artarak 120 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş olup sonuçlar Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 de yer almaktadır. Yapılan bu çalışmaya göre levulinik asidin Amberlite IRA- 67 reçinesi ile adsorpsiyonu için optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-67(g)	Zaman (dk)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,844	9,80	98,00	0,1001	30	0,7938	92,18	**294**	5,94
0,844	9,80	98,00	0,1005	60	0,7866	91,34	**332**	6,79
0,844	9,80	98,00	0,1003	90	0,7856	91,23	**341**	6,91
0,844	9,80	98,00	0,1005	120	0,7847	91,12	**345**	7,02
0,844	9,80	98,00	0,1004	150	0,7850	91,15	**350**	6,99
0,844	9,80	98,00	0,1006	180	0,7848	91,13	**350**	7,01
0,844	9,80	98,00	0,1006	210	0,7843	91,07	**352**	7,07



Şekil 4.1: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

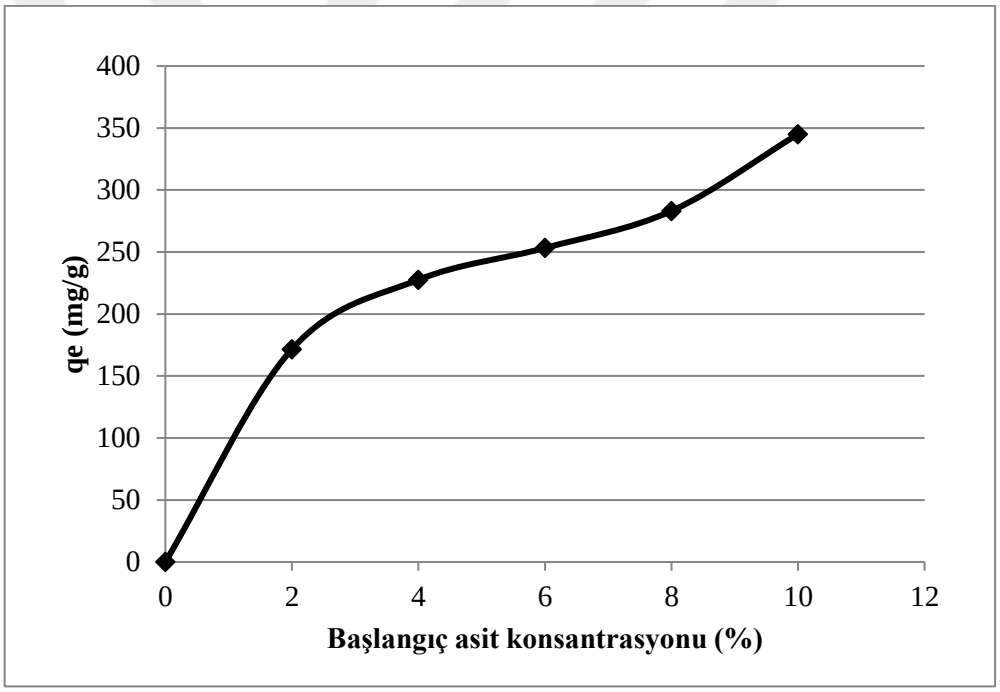
4.1.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Levulinik asidin başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek üzere %2, %4, %6, %8 ve %10 derişimlerine sahip levulinik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 5' er ml alınan örnekler üzerine 0,1 gr Amberlite IRA- 67 ilave edilerek 25 ºC' de bir önceki çalışmada belirlenen optimum sürede, 120 dk' da, adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2 ve Şekil 4.2 de görüleceği üzere elde edilen değerlere göre,

başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorbe olan asit miktarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Ce (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Adsorban Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Asit Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,18	2,06	1,71	20,60	0,1014	0,1472	17,09	172	17,02	25
0,34	3,94	3,48	39,40	0,1015	0,2994	34,76	228	11,77	25
0,52	6,08	5,56	60,80	0,1014	0,4789	55,61	253	8,54	25
0,70	8,13	7,55	81,30	0,1010	0,6503	75,52	283	7,11	25
0,84	9,80	9,11	98,00	0,1005	0,7779	91,12	345	7,02	25



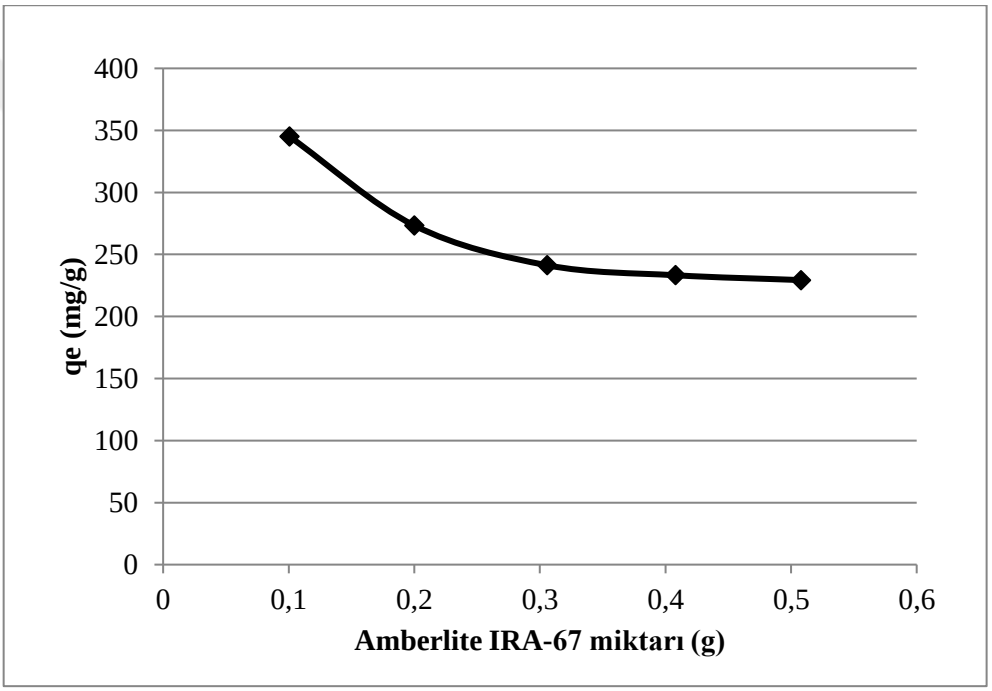
Şekil 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.1.3. Farklı Amberlite IRA- 67 Miktarlarının Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarı değişiminin etkisi araştırılmak üzere, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 gr Amberlite IRA- 67 örneklerine yaklaşık 5' er ml %10' luk levulinik asit çözeltisi ilave edilerek 25 ^{o}C ve optimum süre olan 120 dk' da adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.3' te yer almaktadır. Yapılan çalışma sonucu adsorban miktarı arttıkça adsorbe edilen asit miktarı azalmıştır.

Tablo 4.3: Farklı Amberlite IRA- 67 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-67 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,84	9,80	98,00	0,1005	0,7847	91,12	345	7,02	25
0,85	9,90	99,00	0,2000	0,7596	88,21	273	10,90	25
0,85	9,90	99,00	0,3057	0,7258	84,28	241	14,87	25
0,85	9,90	99,00	0,4080	0,6893	80,04	233	19,15	25
0,85	9,90	99,00	0,5078	0,6528	75,80	229	23,43	25



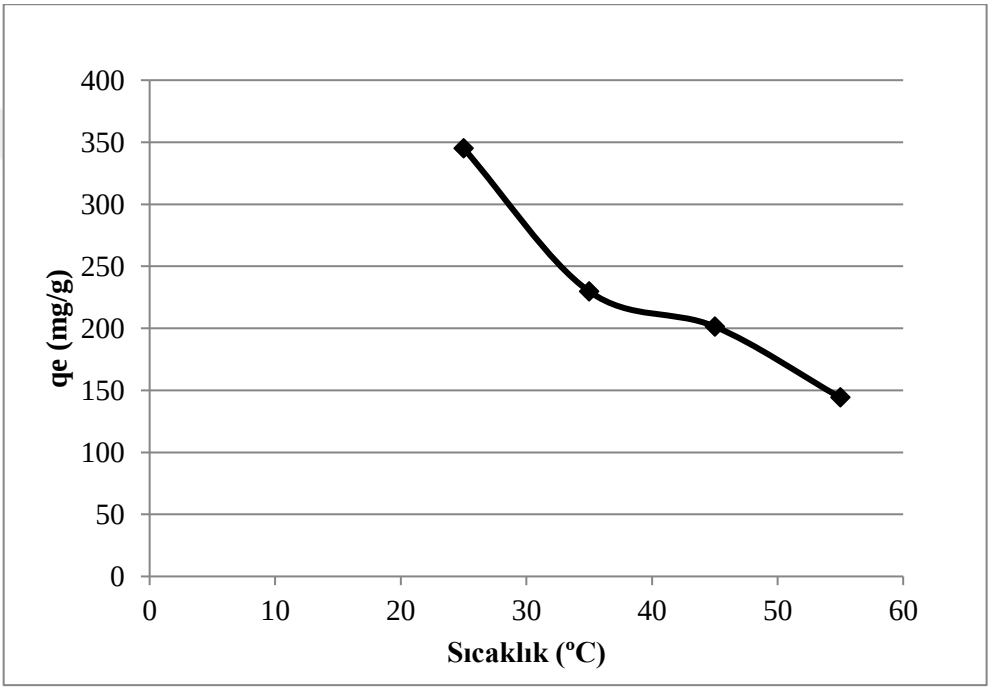
Şekil 4.3: Farklı Amberlite IRA- 67 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.1.1.4. Sıcaklık Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonu üzerinde etkisinin incelendiği denemeler, 5 ml %10' luk levulinik asit çözeltisi ve 0,1 g Amberlite IRA- 67 kullanılarak sırasıyla 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda yapılmıştır. Adsorpsiyon, yapılan kinetik çalışmada belirlenen 120 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.4 ve Şekil 4.4' te verilmiştir. Bu çalışma sonucu sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4.4: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-67 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,84	9,80	98	0,1005	0,7847	91,12	345	7,02	25
0,85	9,90	99	0,1011	0,8127	94,37	230	4,68	35
0,85	9,90	99	0,1002	0,8177	94,95	201	4,09	45
0,85	9,90	99	0,1007	0,8275	96,09	144	2,94	55



