



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



LEVULİNİK ASİDİN ANYON DEĞİŞTİRİCİ
REÇİNELER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
GERİ KAZANIMI

Yasemin Cemile ALTINSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Yasemin Cemile ALTINSU tarafından hazırlanan "LEVULİNİK ASİDİN ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI" adlı tez çalışması 21/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

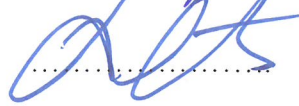
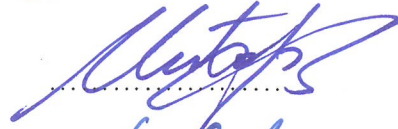
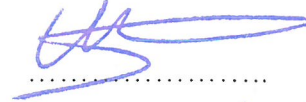
Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Üye

Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
LEE Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16201116 numaralı proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Yasemin Cemile ALTINSU

Tarih: 21.11.2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LEVULİNİK ASİDİN ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI

Yasemin Cemile ALTINSU

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 70 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

Bu yüksek lisans tezinde levulinik asidin dört farklı ticari anyon değiştirici ile sulu çözeltilerden geri kazanımı incelenmiştir. Kinetik, termodinamik ve denge çalışmalarının yürütüldüğü tez kapsamında çeşitli değişkenlerin süreç verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada Amberlite IRA-67, Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 isimli ticari zayıf bazik anyon değiştirici reçineler ve Lewatit M-500 isimli ticari kuvvetli bazik anyon değiştirici test edilmiştir. Ortamın pH değeri süreç verimliliğini önemli şekilde etkilemiştir. En yüksek ayırma verimi zayıf bazik anyon değiştirici reçineler ile çözeltinin doğal pH değerinde (pH=2,1) ve kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile ise pH=5'te elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar sistemin Amberlite IRA-67 ve Lewatit MP-62 ile 60 dk., Lewatit MP-64 ile 30 dk. ve Lewatit M-500 ile ise 50 dk.'da dengeye ulaştığını göstermiştir. Ayrıca kinetik verilerin görünür ikinci derece kinetik modeli izledikleri görülmüştür. Tüm reçineler için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmış ve ΔH° ve ΔG° negatif değerlere sahip olmuşlardır. Bu da sürecin bu reçineler ile kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik doğaya sahip olduğu anlamına gelmektedir. Ayırma veriminin reçine dozu ile arttığı ve levulinik asit derişimi ile birlikte azaldığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (438,7 mg LA/g reçine) ve ayırma verimi (%100) Lewatit MP-62 ile elde edilmiştir. Zayıf bazik anyon değiştiriciler ile elde edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Lewatit M-500 için en yüksek R^2 değerine Freundlich izoterm modeli ile ulaşılmıştır. Fakat bu reçinenin Langmuir modeli ile de kabul edilebilir bir uyum sağlayacağı tahmin edilmiştir. Bu sebeple sürecin Lewatit M-500 ile gerçekleştirildiği durum için mekanizmanın anlaşılabilmesi için daha detaylı bir izoterm analizinin yapılması tavsiye edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anyon değiştiriciler, ayırma, izoterm, kinetik, levulinik asit, termodinamik

ABSTRACT

MS THESIS

RECOVERY OF LEVULINIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH ANION EXCHANGE RESINS

Yasemin Cemile ALTINSU

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 70 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Assoc. Prof. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

In this MS thesis, the recovery of levulinic acid from aqueous solutions by four different commercial anion exchangers was investigated. Effects of several parameters on the process efficiency were probed while kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies were performed. The weak basic anion exchange resins, named as Amberlite IRA-67, Lewatit MP-62 and Lewatit MP-64; and a strong basic anion exchanger, named as Lewatit M-500 were tested in the study. The pH of the media significantly influenced the process efficiency. The highest separation efficiency was obtained at the natural pH of the solution (pH=2.1) with the weak basic anion exchangers and at pH=5 with the strong basic anion exchange resin. Kinetic studies showed that the system reached the equilibrium by 60 min. with Amberlite IRA-67 and Lewatit MP-62, 30 min. with Lewatit MP-64, and 50 min. with Lewatit M-500. In addition, it was observed that the kinetic data were observed to follow the pseudo second order kinetic model. For all resins, the adsorption percent decreased with the increase in temperature and the ΔH° and ΔG° had negative values. This means that the process was spontaneous and had an exothermic nature with these resins. Separation efficiency was seen to increase with the increase in resin dose and decrease with the levulinic acid concentration. The maximum adsorption capacity (438.7 mg LA/g resin) and separation efficiency (100%) were obtained with Lewatit MP-62. The equilibrium data obtained with the weak basic anion exchangers were observed to be in agreement with the Langmuir isotherm model. The highest R^2 value was reached with the Freundlich isotherm model for Lewatit M-500. However, it was estimated that an acceptable fit could be provided with this resin and the Langmuir model. Therefore, a more detailed isotherm analysis was advised to be done performed in order to understand the mechanism of the process carried out with Lewatit M-500.

Keywords: Anion exchangers, separation, isotherm, kinetics, levulinic acid, thermodynamics.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana her daim katkı sağlayan Dr. Hani ZEİDAN'a

Çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile katkıda bulunan laboratuvar grubu arkadaşlarım Aybikenur ERDAŞ, Sinem ALTINIŞIK ve Omar Taha Saadoon AL-TAIE'ye

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve cesaretlendiren sevgili arkadaşlarım Çiğdem AYALP ve Zeynep ŞİNKA'ya

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve her daim arkamda duran sevgili babam Ahmet ALTINSU, annem Fatma ALTINSU ve ablam Melike ALTINSU YEŞİLO'ya,

En içten sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yasemin Cemile ALTINSU
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Levulinik Asit	3
1.1.1. Levulinik asit türevleri ve kullanım alanları.....	4
1.1.2. Üretim süreci.....	5
1.2. Levulinik asit geri kazanımı	9
1.3. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme	9
1.3.1. Adsorpsiyon.....	12
1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	13
1.3.2.1. Adsorban özellikleri	13
1.3.2.2. Adsorbat özellikleri	14
1.3.2.3. Ortam özellikleri	14
1.3.3. İyon değiştirici reçineler ve özellikleri.....	15
1.3.3.1. Çapraz bağ derecesi ve gözeneklilik	15
1.3.3.2. İyon değiştirme kapasitesi	16
1.3.3.3. Kararlılık.....	17
1.3.3.4. Parçacık boyutu.....	17
1.3.4. Kinetik modeller	17
1.3.4.1. Elovich kinetik model.....	18
1.3.4.2. Görünür birinci derece kinetik modeli	18
1.3.4.3. Görünür ikinci derece kinetik modeli.....	19
1.3.4.4. Partikül içi difüzyon modeli	19
1.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	20
1.3.6. Adsorpsiyon izoterm modelleri	21
1.3.6.1. Langmuir izoterm modeli	21
1.3.6.2. Freundlich izoterm modeli.....	22
1.3.6.3. Temkin izoterm modeli	22
1.3.6.4. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli.....	23
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Materyal.....	29

3.1.1. İyon değiştirici reçineler	29
3.1.2. Kimyasallar	30
3.1.3. Cihazlar.....	30
3.2. Yöntem	30
3.2.1. Sulu faz hazırlama.....	31
3.2.2. Analiz ve hesaplama.....	31
3.2.3. Kinetik alışmalar	32
3.2.4. Termodinamik alışmalar	32
3.2.5. Denge alışmaları.....	33
4. ARAşTIRMA SONUÇLARI VE TARTIşMA	34
4.1. Çözelti pH Değeri Etkisi.....	34
4.2. Temas Süresi Etkisi	36
4.3. Kinetik Modeller	37
4.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz	39
4.5. Levulinik Asit Derişimi ve Reçine Dozu Etkisi	42
4.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
EKLER	58
ÖZGEçMİş.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Levulinik asidin molekül yapısı	3
Şekil 1.2. Levulinik asit türevleri (Werpy ve Petersen, 2004).....	4
Şekil 1.3. Selülozik biyo-kütlenin katalizör varlığında levulinik aside dönüşümü (Antonetti, 2012).....	6
Şekil 1.4. Levulinik asidin sükrozdan sentezi (Girisuta, 2007).....	6
Şekil 1.5. Levulinik asidin kimyasal yollarla sentezi için beş alternatif yöntem (Chalid, 2012).....	7
Şekil 1.6. Fermantasyon yöntemi ile levulinik asit ve türevlerinin üretimi (Zanghellini, 2011).....	8
Şekil 1.7. Adsorpsiyon işlemi	10
Şekil 1.8. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun gösterimi (Anonim 3, 2019).....	13
Şekil 4.1. Çözelti pH değerinin levulinik asidin anyon değiştirici reçinelerle ayırımına etkisi	34
Şekil 4.2. Levulinik asidin ayırımı için denge süresinin belirlenmesi ve temas süresinin etkisi	37
Şekil 4.3. Sıcaklığın levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyon sürecine etkisi	40
Şekil 4.4. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyon sürecine etkisi	40
Şekil 4.5. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyon sürecine etkisi	41
Şekil 4.6. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyon sürecine etkisi	41
Şekil 4.7. Başlangıç asit derişimi ve Amberlite IRA-67 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi	43
Şekil 4.8. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit MP-62 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi	44
Şekil 4.9. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit MP-64 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi	45
Şekil 4.10. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit M-500 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi	45
Şekil Ek 1.1. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait Elovich kinetik model grafiği.....	58
Şekil Ek 1.2. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	58
Şekil Ek 1.3. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği.....	59
Şekil Ek 1.4. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği.....	59
Şekil Ek 2.1. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği.....	60
Şekil Ek 2.2. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği.....	60
Şekil Ek 2.3. Levulinik asidin Lewatit M-64 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği.....	61
Şekil Ek 2.4. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_F$ grafiği.....	61
Şekil Ek 3.1. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....	62
Şekil Ek 3.2. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....	62

Şekil Ek 3.3. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği.....	63
Şekil Ek 3.4. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği.....	63
Şekil Ek 3.5. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....	64
Şekil Ek 3.6. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....	64
Şekil Ek 3.7. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği.....	65
Şekil Ek 3.8. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği.....	65
Şekil Ek 3.9. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....	66
Şekil Ek 3.10. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....	66
Şekil Ek 3.11. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği.....	67
Şekil Ek 3.12. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği.....	67
Şekil Ek 3.13. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği.....	68
Şekil Ek 3.14. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği.....	68
Şekil Ek 3.15. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği.....	69
Şekil Ek 3.16. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Levulinik asidin bazı fiziksel özellikleri (Anonim 1, 2019)	4
Çizelge 1.2. Levulinik asit ve türevlerinin kullanım alanları (Anonim 2, 2019).....	5
Çizelge 1.3. İyon değiştirici reçinelerde kullanılan asidik ve bazik fonksiyonel gruplar (Başaran, 2006)	16
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçineler ve özellikleri	29
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	30
Çizelge 4.1. Levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait kinetik modellerin parametreleri	38
Çizelge 4.2. Çalışılan reçineler için hesaplanan termodinamik parametreler	42
Çizelge 4.3. Anyon değiştirici reçineler ile levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait izoterm model sabitleri ve R^2 değerleri (T=298 K)	48



SİMGELER VE KISALTMALAR

AV	Ayrırma verimi (%)
B ₁	Adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabiti (J/mol)
C ₀	Başlangıç çözelti derişimi (mol/L)
C _e	Çözelti fazındaki denge derişimi (mol/L)
C _t	t anındaki derişim (mol/L)
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi, (KJ/mol)
I	Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g)
K _{ads}	Langmuir denge sabiti (mL/mol)
k ₁	Görünür birinci derece kinetik modeli hız sabiti (1/dk)
k ₂	Görünür ikinci derece kinetik modeli hız sabiti (g·dk/mg)
k _{id}	Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g/dk ^{-1/2})
K _L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K _F	Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
K _T	Temkin izoterm sabiti (L/mg)
LA	Levulinik asit
m	Kütle (g)
n	Freundlich sabiti
q _e	Denge anındaki reçine kapasitesi (mg/g)
q _m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q _t	Reçinenin t anındaki kapasitesi (mg/g)
pK _a	Ayrışma sabiti
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R ²	Belirlilik değeri
T	Sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
V	Hacim (L)
α	Elovich modelinde başlangıç adsorpsiyon oranı (mg/g/dk)
β	Elovich modelinde yüzeysel kapsam, desorpsiyon sabiti (g/mg)
ΔG°	Gibbs serbest enerji değışimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değışimi (kJ/mol·K)

1. GİRİŞ

Levulinik asit ($C_5H_8O_3$) kristal ve beyaz görünüme sahip olan suda, etanolde, dietil eter, aseton ve diğer birçok organik çözücü içerisinde rahatlıkla çözünen bir karboksilik asittir (Moens, 2003). Çok yönlü bir kimyasal olan levulinik asit, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı tarafından endüstriyel kimyanın en değerli on iki biyokimyasalından biri olarak gösterilmiştir (Werpy ve Petersen, 2004; Mikola ve ark., 2019). Birçok potansiyel kullanımı ile birlikte levulinik aside duyulan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Levulinik asit plastikleştiricilerde, tekstil boyalarında, yem katkılarında, antifrizlerde, gıdalarda, yakıtlarda ve tarım ilaçlarında kullanılması sebebiyle endüstride önemli bir yere sahiptir (Kitano ve ark., 1975; Ghorpade ve Hanna, 1997; Gurbuz ve ark., 2011).

Levulinik asit 1870'li yıllardan bu yana endüstride üretilmektedir. İlk sentezi 1840 yılında Mulder tarafından yüksek sıcaklık altında mineral asitler ile sükrozdan gerçekleştirilmiştir (Mulder, 1840). Levulinik asit glikoz, sükroz, fruktoz, odun, nişasta, şeker kamışı ve tahıllar başta olmak üzere birçok biyolojik tabanlı maddeden ve tarımsal atıklardan üretilmektedir (Girisuta, 2007; Antonetti, 2012; Steinbach ve ark., 2018). Fitzpatrick'e ait patente göre hammaddeler iki ardışık reaktörden sürekli olarak alınır. İlk reaktörde maddeler, 210-230°C sıcaklıkta 13-25 saniye süresince % 1-5 mineral asit varlığında hidroksimetil furfural içinde hidroliz edilir. İkinci reaktörde ise hidroliz işlemine 195-215°C sıcaklıkta ve 15-30 dakika devam edilir ve levulinik asit elde edilir (Fitzpatrick, 1997). Levulinik asit üretimi için sürekli tepkimeli ekstrüzyon teknolojisinin kullanımı ise Ghorpade ve Hanna (1999) tarafından ortaya atılmıştır. Levulinik asidin bir diğer üretim şekli de fermantasyon yöntemidir. Bir Amerikan şirketi olan Arzeda'ya ait patente şeker ya da diğer karbon kaynaklarından pirüvat ile levulinik asit, levulinat esterleri, valerolakton ve türevleri gibi değerli malzemelerin elde edilme süreci anlatılmıştır (Zanghellini, 2011).

Yüksek katma değerli kimyasalların (δ -aminolevulinik asit, difenolik asit) ve yakıt katkı maddelerinin (levulinat esterler, metiltetrahidrofuran) üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi levulinik aside ayrı bir önem kazandırmıştır (Bozell ve ark., 2000). Bir levulinik asit türevi olan γ -valerolakton benzin, jet yakıtı ve dizel yakıt bileşenlerinin üretiminde kullanılmıştır (Horváth ve ark., 2008; Bond ve ark., 2010; Lange ve ark., 2010; Serrano-Ruiz ve ark., 2010). Gürbüz vd. (2011) selüloz kaynaklarından biyo-yakıt elde etmek için levulinik asit ve formik asidin bütün ile

tepkimeli özütlenmesi ile γ -valerolakton ve bütül esterlerinin üretimini çalışmışlardır (Gurbuz ve ark., 2011). Yazarlar süreçte elde edilen levulinik ve formik asitlerle birlikte türevlerinden oluşan karışımın, tek bir aşamada Pd/C ve ardından Ru/C' den oluşan çift katalizörlü bir sistem ile γ -valerolakton ve 2-bütanol'e dönüştürülebileceğini öne sürmüşlerdir. Yan vd. (2017) tarafından yayınlanan derleme çalışmasında biyo-kütlelerden türetilmiş levulinik asit ve alkil levulinatların kimyasal yöntemlerle başarılı bir şekilde γ -valerolakton, 2-Metiltetrahidrofuran, alkil valerat, 1,4-Pentandiol ve N-substite piroldinonlar gibi biyo-yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürebildiği belirtilmiştir. Sürecin kilit noktalarının üretimin ucuz katalizörlerle gerçekleştirilebilmesi, süreç performansının ve kararlılığının artırılması ve ayırma süreçlerinin başarısı olduğu öne sürülmüştür (Yan ve ark., 2017).

Levulinik asidin üretilmesi sonrasında bu ortamdan seçici bir şekilde ayrımı ve geri kazanımı gerekmektedir. Bu ciddi bir ayırma işlemi sorunu olup halen çözüm için araştırmalara devam edilmektedir. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme teknikleri amaca ulaşmak için en avantajlı yöntemlerdendir. İşlemlerde iyon değiştiricilerin kullanımı ise pek çok araştırmacı tarafından tavsiye edilmiştir (Uslu ve Kırbaşlar, 2009; Liu ve Liu, 2011; Kim ve ark., 2013; Datta ve ark., 2016).

Günümüzde katma değeri yüksek kimyasalların saflaştırılmasında da kullanılan iyon değiştiricilerin doğal formları en eski süreç elemanlarından biridir. Düşük maliyet, kısa işlem süresi, yüksek verim ve yüksek seçicilik gibi birçok avantajlara sahip olan iyon değiştiriciler farklı fonksiyonel grup, yüzey alanı, mikro gözenek boyutu ve gözenek hacmi gibi özellikleri ile farklı derişim ve pH aralıklarında kullanılabilirler. Bu nedenle günlük hayatta ve çeşitli endüstrilerde birçok kimyasalın geri kazanımında ve su arıtma sistemlerinde ve bunlara ek olarak pek çok çevresel işlemden iyon değiştiriciler yaygın olarak kullanılmaktadır (Gode ve Pehlivan, 2006; Liu ve Ren, 2006).

