T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE SÜKSİNİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI

Hamayoun ASIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak - 2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE SÜKSİNİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI

Hamayoun ASIM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 57 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Dr. Öğr. Üyesi. Ülkü SOYDAL

Bu yüksek lisans tezinde süksinik asidin adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemleriyle sulu fazlardan geri kazanımı araştırılmıştır. Çeşitli anyon değiştiriciler kullanılmış ve kinetik, termodinamik ve denge çalışmaları yürütülmüştür. Tez kapsamında çeşitli değişkenlerin süreç verimine etkileri incelenmiştir. Çalışmada zayıf bazik-, Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 ve kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600, kullanılmıştır. Sulu faz pH değeri süreç verimini kritik seviyede tesir etmiştir. En yüksek verim Lewatit M-500 ile pH=6, Lewatit M-600 ile pH=5'te ve zayıf bazik anyon değiştirici reçineler ile çözeltinin doğal pH değerinde (pH=1,96) elde edilmiştir. Kinetik veriler sistemin Lewatit M-500 ile 60 dakikada, diğer üç anyon değiştirici ile 50 dakikada dengeye ulaştığını göstermektedir. Ayrıca görünür ikinci derece kinetik modeli izledikleri de görülmüştür. Tüm reçineler için sıcaklık ile birlikte verim düşmüştür fakat tesir ihmal edilebilir ölçülerdedir. Termodinamik çalışmalardan sürecin kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik doğaya sahip olduğu anlaşılmıştır. Süreç verimi reçine dozu ile artıp süksinik asit derişimi ile birlikte azalmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (360,2 mg/g) ve verimi (%97,5) Lewatit MP-62 ile elde edilmiştir. İzoterm eğrileri süksinik asit adsorpsiyonunun Tip 1 ile uyumlu olduğunu işaret etmiştir. İzoterm analizi zayıf bazik reçineler için denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olduğunu göstermiştir. Fakat bulgular kuvvetli bazik reçineler için analizin derinleştirilmesi gerektiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Anyon değiştirici, Ayırma, Geri kazanım, İyon değişimi, İzoterm, pH, Süksinik asit

ABSTRACT

MS THESIS

RECOVERY OF SUCCINIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH ANION EXCHANGER RESINS

Hamayoun ASIM

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University
The Degree of Master of Science in Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 57 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Asst. Prof. Dr. Ülkü SOYDAL

In this MS thesis, the recovery of succinic acid from aqueous phases by adsorption and ion exchange methods was investigated. Several anion exchangers were used and kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies were performed. Effects of various parameters on the process efficiency were probed in the thesis. The weak basic- Lewatit MP-62 and Lewatit MP-64, and the strong basic anion exchanger resins, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600 were employed in the study. The pH of the aqueous phase critically influenced the process efficiency. The maximum efficiency was obtained at pH=6 with Lewatit M-500, at pH=5 with Lewatit M-600 and at the natural pH of the solution (pH=1.96) with the weak basic anion exchanger resins. Kinetic data exhibited that the system reached the equilibrium in 60 minutes with Lewatit M-500 and 50 minutes with the other three anion exchangers. In addition they were seen to be following the pseudo second order kinetic model. The efficiency decreased with the temperature for all resins; however, the effect was negligible. It was understood from the thermodynamic studies that the process was spontaneous and had an exothermic nature. Process efficiency increased with resin dose and decreased with succinic acid concentration. The maximum adsorption capacity (360.2 mg/g) and efficiency (97.5%) were obtained with Lewatit MP-62. Isotherm curves indicated that adsorption of succinic acid was fitted with Type 1. Isotherm analysis showed that equilibrium data were in consistency with the Langmuir isotherm model for the weak basic resins. However, the results showed that the analysis ought to be deepened for the strong basic resins.

Keywords: Adsorption, Anion exchanger, Separation, Recovery, Ion exchange, Isotherm, pH, Succinic acid

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleştirilmesi sırasında değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayıran, büyük bir ilgi ve alakayla bana faydalı olmaya çalışan ve meslek hayatımı şekillendirmemde bana çok büyük katkısı olacak tecrübeler edinmemi sağlayan danışmanım Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI hocama teşekkürü borç bilir ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel, teorik ve tez yazım çalışmalarımda benden destek ve katkılarını esirgemeyen başta Dr. Hani ZEİDAN olmak üzere Aybikenur ERDAŞ, Murat IŞIK, Sinem ALTINIŞIK, Aylin GÜLER, Ömer AL-TAIE ve Habib HURMUZLU arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitimim sırasında aynı evi paylaştığım ve kendisinden zaman zaman tez yazım sürecinde yardım aldığım Aydın SAĞMAN ve Musa Barış KART arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Daima beni yalnız bırakmayan, maddi-manevi yardım ve desteğini sürdüren hürmetli hocam Wahid RAHİMİ'ye de minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Son olarak, bu zorlu süreçte daima yanımda olan gerek maddi gerekse manevi katkılarını esirgemeyen sevgili babam Abdul Hakim JORAZADA, annem Bibi SAFA ve kardeşim Kamal HAKİMİ'ye de çok teşekkür ederim.

Hamayoun ASIM
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Süksinik Asit 3
1.2. Süksinik Asit Üretimi 4
1.3. Süksinik Asit Geri Kazanımı 6
1.4. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi 6
1.5. İyon Değiştirici Reçineler 8
1.6. İzoterm Modelleri 10
1.7. Kinetik Modeller 12

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **15**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

3.1. Materyal 20
3.2. Yöntem 21
3.2.1. Sulu faz hazırlama 21
3.2.2. Analiz 22
3.2.3. Hesaplama 22
3.2.4. Kinetik 23
3.2.5. Termodinamik 23
3.2.6. Denge 23

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA **25**

4.1. Sulu Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi 25
4.2. Temas Süresi ve Kinetik Modeller 26
4.3. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Değişkenler 28
4.4. Reçine Dozu ve Başlangıç Asit Derişimi Tesiri 32
4.5. İzoterm Modelleri 39

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **42**

KAYNAKLAR **44**

EKLER.....47

ÖZGEÇMİŞ.....57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Süksinik asidin kullanım alanları 2
Şekil 1.2. Süksinik asit 3
Şekil 1.3. N-bütandan maleik anhidrit dönüşümü 4
Şekil 1.4. Süksinik asit temeli ürünlerin üretim şeması 5
Şekil 1.5. Bir polistiren boncuk görünümünün genişletilmiş hali 9
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan hassas terazi (HR-250), manyetik karıştırıcı (MS300 HS), çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech), pH ölçer (VWP) 21
Şekil 4.1. Çözelti pH değerinin anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit geri kazanımına etkisi 26
Şekil 4.2. Temas süresinin anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit geri kazanımına etkisi 27
Şekil 4.3. Süksinik asidin Lewatit MP-62 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi 29
Şekil 4.4. Süksinik asidin Lewatit MP-64 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi 29
Şekil 4.5. Süksinik asidin Lewatit M-500 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi 30
Şekil 4.6. Süksinik asidin Lewatit M-600 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi 30
Şekil 4.7. Süksinik asidin Lewatit MP-62 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi 33
Şekil 4.8. Süksinik asidin Lewatit MP-64 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi 33
Şekil 4.9. Süksinik asidin Lewatit M-500 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi 34
Şekil 4.10. Süksinik asidin Lewatit M-600 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi.....34
Şekil 4.11. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit MP-62 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri 36
Şekil 4.12. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit MP-64 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri 36
Şekil 4.13. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit M-500 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri 37
Şekil 4.14. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit M-600 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri 37
Şekil EK 1.1. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait Elovich kinetik model grafiği 47
Şekil EK 1.2. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait görünür birinci derece kinetik model grafiği 47
Şekil EK 1.3. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği 48
Şekil EK 1.4. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait partikül içi difüzyon model grafiği 48
Şekil EK 2.1. Süksinik asidin anyonik reçinelerle geri kazanımına ait 1/T 'ye karşı $\ln K_{ads}$ grafiği 49
Şekil EK 3.1. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği 50
Şekil EK 3.2. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği 50
Şekil EK 3.3. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği 51

Şekil EK 3.4. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....51
Şekil EK 3.5. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....52
Şekil EK 3.6. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği 52
Şekil EK 3.7. Süksinik asidin M-500 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....53
Şekil EK 3.8. Süksinik asidin M-500 reçine ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....53
Şekil EK 3.9. Süksinik asidin M-500 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği 54
Şekil EK 3.10. Süksinik asidin M-600 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....54
Şekil EK 3.11. Süksinik asidin M-600 reçine ilesi geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....55
Şekil EK 3.12. Süksinik asidin M-600 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği.....55
Şekil EK 4.1. Süksinik asidin HPLC ile analizi için örnek kromatogram 56
Şekil EK 4.2. Süksinik asit derişimi analizi için kalibrasyon eğrisi 56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Süksinik asidin fiziksel özellikleri 3
Çizelge 1.2. İyon değiştirici reçinelerin çeşitleri ve işlevsel grupları 9
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçinelerin genel özellikleri 20
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazların isimleri ve markaları 21
Çizelge 4.1. Anyon değiştirici reçinelerle süksinik asit adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri ve R^2 değerleri 28
Çizelge 4.2. Anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit ayrımına ait termodinamik parametreler.....32
Çizelge 4.3. Anyonik reçinelerle süksinik asit adsorpsiyonu için izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.....40

SİMGELER VE KISALTMALAR

AV(%)	Ayırma verimi
B_1	Adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabiti (J/mol)
C_o	Başlangıç derişimi (mol/L)
C_e	Denge derişimi (mol/L)
I	Parçacık içi dağılım sınır tabaka kalınlığı (mg/g)
K_{ads}	Langmuir denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_{id}	Parçacık içi dağılım sabiti (dk^{-1})
K_T	Temkin denge bağlanma sabiti
k_1	Birinci derece kinetik model hız sabiti (dk^{-1})
k_2	İkinci derece kinetik model hız sahibi (g/mg/dk)
m	Kütle (g)
n	Freundlich yoğunluk katsayısı
pK_{a1}	Birinci ayrışma sabiti
pK_{a2}	İkinci ayrışma sabiti
q_e	Denge anında tutulan madde miktarı (mg/g)
q_{max}	Maksimum tutulan miktar (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R^2	Belirlilik değeri
SA	Süksinik asit
T	Sıcaklık (^oC veya K)
V	Hacim (mL veya L)
α	Elovich modeli başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g/dk)
β	Elovich modeli desorpsiyon sabiti (g/mg)
ΔH°	Standart entalpi ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerjisi ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔS°	Standart entropi ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

1. GİRİŞ

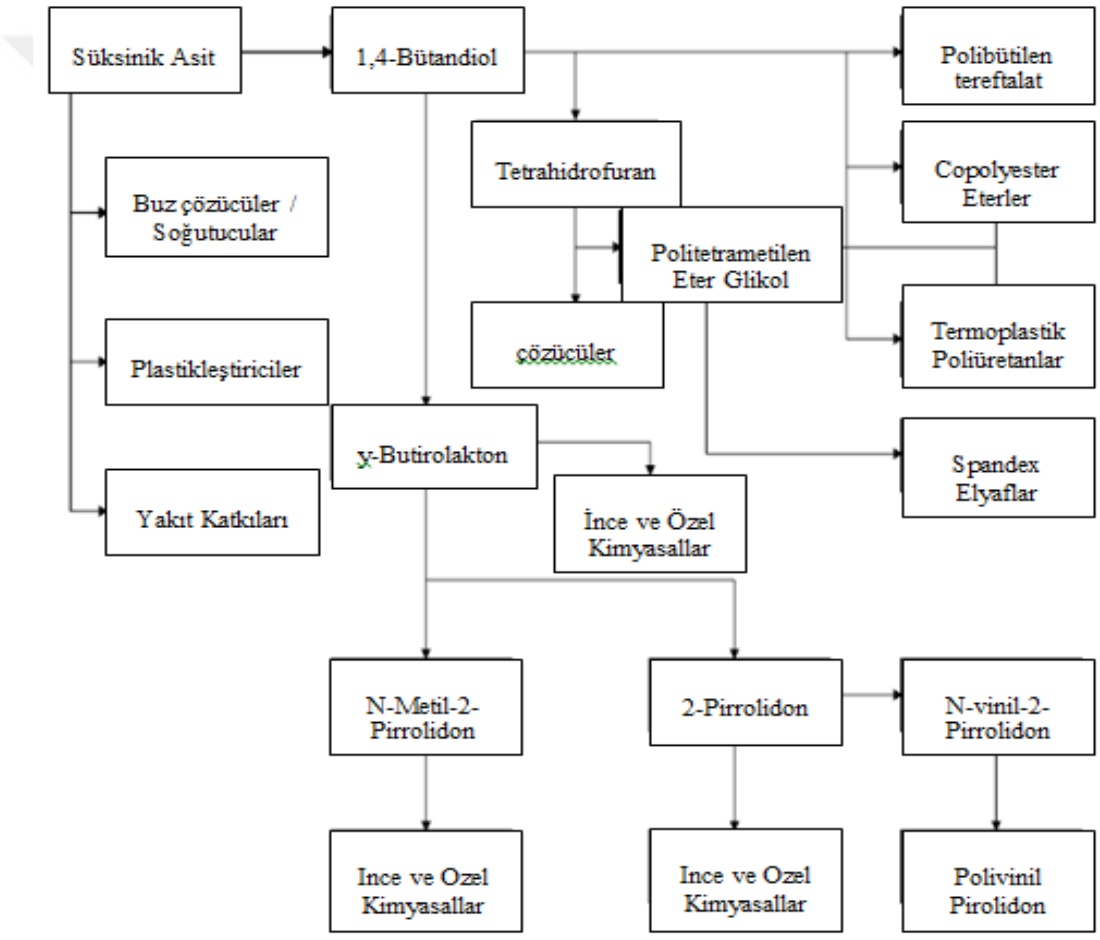
Uzun süredir kimyasal ürünlerin büyük bir kısmı kömür, doğalgaz veya petrol türevi hammaddeler ile üretilmektedir. Bu kaynakların her geçen gün azalması ve bu üretimlerde çevreye zehirli kimyasalların ortaya çıkmasıyla birlikte daha güvenli ve düşük maliyetli kaynak ve üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun için endüstride biyolojik tabanlı üretim yöntemleri öne çıkmaya başlamıştır (Vaswani, 2010).

Süksinik asit (1,4-bütandioik asit) hemen hemen bütün bitki ve hayvansal doku ve mikroorganizmalarda bulunan dört karbonlu bir dikarboksilik asittir. İşlevsel gruplarının reaksiyona girme kabiliyeti nedeniyle son yıllarda petrokimya temelli büyük hacimli kimyasallar için de yenilenebilir bir hammadde olarak büyük ilgi görmektedir (Rogers ve ark., 2006). Özellikle sentetik reçinelerin ve biyo-bozunur polimerlerin üretiminde kullanılabilmesi süksinik aside olan ilgiyi daha da artırmıştır (Lee ve ark., 2010). Bunlara ek olarak süksinik asit yiyecek ve içeceklerde, boyalarda, böcek ilaçlarında, parfümlerde, verniklerde, araç su soğutma sistemlerinde, mürekkep imalatında, elyaf imalatında ve tatlandırıcı maddelerde sıklıkla kullanılmaktadır (Naraian ve Kumari, 2017). Şekil 1.1'de süksinik asidin uygulama alanları verilmiştir (Nghiem ve ark., 2017).

Genel olarak karboksilik asitlerin biyolojik yöntemlerle üretimlerinin toplam maliyetlerinin yaklaşık %50'sinin ayırma ve saflaştırma basamaklarından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu sebeple endüstride bu aşamanın en az üretim kadar önemli ve kritik olduğu kabul edilmektedir (Martı ve ark., 2011). Literatürde süksinik asit gibi karboksilik asitlerin biyolojik üretim ortamlarından geri kazanımı için çeşitli süreçler önerilmiştir. Özütleme, elektrodiyaliz, çöktürme, kristalleştirme, iyon değişimi ve adsorpsiyon bu yöntemlerden bazılarıdır (Sheng ve ark., 2016). Bunlar arasından adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleri ile umut verici sonuçlara ulaşıldığı belirtilmiştir. Düşük maliyet ve yüksek verim gibi avantajlara sahip bu iki teknikte işlem genellikle anyon değiştirici reçineler kullanılarak yürütülmektedir (Li ve ark., 2009).

Literatürdeki çalışmalara ek olarak maliyetlerin daha da düşürülebilmesi ve geri kazanım verimlerinin artırılabilmesi için süksinik asidin sulu çözeltilerden anyonik reçineler veya farklı süreç elemanları ile geri kazanımına dair detaylı

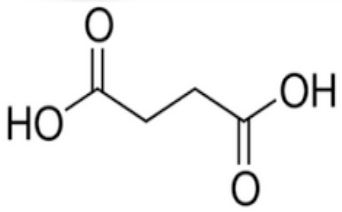
çalışmalara hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür karşılaştırmalı çalışmalarla en verimli reçinelerin seçilmesi ve çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu yüksek lisans tezinde pazarda ticari olarak erişilebilir zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerden Lewatit MP-62, Lewatit MP-64, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600 süksinik asidin sulu ortamlardan geri kazanımı için test edilmişlerdir. Kinetik, termodinamik ve denge çalışmalarının yürütüldüğü yüksek lisans tezinde pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç asit derişimi ve reçine dozu gibi parametrelerin süreç verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 1.1. Süksinik asidin kullanım alanları (Nghiem ve ark., 2017)

1.1. Süksinik Asit

Trikarboksilik asit döngüsünün ara metabolitlerinden biri olan süksinik asidin ismi Latincede "kehribar" manasına gelen "Succinum" kelimesinden türetilmiştir (Naraian ve Kumari, 2017). Molekül formülü $C_4H_6O_4$ ve yapısal formülü HOOC-$(CH_2)_2$-COOH şeklinde olan süksinik asit bir diprotik ve dikarboksilik asittir (Şekil 1.2). Beyaz renkli ve kokusuz olan süksinik asit ilk defa 1546 yılında Georgius Agricola tarafından amberden saflaştırılarak elde edilmiştir. Süksinik asit geçtiğimiz yüzyıldan bu yana endüstrinin temel hammaddelerinden biri olup pek çok üretici tarafından çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. (Rogers ve ark., 2006; Song ve Lee, 2006).



Şekil 1.2. Süksinik asit (Naraian ve Kumari, 2017)

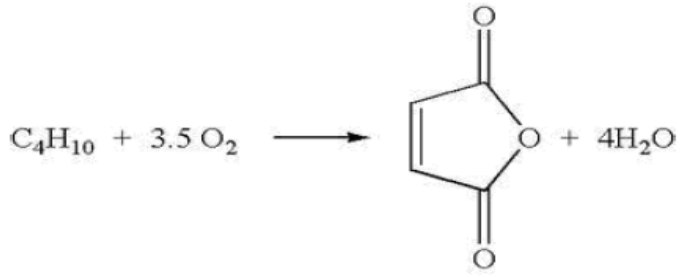
Çizelge 1.1. Süksinik asidin fiziksel özellikleri (Furia, 1980)

Kimyasal formülü	$C_4H_6O_4$
Molekü ağırlığı	118,09
Erime noktası	188 °C
Spesifik özgül ağırlığı	1,564
Çözünürlük Etanol 25°C Eter 25°C Kloroform 25°C	 9,0 g/100ml 0,66 g/100ml 0,02 g/100ml
İyonlaşma sabitleri K_1 K_2	 $6,5x10^{-5}$ $2,3\ x10^{-6}$
Yanma ısısı, ΔH°	-356,32 kcal/ mol
Koku	Kokusuz

Süksinik asidin en çok ve en yaygın kullanım alanlarından biri de gıda sektörüdür. Örneğin ekmek hamurlarının esnek hale getirilmesinde veya kaliteli ve arzu edilen ısıl özelliklere sahip sentetik yağların üretiminde süksinik asitten yararlanılır. Ayrıca kuru jelatinli tatlılarda, kek aromalarında ve pek çok katkı malzemesinin üretiminde de bu organik asit kullanılır (Furia, 1980). Gıda endüstrisinin yanında süksinik asit deterjan, kozmetik, pigment, toner, çimento katkı maddeleri, lehim akıları ve ilaç üretiminde de görev almaktadır (Zeikus ve ark., 1999; Nghiem ve ark., 2017).