Şekil 4.4: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.2. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 96 ile Adsorpsiyonu

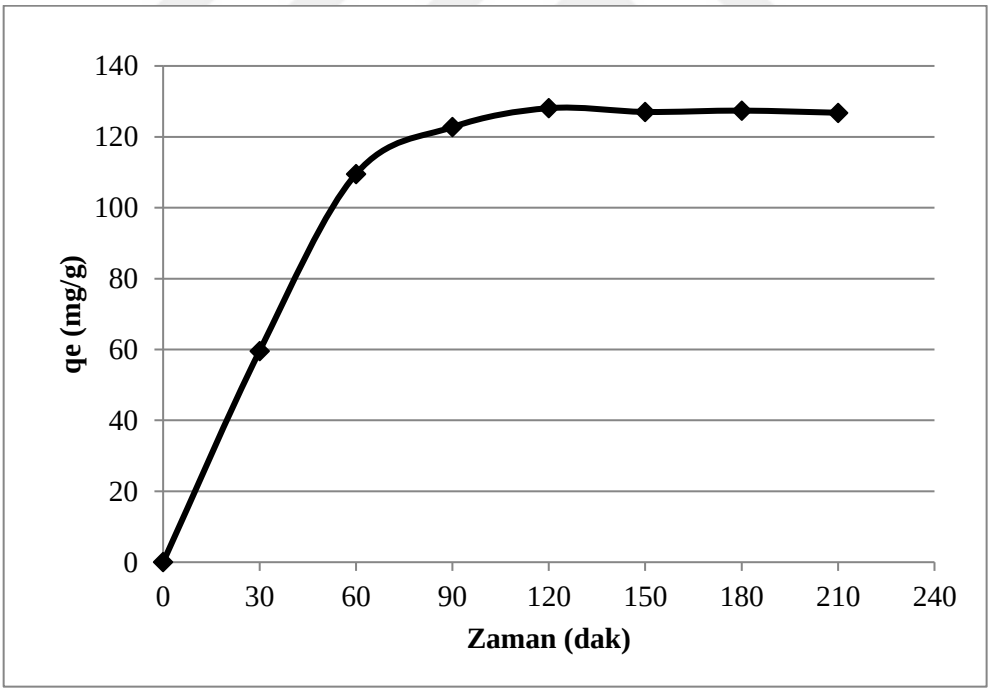
4.1.2.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Levulinik asidin dengeye gelme süresini belirlemek için; %10' luk yaklaşık 5 ml levulinik asit çözeltisi içerisine 0,1 gr Amberlite IRA- 96 adsorbanı ilave edilerek 7 adet numune hazırlanmıştır. Bu numuneler 25 ºC ve 150 rpm' de karıştırıcıya konarak sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210. dakikalarda örnekler alınarak süzülmüştür. Alınan örnekler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucu elde edilen veriler kullanılarak levulinik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Levulinik asit adsorpsiyonunun ilk 60 dakikada hızlı bir şekilde artarak 120 dakikada dengeye ulaştığı

belirlenmiş olup sonuçlar Tablo 4.5 ve Şekil 4.5 te yer almaktadır. Yapılan bu çalışmaya göre levulinik asidin Amberlite IRA- 96 reçinesi ile adsorpsiyonu için optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-96(g)	Zaman (dk)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,844	9,80	98,00	0,1004	30	0,8006	92,97	**251**	5,13
0,844	9,80	98,00	0,1000	60	0,7910	91,85	**309**	6,27
0,844	9,80	98,00	0,1006	90	0,7842	91,06	**348**	7,08
0,844	9,80	98,00	0,1004	120	0,7836	91,00	**349**	7,15
0,844	9,80	98,00	0,1001	150	0,7840	91,04	**357**	7,10
0,844	9,80	98,00	0,1000	180	0,7837	91,01	**357**	7,14
0,844	9,80	98,00	0,1009	210	0,7830	90,93	**352**	7,22



Şekil 4.5: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

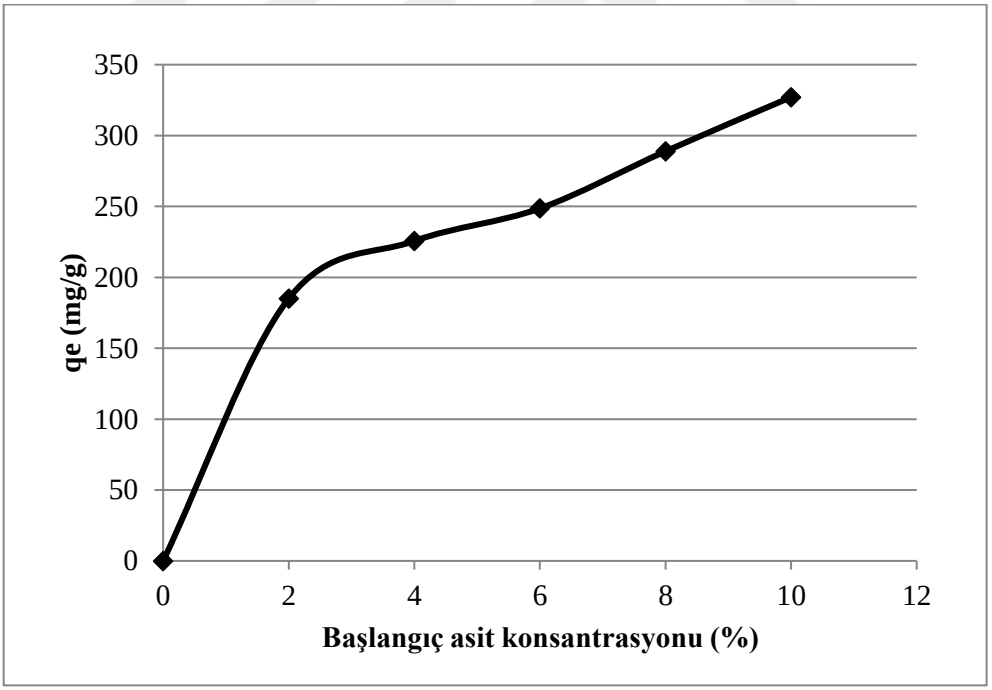
4.1.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi:

Levulinik asidin başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek üzere %2, %4, %6, %8 ve %10 derişimlerine sahip levulinik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu

çözeltilerden 5’ er ml alınan örnekler üzerine 0,1 gr Amberlite IRA- 96 ilave edilerek 25 ºC’ de bir önceki çalışmada belirlenen optimum sürede, 120 dk’ da, adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.6 ve Şekil 4.6 da görüleceği üzere elde edilen değerlere göre, başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorbe olan asit miktarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.6: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Ce (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Adsorban Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Asit Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,18	2,06	1,68	20,60	0,1015	0,1449	16,82	185	18,33	25
0,34	3,94	3,48	39,40	0,1003	0,3001	34,84	226	11,56	25
0,52	6,08	5,57	60,80	0,1008	0,4801	55,74	249	8,31	25
0,70	8,13	7,54	81,30	0,1003	0,6495	75,41	289	7,23	25
0,84	9,80	9,14	98,00	0,1004	0,7875	91,44	327	6,69	25