Karboksilik asitlerin iyon değiştirici reçineler kullanılarak su tabanlı ortamlardan ayrımı üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Pek çok yazar işlemin bu süreç elemanları ile yüksek verimlerle ve avantajlı bir şekilde gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir (Cao ve ark., 2002; Moldes ve ark., 2003; Dethle ve ark., 2006; Liu ve Liu, 2011; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014; López-Garzón ve ark., 2017). İşlemden reçine seçimi ve ortam şartlarının en uygun hale getirilmesi (optimizasyon) sürecin verimliliği için büyük önem taşımaktadır. Özellikle büyük ölçekli işlemlerin tasarımı için iyon

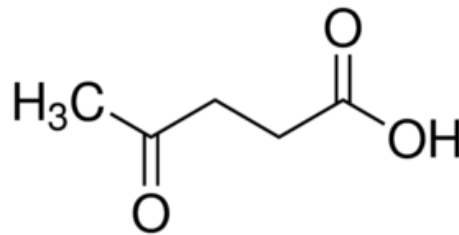
değiştiricilerin kapasitesi, denge özellikleri ve süreç hızına ait bilgilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu yüksek lisans tezinde levulinik asidin iyon değiştirici reçineler kullanılarak sulu çözeltilerden ayırımı araştırılmıştır. Tez kapsamında dört farklı ticari anyon değiştirici reçine test edilmiştir. Ayrıca asit derişimi, reçine dozu, sıcaklık ve pH gibi değişkenlerin ayırma sürecine olan etkileri incelenirken kinetik, denge ve termodinamik çalışmalar yürütülmüştür. Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi bünyesinde anyon değiştirici reçineler karşılaştırılırken işlem için en uygun ortam koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

1.1. Levulinik Asit

Levulinik asit, literatürde ilk kez 1840 yılında Hollandalı profesör Gerardus Johannes Mulder tarafından hidroklorik asit ile fruktozun ısıtılması sonucu sentezlenmiştir (Mulder, 1840). Fruktozun eski isimlerinden biri olan ‘levuloz’ terimi levulinik aside adını vermiştir. Ticari olarak levulinik asit üretimi ilk kez 1940’lı yıllarda A.E. Staley tarafından başlatılmış, 1953 yılında ABD’li şirket Quaker Oats tarafından sürekli üretim süreci geliştirilmiştir (Mulder, 1840; Staley, 1942).

Levulinik asit, kısa zincirli bir yağ asidi olup keton karbonil grubunu ve asit karboksil grubunu içeren yapıya sahip bir organik bileşiktir. Ayrıca keto asit sınıfına ait bir kimyasaldır (Şekil 1.1). Beyaz ve kristal görünüşe sahip olan levulinik asit suda veya polar çözücüler içerisinde çözünebilmekte ve farklı ürünlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Leonard, 1956; Kitano ve ark., 1975). Çizelge 1.1’de levulinik asidin bazı fiziksel özellikleri görülmektedir (Anonim 1, 2019).



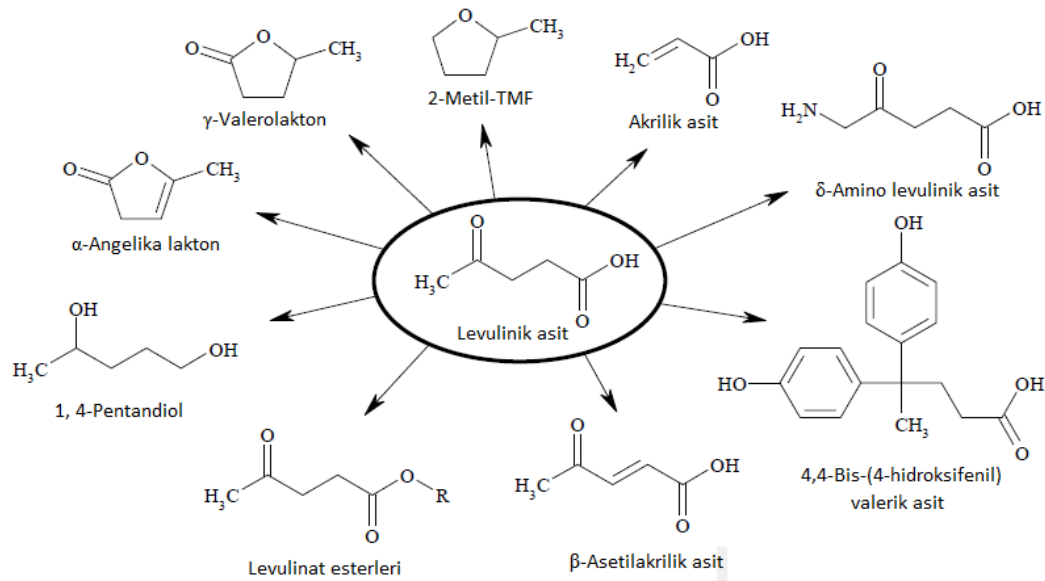
Şekil 1.1. Levulinik asidin moleköl yapısı

Çizelge 1.1. Levulinik asidin bazı fiziksel özellikleri (Anonim 1, 2019)

IUPAC Adı	4-Okzopentoik asit
Diğer adları	Levulinik asit, β-asetilpropiyonik asit, 3-asetopropiyonik asit, β-asetilpropiyonik asit, γ-ketovalerik asit, 4-okso-pentanoik asit
Kimyasal formülü	C ₅ H ₈ O ₃
Molekül kütlesi	116.11 g/mol
Yoğunluk	1.1447 g/cm ³
Erime noktası	33 - 35°C (91 - 95°F; 306 - 308 K)
Kaynama noktası	245- 246°C (473 - 475°F; 518 - 519 K)
İyonlaşma sabiti	pK _a =4,64

1.1.1. Levulinik asit türevleri ve kullanım alanları

Levulinik asidin iki reaktif fonksiyonel gruba (keton ve karboksilik asit grupları) sahip olması pek çok değerli kimyasalın sentezlenmesi sırasında kullanılmasına olanak sağlamıştır (Leonard, 1956; Ghorpade ve Hanna, 1997; Bozell ve ark., 2000; Werpy ve Petersen, 2004; Li ve ark., 2019). Bu kimyasallardan bazıları Şekil 1.2’de gösterilmektedir.

**Şekil 1.2.** Levulinik asit türevleri (Werpy ve Petersen, 2004)

Birçok endüstride kendine kullanım alanı bulmuş olan levulinik asit, polimerik reçinelerde, tatlandırıcı ve koku vericilerde, tekstil boya katkılarında, yakıtlarda katkı malzemelerinde, donma önleyicilerde ve anti-mikrobiyal ajanlarda ve bitki koruma ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıntılı olarak kullanıldığı yerler ve hangi amaçla kullanıldığı Çizelge 1.2’de verilmiştir.

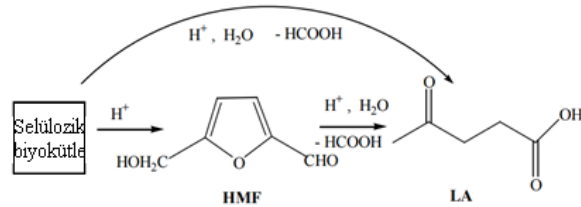
Çizelge 1.2. Levulinik asit ve türevlerinin kullanım alanları (Anonim 2, 2019)

Kullanım Yeri	Kullanım Amacı
İlaçlarda	-Anti-enflamatuar ve anti-alerjik ilaçlarda, mineral destekler ve transdermal bantlarda -Kanser tanı ve tedavisinde (foto dinamik tedavi)
Tarım ilaçlarında	-Herbisit olarak otlarda ve tahıl ürünlerinde
Tatlandırıcı ve kokularda	-Karamel, şekerleme ve akağaç tatlarını oluşturmada -Meyveli tat ve kokularda -Gıda uygulamalarında, toprak alkali metal tuzu olarak mikrobiyal oluşumları önleme amacıyla, pH düzenleyici ve meyve yüzeylerinde dezenfektan işlerinde
Reçine ve kaplamalarda	-Polyester kaplama reçinelerde, toz boyalarda, doymamış polyester reçinelerde ve polyester polyollerde çizilme direncini artırmak için iç ve dış kaplamalarda -Koruyucu ve dekoratif olarak kaplamalarda
Kişisel bakım ürünlerinde	-Parfümlerde ve cilt bakım ürünlerinde pH düzenlemesinde - Kırışık önleyici olarak formülasyonlarda
Yakıt katkılarında	-Yakıt katkı maddelerinde dizel içi setan arttırıcı olarak -Benzinin performansını arttırmada, hava emisyonunu azaltmada kullanılmaktadır.

1.1.2. Üretim süreci

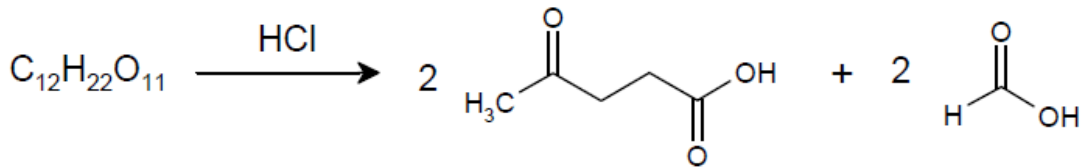
Levulinik asidin üretimi için en yaygın yaklaşım şeker ya da biyokütlelerin bozunması veya hidrolizidir. Bu yolla levulinik asit uygun maliyet ve yüksek verimle yenilebilir kaynaklardan üretilebilmektedir. Şekil 1.3'te selülozik biyo-kütleden levulinik asidin elde edilme tepkimesi gösterilmektedir. Literatürde lignoselülozik malzemelerin biyoteknolojik yöntemlerle çeşitli kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanımının önemli bir potansiyeli olduğu rapor edilmiştir (Corma ve ark., 2007;

Effendi ve ark., 2008; Nor ve Amin, 2014; Chen ve ark., 2018). Tarımsal atıklar, orman ürünleri, su bitkileri ve endüstriyel atıklar en önemli lignoselülozik kaynaklardır (Farone ve Cuzens, 1996; Fang ve Hanna, 2002; Tarabanko ve ark., 2002; Isoni ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019).



Şekil 1.3. Selülozik biyo-kütlenin katalizör varlığında levulinik aside dönüşümü (Antonetti, 2012)

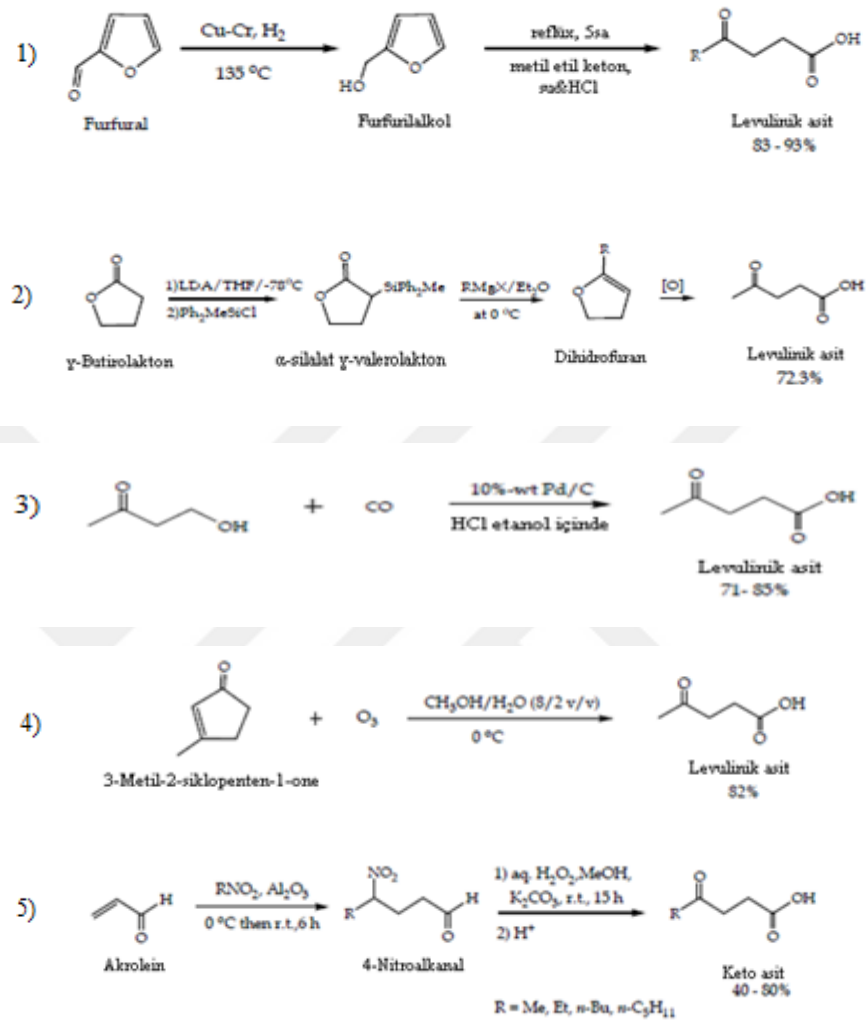
Biyolojik tabanlı hammadde ve atıklarından levulinik asit üretimi (Şekil 1.3.) üzerine çalışmalar halen devam etmektedir (Muranaka ve ark., 2014; Morone ve ark., 2015; Lappalainen ve Dong, 2019). Ayrıca Şekil 1.4'te levulinik asidin sakkaroz ve mineral asit (HCl) kullanılarak elde edilme tepkimesi verilmiş ve süreç sonunda levunilik asit ve formik asidin birebir oranında elde edilebileceği gösterilmektedir (Mulder, 1840; Girisuta, 2007).



Şekil 1.4. Levulinik asidin sükrozdan sentezi (Girisuta, 2007)

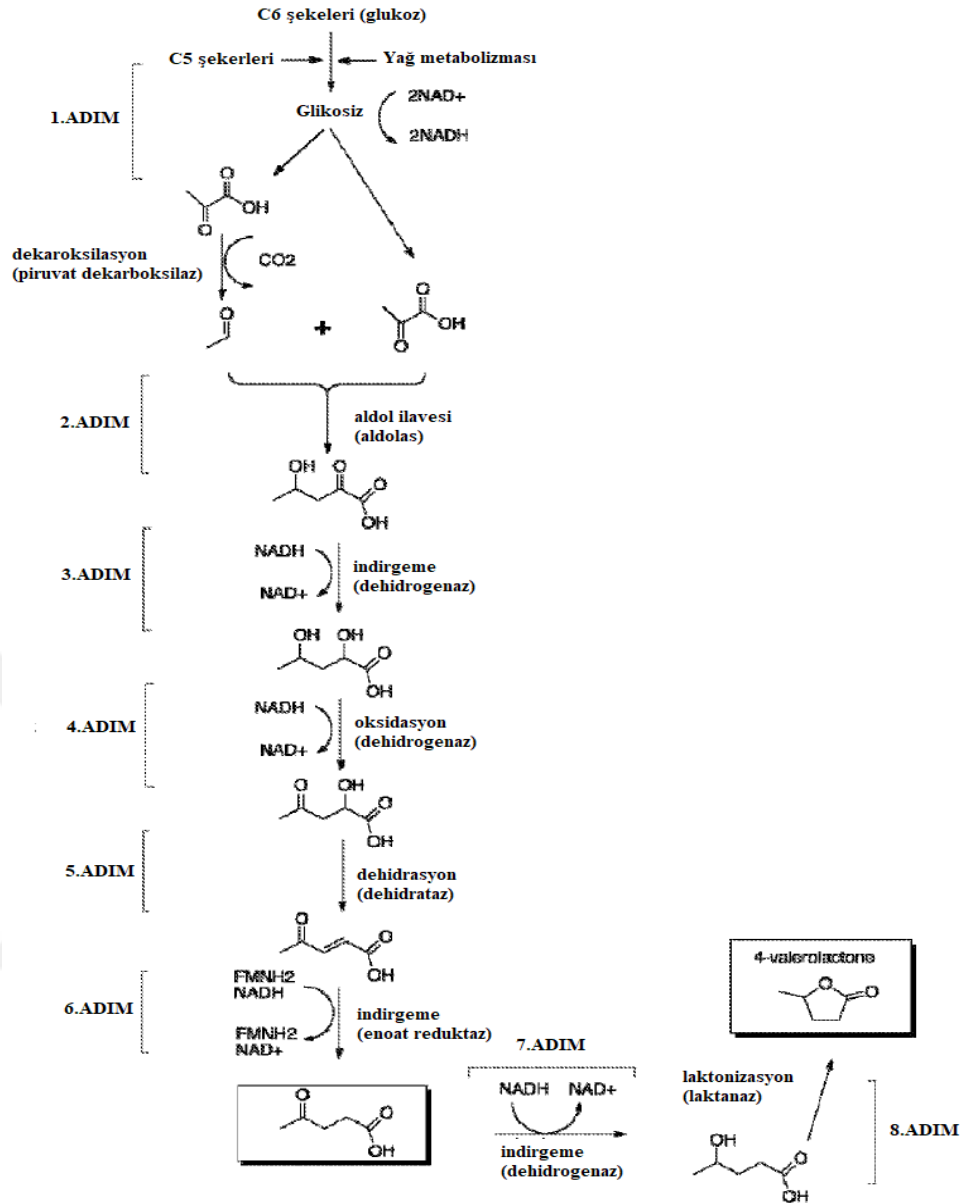
Şekil 1.5'te levulinik asidin sentezi için farklı kimyasal sentez yöntemleri görülmektedir: 1) Furfural hidrojenasyonundan furfurilalkol hidrolizi ile (Otsuka ve ark., 1971; Timokhin ve ark., 1999; Zeitsch, 2000), 2) Grignard Reaktifi ile α -silalat ve γ -bütiralakton tepkimesinden dihidrofuran oksidasyonu ile (Fuentes ve Larson, 1982) 3) Sulu alkol ortamında alisiklik α,β -doymamış keton parçalanması yoluyla (Edwards, 1980), 4) 4-hidroksi-2-bütanon gibi ketonların karbonilasyonu ile (Timokhin ve ark., 1999), 5) Nitroalkanal oksidasyonu ile levulinik asit elde edilebilmektedir (Csende, 2002). Ancak bu yöntemler yüksek hammadde maliyeti, süreç adımlarının

fazlalığı ve reaktiflerin zor bulunabilirliği nedeniyle geleneksel asit ile hidroliz yollarına kıyasla dezavantajlı görülmektedir (Girisuta, 2007; Chalid, 2012).