1.2. Süksinik Asit Üretimi

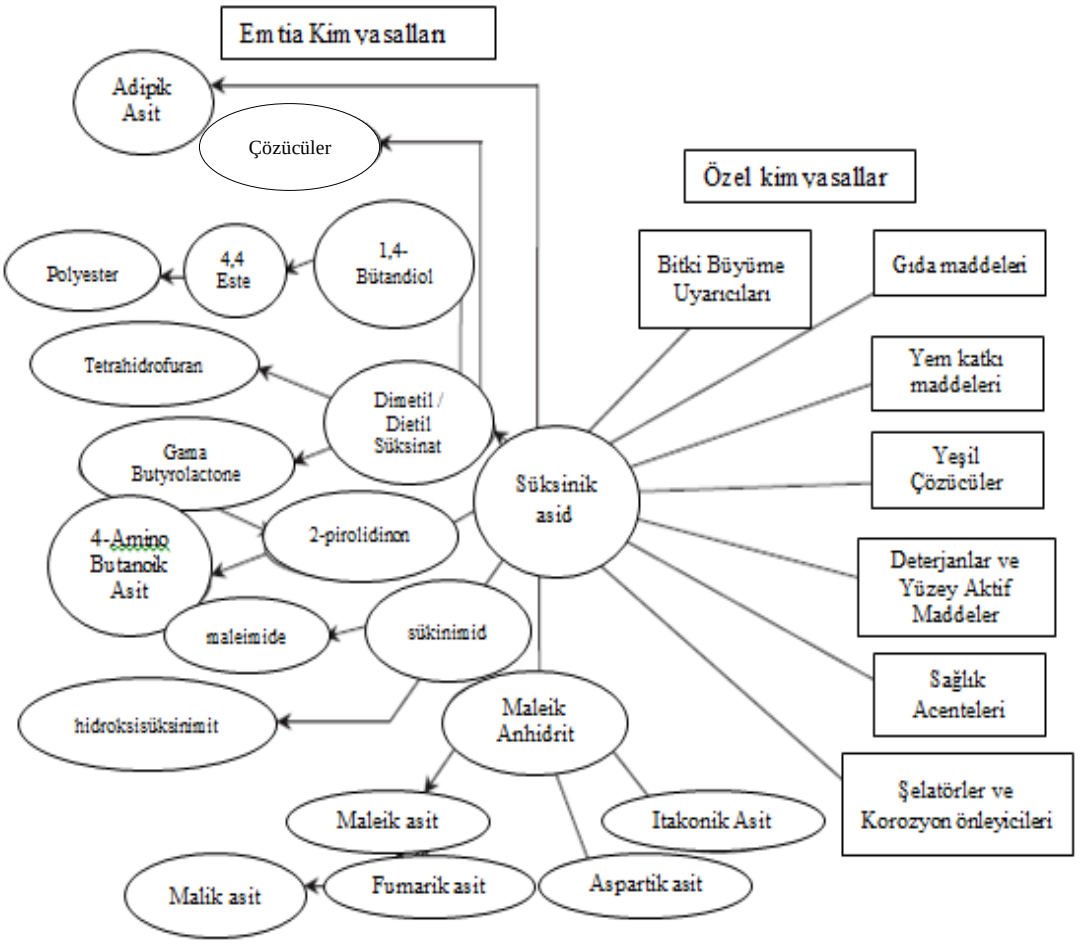
Son birkaç on yıla kadar endüstride petrokimyasal kaynaklar kullanılarak üretilen süksinik asit, n-bütandan vanadyum-fosfor oksit katalizörleri üzerinde oksidasyon yoluyla üretilen maleik anhidridden türetilmektedir. Şekil 1.3'de n-bütanın maleik anhidride dönüşüm tepkimesi verilmiştir (Hepburn, 2011).



Şekil 1.3. N-bütandan maleik anhidrit dönüşümü (Hepburn, 2011)

Gereğinden fazla petrokimyasal kaynakların kullanımı, sera gazı birikimine yol açmakta olan karbondioksit miktarının artmasına ve dolayısıyla çevre kirliğine ve dünyanın ısınmasına sebep olur. "Gündem 21" ve "Kyoto Protokolü" antlaşmaları ile birlikte dünya çapında fosil yakıtlarının çevreye ve canlılar üzerine etkisi ve kullanımı en aza indirilmeye çalışılmıştır. Gündem 21'de fosil yakıt kullanımının azaltılmasına değinilirken Kyoto anlaşmasında sera gazı emisyonlarının azaltılması gerektiği açıklanmıştır. Bu anlaşmalarda kimyasal ürünlerin üretiminde petrokimyasal maddelerin yerine alternatif kaynakların ve üretim metotlarının bulunması gerektiği de paylaşılmıştır. Süksinik asit de endüstriyel boyutlarda biyo-kütleden fermantasyon yolu ile üretilebilen kimyasallardan biridir. Bunun için gerek

akademi gerekse de endüstride pek çok araştırmacı, *Aspergillus niger, Aspergillus fumigatus, Byssochlamys nivea, Lentinus dejener, Paecilomyces varioti, Penicillium viniferis ve maya Saccharomyces cerevisiae* gibi mantarları kullanarak, süksinik asit üretimini gerçekleştirmeye çalışmaktadırlar (Song ve Lee, 2006). Literatürde birtakım çalışmalar da süksinik asit gibi organik asitlerin yenilenebilir kaynaklardan üretimleri üzerinedir ve çok büyük öneme sahiplerdir (Lennartsson, 2005). Bu konuda çalışan araştırmacıların odaklandığı diğer bir konu da karbonhidratlar, tuzlar, karboksilik asitler, proteinler ve nükleik asitler gibi pek çok yan ürünleri de içeren biyolojik üretim ortamlarından hedef maddelerin çeşitli ayırma teknikleriyle seçici ve yüksek saflıkta geri kazanılmalarıdır (Martı ve Gurkan, 2015).



Şekil 1.4. Süksinik asit temeli ürünlerin üretim şeması (Zeikus ve ark., 1999)

Biyolojik temelli süksinik asit veya süksinat tuzları, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmeleri sebebiyle ve sentetik yöntemlerle üretilmiş eşleniği ile aynı şekilde endüstride kullanılabilmesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Fakat karşısındaki en önemli problem üretim ve saflaştırma işlemlerinin maliyetlerinin düşürülme zorunluluğudur (McKinlay ve ark., 2007). Endüstride süksinik asit ve benzeri kimyasallar için bu sorunun aşılması ile birlikte petrokimyasal maddelerden kaynaklanan çevre kirliliğinde ve 250'den fazla benzen türevi kimyasal madde tüketiminde büyük bir düşüş olması beklenmektedir. Şekil 1.4'te süksinik asit temelli ara ve özel kimyasallar verilmiştir.

1.3. Süksinik Asit Geri Kazanımı

Süksinik asidin fermantasyon ortamından geri kazanımı ve saflaştırılması karmaşık, çok aşamalı ve nispeten yüksek maliyetli bir süreçtir. Son yıllarda birtakım raporlar süksinik asit gibi organik asitlerin fermantasyon ortamından yüksek saflıkta eldesinin toplam maliyetlerin %50'sinden fazlasını oluşturduğunu bildirmektedir (Cheng ve ark., 2012).

Süksinik asidin geri kazanımı ve saflaştırılmasıyla ilgili pek çok farklı yöntem öne sürülmüş ve birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Endüstride halen en yaygın yöntem çeşitli çöktürme ajanları ile organik asidin ortamdan ayrımıdır. Fakat gerek çevre kirliliğine sebep olması gerekse de ekonomik sebeplerden ötürü alternatif yöntemlere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Özütleme, membran filtrasyon, tepkimeli damıtma, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi ayırma teknikleri süksinik asit gibi karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ayrımı için test edilmişlerdir. (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014; Martı ve Gürkan 2015; Sheng ve ark., 2016; Can 2018; Martı ve Zeidan 2019).

1.4. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi

Adsorpsiyon sıvı veya gaz fazındaki iyon ya da moleküllerin katı bir yüzey üzerinde tutunma veya biriktirilme işlemidir. Süreçte geri kazanılmaya çalışılan veya uzaklaştırılması amaçlanan maddeye adsorbat adı verilir. Adsorbatın üzerinde biriktirildiği katıya ise adsorban denir. İşlem esnasında adsorban üzerinde genellikle

adsorbat moleküllerinden oluşan bir film tabakasının oluşması beklenir. Hedef maddenin gaz molekülleri olması durumunda filmin genellikle çok tabakalı ve sıvı molekülleri olması durumunda ise genellikle tek tabakalı olduğu belirtilmiştir (Králik, 2014).

Adsorbat ve adsorban molekülleri arasındaki bağ çeşitlerine bağlı olarak üç çeşit adsorpsiyon vardır: Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu. Fiziksel adsorpsiyon iki adsorpsiyon elemanı arasındaki etkileşimin Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanması durumunda gerçekleşir. Tersinir bir süreç olup genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Can, 2018). Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban yüzeyi ile adsorplanan moleküller arasında kimyasal bir tepkimenin olması durumunda gerçekleşir. Açığa çıkan veya gereken enerji genellikle çok yüksektir. Bu adsorpsiyon türü tek tabakalı olacak şekilde gerçekleşir ve genellikle tersinmezdir. Kemisorpsiyon hızı genellikle sıcaklık ile birlikte artar (Arslan, 2009). Bazı kaynaklar değişim adsorpsiyonunu da bu listeye almaktadır ve süreç hedef madde ile yüzey arasındaki elektrostatik kuvvetler aracılığı ile oluşur (Orbak, 2009).

Adsorpsiyon ile ayırma işlemine pek çok faktör etki etmektedir. Adsorpsiyon işlemi süreç elemanlarına bağlı olarak ekzotermik veya endotermik olabilir. Bahsi geçen ısının genellikle fiziksel işlemlerde yoğunlaşma veya kristalleşme ısıları, kimyasal işlemlerde ise tepkime ısıları mertebelerinde olduğu belirtilmiştir (Öztürk, 2014). Bir başka etken de adsorbat boyutudur. Adsorpsiyon hızının genellikle parçacık boyutu ile birlikte yavaşladığı gözlenmiştir. Adsorban dozu süreci genellikle olumlu yönde etkilerken adsorbat derişimi işlemin verimini düşürmektedir. Adsorban boyutu küçüldüğünde ise yüzey alanı artacak ve bu da adsorplanan madde miktarının artmasına yardımcı olacaktır (Baran, 2012). Süreç verimini etkileyen bir diğer parametre de ortamın pH değeridir. Ortamın pH değeri adsorbat yüküne etki ettiği gibi adsorbanın fonksiyonel gruplarının yüklerine de etki edebildiği için süreç verimini doğrudan etkileme potansiyeli taşımaktadır (Türkyılmaz, 2011). Temas süresi de adsorpsiyon ile ayırma işlemlerini etkileyen parametrelerden biridir. İşlemin ilk fazlarında hızlı olan süreç adsorban üzerindeki uygun sitelerin dolması ile birlikte yavaşlar ve en son dengeye gelinceye kadar yavaşlayarak ilerler. Dengeye ulaşan sistemde daha fazla kütle transferi olmaz yani adsorpsiyon işlemi tamamlanır.

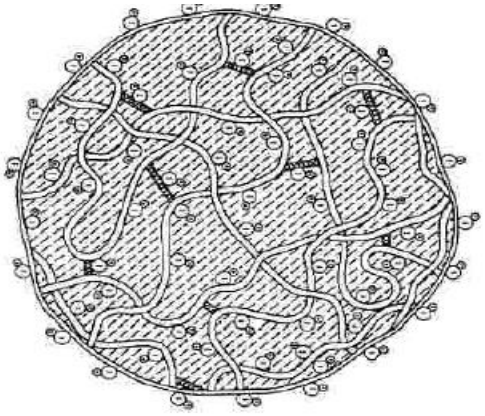
İyon değişimi bir tür sorpsiyon işlemi olup iyonların yer değiştirme esasına dayanır. Adsorban üzerinde fonksiyonel grup görevi gören iyonların ortamdaki iyonlar ile yer değiştirme işlemidir. Adsorpsiyon işlemini etkileyen hemen hemen tüm etkenler iyon değiştirme verimini de etkiler. Tarihi en eskiye dayanan ayırma işlemlerinden biri olan iyon değişimi ilk olarak 1850 yılında iki İngiliz ziraat kimyageri Thompson ve Way tarafından ayrı ayrı yürütülen çalışmalar ile insanlık hayatına girmiştir. Araştırmacılar topraktaki amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirebildiklerini ortaya koymuşlardır (Eren, 2013). 1905 yılında Rober Gans da suyu yumuşatmak ve şeker çözeltilerini işlemden geçirmek için iyon değişimi yönteminden yararlanmıştır (Gans, 1905; Kumar ve Jain, 2013).

Gelişen bilim ve teknoloji ile birlikte iyon değişiminde kullanılan süreç elemanları da gelişmiştir. İlk olarak organik iyon değiştiriciler 1935'te Adams ve Holmes tarafından sentezlenmiştir. 1940'ların ortalarında ise divinilbenzen ile çapraz bağlanmış stiren kopolimerizasyonu temelli malzemeler keşfedilmiştir. Öncekilerden çok daha kararlı ve verimli olan bu reçineler daha sonra endüstriyel ve çevresel uygulamalarda da kullanılmaya başlanmıştır (Kumar ve Jain, 2013).

1.5. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değişim işlemlerinde kullanılabilecek reçineler için ilk şart su, alkol, glikol veya başka bir çözücü içerisinde çözünmemesi gerekliliğidir. Bir reçinenin çözelti ile sürekli temas halinde, ağırlık kaybı ve fiziksel ya da kimyasal bozulma olmadan yıllarca kullanılabilmesi aranan özelliklerin başında gelmektedir. İyon değiştirici reçinelere bu özellikleri kazandıran temel öğe çapraz bağlı iskelet yapısıdır (Nachod, 1949).

Sentetik iyon değiştirici reçineler genellikle iyonların ve moleküllerin üzerine tutunabileceği gözenekli dış yüzeye sahip 0,5-1.0 mm çapında küresel boncuklar halinde hazırlanmaktadırlar. Şekil 1.5'de moleküler ölçekli iyon değiştirici reçine yapısı görülmektedir (Singh ve ark., 2007).



Şekil 1.5. Bir polistiren boncuk görünümünün genişletilmiş hali (Singh ve ark., 2007)

Sentetik iyon değişim reçineleri, büyük molekül ağırlıklı polimerlerdir. İyon değiştirici reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşmaktadırlar. Birinci kısmı üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer) ve diğer kısmı da hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik fonksiyonel gruplardır. Reçinenin polimer matris kısmı çözünmezliği ve reçinenin sağlamlığını sağlamaktadır. Ama reçinenin fonksiyonel grubunun çeşidi ve sayısı, iyon seçimi ve değişim kapasitesini tayin etmektedir (Eren, 2013). Organik iyon değiştiriciler temel olarak polistiren ve poliakrilik matrislerden oluşmaktadır. Aynı zamanda, piyasada diğer matris fenol formaldehit türleri ve polialkilamin reçineleri de bulunmaktadır. Çizelge 1.2'de organik iyon değiştiricilerde en çok kullanılan asidik ve bazik fonksiyonel gruplar görülmektedir (Başaran, 2006).

Çizelge 1.2. İyon değiştirici reçinelerin çeşitleri ve işlevsel grupları (Başaran, 2006)

İyon Değiştiriciler	**Sabit Fonksiyon Grubunun Adı**	**Fonksiyonel Grubun Kimyasal Yapısı**
Kuvvetli Anyon Değiştiricileri	Dördüncül Amonyum	$–NH_3^+$
	Dördüncül Amin	$–NR_3^+$
	Fosfonyum	$–P^+\equiv$
	Sülfonyum	$–S^+=$
Zayıf Anyon Değiştiricileri	Birincil Amin	$–NH_2$
	İkincil Amin	–NHR
	Üçüncül Amin	$–NR_2$
Kuvvetli Katyon Değiştiricileri	Aril Sülfonik	$–C_6H_5–SO_3H$
Zayıf Katyon Değiştiricileri	Karboksilik Asit	–COOH
	Fenolik Hidroksil	$–C_6H_5–OH$
Ara Katyon Değiştiricileri	Fosfonik	$–P(O)(OH)_2$
	Fosforlu	–P(O)H(OH)
	Fosforik	$–O–P(O)(OH)_2$

1.6. İzoterm Modelleri

İzoterm modelleri, adsorpsiyon veya iyon değişim süreçlerinin mekanizmasının anlaşılabilmesi için geliştirilmiş modellerdir. Sabit sıcaklıkta adsorban üzerinde tutunan madde miktarı ile çözeltide kalan madde derişimi arasındaki dengenin ifade şekillerinden biri de izotermlerdir. Sıvılarda derişim birimleri kullanılırken gazlarda mol yüzdesi veya kısmi basınç kullanılır. Denge verilerinden yararlanılarak süreç için en uygun izoterm modeli ve sürecin mekanizması belirlenebilir. Modellerin uygunluğu ise belirlilik katsayıları (R^2) sayesinde tespit edilir (Zeidan ve Martı, 2019). Bu yüksek lisans tezinde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden faydalanılmıştır.

a) Langmuir izoterm modeli

Başlarda gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak amacıyla tasarlanan Langmuir adsorpsiyonu, genellikle kimyasal adsorpsiyon temeline dayanır ve sürecin mekanizmasını ortaya koyarken adsorbanların maksimum kapasitesi hakkında da bilgi verir. Langmuir izoterm modeli adsorban yüzeyinin enerji açısından eş sitelerden oluştuğu kabulüne dayanır ve tek tabakalı homojen bir adsorpsiyon işlemini işaret eder (Nimibofa ve ark., 2017). Langmuir izoterm modeline ait ilişki Eşitlik (Eş.) 1.1'de verilmiştir. Denklemin doğrusal formülü ise Eş. 1.2'de verilmiştir. Denklemde C_e çözeltideki denge derişimini (mg/L), q_e denge anında adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_{ads} ise Langmuir denge sabitini (L/mol) ifade etmektedir. C_e/q_e'ye karşı C_e grafiği Langmuir sabitleri olan "q_{max} ve K_L" değerlerini verir.

$$q_e = \frac{q_{max} K_{ads} C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1.1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_{ads}} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{1.2}$$

b) Freundlich izoterm modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen yüzeyler ve heterojen adsorpsiyon işlemleri için önerilmiştir. Freundlich izoterm modeli çok tabakalı bir adsorpsiyon sürecini işaret eder. Freundlich izoterm modelinin denklemi Eş. 1.3'de verilmiştir (Freundlich, 1906). İlişkinin doğrusallaştırılmış hali ise Eş. 1.4'de verilmiştir. Eşitlikte n Freundlich yoğunluk katsayısı, K_F Freundlich izoterm sabitini ifade etmektedir. Log q_e'nin log C_e'ye karşı grafiği ile K_F ve n sabitleri hesaplanabilir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{1.3}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{1.4}$$

c) Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli heterojen yüzeylerle ilişkili bir modeldir. Moleküllerin entalpi değerleri dikkate alınarak geliştirilmiştir. Modele göre tabaka üzerindeki adsorbanların ısısında doğrusal olarak azalma olduğu varsayılır. Temkin izoterm modeli Eş. 1.5-1.8 ile verilmiştir. B_1 (J/mol) ve K_T (L/mg) sırasıyla adsorpsiyon ısısı ve denge ile ilgili Temkin izoterm sabitleridir. T (K) mutlak sıcaklık; R ideal gaz sabitidir. q_e'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizilerek B_1 ve K_T sabitleri elde edilebilir.

$$q_e = \frac{R\,T}{B} \ln K_T\, C_e \tag{1.5}$$

$$q_e = \frac{R\,T}{B} \ln K_T + \left(\frac{R\,T}{B}\right) \ln C_e \tag{1.6}$$

$$B_1 = \frac{RT}{b_T} \tag{1.7}$$

$$q_e = B_1 \cdot \ln K_T + B_1 \cdot \ln C_e \tag{1.8}$$

1.7. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon ve iyon değişimi işlemlerinin kinetiğinin genellikle reçinelerde ve onları çevreleyen sıvı filmlerde kütle transferi aracılığı ile kontrol edildikleri kabul edilmektedir (Vogel, 1997). Sürecin genellikle beş aşamada gerçekleştiği ileri sürülmektedir:

1. İyonların çözeltiden reçine yüzeyine difüzyonu
2. İyonların reçine boyunca difüzyonu
3. İyonların fonksiyonel gruba bağlı iyonlarla yer değiştirmesi
4. Fonksiyonel gruplardaki iyonların reçine boyunca difüzyonu
5. Fonksiyonel gruplardaki iyonların çözeltiye difüzyonu

Kinetik araştırmalar sürecin denge süresinin belirlenmesi ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisinin anlaşılması için gerçekleştirilir. Ayrıca adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kontrol basamağı da bu çalışmalar ile belirlenebilir (Suteu ve ark., 2016).

a) Elovich modeli

Bu kinetik model adsorpsiyon süreci ile birlikte aynı anda desorpsiyon işleminin de yürüdüğünü kabul eder. Genellikle gazların adsorpsiyonu için daha uygun olduğu kabul edilen Elovich modelinin genel ilişkisi Eş. 1.9 ile verilmiştir. Eşitlikte q_t (mg/g) herhangi bir andaki adsorpsiyon kapasitesini, t (dk) adsorpsiyon süresini, α (mg/g/dk) başlangıç adsorpsiyon hızını ve β (g/mg) desorpsiyon sabitini (g/mg) ifade etmektedir. Eş. 1.9'un doğrusal hale getirilmesi ile Eş. 1.10 elde edilir. q_t'nin lnt'ye karşı grafiğinden model sabitleri hesaplanır (Ho ve McKay, 2002).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \tag{1.9}$$

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln t \tag{1.10}$$

b) Görünür birinci derece kinetik model

Lagergren tarafından önerilen kinetik modele ait ilişki Eş. 1.11'de verilmiştir. Denklemde k_1 (dk^{-1}) hız sabitini ve q_e, denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini vermektedir. İlişkinin doğrusal hale getirilmiş hali Eş. 1.12 ile gösterilmiştir. Buna göre log (q_e-q_t)'ye karşı t grafiği çizildiğinde model sabitleri elde edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{1.11}$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (\frac{k_1}{2{,}303}) \cdot t \tag{1.12}$$

c) Görünür ikinci derece kinetik model

Görünür ikinci derece kinetik model için temel varsayım, süreçte hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ve adsorbat arasındaki elektron alış-verişi veya ortak kullanımının yani kimyasal adsorpsiyon olduğudur. İlişkiye ait matematiksel denklem Eş. 1.13, eşitliğin doğrusallaştırılmış hali ise Eş. 1.14'de verilmiştir. Denklemde k_2 (g/mg/dk) görünür ikinci derece adsorpsiyon hız sabitini tanımlar. Buna göre t/q_t'ye karşı t grafiği çizilerek model sabitleri elde edilebilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{1.13}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \frac{1}{q_e} \cdot t \tag{1.14}$$

d) Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris (1972) tarafından geliştirilmiş ve adsorbatın adsorban gözeneklerinin yüzeyine tutunduğu kabulüne dayanır ve Eş. 1.15 ile ifade edilir (Koçer, 2013). Eşitlikte K_{id} parçacık içi dağılım sabiti, I parçacık içi dağılım sınır tabaka kalınlığını verir. q_t'ye karşı $t^{0.5}$ grafiği ile model sabitlerinin değerleri hesaplanabilir.