Şekil 4.6: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

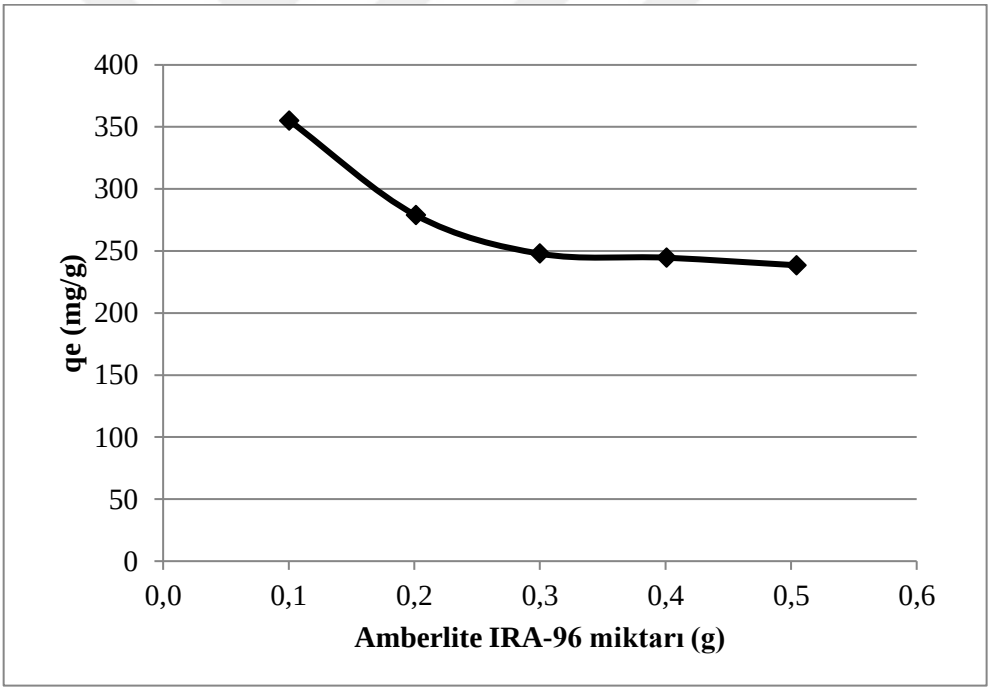
4.1.2.3. Farklı Amberlite IRA- 96 Miktarlarının Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarı değişiminin etkisi araştırılmak üzere, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 gr Amberlite IRA- 96 örneklerine yaklaşık 5’ er ml %10’ luk levulinik asit çözeltisi ilave edilerek 25 ºC ve

optimum süre olan 120 dk' da adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.7 ve Şekil 4.7' de yer almaktadır. Yapılan çalışma sonucu adsorban miktarı arttıkça adsorbe edilen asit miktarı azalmıştır.

Tablo 4.7: Farklı Amberlite IRA- 96 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-96 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,84	9,80	98,00	0,1004	0,7826	90,88	355	7,26	25
0,85	9,90	99,00	0,2012	0,7562	87,81	279	11,30	25
0,85	9,90	99,00	0,3000	0,7251	84,20	248	14,95	25
0,85	9,90	99,00	0,4008	0,6861	79,67	245	19,53	25
0,85	9,90	99,00	0,5042	0,6475	75,19	238	24,05	25



Şekil 4.7: Farklı Amberlite IRA- 96 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.1.2.4. Sıcaklık Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

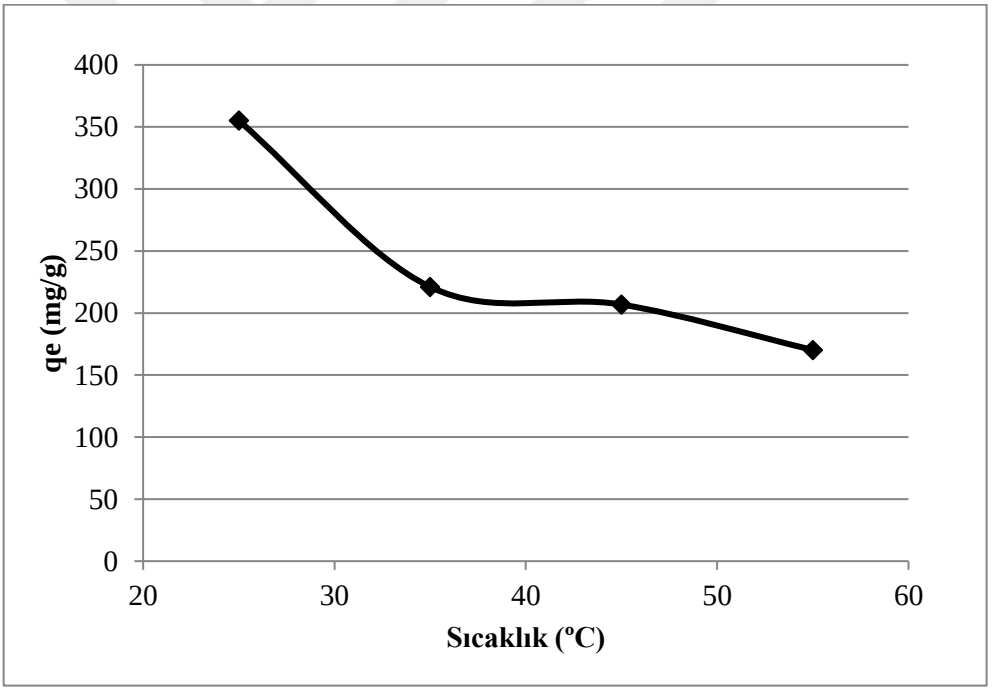
Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonu üzerinde etkisinin incelendiği denemeler, 5 ml %10' luk levulinik asit çözeltisi ve 0,1 g Amberlite IRA- 96 kullanılarak sırasıyla 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda yapılmıştır. Adsorpsiyon, yapılan kinetik çalışmada belirlenen 120

dk sürede gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucu sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.8 ve Şekil 4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.8:Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-96 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,84	9,80	98	0,1004	0,7826	90,88	355	7,26	25
0,85	9,90	99	0,0994	0,8144	94,57	221	4,47	35
0,85	9,90	99	0,1000	0,8170	94,87	207	4,17	45
0,85	9,90	99	0,1010	0,8229	95,55	170	3,48	55



Şekil 4.8: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.3. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 400 ile Adsorpsiyonu

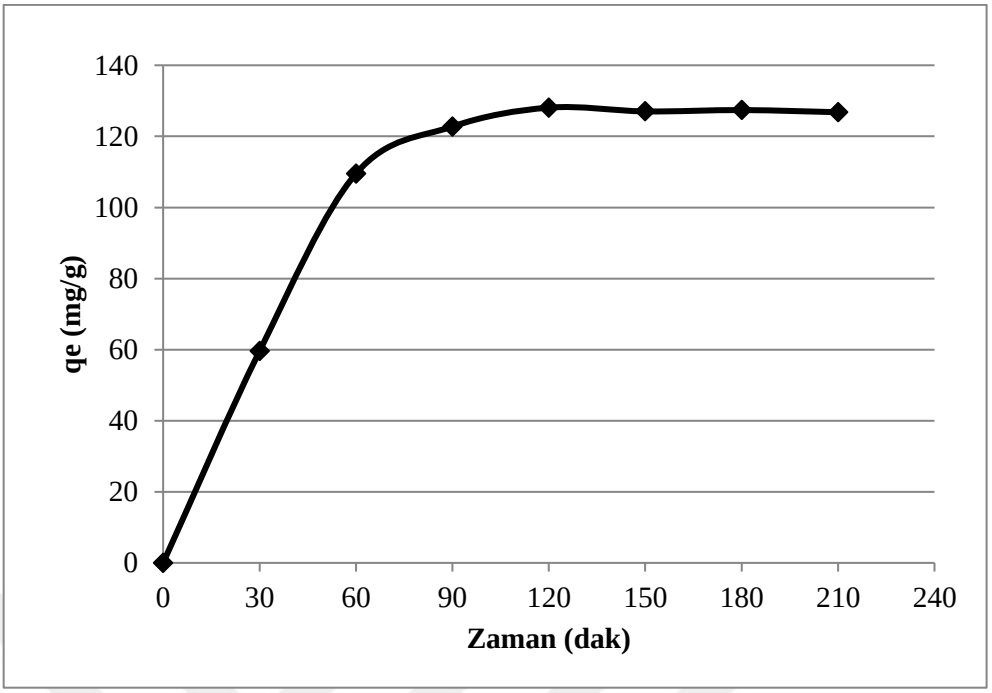
4.1.3.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Levulinik asidin dengeye gelme süresini belirlemek için; %10' luk yaklaşık 5 ml levulinik asit çözeltisi içerisine 0,1 gr Amberlite IRA- 400 adsorbanı ilave edilerek 7 adet numune hazırlanmıştır. Bu numuneler 25 ºC ve 150 rpm' de karıştırıcıya konarak sırasıyla 30, 60, 90,

120, 150, 180 ve 210. dakikalarda örnekler alınarak süzülmüştür. Alınan örnekler fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucu elde edilen veriler kullanılarak levulinik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Levulinik asit adsorpsiyonunun ilk 60 dakikada hızlı bir şekilde artarak 120 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş olup sonuçlar Tablo 4.9 ve Şekil 4.9 da yer almaktadır. Yapılan bu çalışmaya göre levulinik asidin Amberlite IRA- 400 reçinesi ile adsorpsiyonu için optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.9: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	**Başl. Asit Konst. (%w/w)**	**Başl. Asit Konst. (g/L)**	**Amberlite IRA-400(g)**	**Zaman (dk)**	**Denge Asit Konst. (mol/L)**	**Denge Konst. (g/L)**	**Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)**	**Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)**
0,844	9,80	97,99	0,1005	30	0,8337	96,81	**59**	1,21
0,844	9,80	97,99	0,1007	60	0,8251	95,82	**109**	2,23
0,844	9,80	97,99	0,1003	90	0,8231	95,58	**122**	2,47
0,853	9,90	98,99	0,1002	120	0,8306	96,44	**128**	2,58
0,853	9,90	98,99	0,1001	150	0,8309	96,49	**127**	2,54
0,844	9,80	97,99	0,1006	180	0,8221	95,46	**127**	2,59
0,844	9,80	97,99	0,1002	210	0,8226	95,52	**126**	2,53