Şekil 1.5. Levulinik asidin kimyasal yollarla sentezi için beş alternatif yöntem (Chalid, 2012)

Bu nedenle en avantajlı levulinik asit üretim yönteminin lignoselülozik hammadde ve atıklarından asit ile hidrolizi aracılığıyla gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır (Acharjee ve Lee, 2018).



Şekil 1.6. Fermantasyon yöntemi ile levulinik asit ve türevlerinin üretimi (Zanghellini, 2011)

Levulinik asit ve türevlerinin üretimi için diğer bir yöntem de mikrobiyal fermantasyondur. Amerikan kaynaklı Arzeda şirketi tarafından patentlenen süreçte şeker ya da diğer karbon kaynaklarından *Saccharomyces sp.*, *Pichia sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, *Chrysosporium sp.*, ve *Escherichia coli* bakteri suşları kullanılarak levulinik asit, levulinat esterleri, valerolaktan ve türevleri gibi değerli malzemelerin elde edilme süreçleri anlatılmıştır. Lignoselülozik hammaddelerden fermantasyon ile piruvat oluşmaktadır. Sürece aldol ilave edilerek devam edilir ve ardından indirgeme, oksidasyon, dehidrasyon, hidroliz ve laktonizasyon adımları vasıtasıyla levulinik asit elde edilir. Sonraki adımda levulinik asit, 4-hidroksi pentanoik aside indirgenir ve bu

asitten 4-valerolakton elde edilir. Bu süreçte uygulanan işlem adımları Şekil 1.6'da gösterilmektedir (Zanghellini, 2011).

1.2. Levulinik asit geri kazanımı

Endüstride levulinik asidin bahsi geçen üretim yöntemleri ile üretiminin henüz yaygınlaşmamış olmasının en önemli nedenlerinden biri de hedef maddenin ortamdan ayırma sürecinin zor ve yüksek maliyetli olmasıdır. Hali hazırda kullanılan ayırma ve saflaştırma teknolojileri gereksinimlere cevap verememekte ve yeni gelişmelere ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Kristalizasyon, çöktürme, sıvı-sıvı özütleme, membran filtrasyon, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi ayırma teknikleri levulinik gibi karboksilik asitlerin su tabanlı ortamlardan geri kazanımı için değerlendirilmiştir (López-Garzón ve Straathof, 2014; Can, 2018).

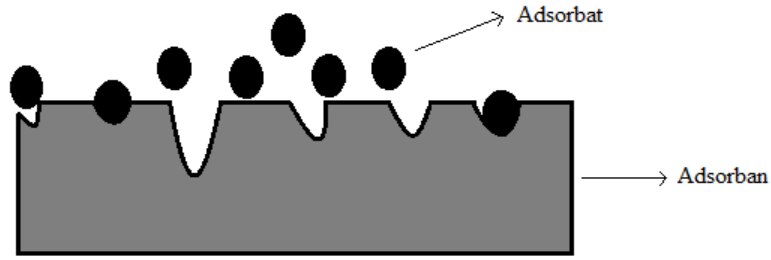
1.3. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme

Adsorpsiyon iki faz arasındaki iyon ya da moleküllerin katı yüzey üzerinde tutunma işlemidir. Süreçte sıvı (sulu) veya gaz fazındaki bileşenleri üzerinde biriktiren katı maddeye adsorban adı verilir. Katı maddenin üzerinde biriktirilmeye çalışılan ve sıvı veya gaz fazında olan bileşene de adsorbat denir (Şekil 1.7). İşlemin ters yönde ilerlemesi durumunda yani adsorbatın tutunmuş olduğu adsorbanı terk ederek yüzeyden ayrılması ve bulunduğu gaz veya sıvı ortama karışması sürecine ise desorpsiyon adı verilmektedir (Atkins ve Paula, 2006). Adsorbatın adsorban üzerine tutunmasının bazı kaynaklarda üç bazı kaynaklarda dört adımda gerçekleştiği öne sürülmüştür:

- a) Adsorbatın içerisinde bulunduğu yığın fazdan adsorbanın dış yüzeyine taşınımı
- b) Adsorbatın adsorbanın dış yüzeyinden gözeneklerine difüzyonu (film difüzyonu)
- c) Adsorbatın adsorban yüzeyine adsorpsiyonu (gözenek difüzyonu)
- d) Adsorbatın iç yüzey alanlarında gözeneklerde adsorpsiyonu.

Dördüncü adım diğerleri ile karşılaştırıldığında çok hızlı gerçekleştiği için bazı kaynaklarda ihmal edilmektedir (Choy ve ark., 2004; Demir ve Yalçın, 2014). Adsorpsiyon gerek bilimsel araştırmalarda gerekse de endüstride, su arıtımından değerli

kimyasalların ayırımına kadar pek çok uygulamada sıklıkla tercih edilen bir ayırma işlemidir (Kumar ve Gayathri, 2009; Yousuf ve ark., 2016; Pathania ve ark., 2017).



Şekil 1.7. Adsorpsiyon işlemi

İyon değişimi insanlığın çeşitli amaçlarına ulaşmak için farkında olarak ya da olmayarak kullandığı en eski ayırma işlemlerinden biridir. Bilimsel olarak ilk kez 1850 yılında Way ve Thompson tarafından çalışılmıştır. Çalışmada kalsiyum ile amonyum iyonlarının değişimi konu edilmiştir.

İyon değiştiricilerin üretimi 1935 yılında Adams ve Holmes tarafından sentetik reçine değiştiricilerin keşfedilmesi ile radikal bir değişime uğramıştır. Granül materyallerin elde edilmesi sırasında yoğunlaştırma polimerizasyon reaksiyonu kullanılmıştır. İlk polistiren temelli reçine 1944 yılında D'alelio tarafından üretilmiştir. İki yıl sonra Mcburney polistiren anyon değiştirici reçinelerin matrisini klorometilasyon ve aminasyon ile üretmiştir. Daha sonrasında reçinelerin kirlenmesi problemine karşı yüksek dereceli çapraz bağlı reçineler keşfedilmiştir. 1970 ve 1972 yılları arasında poliakrilik matris ile anyon değiştiricilerin yeni bir türü pazara sürülmüştür. 1980'lerde ve 1990'larda hemen hemen aynı büyüklükteki reçinelerin üretimi amacıyla yeni sentez teknolojileri geliştirilmiştir (Dyer, 1997).

İyon değişimi katı formundaki iyon değiştirici reçine yüzeyine elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların ortamda bulunan farklı iyonlar ile değiştirilmesi işlemidir. Bu bağlamda iyon değiştiriciler taşıdıkları fonksiyonel grupları çeşitli sebeplerle buldukları ortama verebilen ve onların yerine ortamdan benzer yüklere sahip grupları tutabilen, su veya gaz ortamlarında çözünmeyen katı malzemelerdir. İyon değiştirme yeteneği, malzemelerin kimyasal yapısının özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Malzeme yapısı ve özelliklerine bağlı olarak belli başlı iki çeşit iyon değiştirici vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları sulu

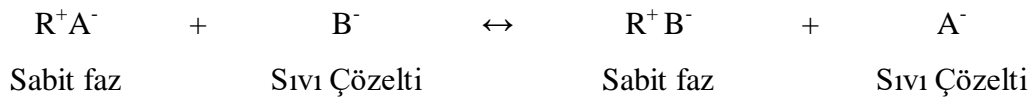
ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı reçineler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alırlar (Helfferich, 1962; Zagorodni, 2007).

İyon değiştirme s¼reici bir t¼r sorpsiyon işlemidir. ¼¼nk¼ her iki işleimde de bir akışkandan katı faza k¼tle transferi s¼z konusudur ve bunlar genellikle dif¼zyon temelli s¼reçlerdir. Bu sebeple adsorpsiyon ve iyon değişimini pratik uygulamalarda birlikte gruplandırılabilereği kabul edilmektedir (Inglezakis ve Poulopoulos, 2006).

İyon değiştirme tepkimesinde R^-A^+ iyon değiştirici reçine olarak kabul edildiğinde A^+ yer değişen katyon iyonu olarak tanımlanmaktadır. R^-A^+ iyon değiştirici reçinesi B^+ katyonlarının oluşturduğu bir sulu ¼zelti i¼erisine eklendiğinde iyon değişimi olayı ger¼ekleřmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda bu iyon değişimi olayı g¼sterilmektedir.



Yapısı R^+A^- olan bir iyon değiştirici reçine i¼in B^- anyonlarının oluşturduğu bir sulu ¼zelti i¼erisine eklediğinde iyon değişimi olayı aşağıdaki reaksiyonda g¼sterilmektedir.



Katı faz ile sıvı faz arasındaki ara y¼zeyden iyonların ge¼iři tersinir olabilmektedir (Beyhan, 2003; Eren, 2013). İyon değişimi s¼reici iyonların birbirlerine tercih edilmesi esasına dayanır. Bu tercihin ¼eřitli sebepleri vardır. Bunlardan ilk akla gelen, y¼kl¼ yapı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerdir. Bunlar karşıt iyonun boyutuna ve değerliliğine bağlı olarak değişkenlik g¼stermektedir. Ayrıca s¼reçte elektrostatik kuvvetlere ek olarak başka etkileşimler de etkili olabilir. Karşıt iyonların b¼y¼k yapıda olması, iyon değiştiricinin dar g¼zeneklerine girememelelerine neden olurken y¼ksek değerliğe, b¼y¼k atom ağırlığına ve k¼¼¼k ¼apa sahip iyonlar tercihen öncelikli olarak değiştirilirler. ¼eřitli yayınlarda iyon değiştirici reçinelerin ortamdaki anyonları tercih etme sıralamasının aşağıdaki gibi olduğu s¼ylenmiřtir (Orhun, 1997; Kıvanç, 2011).



Adsorpsiyon ve iyon değişimi süreçleri endüstriyel uygulamalarda ayırma, saflaştırma, geri kazanım ve uzaklaştırma (arıtma) amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu iki yöntem daha önce levulinik asit gibi karboksilik asitlerin buldukları ortamlardan ayırımı ve geri kazanımında da kullanılmışlardır (Liu ve Liu, 2011; Li ve ark., 2019).

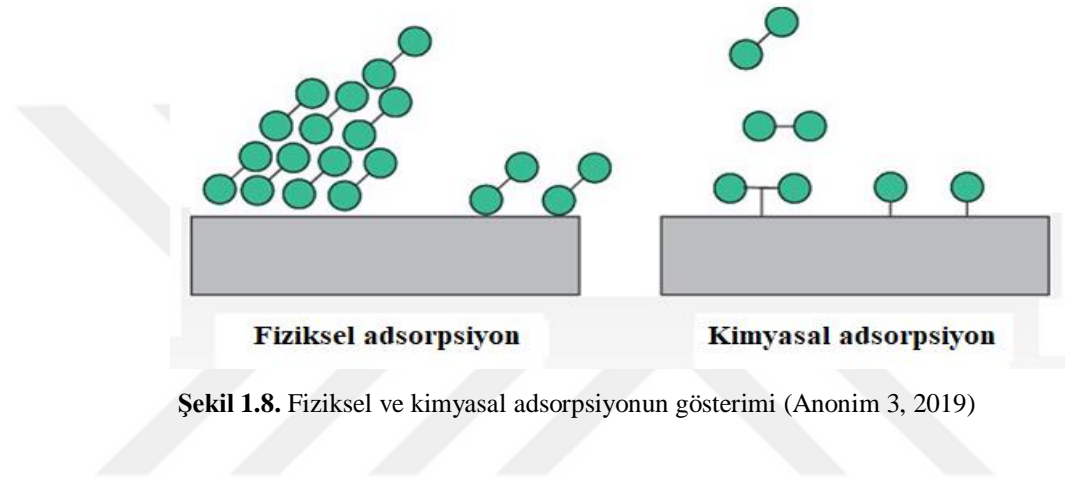
Adsorpsiyon ve iyon değişirme işlemlerinde kullanılan reçinelerin amaç için tekrar kullanılabilme avantajları maliyetleri düşürme potansiyeli taşımaktadır. Ayrıca bu süreçlerin pek çok ayırma işlemine kıyasla seçici olduğu söylenebilir ve çözücü içermemesi sebebiyle daha çevreci olduğu da ileri sürülmektedir. Kristalizasyon ve membran teknolojileri ile karşılaştırıldıklarında bu teknikler düşük enerji tüketimi sebebiyle de avantajlı bulunmuştur (Dethe ve ark., 2006; Magalhães ve ark., 2016; Can, 2018).

1.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tekniğini ilk defa Mısırlılar M.. 460 yıllarında sağlık amaçlı kullanırken Fenikeliler içme suyu arıtımında kullanmışlardır (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006). 1777 yılında Scheele'nin adsorpsiyonla ilgili ilk nicel gözlemleri yaptığı bilinmektedir. Daha sonra F. Fontana'nın gazların kömür ve killerden transferini gerçekleştirdiği bildirilmiştir. Lowitz ise kömürü 1788 yılında tartarik asit çözeltisinde renk gidermek için kullanmıştır. Sonraki sistematik çalışmalar ise 1814 yılında Saussure tarafından yayınlanmış ve gazların gözenekli maddeler ile alınabileceği sonucuna varılmıştır (Dąbrowski, 2001).

Adsorpsiyon süreci adsorban ve adsorbat arasındaki bağlanma türüne bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik adsorpsiyon olmak üzere e ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorbana zayıf Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla tutunur. Kimyasal adsorpsiyonda ise yüzey ve çözünen moleküller arasında elektron transferi veya ortak kullanımı gerçekleşir ve güçlü bir kimyasal bağ olur (şekil 1.8). Elektrostatik adsorpsiyon, iyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekici kuvvetleri ile açıklanabilir ve genellikle iyon değişimi olarak adlandırılmaktadır (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006).

Adsorbat ve adsorban arasındaki Van der Waals kuvvetleri sıvı fazdaki moleküller arasındaki etkileşimlerden büyük olduğu için adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olsa da tek tabakalı da olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir süreçtir ve bu sebeple genellikle desorpsiyon işlemi de mümkündür. Adsorpsiyon ısısının bir mol adsorbat için en fazla 90 kJ/kg düzeyinde olabileceği belirtilmektedir (Cooney, 1998; Atkins ve Paula, 2006; Can, 2018). Buna karşın kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır ve genellikle tersinir değildir. Adsorpsiyon ısısı 180 ile 930 kJ/kg arasında olabilmektedir (Can, 2018).



1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon süreci ve verimi, ortam koşulları, adsorbat ve adsorbanın özelliklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

1.3.2.1. Adsorban özellikleri

Adsorpsiyon sürecinde adsorbanın ve yüzey alanının özellikleri adsorbat moleküllerinin yüzeye tutunma derecesi için büyük öneme sahiptir. İşlem için elverişli yüzey alanının artmasıyla birlikte yüzey üzerine tutunan molekül sayısı artar, dolayısıyla süreç verimi de artar. Ayrıca adsorbanın tanecik boyutunun da adsorpsiyon verimine etkisi büyüktür. Tanecik boyutu küçüldükçe birim kütle başına düşen yüzey alanı artacağı için süreci genellikle olumlu etkiler. Adsorban maddenin gözenekliliği de adsorpsiyon sürecinde etkili olmaktadır. Özellikle göreceli olarak büyük ve küçük

moleküllerden oluşan bir karışımdaki adsorbatların seçici ayrımında gözenek boyutu kritik rol oynayabilmektedir.

1.3.2.2. Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon verimine etki eden faktörlerden bir diğeri de adsorbat özellikleridir. Genellikle suda çözünürlüğü düşük ve su sevmeyen (hidrofobik) adsorbat moleküllerin adsorpsiyonu suda çözünen ve su seven (hidrofilik) yapıdaki adsorbat maddelerin adsorpsiyonuna kıyasla göreceli olarak daha yüksek verimlere sahip olur. Adsorbat maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Tutunacak molekülün boyutları adsorban gözeneklerine göre daha büyük ise gözenekleri kapatarak adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir. Adsorbatın polar ya da apolar olma durumu da adsorpsiyon verimine etki eder. Suyun polar olması sebebiyle apolar adsorbatlar polar olmayan adsorbanlar tarafından daha rahat adsorplanır. İyon değişim adsorpsiyonunda etkili olan etmenlerden biri de adsorbatın iyonlaşma derecesidir. İyonlaşan maddeler yüksüz (nötr) maddelere kıyasla daha az adsorplanmaktadırlar. Bu nedenle adsorbatın yüksüz olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı daha fazla olabilmektedir (Orbak, 2009).