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + I \qquad (1.15)$$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Adsorpsiyon ve iyon değişimi eskiden beri bilinen ayırma tekniklerinden olup pek çok değerli malzemenin saflaştırılmasında veya zararlı malzemenin uzaklaştırılmasında endüstri ve akademide yaygın olarak uygulanmaktadır. Düşük maliyet, operasyon basitliği, yüksek verim ve seçicilik özelliklerine sahip bu yöntemlerin süksinik asit gibi organik asitlerin geri kazanımında daha avantajlı kullanımı amacıyla literatürde çalışmalara devam edilmektedir. Aşağıda bu çalışmalardan bazılarının özet bilgileri paylaşılmıştır.

Davison vd. (2004) süksinik asidi sulu çözeltilerden ayırabilmek için çeşitli firmalardan edindikleri farklı reçineleri test etmişlerdir. Deneyler değişen başlangıç süksinik asit derişimlerine sahip simüle edilmiş fermantasyon ortamları ile gerçekleştirilmiştir. Umut verici sonuçların elde edildiği reçineler ile asit ve sıcak su ile yıkama aşamalarını da içeren bir süreç ortaya konmuştur. En iyi sonuç alınan reçinelerle 1-5 g/L başlangıç asit derişimlerinde yaklaşık 60 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. XUS40285 reçinesi gerek nötral gerekse de asidik ortamlarda yüksek performans göstermiştir. Reçinenin glikoz içeren sistemlerdeki süksinik asit seçiciliği dikkat çekici olmuştur. Buna ek olarak reçine ile ayırma işlemi kolon sisteminde fermantasyon ortamını simüle etmek amacıyla çeşitli tür ve derişimde tuz, karboksilik asit ve şeker içeren karışımlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon sisteminde süksinik asit asetik asitten tamamen arındırılabilmiştir (Davison ve ark., 2004).

Başaran (2006) yüksek lisans tez çalışmasında tartarik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımı için bir zayıf bazik reçine olan Lewatit MP-62'yi ve bir kuvvetli bazik anyon değiştirici olan Lewatit M-511'i kullanmıştır. Deneysel bulgular sonucunda reçinenin bazik karakterinin sorpsiyon dengesi üzerinde önemli etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır. Bulgular kıyaslandığında Lewatit MP-62'nin Lewatit M-511'den daha başarılı bir performans gösterdiği ve zayıf bazik reçine ile ulaşılan adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek (2,55 mol/g'e karşı 1,93 mol/g) olduğu belirtilmiştir. Tartarik asit adsorpsiyonundaki birincil mekanizmanın zayıf bazik reçinedeki aktif bölgelerin protonasyonu olduğu ve bu sebeple düşük başlangıç pH değerlerinde ($pH<pK_{a1}$) yüksek ayırma verimi elde edildiği açıklanmıştır. Ayrıca deneysel sonuçlar kuvvetli bazik reçinenin kullanıldığı sistemin daha hızlı dengeye

ulaştığını (3 saate karşı 9 saat) göstermiştir. Bu çalışmanın bir diğer önemli sonucu, bu reçinelerle ayırma işlemi dengelerini etkileyen en önemli parametrenin özellikle zayıf bazik reçineler için çözeltinin başlangıç pH değeri olmasıdır. Zayıf ve kuvvetli bazik reçineler için ayırma süreçlerinin sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile ifade edilebileceği belirtilmiştir (Başaran, 2006).

Jun vd. (2007) fermantasyon ortamından pirüvik asit ve süksinik asidin adsorpsiyonunu birincil, ikincil ve üçüncül amino silan grupları ile işlevselleştirilmiş SBA15 ile gerçekleştirmişlerdir. Birincil ve üçüncül aminlerle modifiye edilmiş SBA-15 reçinesi kullanıldığında pirüvik asit ve süksinik asit için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin sırasıyla 1,58 mmol/g ve 0,55 mmol/g olduğu görülmüştür. Araştırmacılar reçinenin süksinik asitten daha fazla pirüvik asit adsorpladığını rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon sürecinin fonksiyonel grupların bazik yapısından ve adsorban üzerine dağılımından önemli ölçüde etkilendiğini işaret etmiştir. Çalışmada bu reçinelerin organik asitlerin geri kazanımında kullanılabileceği ortaya konmuş ve amino-silanların bu asitlerin adsorpsiyonunda etkili olduğu düşünülmüştür (Jun ve ark., 2007).

Li vd. (2009) sulu çözeltilerden ve fermantasyon ortamlarından süksinik asidin zayıf bazik anyon değiştiriciler kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile ayrımını incelemişlerdir. Araştırmacılar adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini ve tekrar kullanılmak üzere rejenere edilebilirliklerini araştırmışlardır. Süksinik asidin geri kazanımı için test edilen adsorbanlar arasında en yüksek ayırma değerlerine NERCB 09 ile erişildiği rapor edilmiştir. Yüksek kapasiteye sahip olan reçinenin ayrıca yüksek seçiciliğe de sahip olduğu rapor edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon izotermi, kapasitesi ve verimi üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir boyutlarda olduğu tespit edilmiş ve bu yüzden denge ve kinetik çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüştür. Araştırmacılar bu reçine ile başlangıç süksinik asit derişiminin 5 g/L olduğu şartlarda 0,11 g/g adsorpsiyon kapasitesi elde edildiğini paylaşmışlardır. Kolon çalışmalarında kapasite değeri 0,56 g/g'a kadar çıkmıştır. Ayırma işleminde ortamda bulunan glikoz ve amino asitlere rağmen süksinik asit seçiciliği yüksek olmuştur. Kinetik veri sürecin dengeye ulaşma süresinin 1,5 saat olduğunu göstermiştir. Denge verisinin Langmuir izoterm modeli ile ifade edilebileceğini belirten yazarlar kinetik verinin ise görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir (Li ve ark., 2009).

Uslu (2009) tarafından yapılan çalışmada formik asit bir zayıf bazik anyon değiştirici reçine olan Amberlite IRA-67 ile sulu fazlardan geri kazanılmaya çalışılmıştır. Ayırma işlemi üç farklı sıcaklık (298K, 318 K ve 328 K) değerinde yürütülerek test edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda uygulanan modeller arasında en yüksek birlikte katsayılarına yani R^2 değerlerine Langmuir izoterm modeli ile ulaşılmış ve bu değerler 0.99'un üzerinde olmuştur. Ayrıca kinetik veri de adsorpsiyon sürecinin görünür ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığını göstermiştir (Uslu, 2009a).

Li vd. (2010) süksinik asidi fermantasyon ortamından ayırmak amacıyla anyon değiştirici reçine NERCB 04'ü kullanmışlardır. Çalışmada süksinik asidin hem model çözeltileri hem de fermantasyon çözeltisi kullanılmıştır. 10-50 g/L derişim aralığında süksinik asit çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 0.41 g/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca aynı reçinelerin ortamın nötral hale getirilmesinde kullanımı test edilmiş ve değerlendirilmiştir. NERCB 04 her bir tekrar kullanımda adsorpsiyon kapasitesi ve pH nötralizasyonu açısından kararlı davranış sergilemiştir. Çözeltinin pH=2-5 olduğu durumlarda süreç sonrasında ortam pH değeri pH=7 seviyelerine çekilebilmiştir. Bu da reçinelerin adsorpsiyon sırasında ortam nötralizasyonunu da yerine getirdiklerini kanıtlamaktadır (Li ve ark., 2010).

Efe ve diğerleri (2010) sulu çözeltilerden süksinik asit ayrımı için üç farklı toz zeolit kullanmışlardır. İncelenen derişim aralığında en yüksek süksinik asit yükleme kapasitesine CBV-28014 tipi zeolit ile ulaşılmıştır. Yüksek süksinik asit derişimlerinde geri kazanım verimleri düşüş göstermiştir. Ayrıca bu şartlarda bir miktar Na^+ adsorpsiyonu da gözlenmiştir. Na^+ analizindeki hatalar sistemin doğru bir şekilde karakterize edilmesine engel olmuştur. Fakat mevcut bulgular yüklü olmayan süksinik asit ve sodyum hidrojensüksinatın seçici olarak zeolit yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon işleminin pH=3 ile pH=4 aralığında gerçekleştirildiğinde çok daha etkili olacağı belirlenmiştir. Bu sebeple işlem öncesinde fermantasyon çözeltilerinin pH değerlerinin ayarlanması gerektiği tavsiye edilmiştir (Efe ve ark., 2010).

Bayazit vd. (2010) sulu çözeltilerden glutarik ve glioksilik asit adsorpsiyonunda üçüncül amin fonksiyonel grupları içeren zayıf bazik anyon değiştirici Amberlite IRA-67 kullanmıştır. Araştırma bünyesinde reçine dozu,

sıcaklık, temas süresi ve başlangıç asit derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Bulgular reçine miktarının artmasıyla birlikte adsorpsiyon sürecinin pozitif yönde etkilendiğini göstermiştir. Asitlerin başlangıç derişimi arttığında ise ayırma verimi düşmüştür. Mekanizmanın anlaşılması için gerçekleştirilen izoterm analizinde Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden yararlanılmış ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Her iki asit için de Langmuir izoterm modelinin denge verilerini; görünür ikinci derece kinetik modelin de kinetik verileri en iyi şekilde ifade ettiği belirtilmiştir. Ayrıca sürecin hızının sadece difüzyon tarafından kontrol edilmediği açıklanmıştır (Bayazit ve ark., 2010).

İnci vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada süksinik asidin alümina üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Araştırmacılar temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç asit derişimi ve sıcaklığın süreç verimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bulgular açık bir şekilde süksinik asit geri kazanımının alümina dozu ile birlikte arttığını göstermiştir. Fakat başlangıç asit derişiminin artması ile birlikte verimlerin azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık da benzer bir etkinin gözlenmesine sebep olmuştur. Hesaplamalar süksinik asidin alümina üzerine adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izoterm modelleri ile tanımlanabileceğini göstermektedir. Sonuçlar süksinik asidin sulu çözeltilerden ayrımında alüminanın adsorban olarak kullanılabileceğini işaret etmiştir (İnci ve ark., 2011).

Sheng vd. (2016) süksinik asidin sulu çözeltilerden ayrımında kullanılmak üzere makro gözenekli reçinelerden faydalanmışlardır. Çalışmada yedi farklı stiren-divinilbenzen tabanlı anyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Araştırmacılar en yüksek ayırma verimine NKA-9 kodlu reçine ile ulaşıldığını açıklamışlardır. Süksinik asit için elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 155 mg/g olarak pH=2'de ve başlangıç asit derişimi 50 g/L iken 10°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Mekanizmanın anlaşılabilmesi için uygulanan iki izoterm modelinin de yani Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin farklı sıcaklıklarda bile deneysel veriler ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Sürecin kinetik analizinde kullanılan üç model arasından en uygun olanın görünür ikinci derece kinetik model olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca termodinamik bulgular süksinik asidin NKA-9 üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik ve fiziksel bir işlem olduğunu ortaya koyulmasını sağlamıştır (Sheng ve ark., 2016).

Zeidan ve Martı (2019) formik asidin sulu çözeltilerden ayrımında iki farklı reçinenin performansını değerlendirmişlerdir. Çalışmada kullanılan Amberlite IRA-

96 üçüncül amin fonksiyonel gruplarına sahip iken Lewatit MP-64 hem üçüncül hem de dördüncül amin gruplarına sahiptir. Bulgular başlangıç sulu çözelti pH değerinin her iki reçinenin adsorpsiyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. En yüksek ayırma verimine çözeltilerin doğal pH değerlerinde ulaşılmıştır. Araştırmacılar sistemin yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaştığını belirtmişlerdir. Kinetik çalışmalar verilerin görünür ikinci derece kinetik model ile uyum içinde olduğuna işaret etmiştir. Termodinamik çalışmalar ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik bir doğaya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Çalışma şartlarında ulaşılan en yüksek formik asit geri kazanım verimleri Amberlite IRA-96 ve Lewatit MP-64 ile sırasıyla %74 ve 90 olurken maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise yine sırasıyla 230- ve 442,75 mg/g olmuştur. Her iki reçine karşılaştırıldığında Lewatit MP-64 ile elde edilen maksimum kapasitenin Amberlite IRA-96 ile erişilenden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Lewatit MP-64 ile ulaşılan değerlerin literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen formik asit ayırma yüzde ve kapasitelerinden belirgin bir şekilde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yazarlar bu reçine ile elde edilen yüksek ayırma verimlerinin, Lewatit MP-64 yüzeyinde iki farklı tür fonksiyonel grup bulunması sonucu oluşan sinerjiden kaynaklanabileceği yorumunda bulunmuşlardır. İzoterm çalışmaları sürecin her iki reçine ile de Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olduğunu göstermiştir (Zeidan ve Marti, 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında ticari isimleri Lewatit M-600, Lewatit M-500, Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 olan dört farklı anyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Bu reçineler deneylerde kullanılmadan önce herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır. Çalışmada kullanılan iyon değiştiricilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçinelerin genel özellikleri

Genel Özellikler	**Lewatit MP-62**	**Lewatit MP-64**	**Lewatit M-500**	**Lewatit M-600**
İyon Değiştirici Türü	Zayıf anyon	Zayıf anyon	Kuvvetli anyon	Kuvvetli anyon
İyonik Form	Serbest form	Serbest form	Cl^-	Cl^-
Fonksiyonel Grup	Üçüncül amin	Üçüncül dördüncül amin	Dördüncül amin	Dördüncül amin
Matris	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren
Görünüm	Bej, opak	Bej, opak	Sarı, yarı şeffaf	Beyaz, saydam
Maksimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	70	70	70	30
Çalışma pH Aralığı	0-8	0-7	0-12	0-11
Yoğunluk (g/L)	1020	1040	1080	
Kütle Yoğunluğu (g/L)	620	620	690	680
Nem Tutma Kapasitesi (%)	50-55	61-66	48-55	45-50
Toplam Minimum Değiştirme Kapasitesi (eq/L)	1,7	1,3	1,3	1,3

Yüksek lisans tezi kapsamında kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Deneysel çalışmada kullanılan süksinik asit (saflık ≥ % 99) Alfa Aesar, sodyum hidroksit (NaOH) Merck, hidroklorik (HCl) asit ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda sulu çözeltilerin hazırlanması sırasında Millipore Direct-Q sisteminden alınan ultra saf su kullanılmıştır.

Deneylerin gerçekleştirilmesi sırasında birtakım cihazlardan faydalanılmıştır. Bunların isimleri ve kullanım amaçlarına Çizelge 3.2'de yer verilmiştir. Şekil 3.1'de bu cihazların şekilleri görülmektedir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazların isimleri ve markaları

Cihazlar	Marka	İşlevi
Hassas terazi	HR-250 AZ	Reçine ve katı süksinik asit tartımı
pH ölçer	VWP PH330i	Sulu faz pH değeri ölçümü
Manyetik karıştırma	MS300 HS	Çözelti hazırlama ve karıştırma
Çalkalamalı su banyosu	Jeio Tech BS-21	Sabit sıcaklık ve çalkalama hızında fazların teması
HPLC	Agilent 1220 Inf. LC	Sulu faz süksinik asit derişiminin belirlenmesi



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan hassas terazi (HR-250), manyetik karıştırıcı (MS300 HS), çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech), pH ölçer (VWP)

3.2. Yöntem

3.2.1. Sulu faz hazırlama

Farklı derişimlerde süksinik asit çözeltileri hazırlamak için belirli miktarda yüksek saflıktaki (%99) katı süksinik asit, hassas terazide tartılmış ve çözeltinin hazırlanacağı balon jojeye aktarılmıştır. Bunların üzerine de ultra saf su eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Son olarak çözeltinin süksinik asit derişimi tespit edilmiştir.

3.2.2. Analiz

Tez kapsamında sulu fazdaki süksinik asit derişimi HPLC cihazı ile tespit edilmiştir. Bunun için Agilent Technologies-1220 Infinity LC marka HPLC cihazı (Şekil 3.2) ve ACE marka C18 kolonu kullanılmıştır. Analizlerde kolon sıcaklığı 30°C'de olup pompa izokratik modda 1,25 mL/dk akış hızında çalıştırılmış ve pH 2,8 - 0,05 mol/L mono potasyum fosfat (KH2PO4) + %1 asetonitril çözeltisi mobil faz olarak kullanılmıştır. Süksinik asit derişimi 210 nm dalga boyunda UV dedektörü yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Agilent Technologies-1220 Infinity LC marka HPLC cihazı

3.2.3. Hesaplama

$$\% \text{ AV} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \tag{3.1}$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)\ V \times M}{m} \tag{3.2}$$

Çalışmada adsorpsiyon veya iyon değiştirme kapasitesi (q_e) Eş. 3.1, adsorbsiyon ayırma veya verimi (%AV) ise Eş. 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde q_e (mg/g) ve %AV haricinde m (g) reçine miktarını, M (mol/L) süksinik

asit molekül ağırlığını, V (L) sulu faz hacmini ve C_0 ve C_e (mol/L) süksinik asidin sulu çözeltideki ilk ve son derişimini ifade etmektedir.

3.2.4. Kinetik

Temelde kinetik çalışmalar sürecin veya tepkimenin hızı hakkında bilgi verir. Birden fazla faz içeren bir ayırma işleminin tasarımında her bir fazdaki kütle transfer dirençlerinin belirlenmesi gerekir (Luqman, 2012). Kinetik çalışmalar sistemin dengeye gelme erişim zamanı hakkında da bilgi sahibi olunmasını sağlar. Bunun için farklı zaman aralıklarında sona erdirilmek üzere aynı anda başlatılan pek çok deney sistemi hazırlanmıştır. Bu sistemler 50 mL'lik erlenlere 1 g reçine ve 10 mL süksinik asit çözeltisi (0,10 mol/L) eklenerek elde edilmiştir. Deneysel kinetik çalışmalar 150 rpm çalkalama hızında, 298 K sıcaklıkta ve 3 saat boyunca sürdürülmüştür.

3.2.5. Termodinamik

Termodinamik çalışmalar genel olarak dengeye ulaşmış sistemin madde veya enerji alış-verişi hakkında bilgi verir. Ayrıca bu sayede sıcaklığın ayırma süreci ve verimi üzerine tesiri de belirlenmektedir. Buna ek olarak termodinamik parametreler de hesaplanmaktadır. Bu çalışmada reçine dozu 10 mL hacimde 1 g olarak sabit tutulmuş ve sulu faz süksinik asit derişimi 0,1 ile 0,5 mol/L arasında değiştirilmiştir. Termodinamik çalışmalar kapsamında deneyler 298 K, 318 K ve 338 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 120 dakika boyunca ve 150 rpm sabit hızda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Denge

Organik asitlerin adsorpsiyon ve iyon değişiminin sulu faz pH değerinden önemli ölçüde etkilendiği literatür tarafından pek çok kere vurgulanmıştır. Bu sebeple bu tez kapsamında da başlangıç sulu faz pH değerinin süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile sulu fazlardan ayrımına etkisi irdelenmiştir. Başlangıç sulu faz derişimi 0,3 mol/L olarak sabit tutulurken pH değerleri pH=1 ile pH=10 arasında

değiştirilmiştir. Çözeltinin pH değeri 10 N NaOH veya HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Sulu fazdaki asit derişimi HPLC ile tespit edilmiştir.