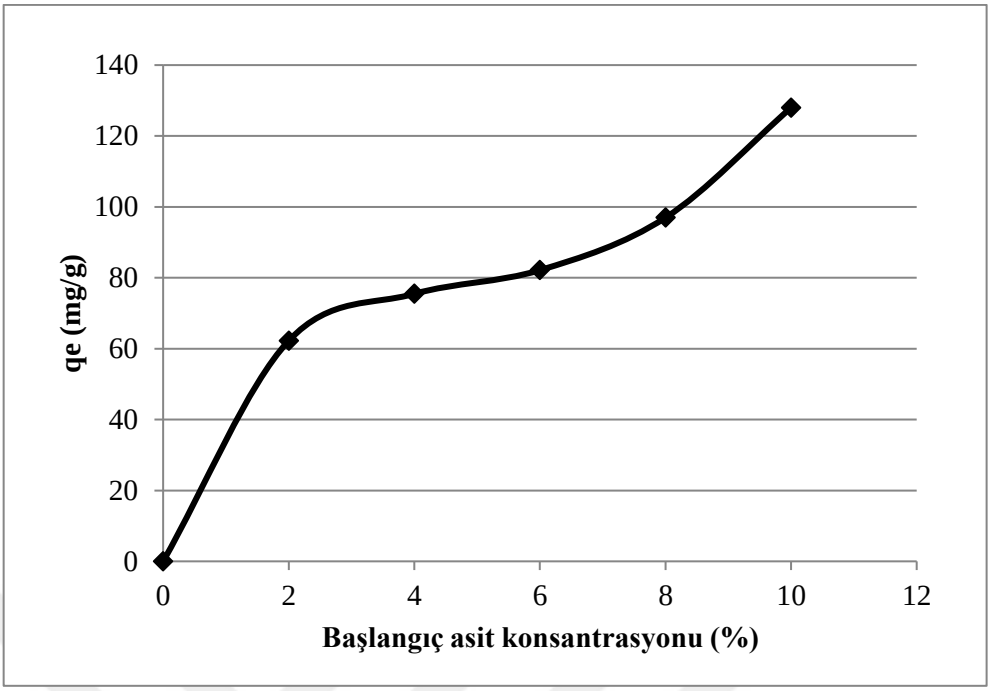
Şekil 4.9: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.1.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Levulinik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi

Levulinik asidin başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek üzere %2, %4, %6, %8 ve %10 derişimlerine sahip levulinik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 5 ml alınan örnekler üzerine 0,1 gr Amberlite IRA- 400 ilave edilerek 25 ºC' de ve bir önceki çalışmada belirlenen optimum sürede olan 120 dk' da, adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.10 ve Şekil 4.10 da görüleceği üzere elde edilen değerlere göre, başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorbe olan asit miktarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Ce (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Adsorban Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Asit Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,18	2,06	2,06	20,60	0,1012	0,1665	19,33	62	6,14	25
0,34	3,94	3,79	39,40	0,1018	0,3261	37,86	76	3,90	25
0,52	6,08	5,91	60,80	0,0999	0,5092	59,13	82	2,74	25
0,70	8,13	7,94	81,30	0,1022	0,6836	79,37	97	2,37	25
0,85	9,90	9,79	99,00	0,1005	0,8431	97,90	128	1,11	25



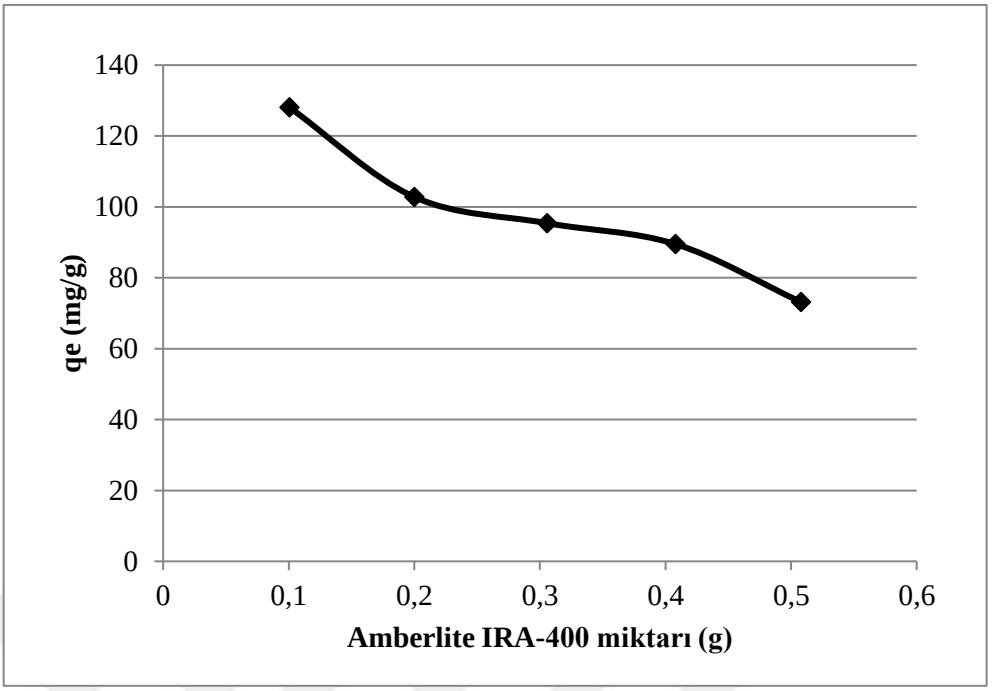
Şekil 4.10: Başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.3.3. Farklı Amberlite IRA- 400 Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban miktarı değişiminin etkisi araştırılmak üzere, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 gr Amberlite IRA- 400 örneklerine yaklaşık 5' er ml %10' luk levulinik asit çözeltisi ilave edilerek 25 ºC ve optimum süre olan 120 dk' da adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.11 ve Şekil 4.11 de yer almaktadır. Yapılan çalışma sonucu adsorban miktarı arttıkça levulinik asit adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4.11: Farklı Amberlite IRA- 400 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA-400 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,85	9,90	99,00	0,1005	0,8306	96,44	128	2,58	25
0,85	9,90	99,00	0,2000	0,8171	94,89	103	4,16	25
0,85	9,90	99,00	0,3057	0,8034	93,29	95	5,77	25
0,85	9,90	99,00	0,4080	0,7901	91,74	89	7,33	25
0,85	9,90	99,00	0,5078	0,7891	91,63	73	7,44	25



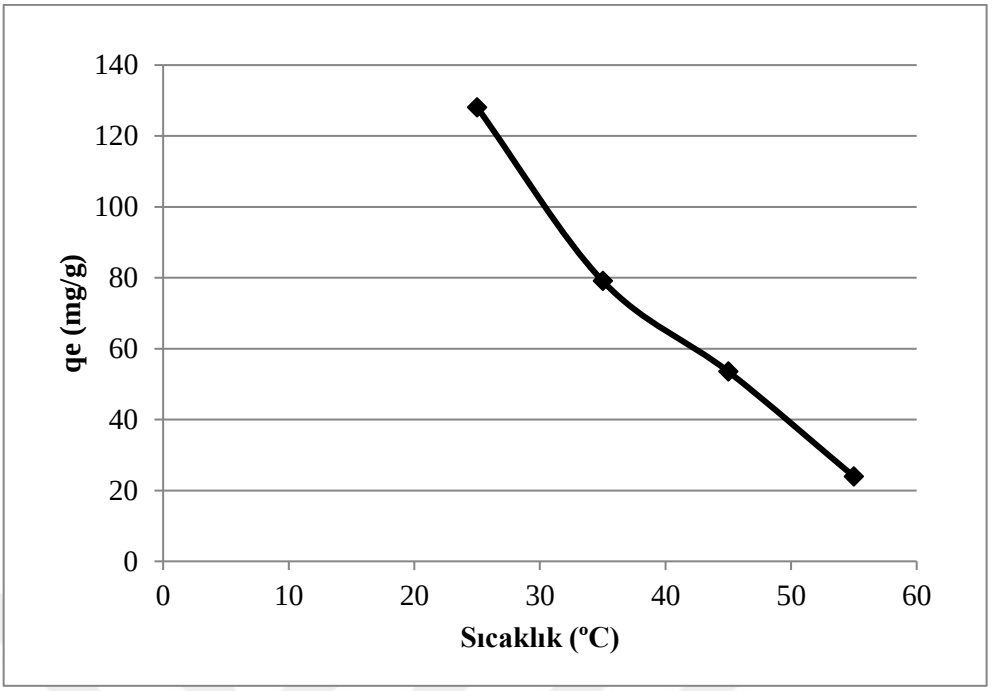
Şekil 4.11: Farklı Amberlite IRA- 400 miktarlarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.1.3.4. Sıcaklığın Levulinik Asit Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonu üzerinde etkisinin incelendiği denemeler, 5 ml %10' luk levulinik asit çözeltisi ve 0,1 g Amberlite IRA- 400 kullanılarak sırasıyla 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda yapılmıştır. Adsorpsiyon, yapılan kinetik çalışmada belirlenen 120 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlar Tablo 4.12 ve Şekil 4.12 de verilmiştir. Bu çalışma sonucu sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4.12:Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başl. Asit Konst. (mol/L)	Başl. Asit Konst. (%w/w)	Başl. Asit Konst. (g/L)	Amberlite IRA- 400 Miktarı (g)	Denge Asit Konst. (mol/L)	Denge Konst. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık
0,85	9,90	99	0,1005	0,7847	91,12	394	7,96	25
0,85	9,90	99	0,1011	0,8489	98,57	21	0,43	35
0,85	9,90	99	0,1002	0,8433	97,92	54	1,09	45
0,85	9,90	99	0,1007	0,8484	98,52	24	0,49	55