1.3.2.3. Ortam özellikleri

Adsorpsiyon verimini etkileyen bir diğeri önemli etken de adsorbat ve adsorbanın içinde buldukları ortam şartlarıdır. Ortamın pH değeri, sıcaklığı ve ortamda bulunan iyonların varlığı adsorpsiyon süreci üzerinde etkili olmaktadır. Sulu faz pH değeri adsorbat maddenin yükünü doğrudan etkiler. Bu sırada ortamda bulunan ve çözelti pH değerine bağlı olarak miktarı değişen hidronyum ve hidroksil iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması süreç verimini etkiler ve verimin düşmesine neden olabilir. Adsorpsiyonun ısı-alan (endotermik) ya da ısı-veren (ekzotermik) özelliğe sahip olması da işlem için önemlidir. Ekzotermik bir süreçte ayırma verimi sıcaklık ile ters orantılı olarak gerçekleşir. Bunun yanı sıra ortamın sulu fazdan farklı olarak organik bir çözücü içinde olması sürecin daha düşük verimle gerçekleşmesine neden olabilir. Ortamda bulunan farklı moleküller de adsorpsiyon sürecini olumsuz ya da olumlu etkileyebilirler. Adsorban üzerine diğeri adsorbat moleküllerinin de tutunabilmesi bir yarışa sebep olur ve verimi düşürebilir (Michalski, 2016).

1.3.3. İyon değiştirici reçineler ve zellikleri

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerinde kullanılan iyon değiştiriciler genellikle bir polimerik matris ve fonksiyonel grup içermektedir. Organik iyon değiştiriciler genellikle polistiren ve poliakrilik matrislerden oluşurken inorganik iyon değiştiriciler tabakalı silikatlara ve zeolitlere sahiptir (Kırışoğlu, 1999). Önceleri iyon değiştirici reçine olarak gözenekliliği yüksek kumlar kullanılmıştır. Bu malzemelerin genel adı ‘‘zeolit’’ tir. Zeolitlerin emme ve katalizör özelliklerinden sonra en önemli üçüncü özellikleri iyon değiştirebilmeleridir. Bu sebeple zeolitler suların yumuşatılması da dahil pek çok amaç için kullanılan ilk iyon değiştiricilerdir. Günümüzde ise genellikle daha yüksek iyon değişimi kapasitelerine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Orhun, 1997).

Yukarıda da bahsedildiği gibi sentetik iyon değiştirici reçineler, yüksek molekl ağırlıklı polimer tabanlı malzemelerdir. Yapısal olarak iki kısımdan oluşurlar ve bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer) diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik fonksiyonel gruptur. Polimerik matris akışkan ortamda znmemeyi ve reçinenin sağlamlığını sağlar. Fonksiyonel grubun türü ve sayısı, ayırımı gerçekleştirilecek molekl veya iyonun seçimini ve ayırım kapasitesini belirler (Kırışoğlu, 1999). Çizelge 1.3'te en çok kullanılan asidik ve bazik fonksiyonel gruba sahip organik iyon değiştiriciler listelenmiştir (Başaran, 2006).

1.3.3.1. Çapraz bağ derecesi ve gözeneklilik

İyon değiştirici reçinelerin genellikle çapraz-bağ derecesi divinil benzenin (DVB) yüzde ağırlığı olarak tanımlanabilir. Çapraz-bağ derecesindeki (%10-12 zeri DVB) artış göreceli olarak daha sert ve elastik olmayan bir reçinenin oluşmasına neden olmaktadır. Fakat reçineler oksitlenme gibi durumlara karşı daha dirençli olurlar. Çapraz-bağ derecesindeki artış yoğun taneciklerin iç kısımlara girmesini engelleyebilir ve bu sebeple reçinenin verimini olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca oluşan ozmotik stres nedeniyle taneciklerin parçalanmasına da neden olabilir. Öteki taraftan iyon değiştirici içindeki taneciklerin hareketlilik oranı reçinenin kapasitesini artırmaktadır: Eğer yapı çok yoğun ise iyonik hareketlilik yavaşlar böylece reçinenin çalışma kapasitesi azalabilir (Ono ve Erhard, 2011).

Çizelge 1.3. İyon değiştirici reçinelerde kullanılan asidik ve bazik fonksiyonel gruplar (Başaran, 2006)

Reçine Türü	Fonksiyonel Grup	Fonksiyonel Grupların Kimyasal Yapısı
Katyon iyon değiştiriciler		
Kuvvetli asit	Aril sülfonik	$-C_6H_5-SO_3H$
Zayıf asit	Karboksilik asit	$-COOH$
	Fenolik hidroksil	$-C_6H_5-OH$
Orta	Fosforik	$-P(O)(OH)_2$
	Fosfonus	$-P(O)H(OH)$
	Fosforik	$-O-P(O)(OH)_2$
Anyon iyon değiştiriciler		
Kuvvetli baz	Dördüncül amonyum	$-N^+$
	Fosfoniyum	$-P^+$
Zayıf baz	Sülfoniyum	$-S^+$
	Birincil amin	$-NH_2$
	İkincil amin	$-NHR$
	Üçüncül amin	$-NR_2$
Amfoterik iyon değiştiriciler	Asit ve baz gruplarının karışımı	

1.3.3.2. İyon değiştirme kapasitesi

İyon değiştiricilerin iyon değiştirme kapasitesi reçinenin birim ağırlığı başına düşen fonksiyonel grup sayısı ile ilişkilidir ve diğer bir deyişle reçinenin zıt yük ile temas etme yeteneğinin sayısal olarak ölçümünü ifade etmektedir. Ayrıca birim kuru veya ıslak reçine ağırlığı başına düşen mili eşdeğerlik (yük) gibi çeşitli birimler ile de ifade edilebilir (eq/L). İyon değiştirme kapasitesi genellikle ağırlığı bilinen bir reçinenin belirli bir iyon ile doyurulması, ardından reçinenin yıkanması ve daha sonra bu iyonun sayısal olarak yer değiştirmesi ile ölçülür. Reçinenin iyon değiştirme kapasitesi ortamdan transfer edilen iyonların miktarlarının belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır (Michalski, 2016).

1.3.3.3. Kararlılık

Kimyasal, termal, mekanik kararlılık ve reçinenin iyon değiştirme davranışı temel olarak yapıya, matrisin çapraz bağ derecesine, iyonik grupların yapısı ve sayısına bağlıdır (Helfferich, 1962). Matrisin kimyasal kararlığı matrisin aşınması ve çapraz bağın tahrip olması gibi durumlarda kritik öneme sahiptir. Katyon değiştirici reçinelerin sülfonik grupları yüksek termal kararlılığa sahiptir. Anyon değiştirici reçineler ısıya duyarlı reçinelerdir. Polikondenzasyon türü reçineler düşük mekanik kararlılığa sahiptir ve sadece sabit yataklı kolonlarda kullanılmaktadır. Polimerizasyon süspansiyonu ile üretilen polistiren ve poliakrilik reçineler mkemmekre yapıdır ve sürekli hareketli yatak iyon değiştiricilerde kullanılırken zarar görebilmektedirler. Jel tipi anyonik reçineler genellikle katyonik reçinelere göre daha zayıflardır ve basına karşı daha dayanıksızdırlar. Akriklik reçineler ise polistiren malzemelere göre daha elastiklerdir ve uygulamalarda karşılaşılan mekanik strese karşı genellikle dayanıklıdırlar. Makro gözenekli reçineler güçlü reinelerdendir ve çeşitli stres koşulları altında kullanılabilirler (Başaran, 2006).

1.3.3.4. Parçacık boyutu

Reçine parçacık boyutu iyon değişimi süreci üzerine iki Şekilde tesir etmektedir. Partikül boyutu bydkre iyon değişim hızı azalırken boyut kldkre yük kaybı artmaktadır. Polimerik taneciklerin boyutları polimerizasyon yönteminden ve Őartlarından etkilenir. Dolayısıyla tanecik boyutu polimerizasyon teknolojisi, süspansiyon ortamı ve monomer deşişimine bağlıdır (Torrado ve Valiente, 2004).

1.3.4. Kinetik modeller

Adsorpsiyon ve iyon değişiminin kinetik analizi sonucu adsorbat ve absorbanın etkin temas süresi belirlenir ve süreç hızının adsorpsiyon işleminin hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Ayrıca sürecin difüzyon kontrollü, kimyasal tepkime ya da ktle transfer temelli olup olmadığı hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Literatürde adsorpsiyon işlemlerine en çok uygulanan kinetik modeller, Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri

olarak sıralanabilir. Deneysel verilerin kinetik modeller ile uyumu belirlilik katsayısı (R^2) ile tespit edilebilir (Can, 2018).

1.3.4.1. Elovich kinetik model

Bu model adsorpsiyon işlemi sırasında aynı anda desorpsiyon işleminin de gerçekleştiğini ileri sürer. Genellikle gazların katı yüzeyler üzerine kimyasal adsorpsiyonunu ifade etmek için kullanılır. Elovich kinetik modelinin kimyasal adsorpsiyon sürecine daha uygun olduğu ve sürecin daha yavaş ilerlediği düşünülmektedir (Low, 1960). Elovich kinetik modeli Eşitlik (Eş.) 1.1 ile ifade edilmektedir. Denklem iki tarafının integralinin alınıp doğrusallaştırılmasıyla Eş. 1.2 elde edilir (Bulut ve ark., 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha t^{-\beta} q_t \quad (1.1)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.2)$$

Eşitlikte q_t (mg/g) adsorbanın herhangi bir t anında adsorpladığı adsorbat miktarını gösterirken α (mg/g/dk) ve β (g/mg) ise Elovich kinetik modeli sabitleridir. “ q_t ’ye karşı $\ln t$ ” grafiği çizildiğinde “ α ve β ” sabitleri hesaplanabilir.

1.3.4.2. Görünür birinci derece kinetik modeli

Bu modele göre adsorpsiyon sadece belirli alanlarda gerçekleşirken adsorplanan moleküller arasında da herhangi bir etkileşim olmadığı kabul edilir. Bu modele göre adsorpsiyon enerjisi yüzey kaplamasına bağlı değildir. Lagergren’in görünür birinci derece kinetik modeli Eş. 1.3 ile gösterilmektedir (Lagergren, 1898). Denklem doğruşallaştırılması sonucu Eş. 1.4 elde edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.3)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.4)$$

Denklemden q_t (mg/g) adsorbanın denge anda adsorpladığı adsorbat miktarını, k_1 ise görünür birinci derece kinetik modeli hız sabitini ($1/dk$) ifade etmektedir. Buna göre “ $\log (q_e - q_t)$ ’ye karşı t ” grafiği çizildiğinde “ q_e ve k_1 ” değerleri elde edilir.

1.3.4.3. Görünür ikinci derece kinetik modeli

Bu kinetik modele göre adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki elektron transferi sonucu adsorban yüzeyi üzerinde kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir ve süreç Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olur. Sorpsiyon denge kapasitesine dayanan bu ilişki Eş. 1.5 ile ifade edilir (Ho ve Wang, 2004). Başlangıç koşulları integrali alınmış eşitliğe uygulandığında Eş. 1.6 elde edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.6)$$

Eşitliğin doğrusallaştırılması ile Eş.1.7 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

Buna göre “ t/q_t ’ye karşı t ” grafiği çizildiğinde “ q_e ve k_2 ” değerleri elde edilebilir. “ k_2 ” ($g \cdot dk/mg$) değeri ikinci derece görünür kinetik model sabitini ifade etmektedir (Ho ve Wang, 2004).

1.3.4.4. Partikül içi difüzyon modeli

Bu modele göre hedef madde adsorbatın, adsorbanın gözeneklerinin yüzeyine tutunduğu öne sürülmektedir. Partikül içi difüzyon modeli Weber tarafından geliştirilmiştir. Bu modele ait denklem Eş. 1.8 ile ifade edilmektedir (Weber, 1972).

$$q_t = k_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I \quad (1.8)$$

Buna göre “ q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ ” grafiği çizildiğinde “ k_i ve I ” değerleri elde edilir. “ k_{id} ” ($mg/g/dk^{1/2}$) ve “ T ” (mg/g) partikül içi difüzyon model sabitlerini ifade etmektedir.

1.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerinde adsorbat maddenin davranışı Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değerlerindeki değişimler ve denge sabiti hesabı ile tahmin edilebilir. Bu termodinamik parametrelerin hesaplanması için Eş. 1.9, Eş. 1.10 ve Eş. 1.11 kullanılmaktadır (Sing ve ark., 1984; Nollet ve ark., 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 \quad (1.9)$$

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln K_{ads} \quad (1.10)$$

$$\log K_{ads} = \frac{\Delta S^0}{2,303R} - \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (1.11)$$

Eşitliklerde ifade edilen ΔG^0 (kJ/mol), Gibbs serbest enerji değerini, ΔH^0 (kJ/mol), entalpi değerini, ΔS^0 (kJ/mol·K) entropi değerini, T (K) mutlak sıcaklık, R gaz sabiti, K_{ads} denge sabitini ifade etmektedir. Eş. 1.11'de “ $\ln K_{ads}$ 'ye karşı $1/T$ ” grafiği yardımı ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri elde edilir.

Yukarıda belirtilen hesaplamalar ışığında ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik davranış gsterdiğine ve sıcaklık arttıka adsorpsiyon kapasitesinin artacağına işaret eder. ΔH^0 değerinin negatif olması durumunda ise işlemin ekzotermik olduğu ve sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinin artacağı anlaşılmaktadır (Surchi, 2011). Negatif ΔG^0 değeri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden geręekleřeceđini gstermektedir (Kumar ve Gayathri, 2009; Sharma ve ark., 2010). Bir başka ifade ile sıcaklık artışı ile birlikte kendiliğinden olma derecesi artmaktadır (Surchi, 2011). ΔS^0 değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında ara yüzeydeki rastgelelik ile ilgili bilgi vermektedir. Pozitif ΔS^0 değeri reçine ile iyonların benzerlikleri hakkında ipucu vermekte ve adsorpsiyon sırasında katı-çözelti ara yüzeyindeki rastgele oluşumu doğrulamaktadır (Liu ve ark., 2001; Hameed ve ark., 2009; Kumar ve Gayathri, 2009).

1.3.6. Adsorpsiyon izoterm modelleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını açıklamak üzere geliştirilmiş modellerdir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır (Torrado ve Valiente, 2004). Analiz sırasında deneysel veriler kullanılarak sürece en uygun izoterm modeli ve mekanizma belirlenmeye çalışılır. İzoterm denklemlerinin denge verisi ile uyumluluğu belirlilik katsayılarının (R^2) değerleri aracılığıyla anlaşılabilir (Tan ve ark., 2008). Bu tez çalışmasında adsorpsiyon ve iyon değişimi süreçleri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

1.3.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinin dayandığı teorinin temel yaklaşımı, homojen bir adsorban yüzeyine adsorbatın tek tabakalı olacak şekilde adsorplanmasıdır. Ayrıca adsorplanan komşu moleküller arasında etkileşimin olmadığı varsayımı yapılır. Langmuir izotermi, sonlu sayıda benzer bölgeden oluşmuş adsorban yüzeyi üzerindeki tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Model, Eş. 1.12 ile ifade edilmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.12)$$

Eşitlikte C_e denge derişimini (mg/L), q_e katı faz denge derişimini (mg/g), q_{\max} tek tabaka için maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L ise Langmuir sabitini ifade etmektedir. Denklem 1.12'nin doğrusallaştırılmasıyla Eş. 1.13 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1.13)$$

Buna göre " C_e/q_e 'ye karşı C_e " grafiği Langmuir sabitleri olan " q_{\max} ve K_L " değerlerini verir. Bu sabitler sırası ile adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgidir (Cooney, 1998).

1.3.6.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeline göre adsorban yüzeyi heterojendir ve bu yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısı ve ilgisi eşit dağılmamaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon süreci çok tabakalı olarak gerçekleşir. Freundlich izoterm modeli denklemi Eş. 1.14 ile ifade edilmektedir (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.14)$$

Eş. 1.14'ün doğrusallaştırılmasıyla Eş. 1.15'e ulaşılır.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.15)$$

“log q_e 'ye karşı log K_f ” grafiği “ K_f ve n ” sabitlerini verir. K_f sabiti adsorpsiyon kapasitesi, n sabiti ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkilidir.

1.3.6.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli çözelti içerisindeki moleküllerin adsorpsiyon entalpisi göz önünde bulundurularak türetilmiştir. Bu izoterm modeline göre tabaka üzerinde bulunan moleküllerin adsorpsiyon ısısında doğrusal olarak bir azalma görülmektedir. Temkin izoterm denklemi Eş. 1.16-1.19 ile verilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.16)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.17)$$

$$B_1 = \frac{RT}{b_T} \quad (1.18)$$

$$q_e = B_1 \cdot \ln K_T + B_1 \cdot \ln C_e \quad (1.19)$$

B_1 (J/mol) adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin izoterm sabittir. T (K), mutlak sıcaklık; R ideal gaz sabitidir. “ q_e ’ye karşı $\ln C_e$ ” grafiği çizildiğinde “ B_1 ve K_T ” sabitleri elde edilir.

1.3.6.4. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) adsorpsiyon sürecinin hangi tür etkileşimler sonucunda gerçekleştiği hakkında bilgi verir. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında Dubinin-Radushkevich eşitliğinden yararlanılmaktadır. Bu izoterm modeli için aşağıda verilen Eş. 1.20 kullanılır (Dubinin ve Radushkevich, 1947):

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (1.20)$$

Denklemin doğrusallaştırılması sonucu Eş. 1.21 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (1.21)$$

Denklemden q_m Dubinin-Radushkevich izoterm modeli sabitidir ve ε değeri Eş. 1.22 ile hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (1.22)$$

Eş. 1.23 ile katı yüzeye transfer edilen molekül başına ortalama serbest enerjisi (E) hesaplanabilmektedir. “ k ” değeri Dubinin-Radushkevich sabitidir. Bu izoterm modeli adsorpsiyon sürecinin fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bilgi verir (Hasany ve Chaudhary, 1996).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (1.23)$$

Eş. 1.23 ile elde edilen E değeri 8 kJ/mol’den düşük ise adsorpsiyon işleminin fiziksel, 8 kJ/mol’den yüksek ise sürecin kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği anlaşılır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karboksilik asitlerin üretimini sonrasında su tabanlı ortamlarda ya da atık sulardan yüksek saflıkta geri kazanımı büyük önem arz etmektedir. Birçok endüstri kolunda çeşitli amaçlarla kullanılan karboksilik asitlerin saflık dereceleri bu işlemler için önemli olmakla birlikte elde edilecek ürünün fiyat ve kalitesini etkilemektedir. Bu sebeple karboksilik asitlerin ayrımında seçilecek ayırma ve saflaştırma yönteminin ekonomik ve yüksek verimli olması gerekmektedir. İyon değiştiriciler, özellikle zayıf bazik anyon değiştirici reçineler genellikle bu amaca ulaşmak için en uygun süreç elemanları olarak öne çıkmıştır. Literatürde çeşitli karboksilik asitlerin ticari iyon değiştiriciler ile su tabanlı çözeltilerden ayrımına dair araştırma raporları mevcuttur.