Denge deneyleri kapsamında başlangıç süksinik asit derişimi ve anyon değiştirici reçine dozunun ayırma süreci verimine etkileri de incelenmiştir. Süksinik asidin sulu çözeltileri 5 farklı derişim seviyesinde (0,1-0,5 mol/L) hazırlanmıştır. Reçine dozları ise 10 mL hacim için 0,5 ile 1,5 g arasında değiştirilmiştir. Deneyler fazların sabit sıcaklık (298 K) ve çalkalama hızında (150 rpm) 2 saat boyunca temas ettirilmesi suretiyle yerine getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sulu Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi

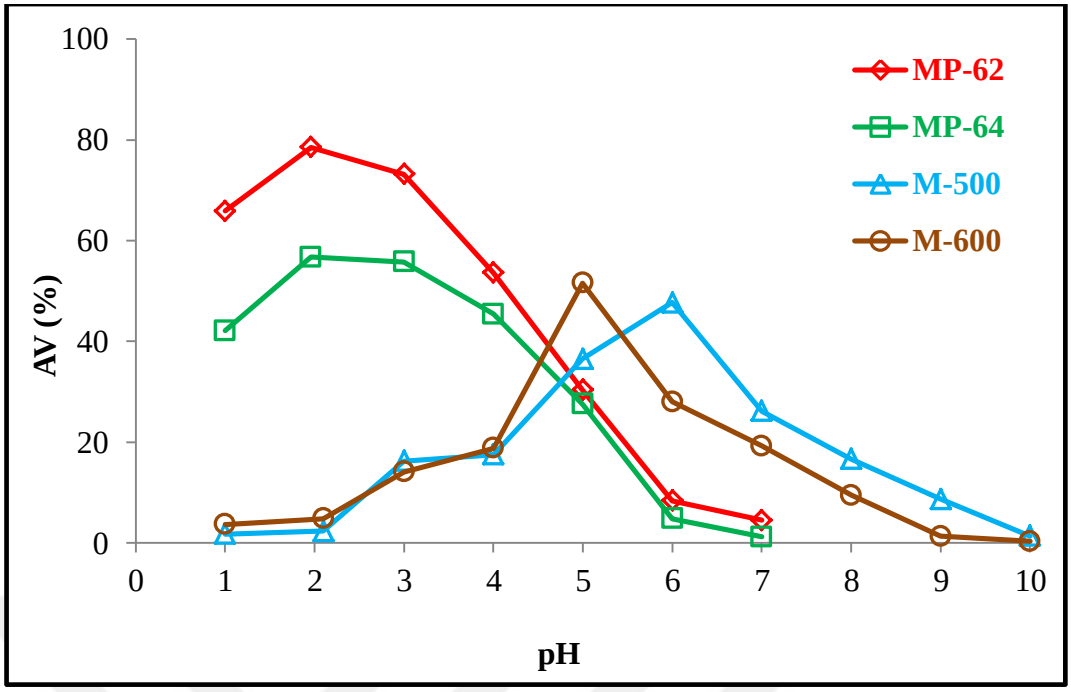
Süksinik asit bir dikarboksilik asittir ve pK_{a1}=4,21 ve pK_{a2}=5,64 iyonlaşma sabiti değerlerine sahiptir. Süksinik asidin sulu çözeltilerde iyonlaşma denklikleri Eş. 4.1 ve 4.2 ile verilmektedir. Süksinik asit gibi organik asitler içerisinde bulundukları sulu çözeltinin pH değerinden etkilendikleri için adsorpsiyon, iyon değiştirme, elektrodiyaliz ve özütleme gibi işlemlerle bu ortamlardan ayrılma süreçleri de pH değerinden etkilenir (Can, 2018). Literatürde çeşitli yayınlarda da belirtildiği gibi bunun temel nedeni iyonlaşan ve iyonlaşmayan organik asitlerin farklı mekanizmalar izleyerek sulu fazlardan ayrılmalarıdır.

$$H_2SA + H_2O \leftrightarrow HSA^- + H_3O^+, \qquad pK_{a1} = 4{,}21 \tag{4.1}$$

$$HSA^- + H_2O \leftrightarrow SA^{2-} + H_3O^+, \qquad pK_{a2} = 5{,}64 \tag{4.2}$$

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında süksinik asidin sulu çözeltilerden dört farklı anyon değiştirici reçine ile adsorpsiyon veya iyon değiştirme teknikleri ile ayrımı incelenmiştir. Çözeltinin derişimi 0,3 mol/L olarak sabit tutulurken reçine dozu da 1 g/10 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Sulu fazın doğal pH değerinin pH=1,96 olduğu durumda başlangıç pH tesiri pH=1-10 aralığında incelenmiştir. Şekil 4.1 literatürdeki yayınların çok büyük bir kısmı ile tutarlı bir şekilde ayırma veriminin başlangıç pH değerinden etkilendiğini göstermektedir.

Sonuçlar zayıf bazik anyon değiştiriciler (Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64) ile en yüksek süksinik asit adsorpsiyon verimlerine çözeltinin doğal pH değeri olan pH=1,96'da yani $pH < pK_{a1}$ olduğu durumlarda ulaşıldığını göstermiştir. Bu eğilim bir rastlantı olmayıp literatürdeki sonuçlarla tutarlıdır (Husson ve King, 1999; Li ve ark., 2009; Sheng ve ark., 2016). Öteki taraftan kuvvetli bazik anyon değiştiriciler, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600, ile en yüksek ayırma verimlerine sırasıyla pH=6 ve pH=5 değerlerinde yani $pK_{a2} > pH > pK_{a1}$ veya $pH > pK_{a2}$ olduğunda erişilmiştir. Buradan sulu çözeltilerden anyon değiştirici reçinelerle süksinik asit ayrımının reçinenin türünden, baziklik derecesinden ve fonksiyonel grup türünden kayda değer ölçüde etkilendiği rahatlıkla söylenebilir.



Şekil 4.1. Çözelti pH değerinin anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit geri kazanımına etkisi

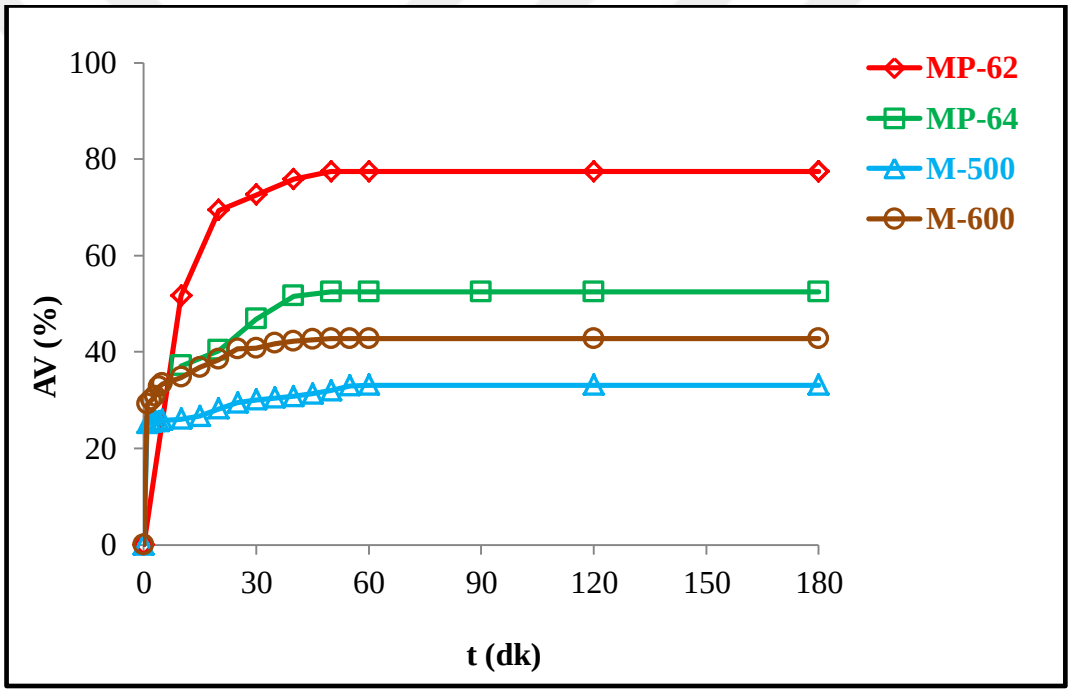
Bhandari vd. (2000) zayıf bazik anyon değiştiricilerle organik asit adsorpsiyonu sırasında ilk olarak reçinenin organik asit tarafından protonlandığını ve daha sonra da bu pozitif yüklü reçine ile negatif yüklü asit anyonu arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde tutunmanın gerçekleştiğini söylemiştir. (Bhandari ve ark., 2000). Sürecin kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle iyon değişimi temeline dayandığı pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Can, 2018).

Sonuç olarak başlangıç sulu faz pH değerinin süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına etkisi net bir şekilde gözlenmiştir. Takip eden çalışmalarda deneysel çalışmalar her bir reçine ile en yüksek ayırma verimi elde edilen pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2. Temas Süresi ve Kinetik Modeller

Yüksek lisans tezinde ayrıca süksinik asidin dört farklı ticari anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımı için temas süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler fazların 25°C sıcaklık, 0,3 mol/L başlangıç asit derişimi, 1 g/10 mL doz ve 150 rpm sabit çalkalama hızında 180 dakika boyunca temas ettirilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 Lewatit M-500 hariç diğer üç anyon değiştirici reçine ile sistemin 50

dakikada dengeye ulaştığını ve Lewatit M-500 ile de sistemin 60 dakikada dengeye geldiğini göstermektedir. Şekil 4.2 ayrıca sürecin ilk başta çok hızlı olduğunu ve zamanla yavaşladığına işaret etmektedir. Bunun sürecin ilk dakikalarında reçine yüzeyindeki boş ve adsorpsiyon için elverişli sitelerden kaynaklandığı literatürde daha önce pek çok araştırmacı tarafından söylenmiştir. Zamanla adsorpsiyon işlemi moleküller arası kuvvetlerden dolayı yavaşlamış ve yüzeyde uygun boş sitenin kalmaması ile birlikte sistem dengeye ulaşmış ve süreç durmuştur (Uslu, 2009a; Bayazit ve ark., 2010). Her iki tür anyon değiştirici ile denge sürelerinin benzerliği dikkat çekmiştir. Fakat kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle sürecin nispeten daha hızlı başladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Temas süresinin anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit geri kazanımına etkisi

Ayırma sürecinin hızı hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlayan kinetik modeller yardımıyla adsorbat ve adsorban arasındaki iletişim de zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilmektedir. Bu yüksek lisans tezinde Lewatit MP-62, Lewatit MP-64, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600 reçineleri ile sürecin kinetik analizi için Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikler hazırlanmıştır (Şekil Ek 1.1-1.4). Şekiller

aracılığıyla model sabitleri ve belirlilik değerleri (R^2) hesaplanmıştır. Bulgular Çizelge 4.1'de paylaşılmıştır.

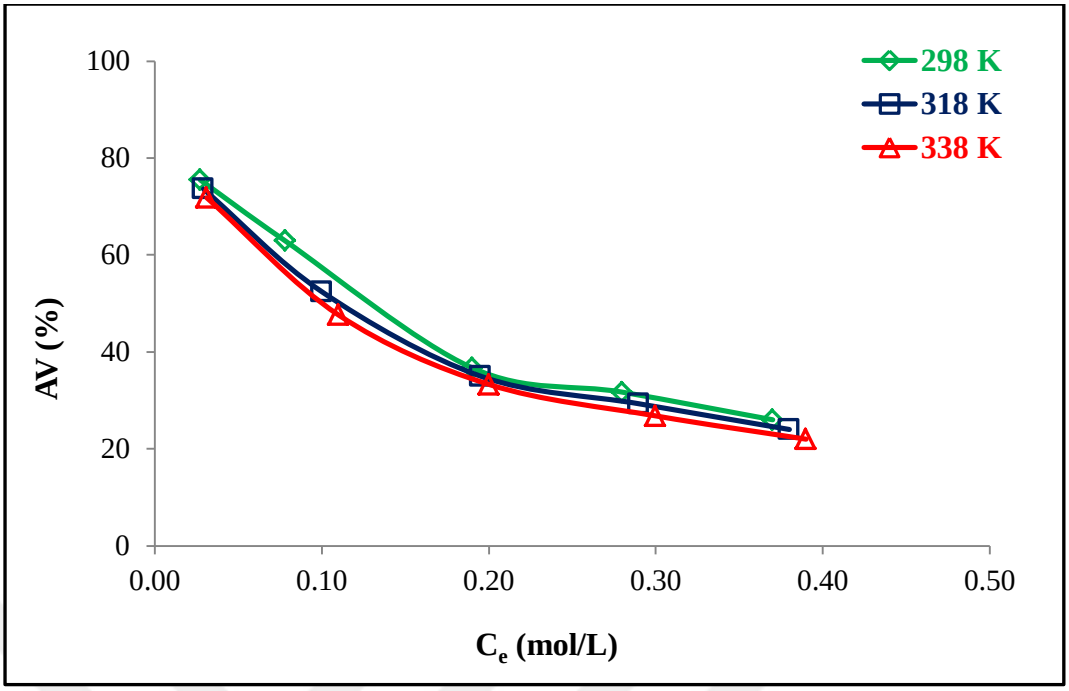
Çizelge 4.1. Anyon değiştirici reçinelerle süksinik asit adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri ve R^2 değerleri

Kinetik Modeller	Değişken Parametreler	Lewatit MP-62	Lewatit MP-64	Lewatit M-500	Lewatit M-600
Elovich Kinetik Modeli	α (dk^{-1})	0,01	0,08	29,80	115,89
	β (mg/g)	75,75	37,84	5,31	10,40
	R^2	*0,9306*	*0,9134*	*0,8361*	*0,9679*
Görünür Birinci Derece Kinetik Model	q_e (mg/g)	12,26	10,33	4,41	5,28
	k_1 (dk^{-1})	0,08	0,10	0,05	0,09
	R^2	*0,9650*	*0,8596*	*0,7368*	*0,9577*
Görünür İkinci Derece Kinetik Model	q_e (mg/g)	357,14	222,22	88,49	116,28
	k_2 (g/mg/dk)	2,07	5,70	0,01	0,01
	R^2	***0,9777***	***0,9829***	***0,9952***	***0,9980***
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli	k_{id} ($mg/g/dk^{0.5}$)	31,37	17,13	6,26	10,81
	ı (mg/g)	63,96	77,67	47,28	53,03
	R^2	*0,9351*	*0,9595*	*0,9582*	*0,9823*

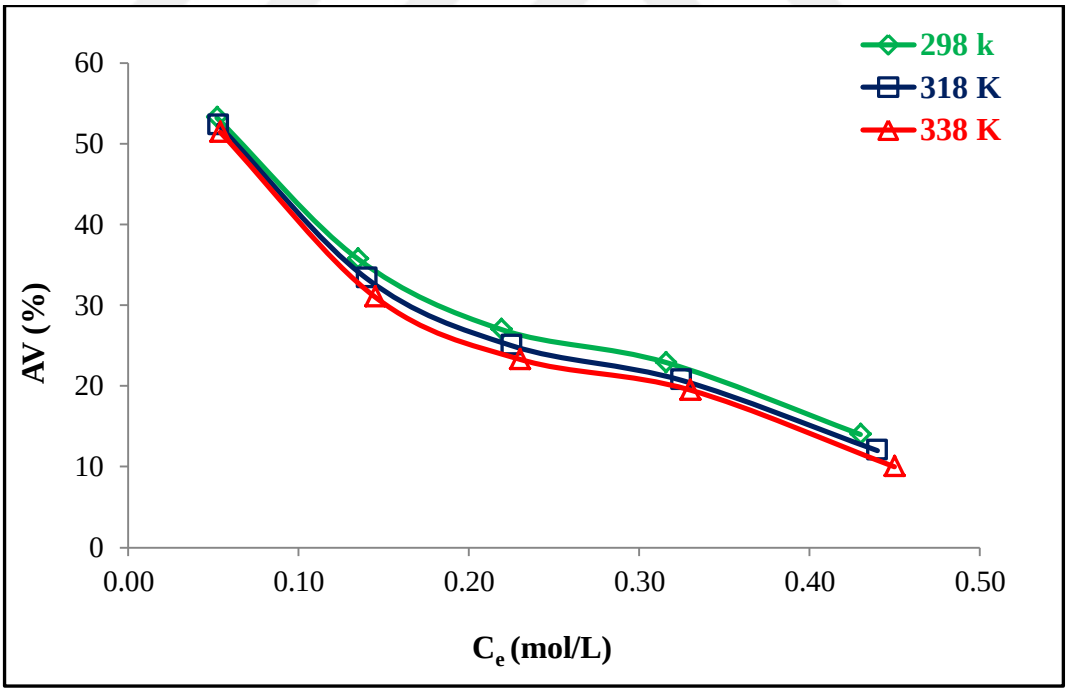
Çizelge 4.1'e göre tez çalışmasında kullanılan tüm anyonik reçineler ile en yüksek R^2 değerlerine "Görünür ikinci derece kinetik model" ile ulaşılmıştır. Buna bağlı olarak ayırma sürecinde süksinik asit ile adsorbanlar arasında kimyasal veya fiziko-kimyasal iletişimler olacağı tahmin edilmektedir (Ho ve McKay, 1999). Buna ek olarak model hız sabitinin yüksek lisans tezi kapsamında çalışılan değişkenlerden başkalarından da etkilenebileceği düşünülebilir. Ayrıca bu sonuç sürecin Langmuir izoterm modeli ile de uyum sağlayacağı hakkında ön fikir vermektedir (Zhang ve Yang, 2014; Datta ve Uslu, 2017; Zeidan ve Martı, 2019).

4.3. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Değişkenler

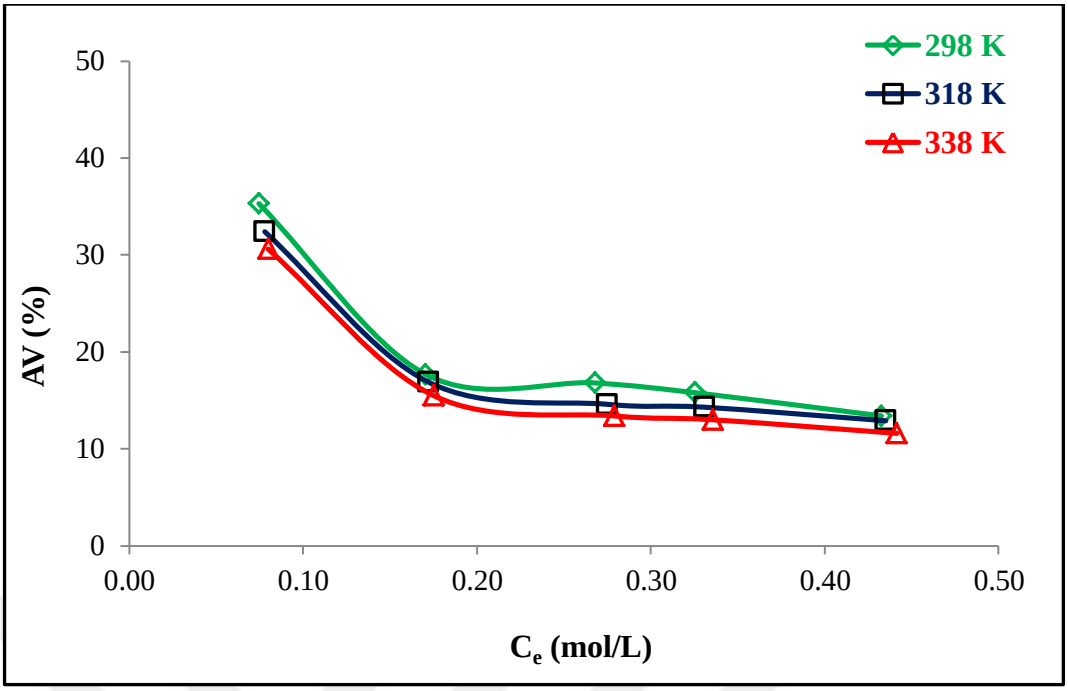
Adsorpsiyon ve iyon değiştirme süreçlerinde sistemin sıcaklığı hem adsorban hem de adsorbatın sulu çözeltide davranışlarını etkileyebilmektedir. Sıcaklık kısmen karmaşık bir etkiye sahip olduğu için hem dengeyi hem de işlem kinetiğini etkiler.



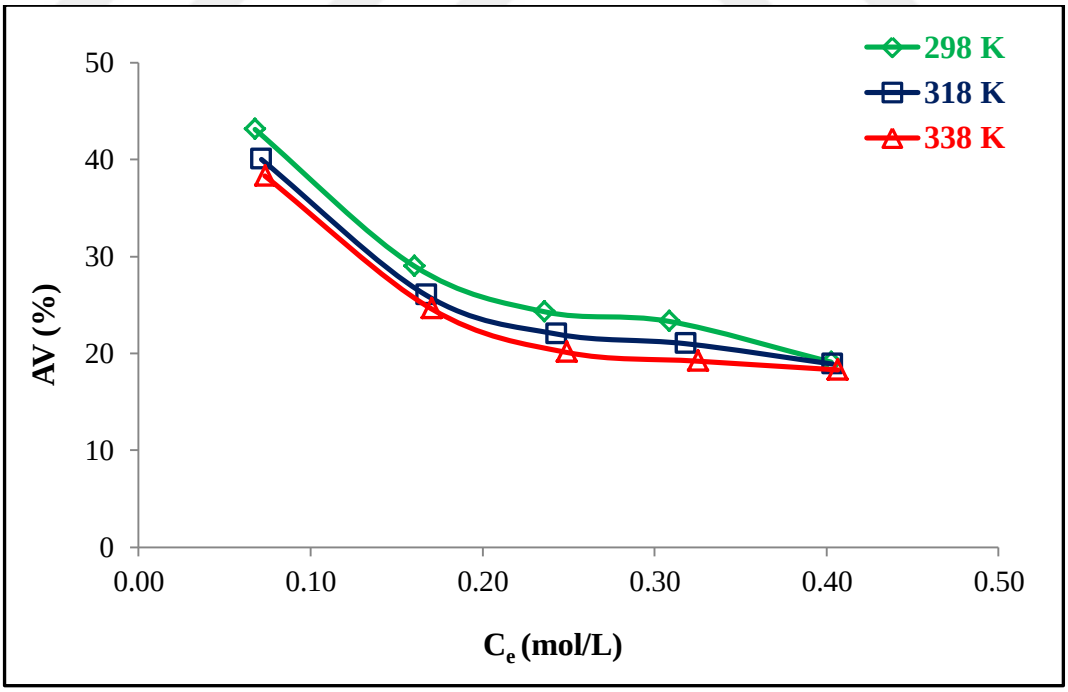
Şekil 4.3. Süksinik asidin Lewatit MP-62 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi



Şekil 4.4. Süksinik asidin Lewatit MP-64 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi



Şekil 4.5. Süksinik asidin Lewatit M-500 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi



Şekil 4.6. Süksinik asidin Lewatit M-600 reçinesi ile geri kazanımına sıcaklık etkisi

Sıcaklığın yükselmesi kimyasal potansiyeli ve adsorban yoğunluğunu değiştirdiği ve anyonların adsorban tarafından ilgisini etkilediği için adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olur (Magalhães, 2015).