Şekil 4.12: Sıcaklık değişiminin levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Bu bölümde levulinik asidin adsorpsiyon denemeleri sonucu elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri ile uyumları incelenmiştir. Bölüm 2.3' te yer alan eşitliklerden yararlanılarak C_e (denge konsantrasyonu; mg/ l), q_e (adsorplanan asit miktarı; mg/g) hesaplanmış ve izoterm grafikleri çizilmiştir.

4.2.1. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 67 Adsorpsiyonu İzotermleri

Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş olup sonuçlar aşağıdaki tablolarda yer almaktadır.

Tablo 4.13: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

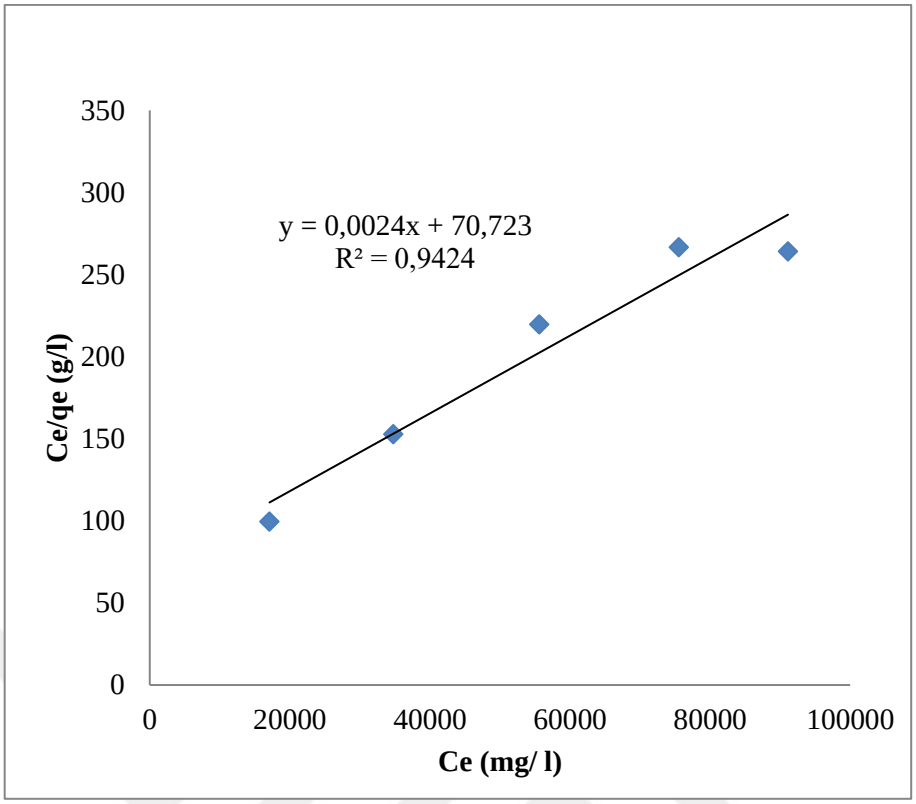
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	C_e/q_e (g/L)
20600	17093	172	100
39400	34763	228	153
60800	55607	253	220
81300	75518	283	267
98000	91120	345	264

Tablo 4.14: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

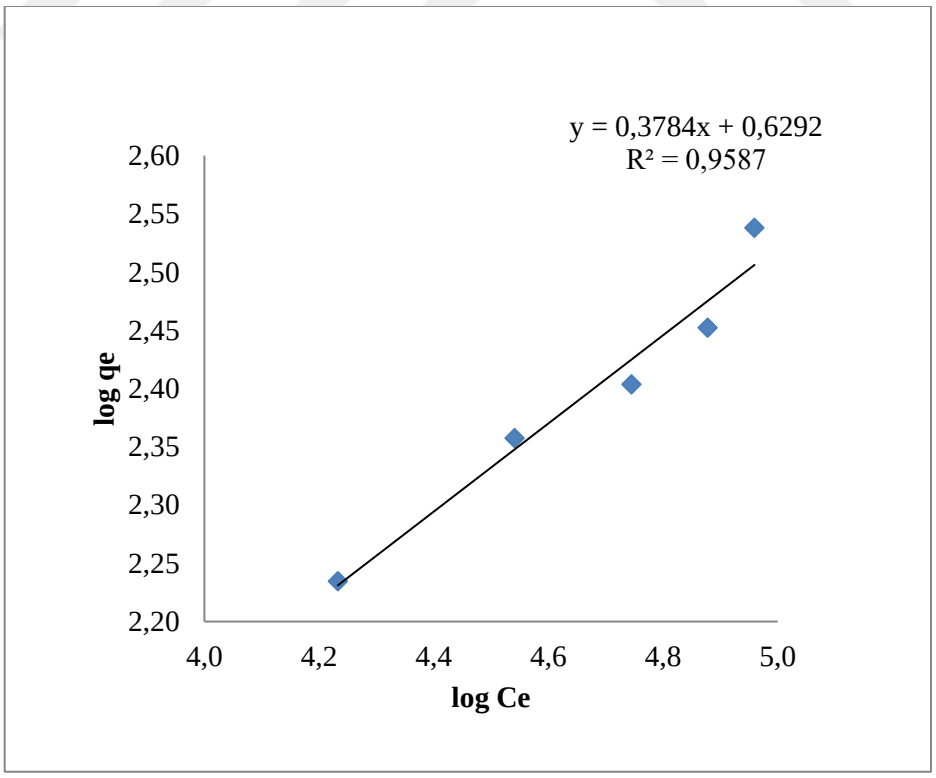
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	log q_e	log c_e
20600	17093	172	2,2346	4,2328
39400	34763	228	2,3572	4,5411
60800	55607	253	2,4036	4,7451
81300	75518	283	2,4520	4,8781
98000	91120	345	2,5378	4,9596

Tablo 4.15: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

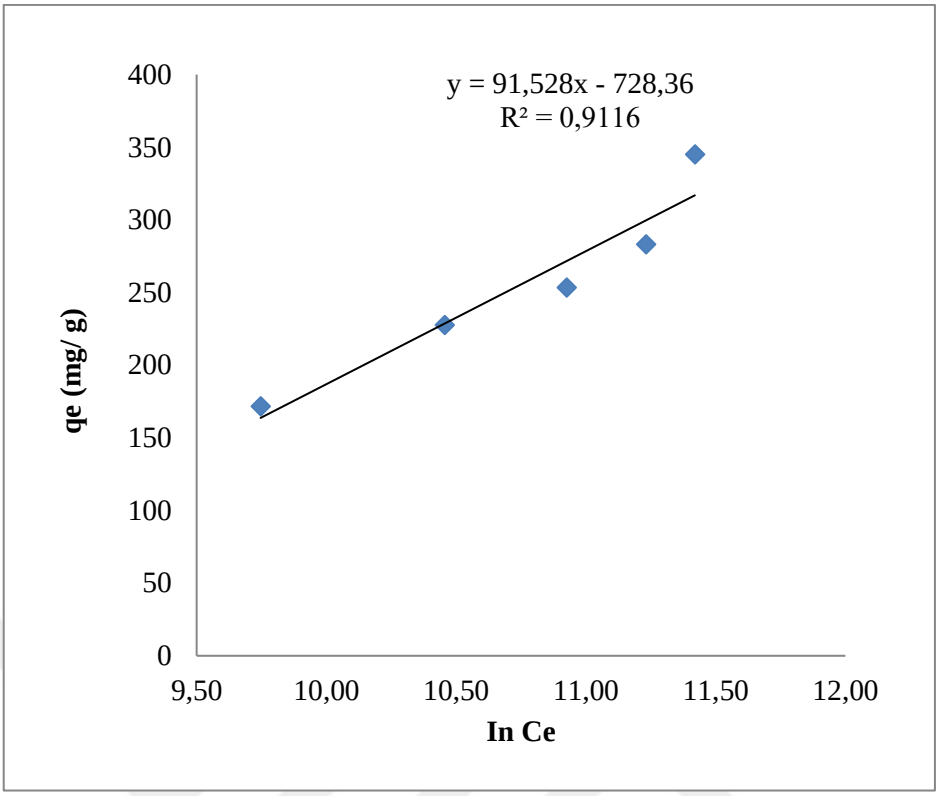
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst. (mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	ln c_e
20600	17093	172	9,7464
39400	34763	228	10,4563
60800	55607	253	10,9261
81300	75518	283	11,2321
98000	91120	345	11,4199



Şekil 4.13: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



Şekil 4.13: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi.