Kanazawa vd. (2001) propiyonik asit ve benzoik asidin HPA25, PA312 ve SA10A anyonik iyon değiştirici; XAD4 ve XAD8 iyonik olmayan iyon değiştirici reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımını çalışmışlardır. Araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ışığında pH=1 şartlarında adsorpsiyon sürecinin Freundlich modeli ile uyumlu olduğu görülmüş, K ve n sabitleri hesaplanmıştır. Tüm adsorbanlar karşılaştırıldığında, benzoik asidin K ve n değerlerinin propiyonik asidin değerlerine göre -PA312 ve SA10A reçineleri hariç- daha büyük olduğu görülmüştür. Sonuçlar, benzoik asidin propiyonik aside göre daha fazla adsorplandığını göstermiştir. K ve n değerleri XAD4 ve XAD8 reçineleri için daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlara göre iyonik olmayan reçineler organik moleküllerin adsorpsiyonunda anyonik reçinelere göre daha başarılı olmuştur. Bunun nedeninin bu reçinelerin yüzeylerinin iyon değiştirici grup içermemesi nedeniyle daha güçlü hidrofobisiteye sahip olması olduğu öne sürülmüştür. Seçicilik katsayısı propiyonat iyonu için 0,11-0,16 değerleri arasındayken benzoat iyonu için 1,0-1,8 değerleri arasında olmuştur (Kanazawa ve ark., 2001).

Cao vd. (2002) Amberlite IRA-400 anyon değiştirici reçinesi ile laktik asidin fermantasyon ortamından kolon sistemi kullanılarak ayrımını hedeflemişlerdir. Laktik asidin pK_a (3,86) değeri altında ve üstündeki ortam pH değerlerinde farklı eğilimler gözlenmiştir. Çalışmalar sistemin pH=5 değerinde Langmuir izotermine uygun olduğunu fakat buna karşılık pH=2 değerinde ise çok tabakalı bir sürecin gerçekleştiğini göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $222,46 \text{ mg/g}_{\text{reçine}}$ olarak pH=5 iken elde edilmiştir. Yazarlar IRA-400 anyon değiştirici reçinesinin rejenerasyonunda elüent olarak suyun kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Cao ve ark., 2002).

Başaran (2006) yüksek lisans tez çalışmasında tartarik asidin iyon değiştiriciler ile ayrımını araştırmıştır. İki farklı anyon değiştirici (Lewatit MP-62 ve Lewatit M-511) işlem için test edilmiş ve reçine bazikliği, başlangıç asit derişimi ve çözelti pH değerleri göz önünde bulundurularak süreç incelenmiştir. Sonuçlara göre kuvvetli bazik reçine zayıf bazik olana göre daha hızlı dengeye gelse de zayıf bazik reçine ile çok daha yüksek toplam kapasiteye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-511 ile sırasıyla 2,55 ve 1,93 mol/g olarak bulunmuştur. Araştırma sonuçları reçine bazikliğinin sorpsiyon dengesi için çok etkili bir parametre olduğunu göstermiştir. Tüm başlangıç derişimleri için Lewatit MP-62 reçinesi ile erişilen adsorpsiyon kapasitelerinin Lewatit-M511 reçinesine göre daha fazla olduğu görölmüştür. İyon değişim sürecini etkileyen en önemli parametrenin (özellikle zayıf bazik reçine için) ise çözelti başlangıç pH değeri olduğu belirtilmiştir. Zayıf ve kuvvetli bazik reçineler için sürecin sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu gösterilmiştir (Başaran, 2006).

Huang vd. (2007) pirüvik asidin üçüncül aminlerle modifiye edilmiş D301G ve D301R reçineleri ile adsorpsiyonunu geniş bir pH aralığında incelemiştir. Her iki reçine için de yüksek asit derişimlerinde ($>0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pirüvik asit ayrımının asit derişimi ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca denge sabitleri (K_{11} , K_{21}) karşılaştırılmış ve D301R reçinesine ait değerin daha yüksek olduğu bulunmuştur. D301G'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olmuştur. Çözelti pH değerinin pirüvik asit ayrımını kritik şekilde etkilediği gözlenmiştir. En yüksek verimin pirüvik asidin pK_a değeri etrafında gerçekteşiği ($\text{pH} = 1,5-2,5$) görölmüştür (Huang ve ark., 2007).

Bayazit (2008) laktik asit ve sitrik asidi aktif karbon ve Amberlite IRA-67 ile sulu fazlardan ayırmaya çalışmıştır. Aktif karbon ile dengeye gelme süresi 180 dakika iken Amberlite IRA-67 ile bu süre 120 dakika olmuştur. Aktif karbon dozu arttıka adsorplanan asit miktarının arttığı görölmüştür. Başlangıç asit derişimi ile birlikte ayrılan asit yüzdesinin azaldığı görölmüştür. Adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında Amberlite IRA-67'nin aktif karbona oranla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Çalışılan her iki asit ve reçine için de sürecin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu belirtilmiştir (Bayazit, 2008).

Uslu (2009) formik asidin bir zayıf bazik reçine olan Amberlite IRA-67 ile üç farklı sıcaklıkta (298, 318 ve 338 K) sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu amaçla denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar yürütölmüştür. Sistemin 120

dakikada dengeye geldiği ve kinetik verilerin görünür ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon termodinamiğinin incelendiği denemeler sonucunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Adsorban dozu (0,15-1,25 g) arttıkça adsorplanan asit miktarının arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine 1,25 g ile ulaşıldığı görülmüştür. Artan başlangıç asit derişimi (23-115 g/L) ile birlikte adsorplanan asit derişiminin azaldığı ve maksimum süreç veriminin %67,28 olduğu bildirilmiştir. Veriler ile en uyumlu modelin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir (Uslu, 2009).

Gao vd. (2012) malik asidin Amberlite IRA-67 reçinesi ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışma kapsamında sıcaklığın, malik asit derişiminin ve reçine dozunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yazarlar kinetik verilerin görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu not etmişlerdir. Adsorpsiyon süreci 303-323 K sıcaklıkları arasında incelenmiş ve sıcaklık arttıkça geri kazanımın azaldığı görülmüştür. Langmuir modeli adsorpsiyon işleminin homojen bir süreç olduğunu ileri sürerken Boyd izotermi adsorpsiyon sürecinin bir film difüzyon süreci olduğunu işaret etmiştir. Termodinamik sonuçlar sürecin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Yazarlar Amberlite IRA-67 reçinesinin endüstriyel ölçekli işlemlerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Gao ve ark., 2012).

Yousuf vd. (2016) gıda atıklarının fermantasyonu sonucu elde edilen ortamdan karboksilik asitlerin geri kazanımında pH ve adsorban türü etkilerini araştırmıştır. Bu amaçla çalışmada Amberlite IRA-67 ve aktif karbon olmak üzere iki malzeme test edilmiştir. Ortamda başlangıç asit derişimlerinin laktik, bütirik, asetik ve valerik asit için sırasıyla 11,6, 6,6, 2,8 ve 0,6 mg/L olduğu rapor edilmiştir. Her iki malzeme için de pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Süreç için en uygun pH değerinin pH=3,3 olduğu ve Amberlite IRA-97 ile %74, aktif karbon ile ise %63 ayırma verimine ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca adsorban dozu arttıkça asit geri kazanımının arttığı gözlenmiştir. Sonuçlar, Amberlite IRA-97'nin aktif karbona göre daha verimli olduğunu ortaya koymuştur. Çalışmada adsorpsiyon sürecinin hızlı ve zehirli olmayan bir geri kazanım süreci olduğu ve kolayca fermantasyon işlemi ile birleştirilebileceği gösterilmiştir (Yousuf ve ark., 2016).

Chen vd. (2017) lignoselülozik biyokütlelerin hidrolizatlarında bulunan monosakkaritlerin, organik asitlerin ve fenolik bileşiklerin iyon değiştiriciler kullanılarak geri kazanımını araştırmıştır. Farklı sıcaklıklar altında ananas tarımsal atıkları ve pirinç nişastasından elde edilen hidrotermal sıvılaştırma hidrolizatından

(HSH) glikoz, asetik asit ve fenol bileşenlerinin iki etkili iyon değiştirme kolon süreci ile geri kazanımlarını açıklamışlardır. Ayırma işlemleri ilk olarak sentetik çözeltiler daha sonra gerçek HSH kullanılarak yürütülmüştür. Çalışmada Amberlyst A21 (OH⁻) anyon değiştirici ve Amberlite IR-120 (Na⁺) katyon değiştiricisi kullanılmıştır. Ayrıca bu iyon değiştiricilerin değişik formlarının geri kazanımına etkisinin incelenmesi için anyon değiştiricinin Cl⁻ ve katyon değiştiricinin ise Ca⁺ formu ile denemeler de yapılmıştır. Araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar ışığında katyon değiştirici için Na⁺, anyon değiştirici için OH⁻ formu ile yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği ve değerli bileşenlerin geri kazanımı için uygun oldukları görülmüştür. Ayrıca ananas tarımsal atıklarından düşük sıcaklıkta elde edilen HSH'nin ana bileşenlerinin organik asitler ve monosakkaritler olduğu ve bunların anyon değiştirici reçine ile geri kazanılabileceği gözlenmiştir. Asetik asidin anyon değiştirici reçine ile geri kazanım sürecinde asetat anyonu reçinenin ters yüklü iyonu ile yer değiştirmekte ve sürecin iyon değişimi olduğu belirtilmektedir. Bunun yanı sıra ortam pH değeri asetik asidin pK_a değerinden düşük olduğu için çözeltideki asetik asit moleküllerinin reçinenin mikrogözenekleri ile adsorplanacağı düşünülmekte olup sürecin reçine adsorpsiyonu ile ilerleyebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar laboratuvar ölçeğinde hidrolizat bileşenlerinin iyon değiştirici reçineler ile başarılı bir şekilde ayrılabilceğini ortaya koymuşlardır (Chen ve ark., 2017).

Levulinik asidin sulu ortamlardan anyon değiştiriciler ile geri kazanımına dair literatürde yalnızca birkaç çalışma rapor edilmiştir. Bu durum literatürde önemli bir eksiklik oluşmasına sebep olmaktadır. Liu ve Ren (2006) levulinik asidin zayıf bazik anyon değiştirici D301 ve D315 ile tek bileşenli sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bulgular yüksek pH değerlerinde zayıf bazik anyon değiştiricilerin verimlerinin düşük olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar 295 K sıcaklıkta D301 reçinesinin D315 reçinesine göre %30 daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve Toth izoterm modelinin en uygun model olduğunu belirtmişlerdir. Sürecin ekzotermik olduğuna işaret eden bulgular D301 reçinesinin D315 reçinesine göre çözelti sıcaklığından daha fazla etkilendiğini de göstermektedir. Belirlilik katsayısının 0,99'dan büyük olması sebebiyle Elovich modelinin süreç kinetiğinin tanımlanması için en uygun olacağı belirtilmiştir. Son olarak adsorpsiyon işleminin hız sınırlayıcı basamaklarının D301 reçinesi için partikül difüzyonu ve D315 reçinesi için kimyasal tepkime olduğu söylenmiştir (Liu ve Ren, 2006).

Datta ve Uslu (2017) levulinik asidin sulu çözeltilerden ayrımında Amberlite XAD-4 reçinesini kullanmışlardır. Adsorban dozunun (1–3,5 g), başlangıç asit derişiminin (2-4 g/L) ve temas süresinin (10–90 dakika) süreç verimine olan etkilerinin anlaşılabilmesi için denge ve kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Bulgulara göre adsorpsiyon kapasite ve verimi reçine dozu ile birlikte artmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 318 K (35,98 mg/g) sıcaklığında elde edilmiş olup sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde kritik bir öneme sahip olduğu görülmüştür. Sürecin dengeye gelme süresinin 70 dakika olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi başlangıç asit derişimi ile artmıştır. En yüksek asit alımı 298 K sıcaklığında elde edilmiştir. Sürecin görünür ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametrelerin (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) negatif değere sahip olduğu ve sürecin kendiliğinden gerçekleşip ekzotermik davranış gösterdiği ve ayrıca çözelti-reçine ara yüzeyinde rastgeleliğin azaldığı görülmüştür (Datta ve Uslu, 2017).

Yukarıdaki literatür bilgileri ışığında pek çok karboksilik asit türünün iyon değiştirici reçineler ile adsorpsiyon veya iyon değiştirme yöntemi ile sulu fazlardan ayrımının çalışıldığı görülmektedir. Ayrıca levulinik asit ayrımı üzerine de sadece birkaç çalışma da olsa bazı sonuçlar mevcuttur. Fakat sürecin iyileştirilmeye ve adsorpsiyon verimlerinin artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple bu yüksek lisans tezinde Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 reçineleri kullanılarak adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleri ile levulinik asidin sulu çözeltilerden ayrımı üzerine çalışılmıştır. Literatürde ilk defa gerçekleştirilecek bu çalışmalar endüstriyel ölçekli bir sürecin tasarımına fayda sağlayabilecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. İyon değiştirici reçineler

Bu yüksek lisans tezinde dört farklı anyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Levulinik asidin sulu çözeltilerden ayırımı için üçüncül amin fonksiyon grubu içeren polistiren çapraz bağlı zayıf bazik anyon değiştirici Lewatit MP-62, üçüncül/dördüncül amin fonksiyonel grupları içeren stiren-divinilbenzen çapraz bağlı zayıf bazik Lewatit MP-64, üçüncül amin grubu içeren akrilik çapraz bağlı zayıf bazik Amberlite IRA-67 ve dördüncül amin fonksiyonel grubu içeren polistiren çapraz bağlı kuvvetli bazik anyon değiştirici Lewatit M-500 reçineleri test edilmişlerdir. Amberlite IRA-67 reçinesi Alfa Aesar, Lewatit MP- 62 ve Lewatit MP-64 reçineleri Sigma Aldrich ve Lewatit M-500 reçinesi ise Fluka firmasından temin edilmiştir. Ticari reçinelerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir (Anonim 4, 2019; Anonim 5, 2019).

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçineler ve özellikleri

Genel Özellikler	Lewatit MP-62	Amberlite IRA-67	Lewatit MP-64	Lewatit M-500
İyon Değiştirici Türü	Zayıf anyon	Zayıf anyon	Zayıf anyon	Kuvvetli anyon
İyonik Form	Serbest form	Serbest form	Serbest form	Cl ⁻
Fonksiyonel Grup	Üçüncül amin	Üçüncül amin	Üçüncül-dördüncül amin	Dördüncül amin
Matris	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı akrilik jel	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren jel
Görünüm	Opak Bej	Saydam, beyaz, yuvarlak	Opak Bej	Sarı, yarı saydam
Maksimum Çalışma Sıcaklığı	70	70	70	70
Çalışma pH Aralığı	0-8	0-7	0-7	0-12
Yoğunluk (g/L)	1020	1060	1040	1080
Kütle Yoğunluğu	620	700	620	690
Nem Tutma Kapasitesi (%)	50-55	56-64	61-66	48-55
Toplam Minimum Değiştirme Kapasitesi (eq/l)	1,7	1,6	1,3	1,3

3.1.2. Kimyasallar

Deneyel çalışmalarda kullanılan tüm sulu çözeltiler Millipore Direct-Q sisteminden elde edilen ultra saf su ile hazırlanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan levulinik asit, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup sulu çözeltileri tüm deneyler için günlük olarak hazırlanmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) ve fenolfitaleyin levulinik asidin titrasyon yöntemi ile derişiminin belirlenmesi sırasında kullanılmıştır. Sulu faz pH değerinin ayarlanmasında kullanılan hidroklorik asit (HCl) ve HLPC analizi sırasında kullanılan mono potasyum fosfat (KH₂PO₄) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.3. Cihazlar

Tez kapsamında yürütülen deneylerde kullanılan cihazlar ve işlevleri Çizelge 3.2'de yer almaktadır. Reçinelerin tartımı analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı çözeltilerin hazırlanması sırasında manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler Jeio Tech marka çalkalamalı su banyosunda sabit karıştırma hızında ve sıcaklıkta yürütülmüştür. Sulu faz pH değerinin ayarlandığı deneylerde pH değerleri VWP PH330i marka pH ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Sulu faz derişimlerinin belirlenmesinde ise HPLC cihazından yararlanılmıştır.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihazlar	Marka	İşlevi
Hassas terazi	HR-250 AZ	Ağırlık tayini
pH metre	VWP PH330i	Sulu çözelti pH değeri ölçümü
Çalkalamalı su banyosu	JEİO TECH BS-21	Katı ve sıvı fazların teması
Manyetik karıştırıcı	MS300HS	Çözelti karıştırma
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HLPC)	Agilent Technologies-1220 Infinity LC	Levulinik asit derişiminin belirlenmesi

3.2. Yöntem

Yüksek lisans tezi bünyesinde Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 ticari reçineleri kullanılarak sulu ortamlardan levulinik asidin ayrımı gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Temas süresi, sıcaklık, başlangıç asit derişimi ve

reçine dozu gibi değişkenlerin süreç verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir.