Ortam sıcaklığının süksinik asidin sulu çözeltilerden anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına tesiri deneylerin üç farklı sıcaklıkta (298 K, 318 K, ve 338K) gerçekleştirilmesiyle incelenmiştir. Sulu faz süksinik asit derişimleri 0,1-0,5 mol/L arasında değiştirilmiş ve reçine dozu ise 0,5 g/10 mL olarak sabitlenmiştir. Her bir reçine için elde edilen sonuçlar Şekil 4.3-4.6'da görülmektedir. Grafikler sıcaklık artışının süksinik asit ayrımına olumsuz tesiri olduğunu göstermiştir (Şekil 4.3-4.6). Fakat etkinin çok düşük olduğu hatta ihmal edilebilir boyutlarda olduğu ve bunun da her bir reçine için geçerli olduğu gözlenmektedir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürdeki pek çok yayın ile tutarlılık göstermektedir (Polat, 2002; Uslu, 2009b; Datta ve Uslu, 2017; Halilibrahimoğlu, 2017; Zeiden ve Martı, 2019).

Ayrıca sıcaklık verileri her bir sistem için termodinamik parametrelerin yani Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG° (kJ/mol), entalpi değişimi, ΔH° (kJ/mol) ve entropi değişimi, ΔS° (kJ/mol·K) değerlerinin hesaplanmasında Eş. 4.3-4.5 kullanılmıştır. Çizilen grafikler termodinamik değişkenlerin sayısal değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır (Şekil Ek 2.1-Ek 2.4).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 \tag{4.3}$$

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln K_{ads} \tag{4.4}$$

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} \tag{4.5}$$

Denklemde R, evrensel gaz sabitini, (8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ve T ise (K) mutlak sıcaklığı tanımlamaktadır.

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi tüm reçineler için ΔG° ve ΔH° negatif değerlere sahip olmuşlardır. Buna göre sürecin reçine türüne bağlı kalmaksızın kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilir (Gao ve ark., 2010). Ayrıca sürecin ekzotermik davranış gösterdiği de anlaşılmaktadır. Sıcaklıkla artan ayırma verimleri de bu sonucu desteklemektedir. Her iki parametrenin mutlak değerlerinin fiziksel olayların ısı değerleri ile örtüştüğü gözlenmiştir (Liu, 2009; Sheng ve ark., 2016).

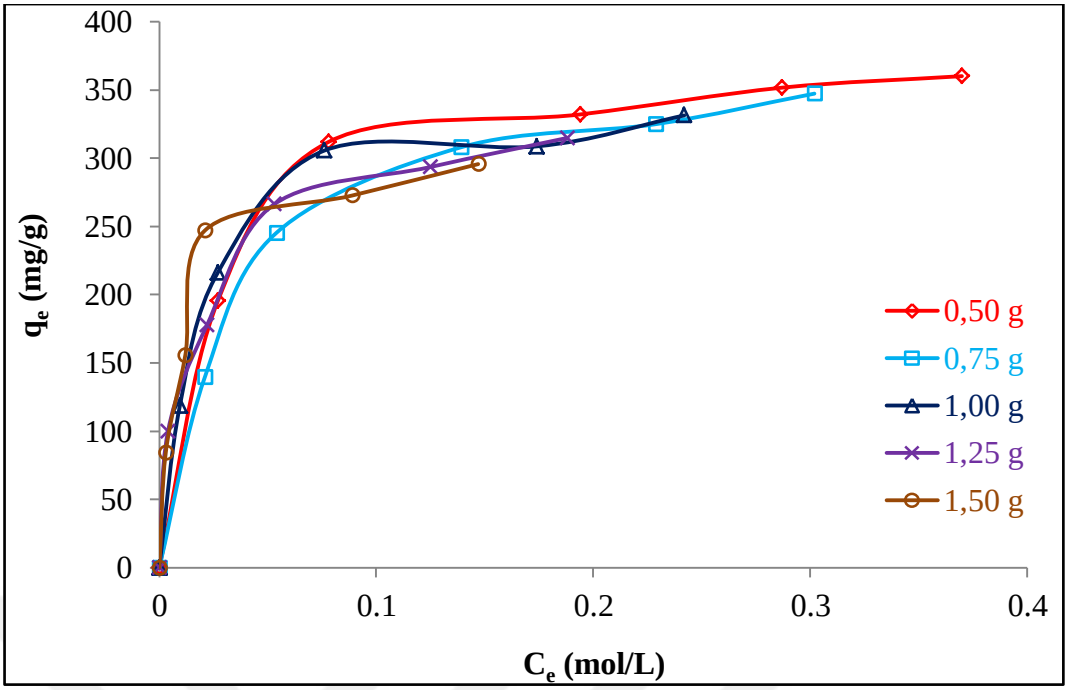
ΔS° değerlerinin pozitif değerler alması Lewatit MP-64 hariç tüm reçineler ile gerçekleştirilen süksinik asit ayırma işlemlerinde reçine-çözelti ara yüzeyinin daha düzensiz bir hal aldığını ve rastgeleliğin arttığını göstermektedir (Can, 2018).

Çizelge 4.2. Anyon değiştirici reçineler ile süksinik asit ayrımına ait termodinamik parametreler

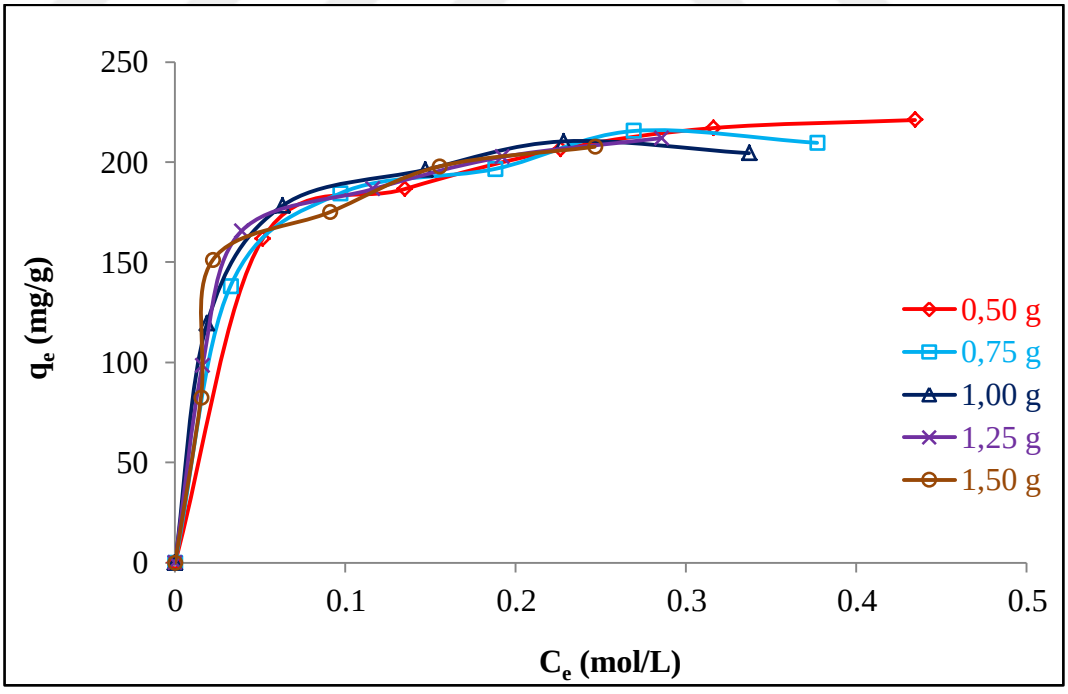
Reçine	**T (K)**	**K_{ads}** **$(mol/L)^{-1}$**	**ΔG°_{ads}** **$(kJ \cdot mol^{-1})$**	**ΔH°_{ads}** **$(kJ \cdot mol^{-1})$**	**ΔS°_{ads}** **$(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$**
Lewatit MP-62	298	64,02	-10,30	-4,14	20,23
	318	48,59	-10,27		
	338	52,91	-11,15		
Lewatit MP-64	298	531,63	-15,55	-63,08	-160,78
	318	66,00	-11,08		
	338	26,66	-9,22		
Lewatit M-500	298	7,00	-4,82	-1,78	9,70
	318	6,30	-4,87		
	338	6,45	-5,24		
Lewatit M-600	298	8,75	-5,37	-7,86	-8,48
	318	6,80	-5,07		
	338	6,02	-5,05		

4.4. Reçine Dozu ve Başlangıç Asit Derişimi Tesiri

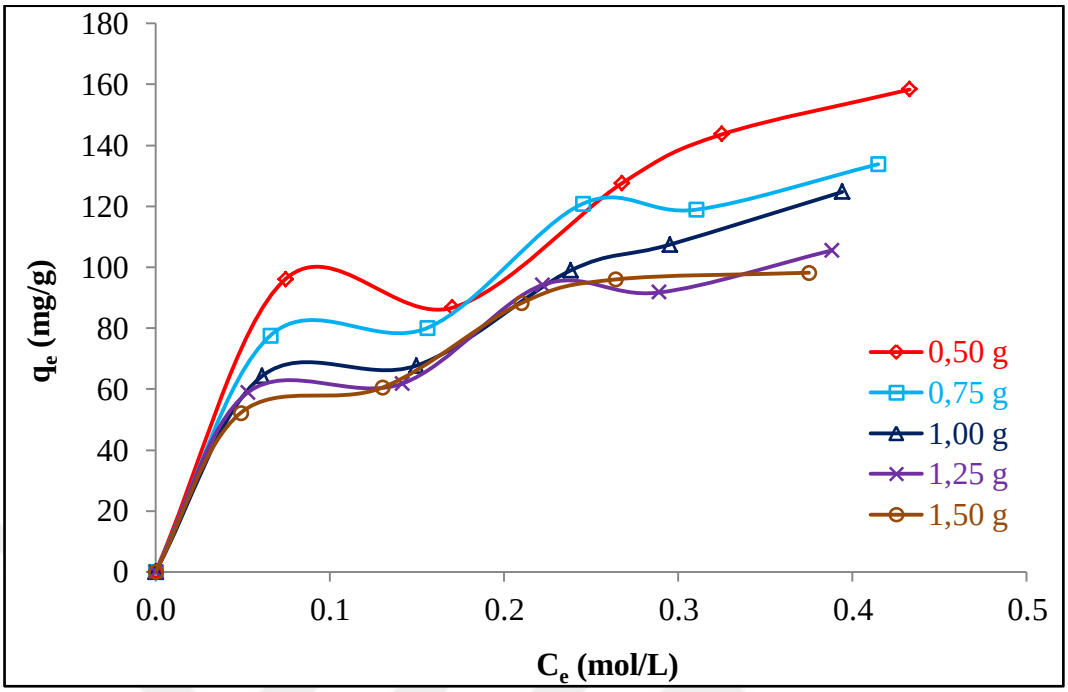
Tez çalışmasında anyon değiştirici reçine dozu ve süksinik asit derişiminin ayırma sürecine tesiri de incelenmiştir. Reçine dozu etkisi 0,5 ile 1,5 gram/10 mL arasında araştırılmıştır. Başlangıç süksinik asit derişim etkisi ise 0,1 ile 0,5 mol/L arasında incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 298 K (25°C) sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Deneyler Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 ile pH=1,96'da, Lewatit M-500 ile pH=6'da ve Lewatit M-600 ise pH=5'de gerçekleştirilmiştir.



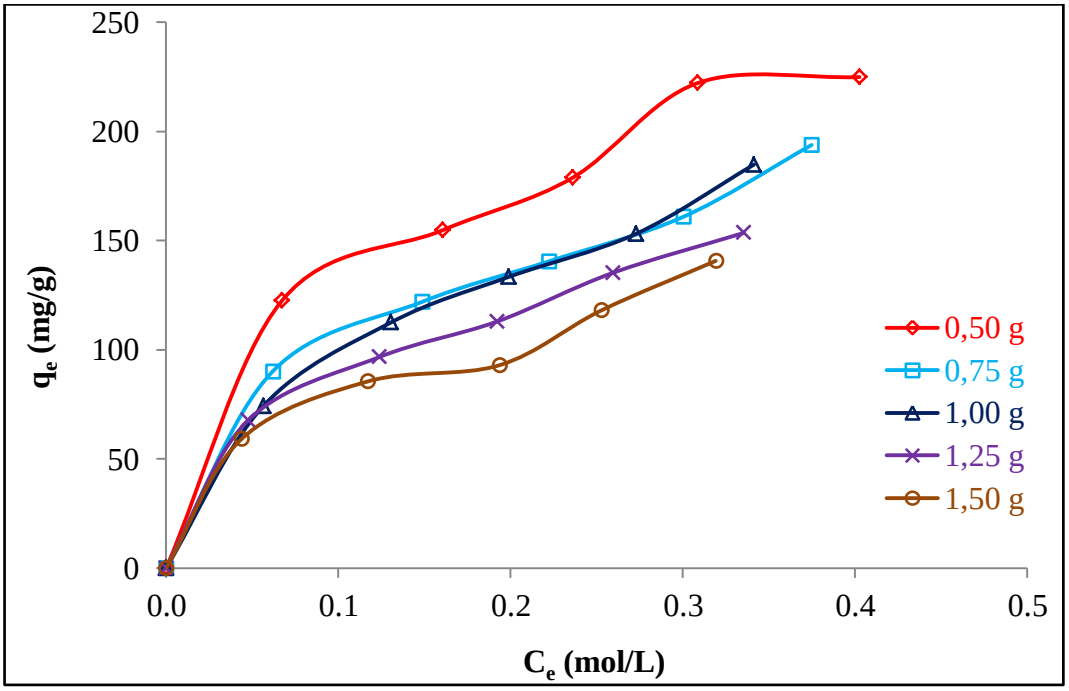
Şekil 4.7. Süksinik asidin Lewatit MP-62 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi



Şekil 4.8. Süksinik asidin Lewatit MP-64 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi



Şekil 4.9. Süksinik asidin Lewatit M-500 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi



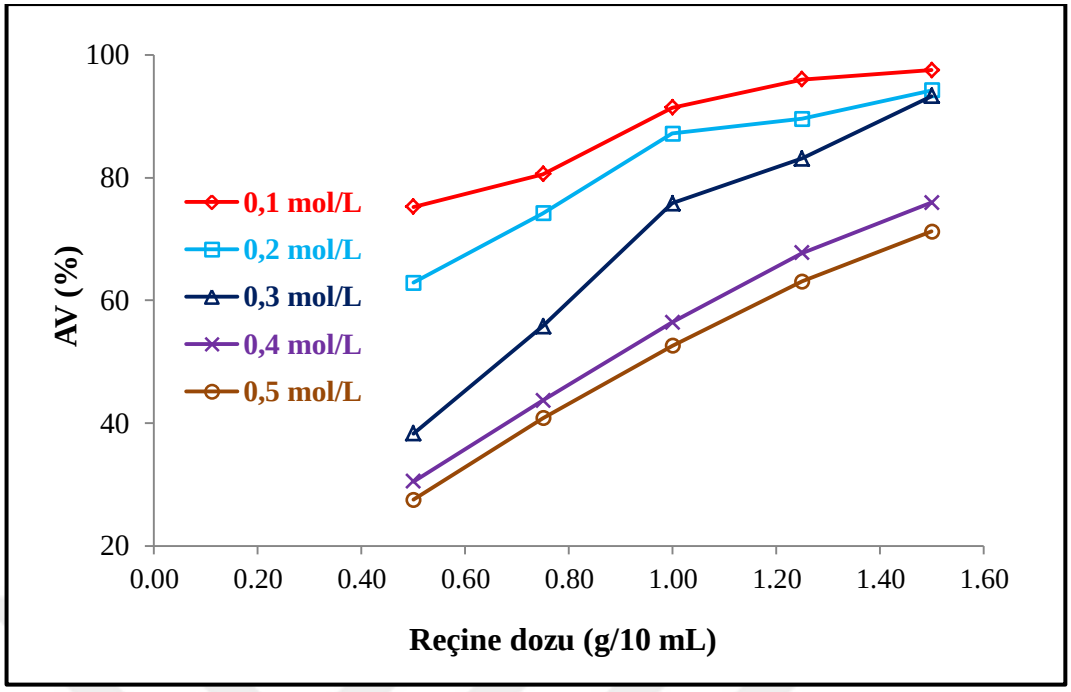
Şekil 4.10. Süksinik asidin Lewatit M-600 ile ayırma sürecine ait izoterm eğrisi

Çalışmada test edilen reçineler için denge verileri aracılığı ile hazırlanan izoterm eğrileri Şekil 4.7-4.10'da paylaşılmıştır. Her bir reçine için izoterm eğrilerinin Tip 1 (görünür Langmuir) izoterm grafiği ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Buna göre süksinik asidin bu reçinelerle adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve reçinelerin mikro gözeneklere sahip oldukları söylenebilir (Can, 2018; Zeidan ve Martı, 2019).

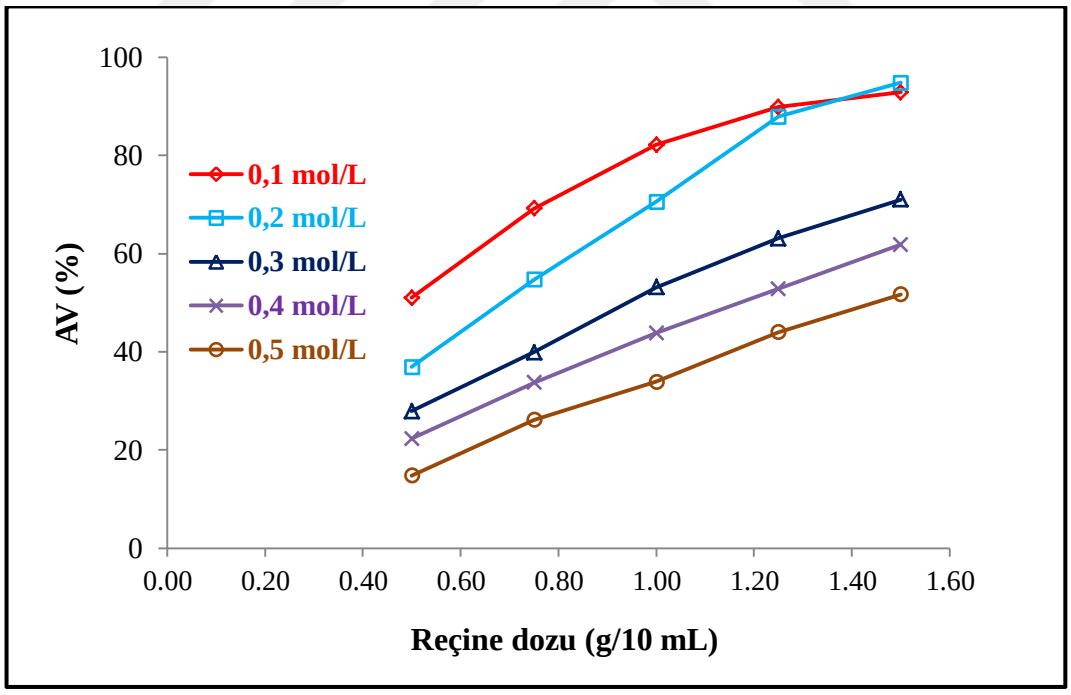
Ayrıca bu grafikler sayesinde çalışmada test edilen reçinelerle ulaşılan adsorpsiyon kapasiteleri hakkında da bilgi sahibi olunabilmiştir. Buna göre bu yüksek lisans tezinde kullanılan dört farklı ticari reçine arasında en yüksek adsorpsiyon kapasitelerine Lewatit MP-62 ile ulaşılmıştır. 0,5 g/10 mL reçine dozunda ve 0,5 mol/L başlangıç asit derişiminde bu reçine ile 360,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Çalışılan hemen her şartta Lewatit MP-62 diğer reçinelere bariz bir üstünlük sağlamıştır. Diğer reçinelerle elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Lewatit MP-64, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600 için sırasıyla 221,0-, 158,3- ve 224,9 mg/g olmuştur.

Şekil 4.11-4.14'de görüldüğü gibi test edilen anyonik reçineler için sabit süksinik asit derişiminde reçine dozu artırıldığında geri kazanım veriminin arttığı gözlenmiştir. Buna karşın reçine dozu sabit tutulduğunda artan süksinik asit derişimi ile birlikte adsorpsiyon verimi azalma eğilimi göstermiştir. Bu sebeple Lewatit MP-64 ile görülen küçük bir istisna haricinde en yüksek geri kazanım verimleri tüm reçinelerle 1,5 g/10 mL reçine dozunda ve 0,10 mol/L süksinik asit derişiminde elde edilmiştir.