Şekil 4.14: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi.

Tablo 4.16: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri			**Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri**			**Temkinsabitleri ve R^2 değerleri**			
Q_0	b	R^2	K_f	N	R^2	B	K_t	b_t	R^2
500	$2,83.10^{-5}$	0,942	4,256	2,646	0,958	91,52	$3,5.10^{-4}$	27,07	0,911

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri, Tablo 4.16 da elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm denklemlerinde yerlerine konularak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen q_e değerleri karşılaştırılmış olup Tablo 4.17' de gösterilmiştir.

Tablo 4.16 incelendiğinde elde edilen R^2 değerinin yüksek olması nedeniyle levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyon mekanizmasının en çok Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

Tablo 4.17 incelendiğinde ise Freundlich izoterm modelinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e verilerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17: Levulinik asidin Amberlite IRA- 67 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
17093	172	163	169	164
34763	228	332	222	229
55607	253	530	265	272
75518	283	720	297	300
91120	345	869	319	317

4.2.2. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 96 Adsorpsiyonu İzotermleri

Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş olup sonuçlar aşağıdaki tablolarda yer almaktadır.

Tablo 4.18: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

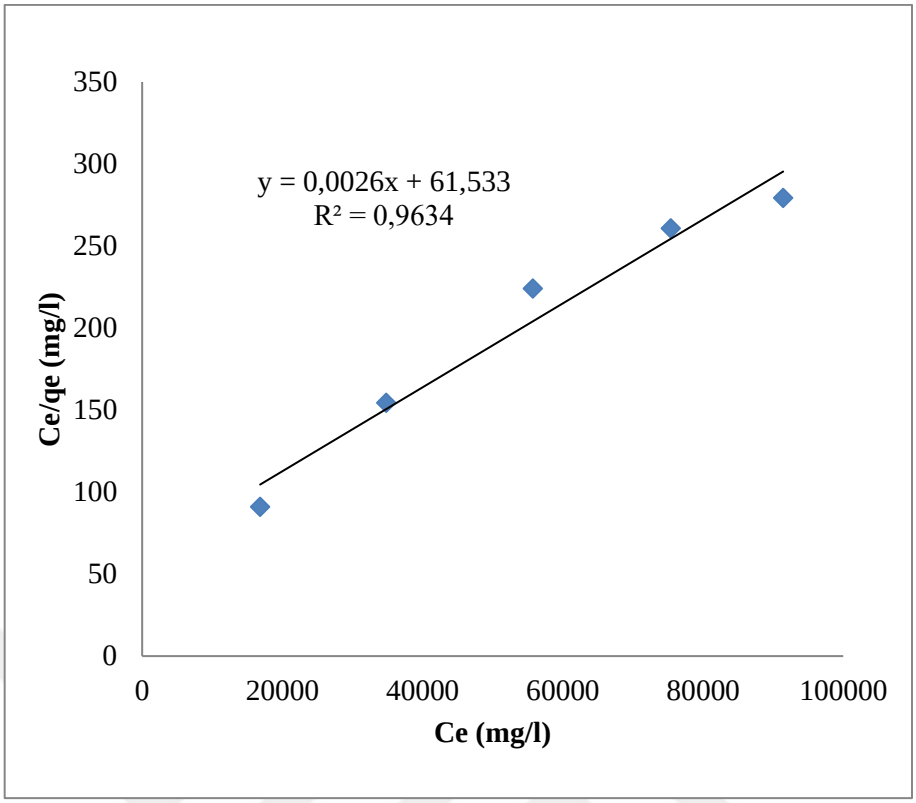
Başl. Asit Konst. (mg/L)	**Denge Konst.(mg/L)**	**Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)**	**C_e/q_e (g/L)**
20600	16824	185	91
39400	34841	226	154
60800	55745	249	224
81300	75414	289	261
98000	91435	327	279

Tablo 4.19: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

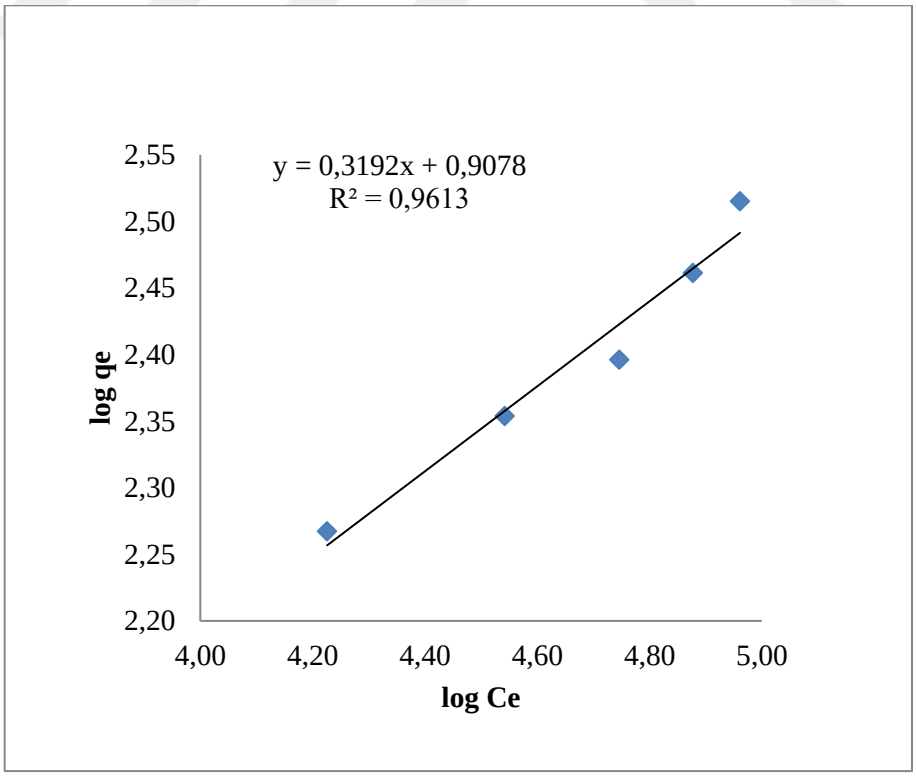
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	log q_e	log c_e
20600	16824	185	2,2673	4,2259
39400	34841	226	2,3537	4,5421
60800	55745	249	2,3960	4,7462
81300	75414	289	2,4612	4,8775
98000	91435	327	2,5152	4,9611

Tablo 4.20: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

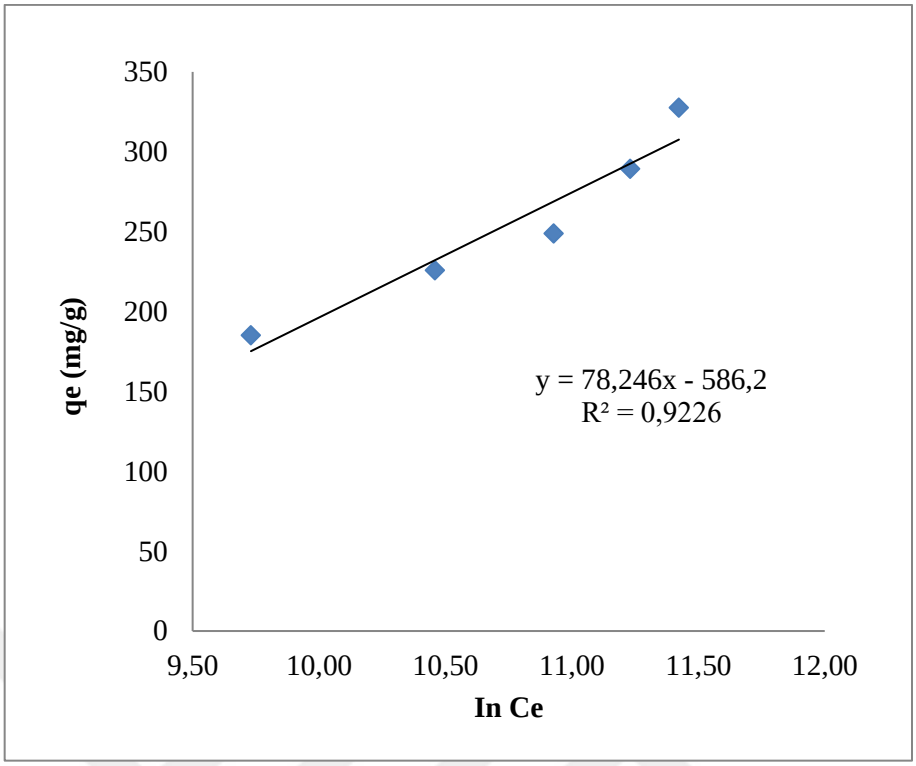
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	ln c_e
20600	16824	185	9,7306
39400	34841	226	10,4586
60800	55745	249	10,9285
81300	75414	289	11,2307
98000	91435	327	11,4234



Şekil 4.15: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



Şekil 4.16: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi.