3.2.1. Sulu faz hazırlama

Levulinik asidin farklı derişimlerdeki sulu çözeltilerinin hazırlanması için yüksek saflıktaki levulinik asit tartılıp cam balon jodelere aktarılmıştır. Daha sonra balon jodelere hacim çizgilerine kadar ultra saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Çözeltilerin başlangıç derişimi Bölüm 3.2.2’de anlatılan analiz yöntemleri ile kontrol edilmiştir. Başlangıç pH etkisinin incelendiği deneylerde 0,25 mol/L derişime sahip sulu levulinik asit çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç pH değerleri 1 ile 8 arasında 10 N NaOH veya saf HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Yine 10’ar mL bu çözeltilerden alınıp erlenlere aktarıldıktan sonra ortama 1,0 g iyon değıştirici eklenmiştir. Her iki faz 298 K sıcaklıkta 2 saat boyunca 150 rpm hızda çalkalanarak dengeye getirilmiştir. Keskin bir faz ayrımı elde edilmiş ve sulu faz adsorpsiyon ortamından dikkatlice alınmış ve analiz edilmiştir. Sulu fazdaki asit derişimi HPLC cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.2. Analiz ve hesaplama

Gerçekleştirilen tez çalışmasında HPLC ile derişim analizlerinde Agilent Technologies-1220 Infinity LC marka HPLC cihazı ve ACE marka C18 kolonu kullanılmıştır. UV dedektör ile 210 nm dalga boyunda levulinik asit varlığı ve derişimi belirlenmiştir. Analizlerde kolon sıcaklığı 30°C sıcaklıkta iken pompa izokratik modda akış hızı 1,25 mL/dk olacak şekilde çalıştırılmış ve pH=2,8-0,05 mol/L monopotasyumfosfat (KH₂PO₄)+%1 asetonitril çözeltisi mobil faz olarak kullanılmıştır. Başlangıç pH değerinin ayarlanmadığı çalışmalarda (pH=2,1) sulu faz başlangıç ve denge derişimleri asit-baz titrasyonu yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu sonuçlar HPLC sonuçları ile karşılaştırılmış ve doğrulanmıştır. Asit-baz titrasyonu sırasında titrant olarak 0,1 N NaOH ve indikatör olarak fenolftaleyin kullanılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm deneyler en az ikişer kere tekrar edilmiştir. Benzer şekilde tüm analizler de en az ikişer kere tekrar edilerek yürütülmüştür. Deneyler ve analizlerde hata oranının % 1’den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ortalama değerler süreç

değişkenlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Eş. 3.1 ile ve ayırma verimi (%AV) Eş. 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%AV = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V M \quad (3.2)$$

Eşitliklerde C_0 ve C_e sırasıyla levulinik asidin sulu çözeltideki ilk ve denge derişimini (mol/L), q_e birim adsorban başına adsorpsiyon kapasitesini (mg LA/g reçine), m reçine miktarını (g), V sulu faz hacmini (mL) ve M ise levulinik asit molekül ağırlığını (g/mol) ifade etmektedir.

3.2.3. Kinetik çalışmalar

Sürecin dengeye ulaşma süresinin bulunması amacı ile yürütülen deneylerde, her bir ticari reçineden 1'er gram tartılıp 10 ayrı erlen içerisine eklenmiştir. Daha sonra 0,25 mol/L levulinik asit çözeltisinden 10 mL alınıp bu erlenlerin içine eklenmiş ve erlenler 298 K ve 150 rpm şartlarında çalkalanmıştır. Deneyler ayrı ayrı olmak üzere 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 ve 240 dakika boyunca banyoda tutulmuşlardır. Her bir süre sonunda numuneler çalkalamalı su banyosundan alınmış ve işlem sonrası sulu fazda kalan levulinik asit derişim miktarı için analiz edilmiştir. Bulgular ve Eş. 3.1 ve 3.2 kullanılarak her bir süre için hedef maddenin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

3.2.4. Termodinamik çalışmalar

Sıcaklığın levulinik asidin sulu çözeltilerden ayırımına etkisinin incelendiği çalışmalarda her bir ticari reçineden 1 g tartılarak yedi ayrı erlen içine eklenmiştir. Erlenlere 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 ve 2,0 mol/L'lik levulinik asit çözeltilerinden 10 mL eklenerek ayırma sistemi hazırlanmıştır. Deneyler 298, 318 ve 338 K sıcaklıkta olmak üzere üç farklı değerde 2 saat boyunca 150 rpm hızda su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda su banyosundan çıkarılan numuneler sulu fazda kalan levulinik asit miktarı için analiz edilmişlerdir.

3.2.5. Denge çalışmaları

Levulinik asit derişiminin ve reçine dozunun levulinik asit ayırımına etkisinin incelendiği deneylerde reçine dozu 50, 75, 100, 125 ve 150 g/L olacak şekilde çalışılmıştır. Bu deneylerde başlangıç levulinik asit derişimleri 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 2,0 mol/L olan sulu levulinik asit çözeltileri kullanılmıştır. Her bir sıvı fazdan 10 mL alınıp ayrı ayrı yukarıda belirtilen dozlarda reçine içeren erlenlere eklenmiştir. Hazırlanan numuneler içerisindeki katı ve sıvı fazlar 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 150 rpm hızında temas ettirilmiştir. Süre sonunda sıvı fazlar ortamdan alınıp levulinik asit derişimi için analiz edilmişlerdir. Sonuçlar ve Eş. 3.1 ve Eş. 3.2 kullanılarak yüzde adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır.

Başlangıç pH değerinin irdelendiği çalışmalarda asit derişimi ve reçine dozu sabit tutulup çözelti pH değeri değiştirilmiştir. İki saat sonunda alınan numuneler analiz edilerek adsorpsiyon değişkenleri hesaplanmıştır.

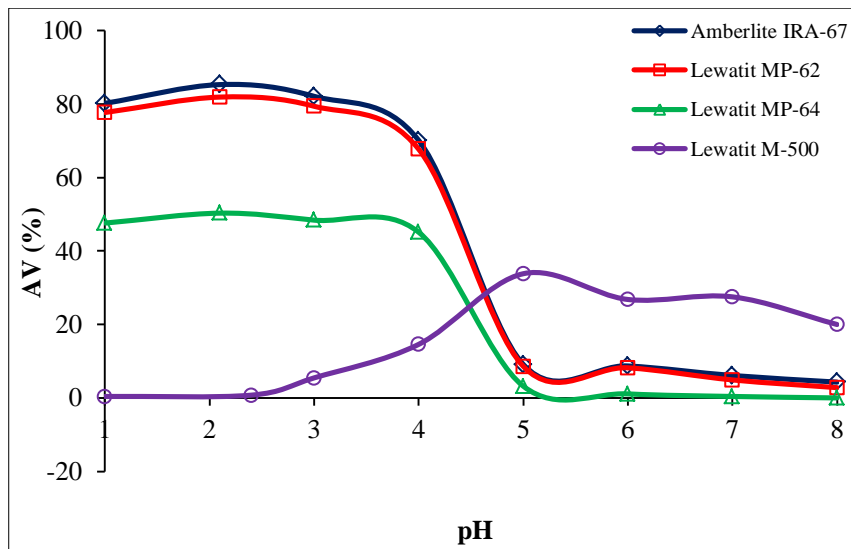
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Çözelti pH Değeri Etkisi

Levulinik asit bir monokarboksilik asit olup sulu çözeltilerde Eş. 4.1'de gösterildiği gibi iyonlaşmaktadır:



Levulinik asit gibi karboksilik asitlerin anyon değiştirici reçineler ile adsorpsiyon ve iyon değişim verimleri ortam pH değerinden etkilenmektedir (Xiao ve Pignatello, 2014). Bunun sebebi iyonlaşmamış (HL) ve iyonlaşmış (L^-) asit formlarının tutunma mekanizmalarının farklı oluşu ve bunların derişimlerinin sulu fazın pH değerine bağlı olmasıdır (Bhandari ve ark., 2000; Başaran, 2006; Zhang ve Yang, 2014; Can, 2018). Bu yüksek lisans tezinde levulinik asidin sulu ortamlardan ayrımı için dört farklı ticari reçine test edilmiştir. Çözelti pH değeri etkisi her bir reçine için incelenmiştir. Bu çalışmalarda başlangıç asit derişimi 0,25 mol/L ve reçine dozu 1 g/10 mL olarak seçilmiştir. Deneyler 2 saat boyunca fazların 298 K sıcaklık ve 150 rpm hızda temas ettirilmesiyle yürütülmüştür. Sulu faz pH değerinin etkisi pH=1-2,1-3-4-5-6-8 değerlerinde izlenmiştir. Literatürdeki raporlarla tutarlı bir şekilde süreç veriminin başlangıç sulu faz pH değerinden etkilendiği Şekil 4.1'de görülmektedir (Xiao ve Pignatello, 2014).



Şekil 4.1. Çözelti pH değerinin levulinik asidin anyon değiştirici reçinelerle ayrımına etkisi

Bulgular zayıf bazik anyon değiştirici reçineler ile en yüksek ayırma verimine zltnin doğal pH değeri olan $pH=2,1$ 'de ulaşıldığını göstermiştir. Bu değerin levulinik asidin pK_a değerinden ($pK_a=4,64$) düşük olması dikkat çekicidir. Çalışmada kullanılan kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile en yüksek ayırma verimine sulu faz $pH=5$ iken ulaşılmıştır. Buradan anyon değiştirici reçinelerle sulu fazlardan levulinik asit ayırımının reçinenin türünden, baziklik derecesinden ve işlevsel gruplarından etkilendiği söylenebilir.

Literatürdeki bazı kaynaklara göre üçüncül amin içeren gruplar zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerle karboksilik asitlerin serbest formunun adsorpsiyonu iki aşamada gerçekleşir. İlk adımda reçinelerin serbest fonksiyonel grupları levulinik asidin karboksil grubundaki hidroksil iyonundaki pozitif yüklü hidrojen ile protonlanır. Protonlanma nedeniyle reçine yüzeyi pozitif yüke sahip olur ve protonlanan R grupları ile negatif yüklü asidin anyonu arasındaki elektrostatik etkileşim ile adsorpsiyon tamamlanır (Bhandari ve ark., 2000).

Yüksek pH değerlerinde ortamdaki hidroksil iyonu derişimi artar ve bunların hidronyum iyonları ile tepkime vermesi sonucu su oluşur. Böylece ortamda su miktarı artarken hidronyum derişimi de azalır ki bu da Le Chatelier Kanunu'na göre Eş. 4.1.'in ürünler yönünde ilerlemesine neden olur. Bu da sulu faz pH değeri arttıkça ortamdaki serbest levulinik asit miktarı azalırken levulinat derişiminin artması anlamına gelir (Başaran, 2006; Zhang ve Yang, 2014). zltide serbest levulinik asit derişiminin azalması yani zayıf bazik anyon değiştirici reçineler ile transfer için uygun kimyaya sahip moleküllerin azalması Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67 ve Lewatit MP-64 ile elde edilen ayırım verimlerinin düşmesine sebep olmuştur (şekil 4.1). Sonuçlar bu reçineler ile elde edilen en yüksek verimin sulu fazın doğal zltisi ile yani $pH=2,1$ iken elde edildiğini göstermektedir. Pek çok araştırmacı gibi Huang vd. (2007) ve Yousuf vd. (2016) zayıf bazik anyon değiştiricilerle farklı organik asitlerin geri kazanımı sırasında benzer eğilimler gözlediklerini bildirmişlerdir. Bu da elde edilen eğilimlerin literatürdeki raporlarla uyumlu olduğunu göstermektedir (Yousuf ve ark., 2016). Buna ek olarak yüksek ayırma verimine ulaşmak için ortam pH değerinin hedef asidin pK_a ($pK_a=4,64$) değerinden düşük olması gerektiği de tez bünyesinde erişilen sonuçlarla bir kez daha gösterilmiştir. şekil 4.1'e göre en yüksek verimin elde edildiği $pH=2,1$ 'de Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67 ve Lewatit MP-64 ile ulaşılan ayırma yüzdeleri sırasıyla %81,9, %85,3 ve %50,3 olmuştur. Grldğ üzere üçüncül amin ile birlikte dördüncül amin de içeren reçine ile verimler sadece üçüncül amine sahip

reçinelere kıyasla daha düşük olmuştur. Dördüncül amin grubu varlığının Lewatit MP-64'ün performansını düşürdüğü düşünülmektedir.

Şekil 4.1 kuvvetli bazik reçine ile elde edilen eğilimin zayıf bazik reçinelerle elde edilenden tamamen farklı olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek pH değerlerinde levulinat derişiminin fazla olması kuvvetli bazik reçinelerin iyon değiştirme verimlerinin artmasına yardımcı olmaktadır. Görüldüğü üzere Lewatit M-500 ile en yüksek ayırma verimi pH=5 iken elde edilmiştir. Bu değer levulinik asidin pK_a değerinden yüksektir. Levulinik asitten iyonlaşan H^+ iyonu kuvvetli bazik anyon değiştiricinin dördüncül amin grubuna bağlı olan Cl^- ile tepkimeye girer ve Cl^- reçineyi terk eder. Bu durumda levulinat anyonları klor iyonlarının terk ettiği bölgelere tutunurlar. Fakat düşük pH değerlerinde H^+ iyonları levulinat iyonları ile birlikte tepkimeye girerler. Bu da denklemin girenler yönünde ilerlemesini sağlar ve ayırma verimi düşer. Bu yüzden kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon verimlerine erişilir. Ulaşılan bulguların literatür sonuçları ile örtüştüğü gözlenmiştir (Bhandari ve ark., 1992; Takatsuji ve Yoshida, 1994; Husson ve Judson King, 1999; Bhandari ve ark., 2000).

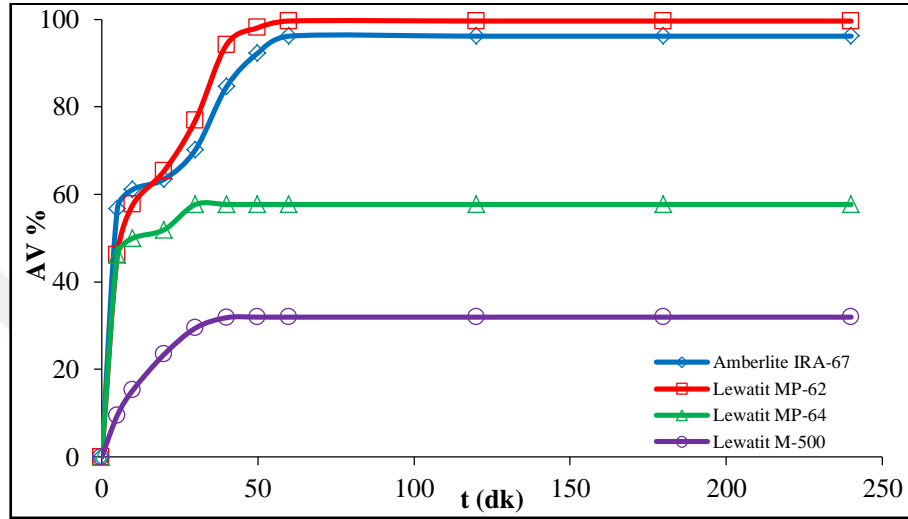
Özetle başlangıç sulu faz pH değerinin anyon değiştirici reçineler ile levulinik asit geri kazanımına etkisi net bir şekilde görülmüştür. Diğer değişkenlerin etkilerinin incelendiği çalışmalarda deneyler her bir reçine ile en yüksek verim elde edilen pH şartlarında yürütülmüştür.

4.2. Temas Süresi Etkisi

Tez kapsamında temas süresinin levulinik asidin Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 ticari reçineleri ile ayırımı üzerine etkisinin incelenebilmesi ve denge süresinin tayini için kinetik çalışmalarda bulunulmuştur. 298 K ve 150 rpm de yürütölen deneylerde reçine dozu 1 g/10 mL iken asit derişimi 0,25 mol/L olmuştur. Şekil 4.2'ye göre süreç tüm reçineler için 30 ile 60 dakika arasında dengeye ulaşmıştır. Fonksiyonel grup olarak sadece üçüncül amin içeren reçineleri içeren sistemler 60 dakikada dengeye ulaşırken Lewatit MP-64 ile 30 dakikada ve Lewatit M-500 ile 50 dakikada dengeye ulaşmıştır.

Kinetik veriler ayırma sürecinin fazların temasının ilk başlarında çok hızlı olduğunu göstermektedir. Bu safhada reçinelerdeki adsorpsiyon veya iyon değişimi için elverişli alan veya site sayısı fazladır. İlerleyen zamanlarda reçinenin bu bölgeleri

levulinik asit ile doldurulmaya başlandığı için bir süre sonra tutunma miktarı azalmış ve nihayetinde tutunmuş madde miktarı sabitlenmiş ve dengeye ulaşılmıştır (Rajoriya ve ark., 2007; Uslu, 2009). Tez çalışmasında erişilen denge süreleri birbirlerine çok yakın olsa da Lewatit MP-64 ile diğerlerine göre daha hızlı dengeye ulaşılmıştır. Tez bünyesinde gözlenen denge süreleri literatürde benzer sistemler için bildirilmiş sürelerle uyumlu ve tutarlıdır (Uslu, 2009; Magalhães ve ark., 2016; Datta ve Uslu, 2017).