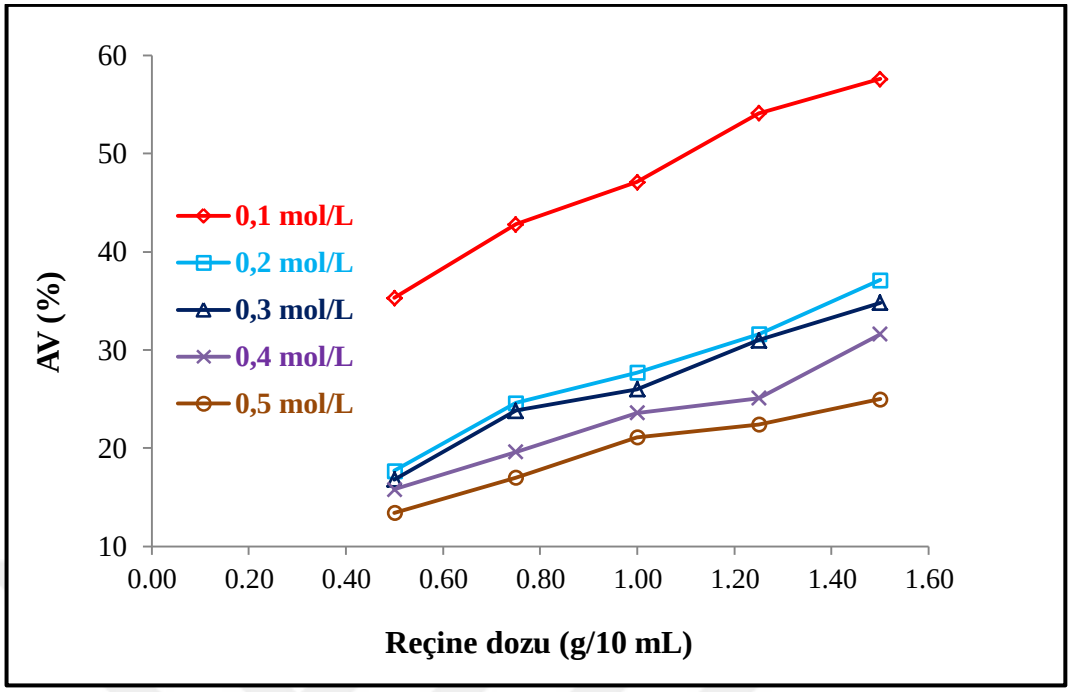
Şekil 4.11 Lewatit MP-62 için reçine dozu ve asit derişim etkilerini göstermektedir. Çalışmada elde edilen en yüksek adsorpsiyon verimine sadece üçüncül amin fonksiyonel gruplarına sahip olan bu reçine ile 1,5 g/10 mL doz ve 0,10 mol/L seviyesinde %97,5 olarak erişilmiştir. En düşük verim yüzdesi ise %27,5 olup 0,5 g/10 mL doz ve 0,5 mol/L asit derişim seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 4.11). Daha önce de belirtildiği gibi yüksek lisans tezinde en yüksek süksinik asit adsorpsiyon kapasitesine (360,2 mg/g) Lewatit MP-62 reçinesi ile 0,10 mol/L asit derişim seviyesinde ve 0,5 g/10 mL reçine dozunda ulaşılmıştır. En düşük yüklenme kapasitesi ise 84,4 mg/g olmuştur (Şekil 4.7).



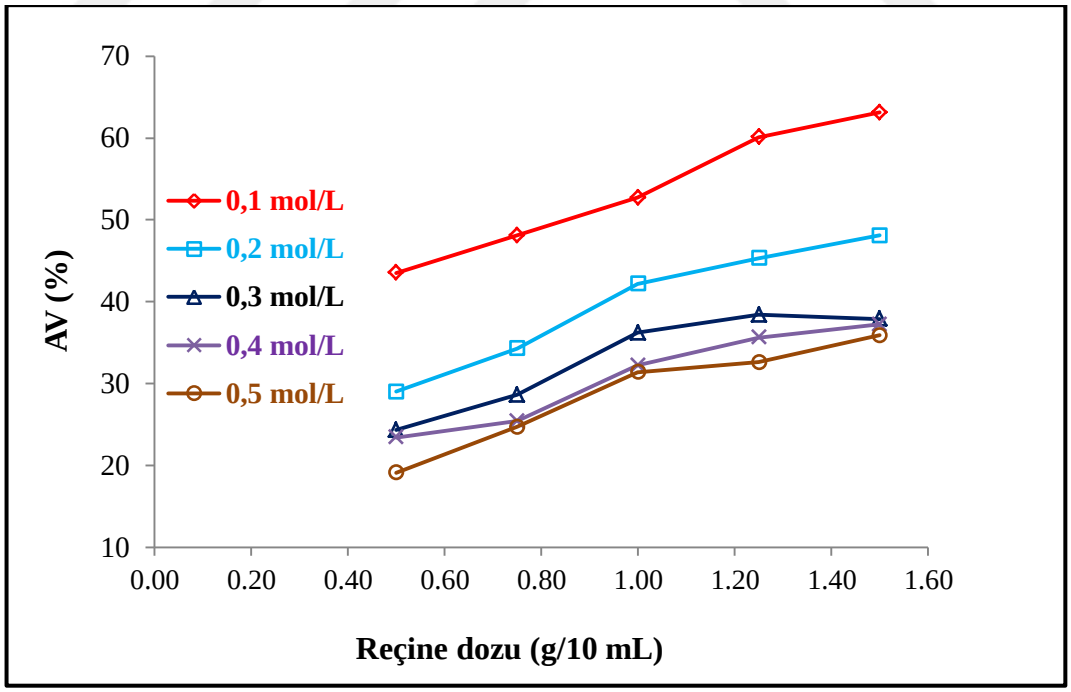
Şekil 4.11. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit MP-62 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri



Şekil 4.12. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit MP-64 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri



Şekil 4.13. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit M-500 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri



Şekil 4.14. İlk asit derişimi ve reçine dozunun Lewatit M-600 ile süksinik asit adsorpsiyonuna tesiri

Hem üçüncül hem de dördüncül amin işlevsel gruplarını içeren Lewatit MP-64 ile elde edilen bulgular Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu reçine ile erişilen en yüksek ayırma verimleri 1,5 g/10 mL dozunda 0,1 mol/L asit derişim seviyesinde %92,8 ve 0,2 mol/L 'de ise %94,8 olmuştur. Birkaç istisna durum haricinde artan reçine dozu ve azalan asit derişimi ile birlikte doğrusala yakın bir artış veya azalış gözlenmiştir. En düşük adsorpsiyon veriminin %14,8 olduğu görülmektedir (Şekil 4.12). Lewatit MP-64 ile erişilen en yüksek ve en düşük süksinik asit adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 221 mg/g ve 82,5 mg/g olmuştur (Şekil 4.8).

Tez çalışmasında değerlendirilen kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerden Lewatit M-500'e ait sonuçlar Şekil 4.13'de görülmektedir. Kuvvetli bazik reçinelerin adsorpsiyon yüzdelerinin özellikle Lewatit MP-62'den ama genel olarak zayıf bazik reçinelerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu reçine ile ulaşılabilen en yüksek ayırma veriminin %57,6 olduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Bu değere zayıf bazik reçinelerle elde edilen maksimum verim için gerekli olan şartlarda ulaşılmıştır. Diğer tüm reçinelerden farklı olarak, Lewatit M-500 ile 0,1 mol/L ile elde edilen verimlerin çalışılan diğer asit derişim seviyelerinde elde edilenlerden kayda değer ölçüde fazla olmuştur. Hatta bu etki düşük dozlarda 0,1 mol/L ile elde edilen verimlerin 0,2 mol/L ile elde edilenlerden hemen hemen 2 kat fazla olması şeklinde karşımıza çıkmıştır. Karşılaşılan en düşük verimin %13,4 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.13). Bu reçine ile elde edilen en yüksek ve en düşük yükleme kapasiteleri sırasıyla 158,3 ve 52,2 mg/g olmuştur (Şekil 4.9).

Son olarak Şekil 4.14'de Lewatit M-600 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile ulaşılan sonuçlar ve bu reçine ile gerçekleştirilen süreç üzerine reçine dozu ve asit derişimi etkileri görülmektedir. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler arasında en başarılı reçinenin Lewatit M-600 olduğu belirlenmiştir. Bu reçine ile elde edilen en yüksek verimin %63,1, en düşük verimin ise %19,1 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Şekil 4.10 Lewatit M-600 ile elde edilen en yüksek ve en düşük iyon değiştirme kapasitelerinin sırasıyla 224,9- ve 59,2 mg/g olduğunu göstermektedir.

İstisna birkaç veri ve durum haricinde reçineler için ayırma verimlerinin genel olarak Lewatit MP-62 > Lewatit MP-64 > Lewatit M-600 > Lewatit MP-500 şeklinde sıralandığı görülmüştür.

4.5. İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorban üzerine adsorblanan madde miktarı ile denge derişiminin arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi ismi verilmektedir. Adsorpsiyon izotermleri genellikle adsorpsiyon enerjisi, mekanizması, kapasitesi ve türü ile ilgili önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Baran, 2012). Süksinik asidin tez bünyesinde çalışılan dört farklı anyon değiştirici reçine ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin mekanizması Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılarak irdelenmiştir. İzoterm analizlerinde literatürde kabul görmüş ve yaygın olarak uygulanan bu modellerin doğrusallaştırılmış eşitlikleri kullanılmıştır. Elde edilen izoterm grafikleri Şekil Ek 3.1-3.12'de görülmektedir. Her bir reçine ve izoterm modeli için hesaplanmış izoterm sabitleri ve belirlilik katsayıları (R^2) ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 ve Şekil Ek 3.1-3.3'te görüldüğü üzere süksinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonu için en yüksek R^2 değerlerine Langmuir izoterm modeli ile ulaşılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği üç sıcaklıkta da 0,99 veya üzerinde R^2 değerleri ile karşılaşılmıştır. Yalnızca 338 K sıcaklıkta Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile kısmen yüksek R^2 değerlerine erişilse de Langmuir izoterm modelinin bu reçine ile olan süreç için en uygun izoterm modeli olduğu görülmüştür.

Yüksek lisans tezinde kullanılan diğer zayıf bazik reçine ile de Lewatit MP-62'de olduğu gibi Langmuir izoterm modeli diğer modellere kıyasla daha uygun görülmüştür. Her üç sıcaklıkta da Lewatit MP-64 ile ulaşılan R^2 değerleri diğer modellerden çok daha yüksek olmuştur. Bu da sürecin Langmuir izoterm modeli ile en iyi şekilde tanımlanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3 ve Şekil Ek 3.7-3.9'de görüldüğü üzere Lewatit M-500 ile gerçekleştirilen ayırma işlemi için de en yüksek R^2 değerleri Langmuir izoterm modeli ile elde edilmiştir. Fakat R^2 değerlerinin yalnızca 0,86 mertebelerinde olması modelin süreç mekanizmasını anlatmak için uygunluğu hakkında şüphe duyulmasına sebep olmaktadır. Ayrıca üç izoterm modeli karşılaştırıldıklarında Langmuir izoterm modelinin kesin bir üstünlük sağladığını söylemenin de zor olduğu görülmüştür.

Son olarak, Lewatit M-600 ile ulaşılan belirlilik katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile birbirlerine çok

Çizelge 4.3. Anyonik reçinelerle süksinik asit adsorpsiyonu için izoterm sabitleri ve R^2 değerleri

Lewatit MP-62 Reçine									
	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
T (K)	**q_{max} (mg/g)**	**K_{ads} (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**n**	**K_f (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**B (J/mol)**	**K_T (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**
298	312,50	64,02	0,988	7,04	12,92	0,584	34,57	22282,82	0,551
318	294,11	48,59	0,994	6,79	12,46	0,875	34,48	10728,27	0,877
338	270,27	52,91	0,997	7,66	11,90	0,941	28,69	24737,62	0,946
Lewatit MP-64 Reçine									
	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
T (K)	**q_{max} (mg/g)**	**K_{ads} (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**n**	**K_f (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**B (J/mol)**	**K_T (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**
298	181,81	531,63	0,942	7,03	10,51	0,453	24,02	9320,70	0,413
318	151,52	66,00	0,929	11,60	9,71	0,199	14,13	591253,41	0,196
338	125,00	26,66	0,895	33,67	8,99	0,018	6,10	332167985950,1	0,033
Lewatit M-500 Reçine									
	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
T (K)	**q_{max} (mg/g)**	**K_{ads} (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**n**	**K_f (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**B (J/mol)**	**K_T (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**
298	204,08	7,00	0,865	3,17	9,83	0,695	37,89	116,99	0,720
318	196,07	6,30	0,851	3,05	9,54	0,731	36,87	96,94	0,724
338	172,41	6,45	0,856	3,29	9,03	0,685	31,47	118,72	0,690
Lewatit M-600 Reçine									
	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
T (K)	**q_{max} (mg/g)**	**K_{ads} (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**n**	**K_f (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**	**B (J/mol)**	**K_T (mol/L)$^{-1}$**	**R^2**
298	285,71	8,75	0,965	2,73	12,20	0,961	61,50	93,91	0,928
318	294,11	6,80	0,928	2,53	11,95	0,945	62,42	70,49	0,896
338	277,77	6,02	0,890	2,58	11,54	0,913	58,50	69,76	0,849

yakın R^2 değerleri ile karşılaşılmıştır. Bu eğilim çalışılan üç sıcaklık değerinde de gözlenmiştir. Bu da sürecin izoterm analizinin derinleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Sonuçlar Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64'ün yani tezde çalışılan zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerin yüzeyinde adsorpsiyon işlemi için elverişli sabit sayıda aktif sitenin olduğunu ve süreç sırasında reçine yüzeyinde tek bir tabakanın

oluştuğunu düşündürmektedir. Ayrıca bu sitelerdeki enerji düzeylerinin de aynı olduğu varsayılmaktadır.

Öteki taraftan kuvvetli bazik reçineler ile sürecin mekanizmasının anlaşılması zayıf bazik reçineler kadar kolay olmamıştır. Her ne kadar Lewatit M-500 Langmuir modeli ile uyumlu gibi görünse de diğer modellere de göz kırpmaktadır. Durum Lewatit M-600 için çok daha karmaşıktır. Bu sebeple sürecin mekanizmasının anlaşılabilmesi için verilerin 3-değişkenli izoterm modelleri ile incelenmesinin doğru olacağı düşünülmektedir (Zeidan ve Martı, 2019). Diğer bir çözüm de sürecin doğrusal olmayan bir yaklaşımla çözülmüş izoterm eşitlikleri kullanılarak incelenmesi olabilir. Son olarak, deneysel çalışmaların bu tez bünyesinde incelenmemiş süreç değişkenleri dikkate alınarak tekrarlanması da çözüm önerilerinden biri olarak kabul edilmektedir (Can, 2018).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde endüstrinin önemli kimyasallarından biri olan süksinik asidin iki zayıf bazik ve iki kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine kullanılarak sulu ortamlardan geri kazanımı araştırılmıştır. Çalışmada adsorpsiyon parametrelerinin süreç verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca kinetik ve izoterm modelleri aracılığıyla mekanizma anlaşılmaya çalışılmıştır.

Sonuçlar zayıf bazik reçinelerle en yüksek süreç verimlerine süksinik asit çözeltisinin doğal pH değerinde (pH~1,96) ulaşıldığını göstermiştir. Kuvvetli bazik reçineler, Lewatit M-500 ile pH=6, Lewatit M-600 ile pH=5'de en yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar sistemin Lewatit MP-62, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-600 ile 50 dakikada, Lewatit M-500 ile 60 dakikada dengeye ulaşacağını göstermiştir. Çalışılan tüm reçineler için sürecin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. 25°C - 65°C aralığında sıcaklıkla birlikte süreç veriminin azaldığı da yine tüm reçineler için gözlemlenmiş fakat tesirin ihmal edilebilir boyutlarda olduğu görülmüştür. Termodinamik hesaplamalar ΔG° ve ΔH° nin negatif değerlere sahip olduğunu yani sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. ΔS° değerleri ışığında süreç esnasında çözelti-reçine ara yüzeyinde rastgeleliğin Lewatit MP-64 ve Lewatit M-600 için azaldığı; Lewatit MP-62 ve Lewatit M-500 için arttığı görülmüştür.

Adsorpsiyon verimi tüm reçineler için adsorban dozu ile artmış ve başlangıç süksinik asit derişimi ile birlikte azalmıştır. Tez çalışmasında elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimi sırasıyla 360,2 mg/g ve %97,5 olmuş ve bu değerlere Lewatit MP-62 ile ulaşılmıştır. Çalışılan parametre aralığında Lewatit MP-64, Lewatit M-500 ve Lewatit M-600 ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 221,0-, 158,3- ve 224,9 mg/g olmuştur. İstisna birkaç veri ve durum haricinde reçineler için ayırma verimlerinin genel olarak Lewatit MP-62 > Lewatit MP-64 > Lewatit M-600 > Lewatit MP-500 olarak sıralandığı görülmüştür. Süksinik asit ayrımı için üçüncül amin fonksiyonel grupları içeren anyon değiştiricilerin kuvvetli bazik reçinelere göre daha avantajlı olduğu gösterilmiştir.

Test edilen dört reçine ile de süksinik asit adsorpsiyonu için izoterm eğrilerinin Tip 1 ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. İzoterm analizi için Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri denge verilerine uygulanmıştır. Zayıf bazik anyon değiştiriciler için izoterm analizi denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile

uyum içinde olduğuna işaret etmiştir. Fakat kuvvetli bazik reçineler ile Langmuir ve Freundlich modelleri için elde edilen R^2 değerlerinin birbirlerine yakın olması sebebiyle izoterm analizinin derinleştirilmesi gerektiği düşünülmüştür. Bunun için 3-parametreli izoterm modellerinden veya ek deneysel çalışmalardan veya izoterm modellerinin doğrusal olmayan yaklaşımlarla elde edilmiş eşitliklerinden yararlanılması tavsiye edilmiştir.

Bu yüksek lisans tezinde elde edilen bulgular sulu fazlardan süksinik asidin anyon değiştiriciler ile ayrımında süreç elemanlarının ve ortam şartlarının önemini ortaya koymuştur. İlerleyen çalışmalarda ayırma sürecinde sentetik olarak hazırlanan sulu fazlar yerine süksinik asidin biyolojik üretim ortamının kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Arslan, H., 2009, Yerfistiği kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, *Mersin Üniversitesi*, Mersin.

Baran, E., 2012, Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine b'nin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi*, Kilis

Başaran, T. Y., 2006, Ion exchangers in the recovery of tartarıc acıd from aqueous solutıons, Master Thesis, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara.

Bayazit, Ş. S., İnci, İ. ve Uslu, H., 2010, Adsorption of glutaric acid and glyoxylic acid onto weakly basic ion-exchange resin: Equilibrium and kinetics, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2), 679-684.

Can, C. E., 2018, Itakonik asidin anyonik reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımı, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Cheng, K.-K., Zhao, X.-B., Zeng, J., Wu, R.-C., Xu, Y.-Z., Liu, D.-H. ve Zhang, J.-A., 2012, Downstream processing of biotechnological produced succinic acid, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 95 (4), 841-850.

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

Davison, B. H., Nghiem, N. P. ve Richardson, G. L., 2004, Succinic acid adsorption from fermentation broth and regeneration, *Appl Biochem Biotechnol*, 113-116, 653-669.

Efe, Ç., Luuk A, M., van der Wielen ve Straathof, A. J. J., 2010, High silica zeolites as an alternative to weak base adsorbents in succinic acid recovery, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 1837–1843.

Eren, F., 2013, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden ve atıksudan sülfat gideriminin incelenmesi, Yüksek lisans tezi *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir.

Furia, T. E., 1980, Regulatory status of direct food additives, *CRC Press*, p. 231-233.

Gans, R., 1905, Zeolites and similar compounds, their constitution and meaning for technology and agriculture, *Jahrbuch der Königlich preussischen Geologischen Landesanstalt*, 26, 179.

Gao, Q., Liu, F., Zhang, T., Zhang, J., Jia, S., Yu, C., Jiang, K. ve Gao, N., 2010, The Role of Lactic Acid Adsorption by Ion Exchange Chromatography, *PLOS ONE*, 5 (11), e13948.

Halilibrahimoğlu, H., 2017, Laktik Asitin Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemleri ile Sulu Çözeltilerden Ayrılması, *İstanbul Üniversitesi*, 78.

Hepburn, A. J., 2011, The synthesıs of succınıc acıd and ıts extractıon from fermentatıon broth usıng a two-phase partıtıonıng bıoreactor, Master Thesis, *Queen's University*, Canada.

Ho, Y.-S. ve McKay, G., 2002, Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat, *Adsorption Science & Technology*, 20 (8), 797-815.

İnci, İ., Bayazit, Ş. S. ve Aşçi, Y. S., 2011, Separation of succinic acid from aqueous solution by alumina adsorption, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (12), 4449-4453.

Jun, Y.-S., Huh, Y. S., Park, H. S., Thomas, A., Jeon, S. J., Lee, E. Z., Won, H. J., Hong, W. H., Lee, S. Y. ve Hong, Y. K., 2007, Adsorption of pyruvic and succinic acid by amine-functionalized SBA-15 for the purification of succinic

acid from fermentation broth, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (35), 13076-13086.

Koçer, O., 2013, Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi*, Kilis

Králik, M., 2014, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chemical Papers*, 68(12).

Kumar, S. ve Jain, S., 2013, History, introduction, and kinetics of ion exchange materials, *Journal of Chemistry*, 1-13.

Lee, P. C., Lee, S. Y. ve Chang, H. N., 2010, Kinetic study on succinic acid and acetic acid formation during continuous cultures of Anaerobiospirillum succiniciproducens grown on glycerol, *Bioprocess Biosyst Eng*, 33 (4), 465-471.

Lennartsson, A., 2005, Production of succinic acid by E. coli from mixtures of glucose and fructose, Master Thesis, *Lulea University of Technology*.

Li, Q., Xing, J., Li, W., Liu, Q. ve Su, Z., 2009, Separation of succinic acid from fermentation broth using weak alkaline anion exchange adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (7), 3595-3599.

Li, Q., Li, W. L., Wang, D., Liu, B. B., Tang, H., Yang, M. H., Liu, Q. F., Xing, J. M. ve Su, Z. G., 2010, pH neutralization while succinic acid adsorption onto anion-exchange resins, *Appl Biochem Biotechnol*, 160 (2), 438-445.

Liu, Y., 2009, Is the free energy change of adsorption correctly calculated?, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (7), 1981-1985.

Luqman, I. l. M., 2012, Ion Exchange Technology I Theory and Materials, *Springer Dordrecht Heidelberg New York London*.

Magalhães, A. I., 2015, Recovery of Itaconıc acıd from aqueous solutıons, Master Thesis, *Unıversıdade Federal of Paraná*, Barazil.

Martı, M. E. ve Gurkan, T., 2015, Selective recovery of pyruvic acid from two and three acid aqueous solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology*, 156, 148-157.

McKinlay, J. B., Vieille, C. ve Zeikus, J. G., 2007, Prospects for a bio-based succinate industry, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76 (4), 727-740.

Nachod, F. C., 1949, Ion Exchange Theory And Applıcatıon, *New York*, p. 45-47.