Şekil 4.17: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi.

Tablo 4.21: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri			**Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri**			**Temkin sabitleri ve R^2 değerleri**			
Q_0	b	R^2	K_f	N	R^2	B	K_t	b_t	R^2
500	$3{,}25.10^{-5}$	0,963	8,072	3,315	0,961	78,24	$5{,}58.10^{-4}$	31,66	0,922

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri, Tablo 4.21 de elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm denklemlerinde yerlerine konularak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen q_e değerleri karşılaştırılmış olup Tablo 4.22' de gösterilmiştir.

Tablo 4.21 incelendiğinde elde edilen R^2 değerinin yüksek olması nedeniyle levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyon mekanizmasının en çok Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

Tablo 4.22 incelendiğinde ise Freundlich izoterm modelinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e verilerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.22: Levulinik asidin Amberlite IRA- 96 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
16824	185	177	180	175
34841	226	366	227	232
55745	249	586	264	269
75414	289	792	290	292
91435	327	961	309	308

4.2.3. Levulinik Asidin Amberlite IRA- 400 Adsorpsiyonu İzotermleri

Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş olup sonuçlar aşağıdaki tablolarda yer almaktadır.

Tablo 4.23: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

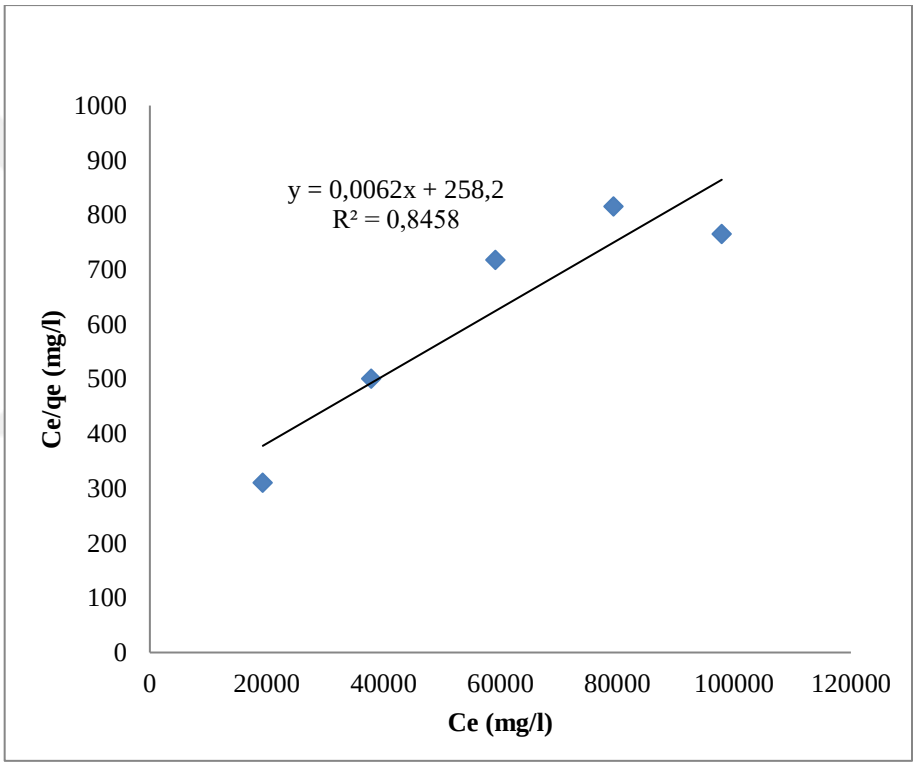
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	C_e/q_e (g/L)
20600	19333	62	310
39400	37862	76	501
60800	59128	82	718
81300	79367	97	816
99000	97896	128	765

Tablo 4.24: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

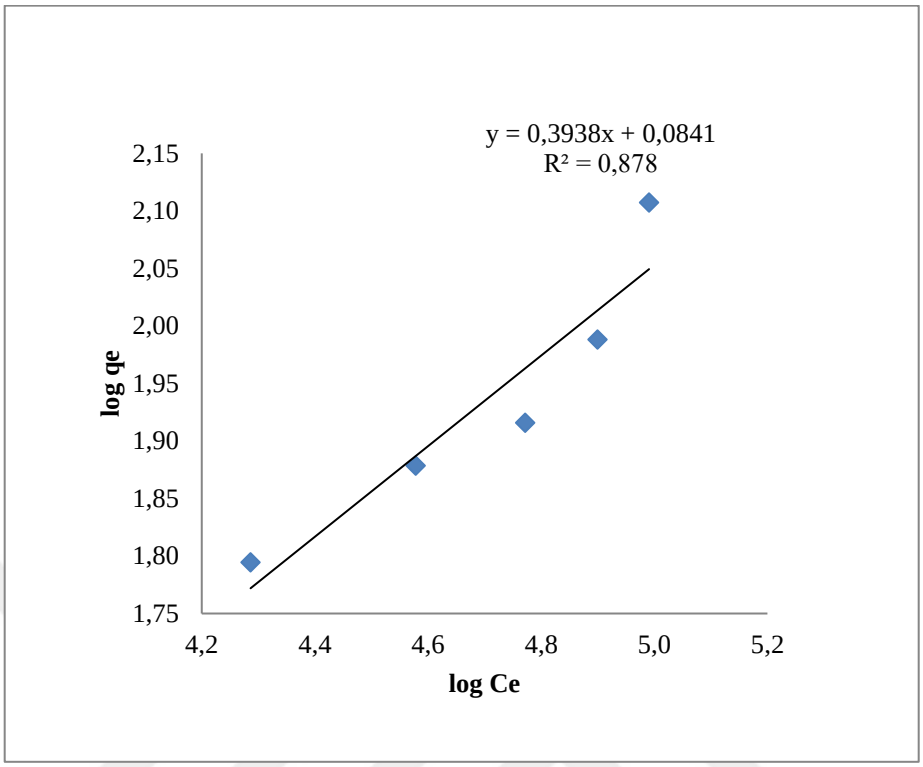
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	log q_e	log c_e
20600	20600	62,32	1,7946	4,3139
39400	39400	75,62	1,8787	4,5955
60800	60800	82,40	1,9159	4,7839
81300	81300	97,31	1,9882	4,9101
99000	99000	128,00	2,1072	4,9956

Tablo 4.25: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

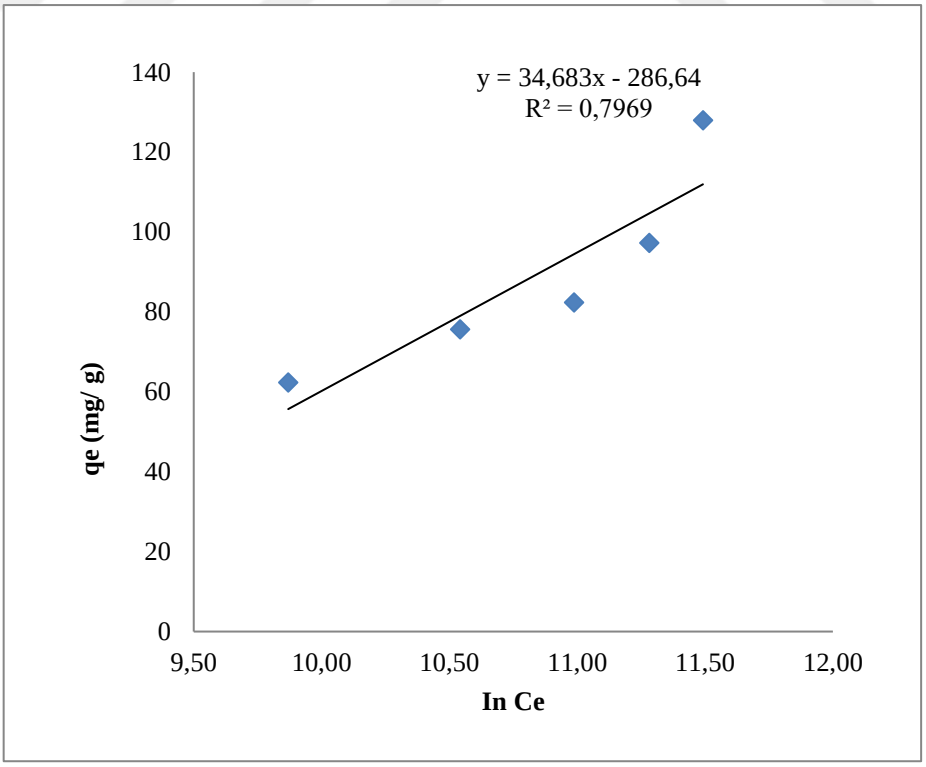
Başl. Asit Konst. (mg/L)	Denge Konst.(mg/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı(mg/g)	ln c_e
20600	20600	62,32	9,9330
39400	39400	75,62	10,5815
60800	60800	82,40	11,0153
81300	81300	97,31	11,3059
99000	99000	128,00	11,5029



Şekil 4.18: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



Şekil 4.22: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi.