Şekil 4.2. Levulinik asidin ayrımı için denge süresinin belirlenmesi ve temas süresinin etkisi

4.3. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon verisinin kinetik analizi reçine ile tutunan hedef madde arasındaki etkileşimin türünü ve hızını inceler (Halilibrahimoğlu, 2017). Yürütülen tez çalışmasında Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 reçineleri ile Materyal ve Yöntem bölümünde anlatıldığı şekilde yapılan kinetik deneyler sonucunda kinetik veriler elde edilmiştir. Kinetik veriler ve doğrusallaştırılmış ilgili model denklemleri (Eş. 1.1-1.8) de kullanılarak Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri için kinetik model grafikleri çizilmiştir (Şekil Ek 1.1-1.4). Grafiklerin yardımıyla da her bir kinetik model için model sabitleri ve R^2 değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait kinetik modellerin parametreleri

Kinetik Modeller	Model Sabitleri ve R ² Değerleri	Amberlite IRA-67	Lewatit MP-62	Lewatit MP-64	Lewatit M-500
Elovich Kinetik Modeli	α	0,098	0,043	29,713	0,008
	β	48,147	68,646	17,577	34,870
	R ²	0,826	0,942	0,912	0,986
Görünür Birinci Derece Kinetik Model	q _e	199,526	334,349	40,230	221,054
	k ₁	0,048	0,076	0,044	0,141
	R ²	0,842	0,898	0,919	0,887
Görünür İkinci Derece Kinetik Model	q _e	3,4*10 ⁻⁴	0,3747	0,0027	0,00041
	k ₂	322,58	357,14	181,82	131,58
	R ²	0,964	0,976	0,994	0,990
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli	k _{id}	22,712	31,127	9,877	16,073
	I	107,88	69,798	117,4	10,200
	R ²	0,922	0,972	0,944	0,932

Çizelge 4.1'e göre çalışılan tüm anyon değiştirici reçineler ile adsorpsiyon işlemleri için en uygun kinetik modelin, en yüksek R² değerlerine ulaşılan "Görünür ikinci derece kinetik model" olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak adsorpsiyon süreci boyunca levulinik asit ile anyon değiştirici reçinelerin fonksiyonel grupları arasında kimyasal veya fiziko-kimyasal etkileşimler olabileceği tahmin edilmiştir (Ho ve McKay, 1999). Ayrıca bu sonuç hız sabiti, k₂ değerinin tez bünyesinde çalışılan parametrelerden başka değişkenlerden etkilenebileceği hakkında ipucu vermektedir. Bu bulgu sayesinde ulaşılabilecek diğer bir çıkarım da bu reçineler ve levulinik asit ile gerçekleştirilecek süreçlerin Langmuir izoterm modeli ile uyum sağlama ihtimalinin yüksek olmasıdır.

Bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalar ile tutarlılık göstermektedir. Fumarik asidin Amberlite IRA-900 reçinesi ile ayırımında araştırmacılar kinetik verinin analizi için en uygun modelin görünür ikinci derece kinetik model olduğunu ileri sürmüşlerdir (Zhang ve Yang, 2014). Datta ve Uslu (2017) levulinik asidin Amberlite XAD-4 ile geri kazanımı için de en uygun kinetik modelin de bu model olacağını paylaşmışlardır (Datta ve Uslu, 2017). Laktik asidin Amberlite-IRA96 ve Amberlite IRA-400 reçineleri ile adsorpsiyonunu çalışan Halilibrahimoğlu (2017) da benzer sonuçlara eriştiğini belirtmiştir (Halilibrahimoğlu, 2017). Can (2018) yüksek lisans tezinde itakonik asidin zayıf bazik ve kuvvetli bazik reçinelerle sulu çözeltilerden geri kazanımının kinetik analizinde de aynı eğilimlerle karşılaşmıştır (Can, 2018). Son olarak Zeidan ve Martı (2019) formik asidin adsorpsiyonu için elde ettikleri kinetik verilerin de görünür ikinci

derece kinetik model ile büyük uyum içinde olduğunu tespit etmişlerdir (Zeiden ve Martı, 2019).

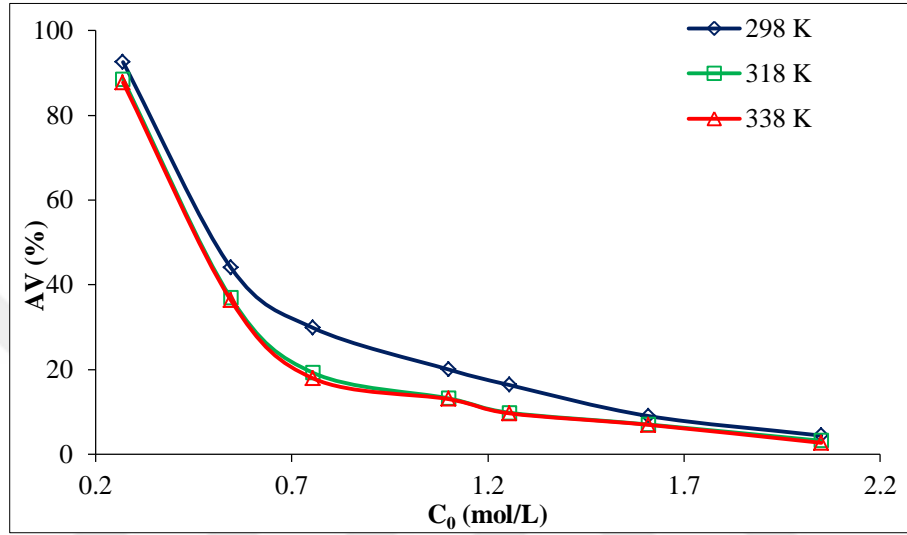
4.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz

Yüksek lisans tezinin bu bölümünde termodinamik analiz için deneysel çalışmalar 298-, 318- ve 338 K olmak üzere farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, çalışılan tüm reçineler için sıcaklık artışının süreç veriminin azalmasına sebep olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3-4.6). Bu eğilim sürecin bu adsorbanlar ile birlikte ekzotermik bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Kuvvetli bazik ve zayıf bazik reçineler karşılaştırıldıklarında zayıf bazik anyon değiştirici reçineler için etkinin daha zayıf olduğu görülmektedir (Şekil 4.3-4.5). Zayıf bazik reçineler kendi aralarında kıyaslandığında ise etki Amberlite marka reçine ile nispeten daha belirgindir. Özellikle 298 K sıcaklıkta elde edilen verim diğer iki sıcaklıkta elde edilenlere kıyasla daha yüksek olmuştur (Şekil 4.3). Literatürdeki benzer karşılaştırmalarda olduğu gibi sıcaklık etkisi kuvvetli bazik reçine (Lewatit M-500) ile çok daha net bir biçimde gözlenmiştir (Şekil 4.6) (Can, 2018). Yüksek lisans tezinde ulaşılan bulguların literatürdeki benzer çalışmalarla büyük bir uyum içinde olduğu görülmüştür (Polat, 2002; Uslu, 2009; Datta ve Uslu, 2017; Halilibrahimoğlu, 2017; Zeiden ve Martı, 2019).

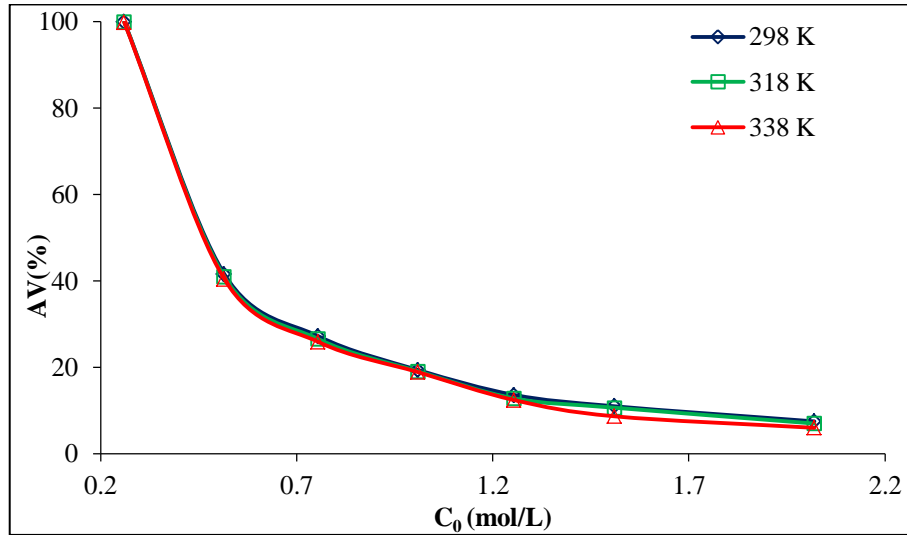
Ayrıca termodinamik veriler her bir reçine için termodinamik değişkenlerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Termodinamik veriler ve Eş. 1.9-1.11 kullanılarak her bir reçine için “ $\ln K_L$ ve $1/T$ ” grafikleri çizilmiştir (Şekil Ek 2.1-2.4). Grafikler yardımıyla hesaplanan termodinamik değişkenlerin değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2 çalışılan tüm reçineler için ΔG° ve ΔH° değerlerinin negatif değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Negatif ΔH° değerleri sürecin ekzotermik doğasını ortaya koymaktadır. Bu sonuç sıcaklık ile birlikte azalan ayırma verimleri ile de tutarlılık göstermektedir. Sıcaklığın sorpsiyon işlemlerinde hem dengeye hem de kinetiğe etki ettiği bilinmektedir. Araştırmacılar karboksilik asitlerde sıcaklık değişimindeki artışların kimyasal potansiyeli değiştireceğini dolayısıyla da anyonların çekiciliğini etkileyerek adsorpsiyon kapasitesini düşürebileceğini öne sürmüşlerdir (Magalhães ve ark., 2016). Buna göre literatürdeki çalışmalar yüksek lisans tezinde elde edilen sonuçları desteklemektedir. Çalışmada elde edilen negatif ΔG° değerleri Lewatit

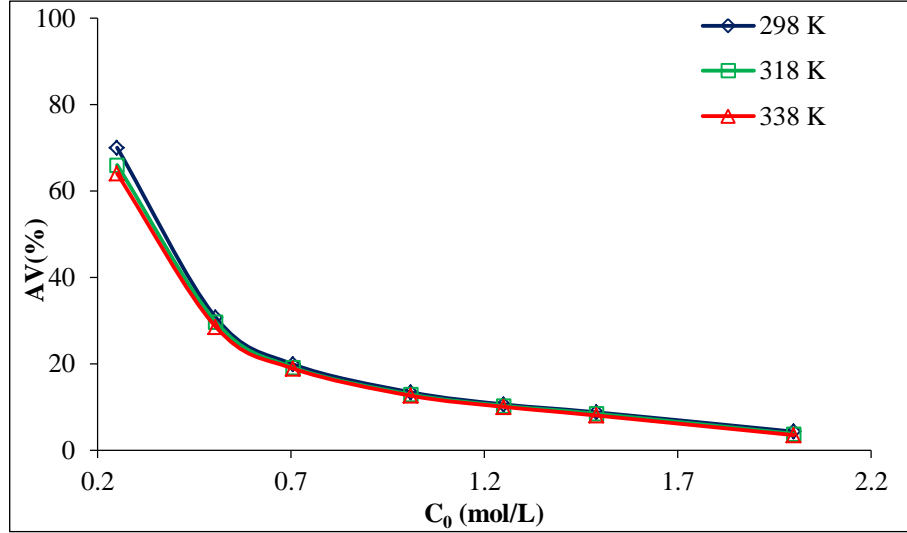
MP-62, Amberlite IRA-67, Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 reçineleri ile levulinik asit adsorpsiyonunun istemli olarak kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir. ΔG° ve ΔH° değişkenlerinin mutlak değerlerine bakılarak sürecin kimyasal bir işlemden çok fiziksel olabileceği veya fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin süreçte birlikte rol oynayabileceği tahmin edilmiştir.



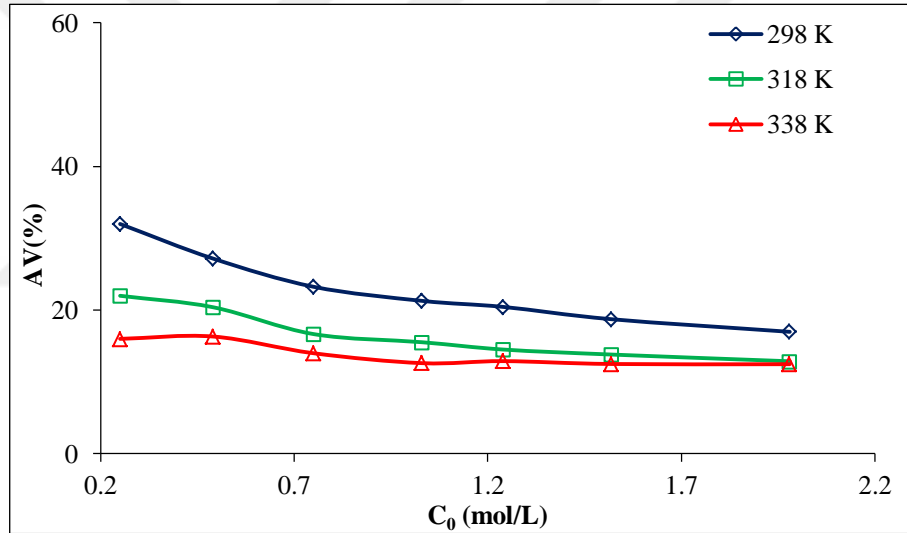
Şekil 4.3. Sıcaklığın levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyon sürecine etkisi



Şekil 4.4. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyon sürecine etkisi



Şekil 4.5. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyon sürecine etkisi



Şekil 4.6. Sıcaklığın levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyon sürecine etkisi

Sürecin entropi değişimi (ΔS°) Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 için negatif değere sahip olurken Amberlite IRA-67 ve Lewatit M-500 reçineleri için ΔS° pozitif bir değere eşit olmuştur (Çizelge 4.2). Buna göre ayırma sürecinde Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 kullanıldığında reçine-çözelti ara yüzeyindeki düzensizlik ve rastgelelikte azalma olduğu; Amberlite IRA-67 ve Lewatit M-500 kullanıldığında ise ara yüzdeki rastgelelikte artış olduğu tahmin edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında sıcaklıkla birlikte gözlenen eğilimler ve termodinamik parametrelerin işaretleri ve şiddetleri ile varılan sonuçlar, literatürdeki

çalışmalarla büyük bir tutarlılık gösterdiklerini ortaya koymaktadır (Liu ve Ren, 2006; Datta ve Uslu, 2017).

Çizelge 4.2. Çalışılan reçineler için hesaplanan termodinamik parametreler

Reçine Adı	T (K)	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	ΔH^0_{ads} (kJ/mol)	ΔS^0_{ads} (J/mol·K)	R ²
Amberlite IRA-67	298	-32,468	-28,656	1,406	0,853
	318	-33,998			
	338	-32,922			
Lewatit MP-62	298	-5,629	-7,957	-7,505	0,885
	318	-5,780			
	338	-5,303			
Lewatit MP-64	298	-40,390	-47,813	-2,587	0,966
	318	-38,930			
	338	-39,437			
Lewatit M-500	298	-14,050	-10,552	11,512	0,962
	318	-14,060			
	338	-14,530			

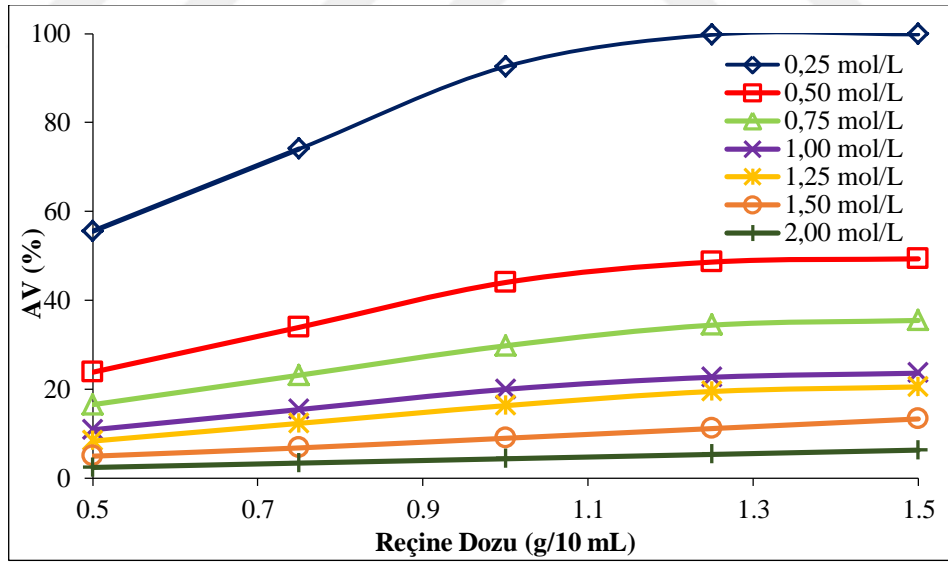
4.5. Levulinik Asit Derişimi ve Reçine Dozu Etkisi

Levulinik asit derişiminin ve reçine dozunun ayırma verimine etkileri sırasıyla 0,25-2,00 mol/L ve 0,5-1,5 g/10 mL aralıklarında araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar 298 K ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Deneyler zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerle çözeltilerin doğal pH değerinde (pH=2,1) ve kuvvetli bazik anyon değiştirici ile pH=5 değerinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7-4.10'da görüldüğü üzere çalışılan tüm reçineler için levulinik asit derişimi sabit tutulduğunda artan reçine dozu ile birlikte ayırma verimi de artmıştır. Öteki taraftan reçine dozu sabit tutulduğunda ise levulinik asit derişimi ile birlikte ayırma performansı genellikle azalmıştır. Bu sebeple bazı istisnalar haricinde en yüksek geri kazanım verimlerine 1,5 g/10 mL reçine dozunda ve 0,25 mol/L levulinik asit derişimi seviyesinde ulaşılmıştır. Gözlenen birkaç sapma da yüksek ayırma verimleri sebebiyle sadece üçüncül amin fonksiyonel grubu içeren reçinelerde görülmüştür. Örneğin Lewatit MP-62 kullanıldığında en düşük asit derişimi (0,25 mol/L) seviyesinde

1,0 g/10 mL ile 1,5 g/10 mL doz seviyelerinde ulaşılan adsorpsiyon yzde değerleri aynıdır. Öteki taraftan en düşük ayırma verimleri ise genellikle 0,5 g/10 mL doz seviyesinde 2,0 mol/L derişime sahip levulinik asit çözeltileri ile elde edilmiştir.