Naraian, R. ve Kumari, S., 2017, Microbial production of organic acids, *Microbial Functional Foods and Nutraceuticals*, 93.

Nghiem, N., Kleff, S. ve Schwegmann, S., 2017, Succinic acid: Technology development and commercialization, *Fermentation*, 3 (2), 26.

Nimibofa, A., Ebelegi, A. ve Donbebe, W., 2017, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11.

Orbak, İ., 2009, Aktif karbon ile çevre kirletici bazi unsurlarin giderilmesi, Doktora Tezİ, *İstanbul Teknİk Ünİversİtesİ*, İstanbul.

Öztürk, M., 2014, Kitosanların metal adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Polat, Z., 2002, L(+)-Lactic Acid Purification From Fermentation Broth Using Ion Exchange, *İzmir Institute of Technology, Master of Science*, 96.

Rogers, P., Chen, J.-S. ve Zidwick, M. J., 2006, Biotechnology and Applied Microbiology, *Springer Science Business Media*, p. 509-754.

Sheng, Z., Tingting, B., Xuanying, C., Xiangxiang, W. ve Mengdi, L., 2016, Separation of succinic acid from aqueous solution by macroporous resin adsorption, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61 (2), 856-864.

Singh, I., Rehni, A. K., Kalra, R., Joshi, G., Kumar, M. ve Aboul-Enein, H. Y., 2007, Ion exchange resins: Drug delivery and therapeutic applications, *Fabad J. Pharm*, 32, 91-100.

Song, H. ve Lee, S. Y., 2006, Production of succinic acid by bacterial fermentation, *Enzyme and Microbial Technology*, 39 (3), 352-361.

Suteu, D., Zaharia, C. ve Badeanu, M., 2016, Kinetic modeling of dye sorption from aqueous solutions onto apple seed powder, *Cellulose Chem & Technol*, 50 (9-10), 1085-1091.

Türkyılmaz, H., 2011, Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Uslu, H., 2009a, Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic, *Chemical Engineering Journal*, 155, 320-325.

Uslu, H., 2009b, Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic, *Chemical Engineering Journal*, 155 (1-2), 320-325.

Vaswani, S., 2010, Bio-based succinic acid, *California*, 1.

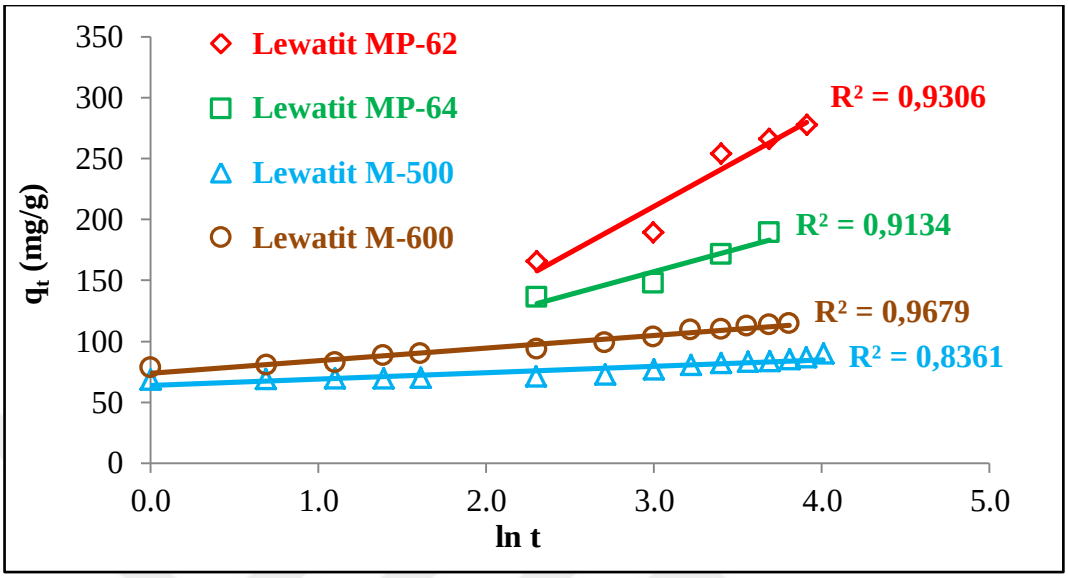
Zeidan, H. ve Marti, M. E., 2019, Separation of formic acid from aqueous solutions onto anion exchange resins: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic data, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (6), 2718-2727.

Zeiden, H. ve Martı, M. E., 2019, Separation of Formic Acid from Aqueous Solutions onto Anion Exchange Resins: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Data, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (6), 2718-2727.

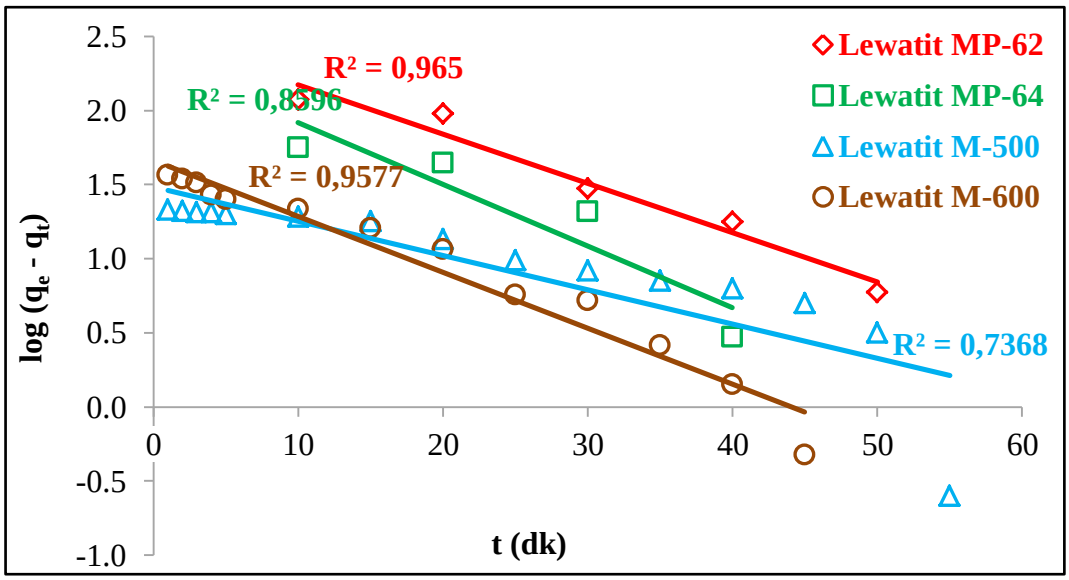
Zeikus, J. G., Jain, M. K. ve Elankovan, P., 1999, Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51 (5), 545-552.

EKLER

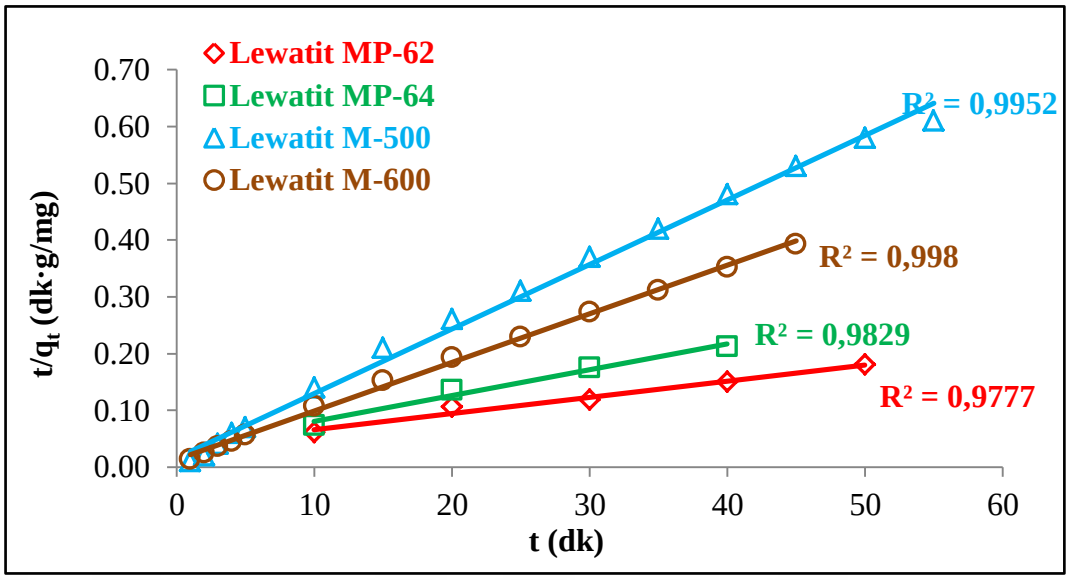
EK 1 Kinetik Model Parametrelerinin Hesaplama Grafikleri



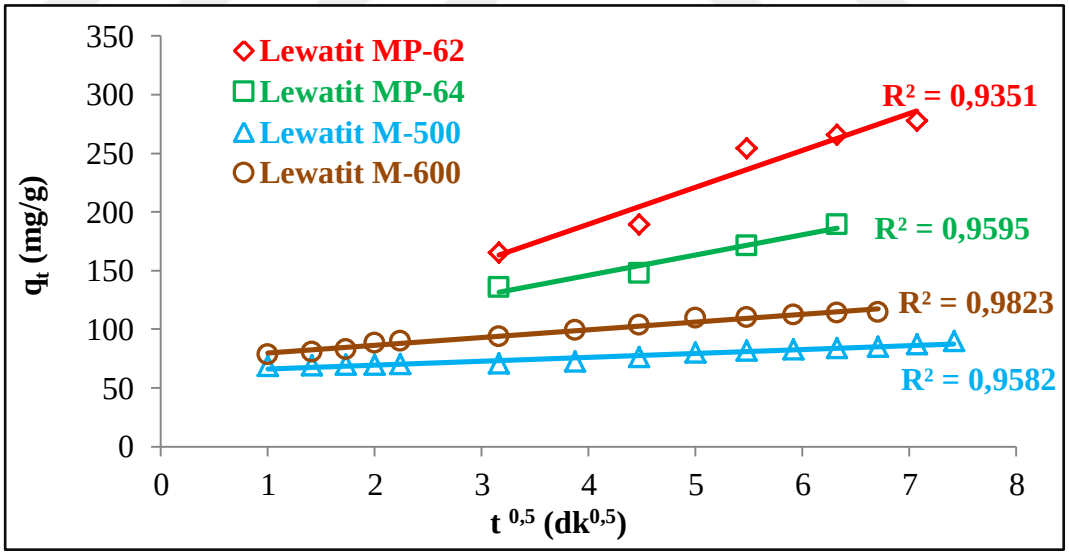
Şekil EK 1.1. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait Elovich kinetik model grafiği



Şekil EK 1.2. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

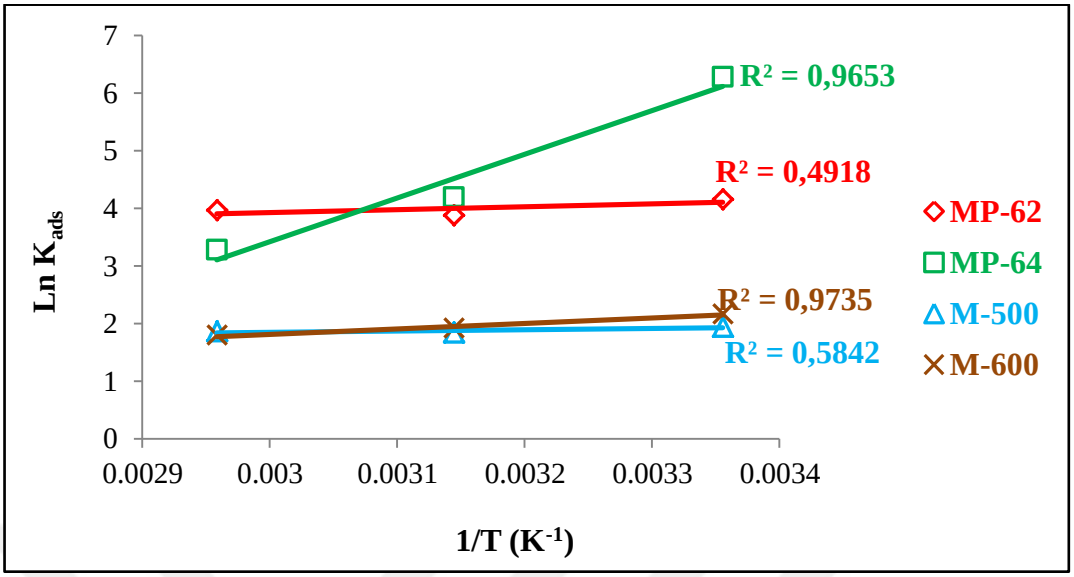


Şekil EK 1.3. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği



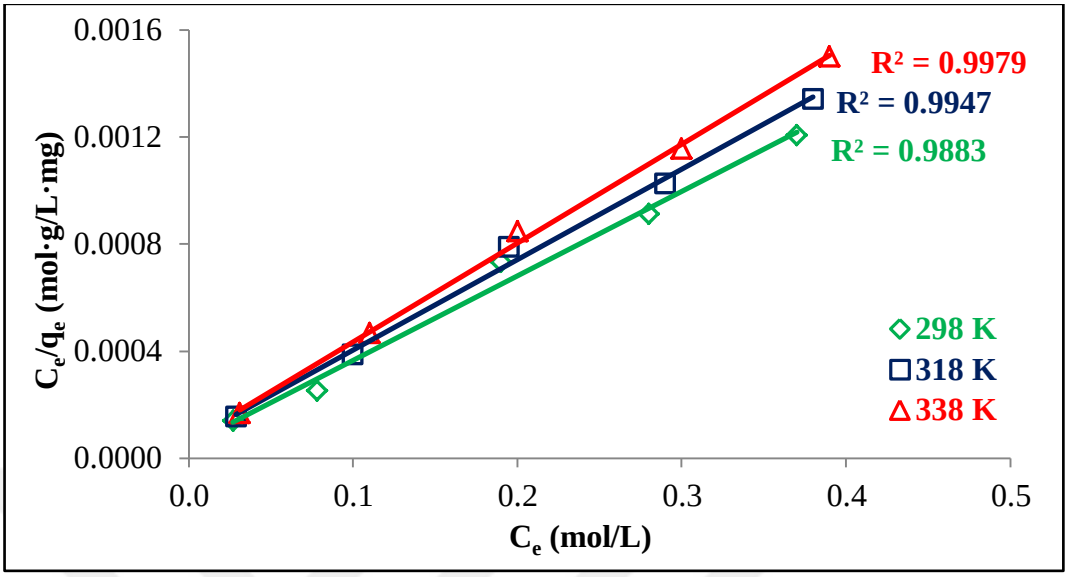
Şekil EK 1.4. Süksinik asidin anyon değiştirici reçineler ile geri kazanımına ait partikül içi difüzyon model grafiği

EK 2 Termodinamik Parametrelerinin Hesaplama Grafikleri

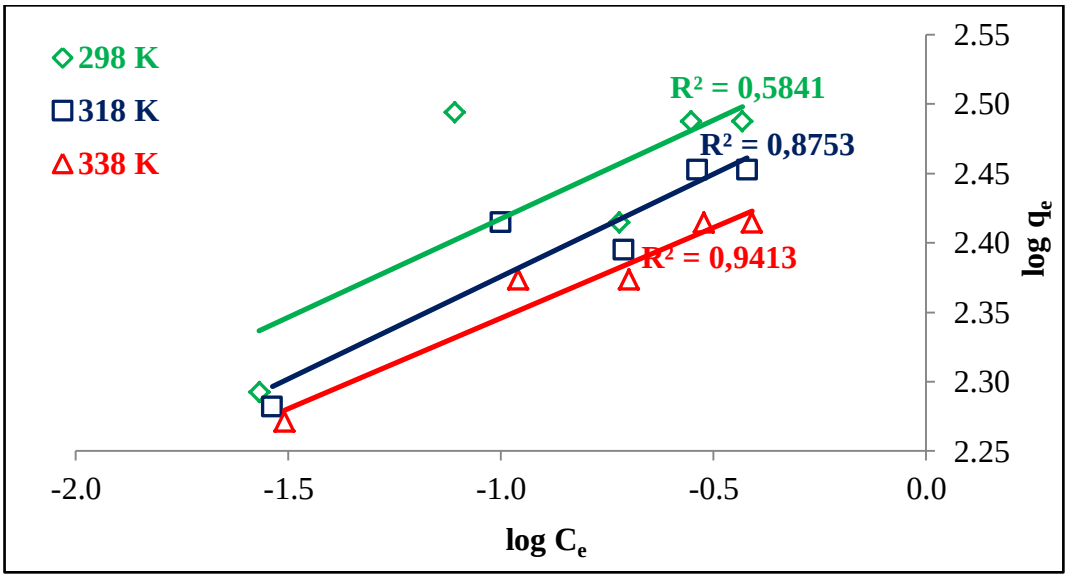


Şekil EK 2.1. Süksinik asidin anyonik reçinelerle geri kazanımına ait 1/T 'ye karşı $\ln K_{ads}$ grafiği

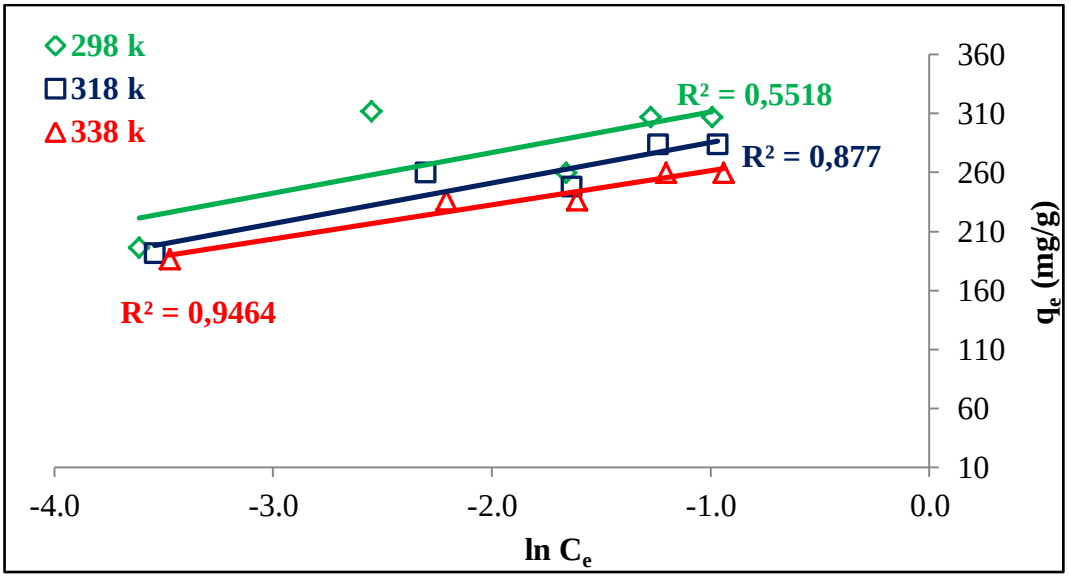
EK 3 İzoterm Model Parametrelerinin Hesaplama Grafikleri



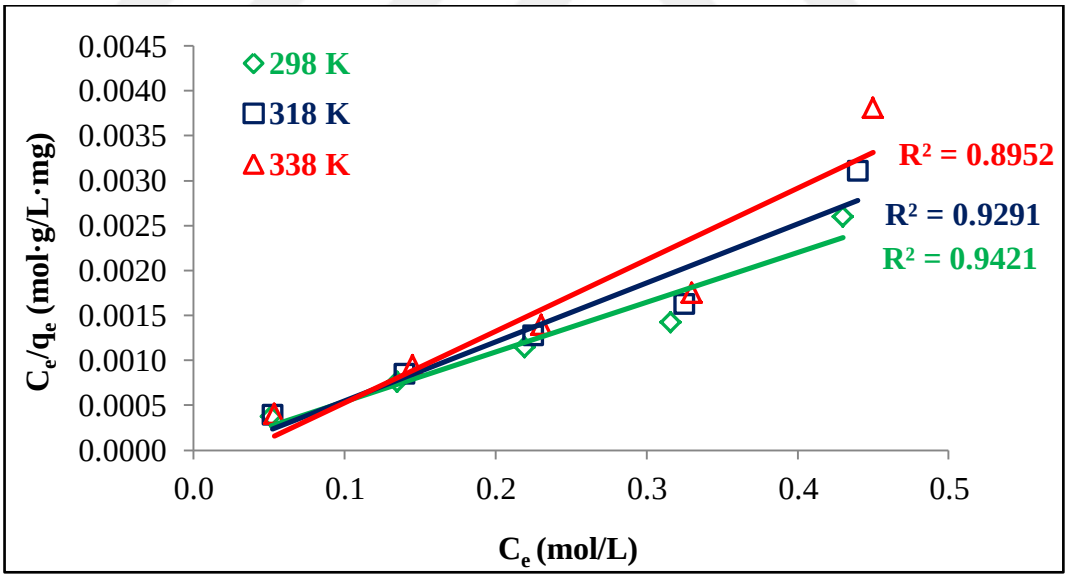
Şekil EK 3.1. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği



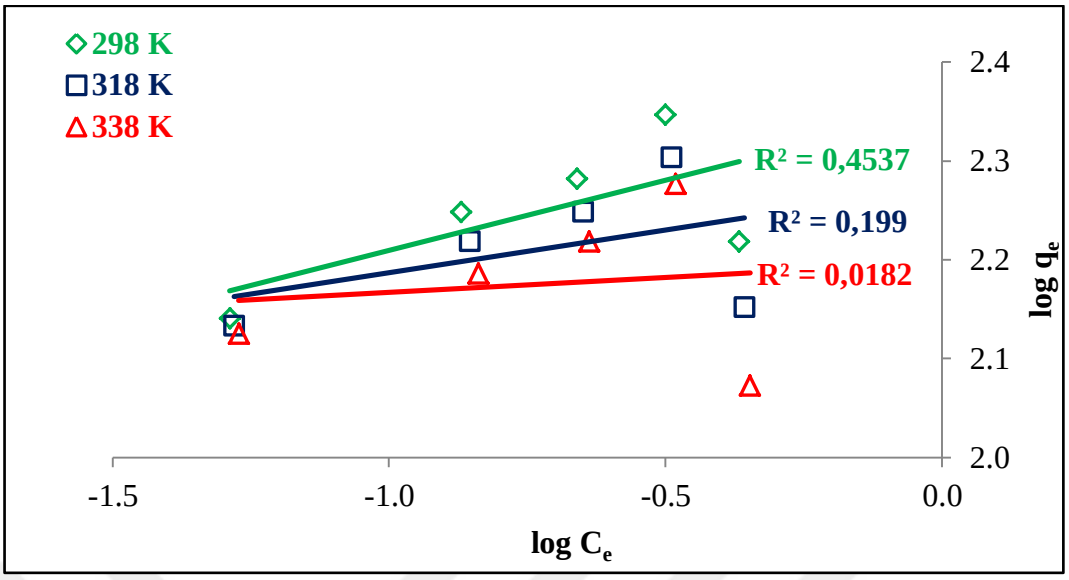
Şekil EK 3.2. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği



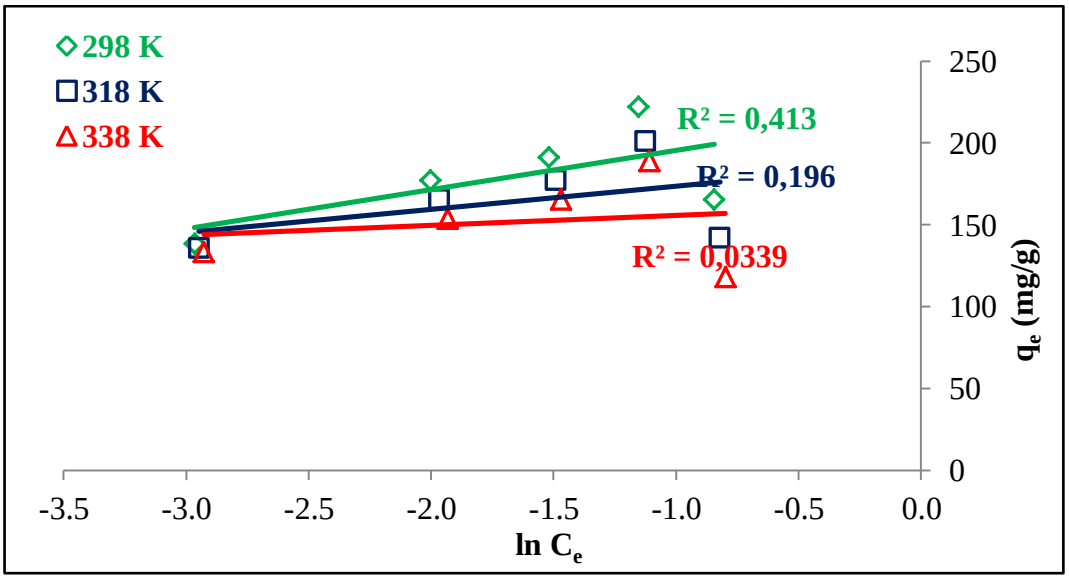
Şekil EK 3.3. Süksinik asidin MP-62 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği



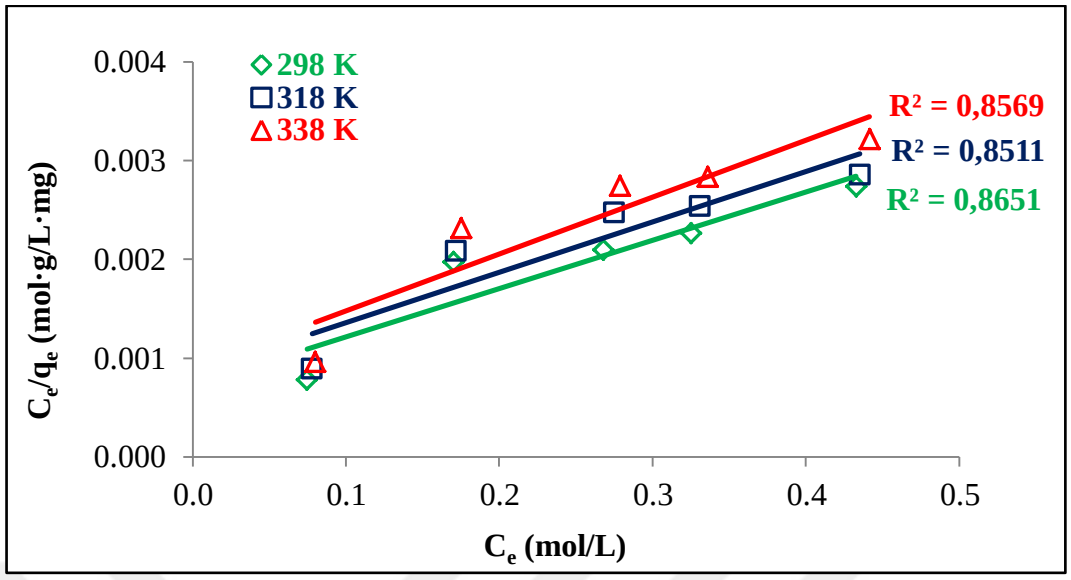
Şekil EK 3.4. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği



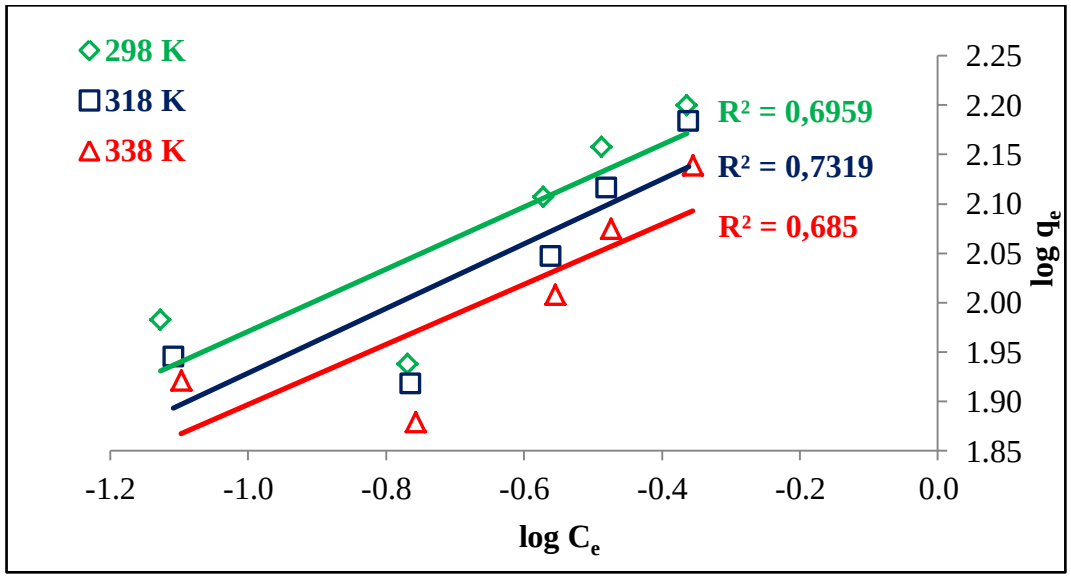
Şekil EK 3.5. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği



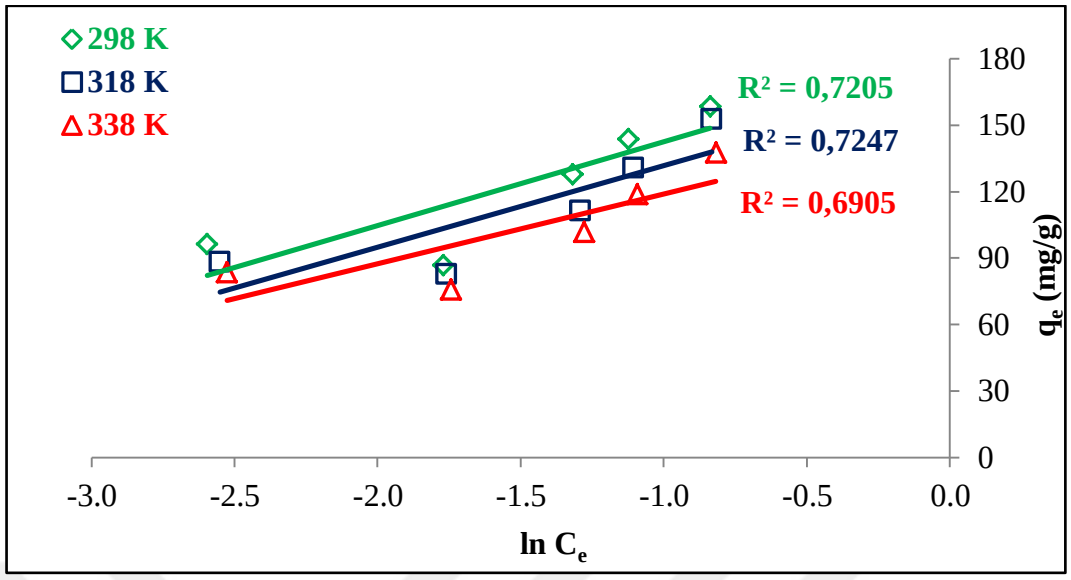
Şekil EK 3.6. Süksinik asidin MP-64 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği



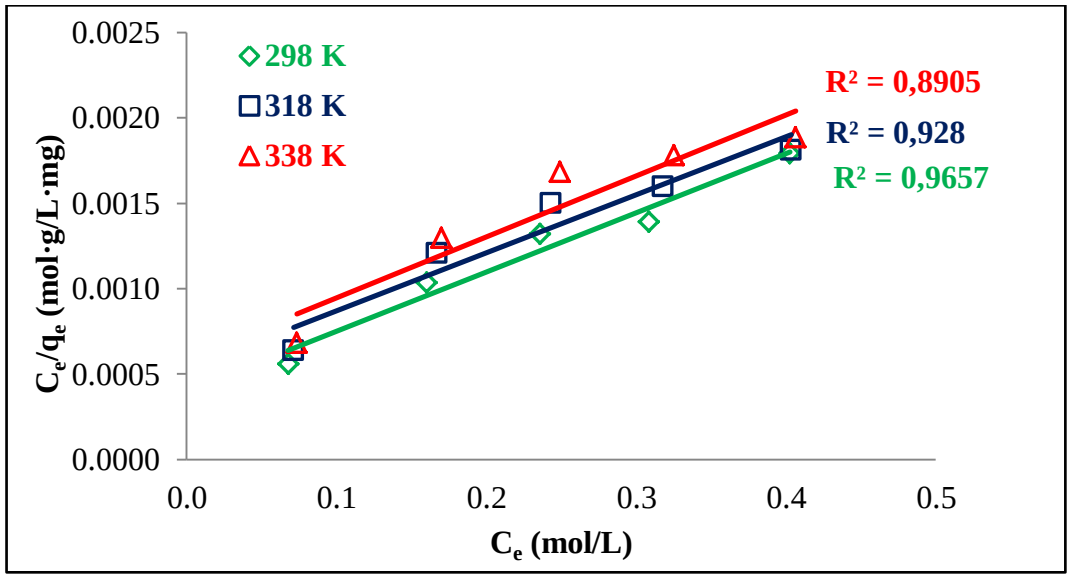
Şekil EK 3.7. Süksinik asidin M-500 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği



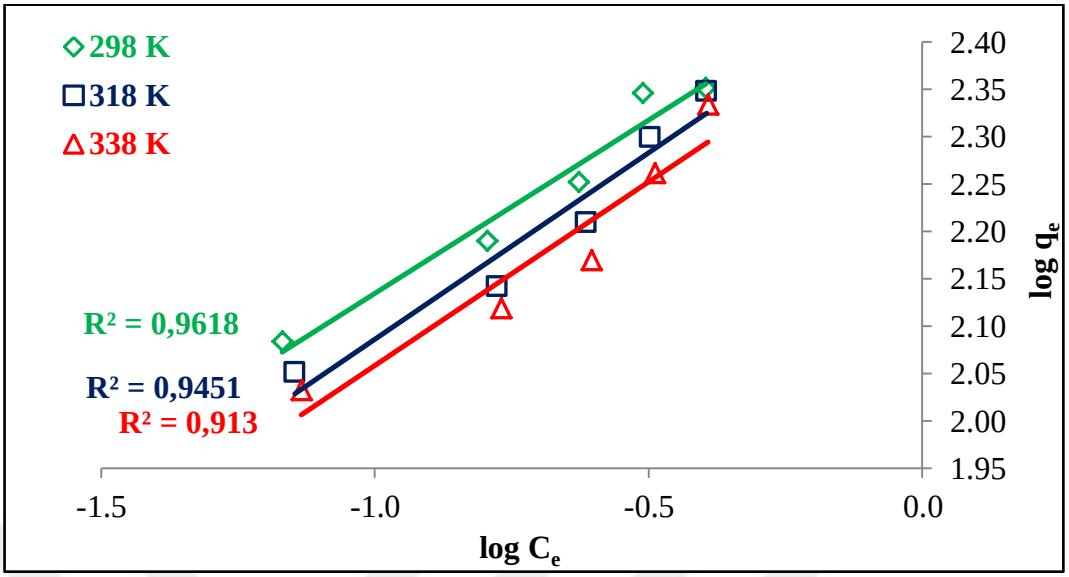
Şekil EK 3.8. Süksinik asidin M-500 reçine ile geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği



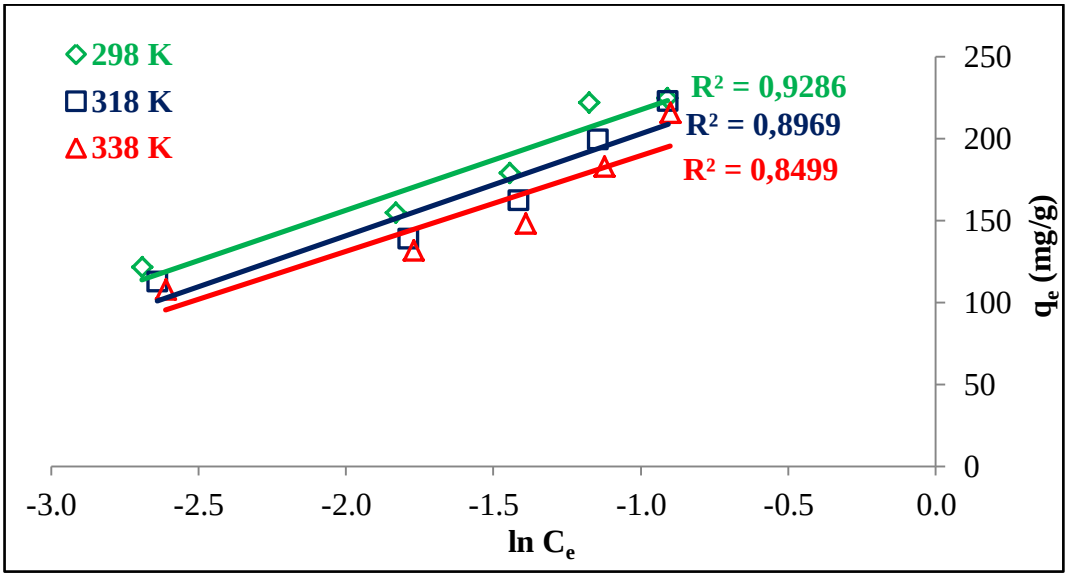
Şekil EK 3.9. Süksinik asidin M-500 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği



Şekil EK 3.10. Süksinik asidin M-600 reçinesi ile geri kazanımına ait Langmuir izoterm modeli grafiği

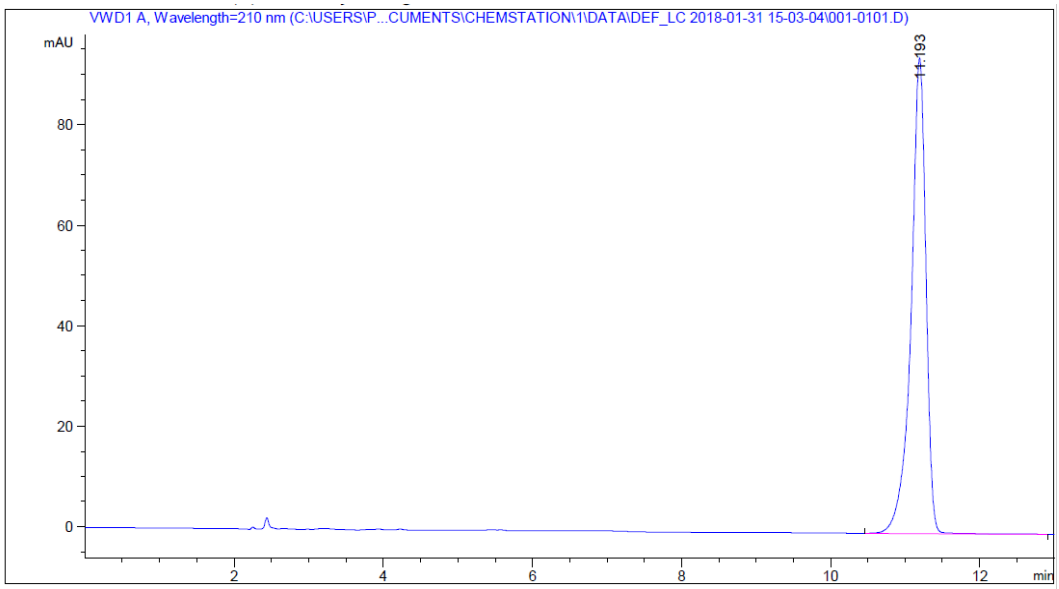


Şekil EK 3.11. Süksinik asidin M-600 reçine ilesi geri kazanımına ait Freundlich izoterm modeli grafiği

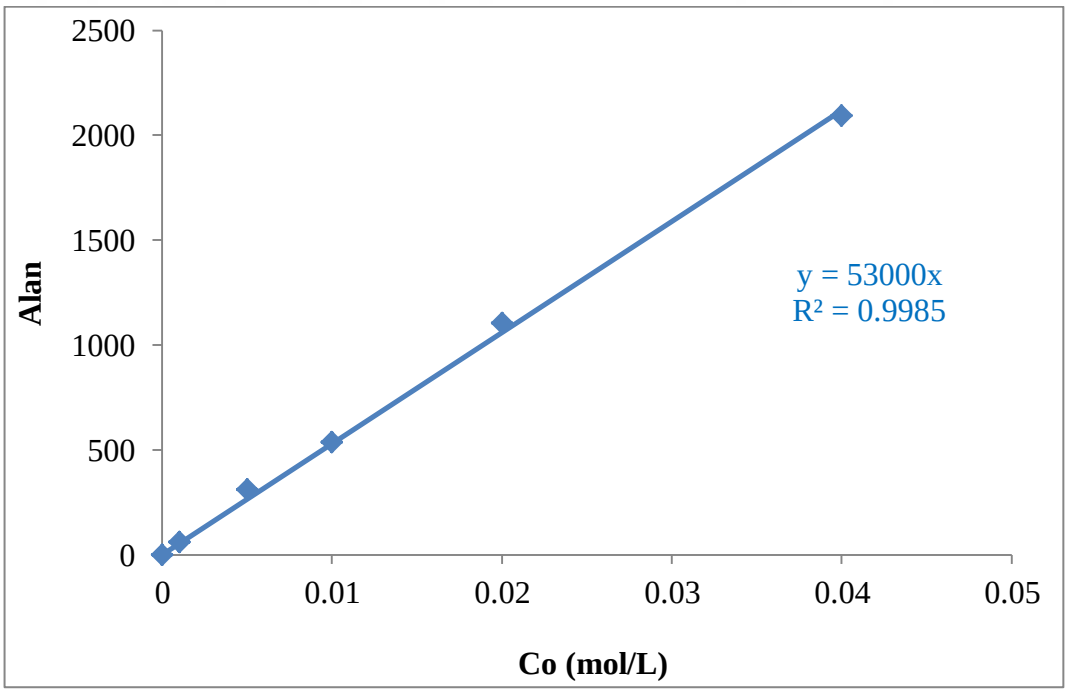


Şekil EK 3.12. Süksinik asidin M-600 reçinesi ile geri kazanımına ait Temkin izoterm modeli grafiği

EK 4 HPLC ile analizi için kromatogram örneği ve kalibrasyon eğrisi



Şekil EK 4.1. Süksinik asidin HPLC ile analizi için örnek kromatogram



Şekil EK 4.2. Süksinik asit derişimi analizi için kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hamayoun ASIM
Uyruğu : Afganistan
Doğum Yeri ve Tarihi : Afganistan, Mezar-ı- Şerif, 04.04.1991
Telefon : 0090 538 051 6021
E-posta : hamayounasimjorazada@yahoo.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Gazi Hamiddudin, Nehir Shahi, Belh	2006
Üniversite	:	Belh Üniversitesi, Nehir Shahi, Belh	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi-Selçuklu-Konya	2016-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012-2014	Gazanfer Refinery	Kimyager

YABANCI DİLLER

İngilizce
Farsça

YAYINLAR

Hamayoun Asım, Mustafa E. Martı "Use of anion exchange resins for the recovery of succinic acid from aqueous solutions" 7TH MOLBIOTECH - KONYA (25-27 Nisan 2018) (International Molecular Biology and Biotechnology Congress)