Şekil 4.23: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi.

Tablo 4.26: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri			**Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri**			**Temkin sabitleri ve R^2 değerleri**			
Q_0	b	R^2	K_f	N	R^2	B	K_t	b_t	R^2
166,67	$2{,}32.10^{-5}$	0,845	1,213	2,545	0,878	34,68	$2{,}58.10^{-4}$	71,44	0,796

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri, Tablo 4.26 da elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm denklemlerinde yerlerine konularak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen q_e değerleri karşılaştırılmış olup Tablo 4.27' de gösterilmiştir.

Tablo 4.26 incelendiğinde elde edilen R^2 değerinin yüksek olması nedeniyle levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyon mekanizmasının en çok Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

Tablo 4.27 incelendiğinde ise Freundlich izoterm modelinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e verilerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.27: Levulinik asidin Amberlite IRA- 400 ile adsorpsiyonunda, izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
19333	62	52	59	56
37862	76	101	76	79
59128	82	158	91	94
79367	97	212	102	105
97896	128	262	111	112

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında levulinik asidin üç farklı iyon değiştirici reçine (Amberlite IRA- 67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA- 400) kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle %10' luk levulinik asit çözeltisi hazırlanmıştır ve her bir reçine için kinetik çalışma yapılarak dengeye ulaşması için gereken optimum süre belirlenmiştir. Ardından levulinik asidin farklı konsantrasyonlarında (%2, %4, %6, %8, %10) adsorpsiyonu incelemek için denemeler yapılmış ve adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi gösterilmiştir. Daha sonra adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini kanıtlamak için farklı reçine miktarları kullanılarak adsorpsiyon gerçekleştirilerek optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Son olarak sıcaklık parametresinde değişiklik yapılarak (25 ^{o}C, 35 ^{o}C, 45 ^{o}C, 55 ^{o}C) adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Yapılan bu deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich, Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri çizilmiş ve verilerin izoterm modelleri ile uyumu yorumlanmıştır. İzoterm modellerine ait denklemler kullanılarak korelasyon katsayıları ve izoterm sabitleri hesaplanıp bulunan izoterm sabitleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde yerlerine konularak teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri ile teorik olarak hesaplanan (q_e) değerleri karşılaştırılarak tablolar halinde sunulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucu ulaşılan sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Adsorpsiyon denemeleri sonucunda Amberlite IRA- 67, Amberlite IRA- 96, Amberlite IRA- 400 için denge süreleri 120 dk olarak belirlenmiştir.
- Başlangıç asit konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir.
- Yapılan denemeler sonucu adsorban miktarı artışını ile q_e değerinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.
- 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda yapılan denemelerden elde edilen verilere göre, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.
- Üç farklı iyon değiştirici reçine kullanılarak levulinik asidin adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, denge durumundaki deneysel veriler yardımıyla türetilen

izoterm modellerine ait korelasyon sayıları incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1]. Mukherjee A., Dumont M., Ragvahan V., 2015, Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities, *Biomass and Bioenergy,*72, 143- 183.

[2]. Ghorpade V., Hanna M., 1997, Industrial applications for levulinic acid, *Cereals: Novel Uses and Processes.*

[3]. Baylan N., Çehreli S., 2018, Ionic liquid as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study, *Journal of Molecular Liquids,*266, 299-308.

[4]. Datta D., Uslu H., 2017, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution by Amberlite XAD-4, *Journal of Molecular Liquids,* 234, 330- 334.

[5]. Baylan N., İlalan İ., İnci İ., 2017, Separation of lactic acid by multiwall carbon nanotube adsorption from water, *Desalination and Water Threatment,* 93, 339- 345.

[6]. Liu B., Liu S., 2011, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution onto basic polymeric adsorbent: Experimental and modeling studies, *Separation Science and Technology,* 46 (15), 2391- 2399.

[7]. Jamroz T., Ledakowicz S., Gluszcz P., Sencio P., 2004, Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins, *Bioprocess and Biosystems Engineering,* 26 (3), 185- 190.

[8]. Noll K. E., 1991, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control,* Lewis Publishers, London, 978-0873713405.

[9]. Thomas J. W., Crittenden B., 1998, *Adsorption Technology & Design,* Reed Educational and Professional Publishing Ltd., England.

[10]. Dabrovski A., 2001, Adsorption- from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science,* 93 (1-3), 135- 224.

[11]. Crini G., 2005, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Biosource Technology, 97 (9), 1061- 1085.

[12]. Baylan N., İlalan İ., İnci İ., 2017, Separation of lactic acid by multiwall carbon nanotube adsorption from water, *Desalination and Water Treatment* 93, 339- 345.

[13]. Yıldırım Ö., 2016, *Metilen yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[14]. Baylan N., 2013, *Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[15]. Hinz C., 2000, Description of sorption data with isoterm equations, *Geoderma*, 99 (3-4), 225- 243.

[16]. Chen X., 2005, Modeling of experimental adsorption isoterm data, *Information*, 6 (1), 14 -22.

[17]. Foo K. Y., Hameed B. H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2- 10.

[18]. Gimbert F., Crini M. N., Renault F., Badot P., Crini G., 2007, Adsorption isotherm models for dye removal by cationizedstarch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (1), 34- 46.

[19]. Condon, J.B., 2006. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*, Elsevier, Netherlands. pp.1- 90.

[20].Bulut Y., Aydın H., 2006, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells,*Desalination*, 194 (1-3), 259- 267.

[21]. Czepriski L., Balys M., Czepirska E., 2000, Some generalization of Langmuir adsorption isotherm, *Internet Journal of Chemistry*, 3 (14), 1099- 8292.

[22]. Eren, E.,2009, Removal of lead ions by unye (turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated form,*Journal Hazardous Materials*, 165 (1- 3),63-70.

[23]. Florence, A.T. and Siepmann, J., 2009, Modern pharmaceutics volume 1: basic principles and systems, 5. Baskı, *Informa Healthcare*, Newyork, ABD.

[24]. Ng C., Losso J., Marshall W., Rao R., 2002, Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system, *Biosource Technology*, 85(2), 131-135.

[25]. Dağlı, S., ve Akça, L., 2007, Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, *itüdergisi/e mühendislik*, 17 (1), 51-59.

[26]. Li W., Zhang L., Peng J.,Li N., Zhang S., Guo S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from waste water: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28 (3), 294- 302.

[27]. Tan W., Hameed B. H., Ahmad A. L., 2007, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 127 (1- 3), 111- 119.

[28]. Anasthas H. M., Gaikar V. G., 1999, Adsorptive seperations of alkylphenols using an ion exchange resins, *Reactive & Functional Polymers*, 39 (3), 227- 237.

[29]. Srikanth M. V., Sunil S. A., Rao N. S., Uhumwangho M. U., Murthy R., 2010, Ion-exchange resins as controlled drug delivery carriers, *Journal of Scientific Research*, 2 (3), 597- 611.

[30]. Dorfner K., 1972, *Ion Exchangers*, Ann Arbor Science Publishers, USA.

[31].https://www.chemsrc.com/en/cas/65899-87-8_182236.html, Haziran 2019.

[32]. Inamuddin M. L., *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Springer, 2012, USA, 978- 94- 007- 1700- 8.

[33]. Slater M. J., *The Principles of Ion Exchange Technology*, Billings & Son Ltd, 1991, Oxford, England.

[34]. Liu B., Liu S., 2011, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution onto basic polymeric adsorbent: Experimental and modeling studies,*Seperation Science & Technology*, 46 (15), 2391- 2399.

[35]. Zhang J., Wu S., Li B., Zhang H., 2012, Advances in the catalytic production of valuable levulinic acid derivatives, *ChemCatChem*, 4 (9), 1230- 1237.

[36]. Timokhin B. V., Baransky V. A., Eliseeva G. D., 1999, Levulinic acid in organic synthesis,*Russian Chemical Reviews*, 68 (1), 80- 93.

[37].Leonard R. H., 1956, Levulinic acid as a basic chemical raw material,Journal of *Industrial Engineering & Chemistry*, 48 (8), 1330- 1341.

[38]. Reckemann D. W., Doherty W., 2011, The conversion of lignocellulosics to levulinic acid, *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 5 (2), 198- 214.

[39]. Kuster BFM., 1190, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)- A reviewfocussing on its manufacture. Starch- Starke, 42 (8), 314- 321.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Aysu AYDINLI
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	25.01.1991
Uyruğu	■T.C.❒ Diğer:j
Telefon	0531 273 6504
E-Posta Adresi	aysu.aydinli@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik

Makale ve Bildiriler