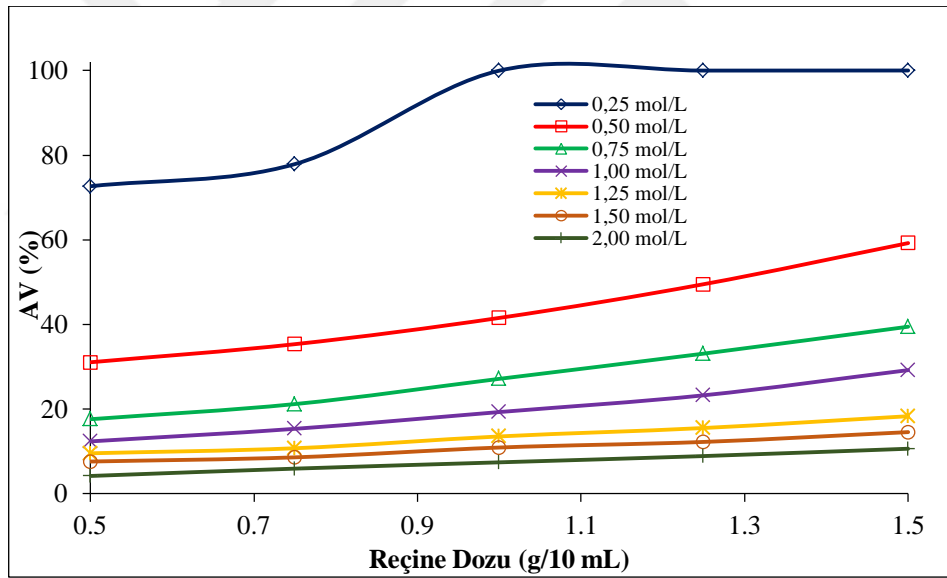
şekil 4.7’de görüldüğü üzere Amberlite IRA-67 ile elde edilen eğilimler genel eğilimlerle benzerlik göstermektedir. Elde edilen en yüksek verim 1,5 g/10 mL doz ve 0,25 mol/L asit derişim seviyesinde %99,8 ($q_e=208,6$ mg/g) olmuştur. En düşük verim yzdesi ile ise (%2,4 ($q_e=116,1$ mg/g)) 0,5 g/10 mL doz ve 2,0 mol/L asit derişim seviyesinde karşılaşılmıştır. Asit derişim etkisinin 0,25 mol/L’den 2,0 mol/L’e doğru giderken azalarak arttığı gözlenmiştir. Çalışılan parametre aralıklarında Amberlite IRA-67 ile en yüksek levulinik asit adsorpsiyon kapasitesine (348,3 mg/g) 0,25 mol/L başlangıç asit derişiminde ve 0,5 g/10 mL adsorban dozunda ulaşılmıştır. Bu şartlarda ayırma verimi ise %55,6 olmuştur. En düşük kapasite ise 1,5 g/10 mL dozunda ve 2,0 mol/L asit derişim seviyesinde 100,6 (mg/g) olarak elde edilmiştir. Elde edilen kapasite ve verim değerlerinin bu reçine ile elde edilmiş literatürdeki bulgularla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Bayazit, 2008; Uslu, 2009).



şekil 4.7. Başlangıç asit derişimi ve Amberlite IRA-67 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi

şekil 4.8’de tez bünyesinde çalışılan ve sadece üçüncül amin fonksiyonel grup içeren diğer reçine, Lewatit MP-62 ile elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Eğilimler Amberlite IRA-67 reçinesi ile elde edilenlerle büyük benzerlik göstermiştir. Farklı olarak 0,25 mol/L asit derişiminde ve 1,0-1,5 g/10 mL doz seviyelerinde %100 ayırma

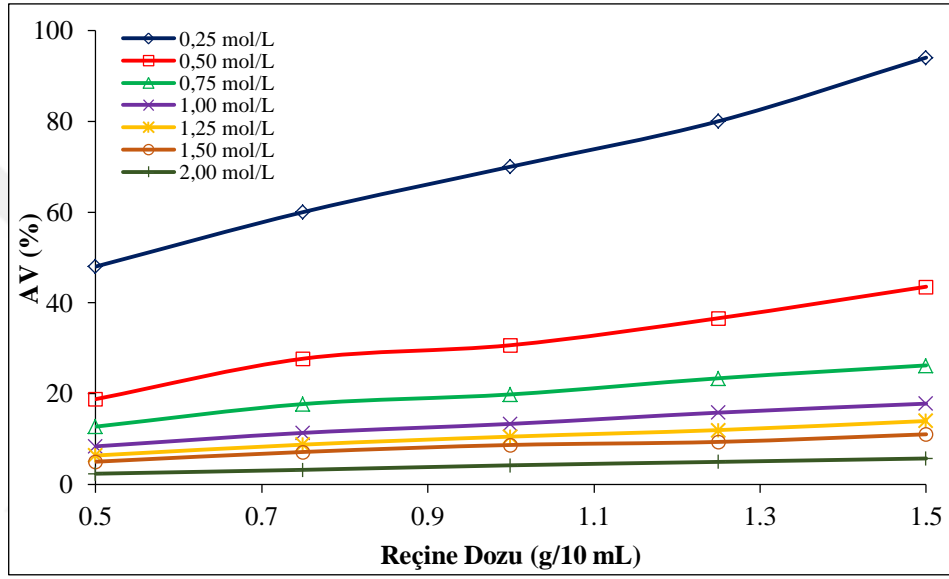
verimine ulaşılmıştır. Bu şartlarda adsorpsiyon kapasitesi değerleri de sırasıyla $q_e=301,8-214,5-201,3$ mg/g olmuştur. Amberlite IRA-67 reçinesi ile aynı fonksiyonel gruba sahip olmasına karşın Lewatit MP-62 ile daha yuşsek verimlere ulaşılabilmesinin reçinelerin farklı matris yapılarından veya reçine uşretim teknolojisi farklılığından kaynaklanabileceği duşunılmektedir. Lewatit MP-62 ile ulaşılan en yuşsek adsorpsiyon kapasitesi 438,7 mg/g (%AV=%72,7) olmuş ve Amberlite IRA-67’de olduğu gibi 0,25 mol/L levulinik asit derişim seviyesinde ve 0,5 g/10 mL reçine dozunda elde edilmiştir. Bu değer bu tez uşalışmasında elde edilen en yuşsek adsorpsiyon kapasitesi değeridir ve şimdiye kadar literatürde rapor edilen değerlerden de uşok daha yuşsektir. Lewatit MP-62 reçinesinin kullanıldığı ve farklı asitlerin ayırımının uşalışıldığı pek uşok uşalışmada olduğu gibi bu tez uşalışmasında da en yuşsek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine bu reçine ile ulaşılmıştır (Başaran, 2006; Can, 2018).



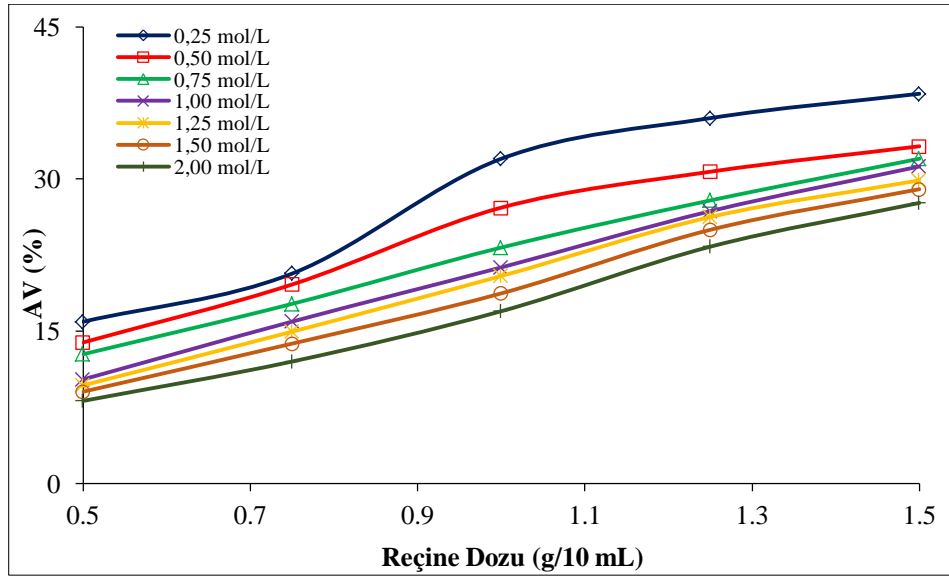
şekil 4.8. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit MP-62 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi

şekil 4.9’da Lewatit MP-64 anyon değiştirici reğine ile elde edilen sonuşlar verilmiştir. Uşalışılan diğer zayıf bazik reğinelerde de gürüldüğü gibi reğine dozu ile birlikte adsorpsiyon verimi artmıştır. Artış şiddeti dūřuk asit derişimlerinde uřok daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verimi artan asit derişimi ile birlikte azalma gstermiştir. Uşalışılan reğine dozu aralığında adsorban miktarı ile artışım dūřuk asit derişimlerinde doğrusala benzer bir artışa sebep olması bu reğineyi diğer zayıf bazik reğinelerden ayırmıştır. En yuşsek ayırma verimine de diğer reğinelerle elde edilen

şartlarda ulaşılmıştır. Verim açısından biraz daha geride kalan bu reçine ile maksimum %94 ($q_e=181,9$ mg/g) geri kazanım verimine ulaşılmıştır. Lewatit MP-64 ile erişilen en yüksek yükleme kapasitesi ise 278,7 mg/g (%AV=%48) olmuştur. Benzer şekilde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi en düşük reçine ve en düşük başlangıç asit derişiminde elde edilmiştir. Fakat değerlerin özellikle Lewatit MP-62'ye nazaran daha düşük olmasının sebebinin bu reçinede üçüncül aminlerle birlikte var olan dördüncül amin gruplarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Dethe ve ark., 2006).



Şekil 4.9. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit MP-64 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.10. Başlangıç asit derişimi ve Lewatit M-500 dozunun levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 4.10'da da görülebileceği gibi Lewatit M-500 ile de diğer reçinelerle benzer şekilde sistemdeki reçine miktarı arttıkça geri kazanım oranı artmıştır. Ayrıca başlangıç asit derişimi arttıkça da adsorpsiyon verimi azalmıştır. Tüm başlangıç asit derişimleri için adsorpsiyon verimi ile reçine dozu arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Lewatit MP-64'ün düşük asit derişim seviyelerinde kısmen görülen bu eğilim, Lewatit M-500'ün tüm asit derişim seviyelerinde belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bunun sebebinin de reçinenin kuvvetli bazik anyon değiştirici olmasından ve sürecin tutunma esaslı adsorpsiyon değil de iyon değiştirme esasına dayanmasından ötürü kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Lewatit M-500 ile en yüksek verim %38,4 ($q_e=74,6$ mg/g) olarak 1,5 g/10 mL reçine dozu ve 0,25 mol/L asit derişimi seviyesinde elde edilmiştir. Lewatit M-500 ile erişilen verimlerin zayıf bazik reçinelerle elde edilenlerden çok daha düşük olduğu dikkat çekmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde genel olarak asit derişimi azaldıkça ve reçine dozu arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüş olup tez çalışmasındaki dört reçine ile de aynı eğilim gözlenmiştir. Çalışılan reçineler arasında en yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesine Lewatit MP-62 ile ulaşılmıştır.

4.6. Adsorpsiyon İzotermi

Süreç mekanizmasının anlaşılabilmesi ve işlem esnasında gerçekleşen adsorban-adsorbat ilişkisi hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için izoterm modellerinden yararlanılır. Tez kapsamında test edilen anyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon veya iyon değişimi yöntemleri ile levulinik asit ayırımı, dört farklı izoterm modeli ile incelenmiştir. Bu amaçla literatürde yaygın bir şekilde kullanılan Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmış denklemleri denge verilerine uygulanmış ve ilgili grafikler çizilmiştir (Şekil Ek 3.1-3.16). Grafikler sayesinde her bir model ile denge verilerinin uyumu R^2 değerleri kullanılarak gözlenmiştir. Ayrıca model sabitleri de bu grafikler aracılığıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3'te de görüldüğü üzere Lewatit MP-62, Amberlite IRA-67 ve Lewatit MP-64 reçineleri için belirgin bir şekilde en yüksek R^2 değerleri Langmuir izoterm modeli ile elde edilmiş ve bu değerlerin sırasıyla 0,987, 0,864 ve 0,922 olduğu hesaplanmıştır. Bu üç reçine için diğer izoterm modelleri ile elde edilen R^2 değerleri bu değerlerden net bir şekilde daha düşük olmuştur (Şekil Ek 3.1-3.12). Lewatit M-500 ile

ise en yüksek R^2 değerine ise Freundlich izoterm modeli ile $R^2=0,999$ olarak ulaşılmıştır (Çizelge 4.3). Fakat Langmuir ve Temkin izoterm modelleri ile elde edilen R^2 değerlerinin sırasıyla 0,972 ve 0,964 olması bu modellerin de sürecin mekanizmasının tanımlanmasında pay sahibi olması gerektiği konusunda ipucu vermektedir (Şekil Ek 3.13-3.16).

Bu bulgular ışığında zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerin yüzeyinde adsorpsiyon işleminde rol oynayan belirli bir sayıda aktif bölgenin olduğu ve süreç esnasında reçine yüzeyinde adsorplanan bileşenden oluşan doygun tek bir tabakanın oluştuğu tahmin edilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon bölgelerindeki enerji düzeylerinin de hemen hemen aynı olduğu ve yüzeye tutunmuş moleküllerin birbirleriyle etkileşiminin ihmal edilebilir boyutlarda olduğu varsayılabilir. Buna karşın Lewatit M-500 reçinesinin yüzeyi ve bu reçine ile yürütülen adsorpsiyon işlemi hakkında konuşmak zayıf bazik reçineler kadar kolay olmamıştır. Freundlich modeli ile uyumluluğu sebebiyle Lewatit M-500'ün heterojen bir yüzeye sahip olduğu tahmin edilirken ve bu yorum Temkin modeli ile elde edilen R^2 değeri ile de bir nebze desteklenirken; Langmuir izoterm modeli ile de ulaşılan yüksek R^2 değeri tam bir yargıya varılmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple özellikle Lewatit M-500 reçinesinin kullanıldığı sürecin mekanizmanın net bir şekilde anlaşılabilmesi için denge verilerinin 3-parametrelili izoterm modelleri kullanılarak incelenmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Hatırlandığı üzere izoterm modellerinin denge verilerine uygulanması sırasında model denklilikleri doğrusal hale getirilmiştir. Bunun yerine izoterm analizinin doğrusal olmayan bir yaklaşımla denklemlerin tekrar düzenlenmesi ile incelenmesinin de faydalı olacağı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak yüksek lisans tezinde araştırılmış olan adsorpsiyon parametrelerinden başka değişkenler kullanılarak deneylerin tekrar edilmesinin de mekanizmanın anlaşılmasına faydasının olacağına inanılmaktadır.

Ayrıca tez çalışmasında Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden de yararlanılmış ve E değerleri hesaplanarak sürecin hangi tür bağlar sonucunda gerçekleştiği hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır. Bunun öncesinde ilk olarak her bir reçine için bu model ile elde edilen R^2 değerlerinin incelenmesi gerekmektedir. Belirlilik katsayılarının beklenen değerlerden düşük olması, özellikle de Amberlite IRA-67 ile bu değer $R^2=0,176$ olması analizin güvenilirliği hakkında şüphe oluşturmuştur (Çizelge 4.3). Buna karşın hesaplanan değer $E=10,54$ kJ/mol'e eşit olması, bunun sürecin kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği anlamına gelmesi ve elde edilen ΔG° değerlerinin de bunu desteklemesi önemli bir tutarlılıktır. Benzer

şekilde Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 için hesaplanan E değerleri de adsorpsiyon işleminin kimyasal bir süreç olduğuna işaret etmektedir. Fakat bu sonuç ΔG° ve ΔH° değerleri ile sadece Lewatit MP-64 için doğrulanabilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli için en yüksek R^2 değeri Lewatit M-500 reçinesi ile elde edilmiştir. Bu reçine için elde edilen $E=6,376$ değeri sürecin fiziksel yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu yargı, sürecin Freundlich izoterm modeli ile uygunluğu ($R^2=0,999$) ve hesaplanan ΔG° ve ΔH° değerleri ile de kuvvetli bir şekilde desteklenmiştir.

Çizelge 4.3. Anyon değiştirici reçineler ile levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait izoterm model sabitleri ve R^2 değerleri (T=298 K)

Reçine	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f (L/mg)	R^2
Amberlite IRA-67	112,36	3,708	0,864	6,716	169,020	0,494
Lewatit MP-62	172,41	9,700	0,987	22,523	208,110	0,691
Lewatit MP-64	103,09	5,105	0,922	5,988	143,150	0,659
Lewatit M-500	625,00	0,889	0,972	1,578	290,270	0,999
Reçine	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	B_1	K_T (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	E (kJ/mol ⁻¹)	R^2
Amberlite IRA-67	29,89	6,950	0,476	200,296	10,541	0,176
Lewatit MP-62	10,84	25×10^7	0,766	205,840	10,783	0,630
Lewatit MP-64	25,74	0,003	0,772	144,419	11,323	0,358
Lewatit M-500	129,83	10,004	0,964	278,022	6,376	0,720

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada birçok endüstri kolunda gerek ham madde gerekse yardımcı madde olarak kullanılan, endüstride kimyasal sentez teknikleri yanında biyolojik yöntemlerle de üretilebilen levulinik asidin dört farklı ticari anyon değiştirici reçine kullanılarak sulu ortamlardan ayırımı çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli süreç değişkenlerinin ayırma verimine etkisi incelenmiş ve birtakım modeller kullanılarak işlemin mekanizması hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.

Bulgular başlangıç sulu faz pH değerinin süreç verimi üzerine büyük etkisi olduğunu göstermiştir. Zayıf bazik reçinelerle en yüksek verimlerin levulinik asit çözeltisinin doğal pH değerinde ($pH \sim 2,1$) elde edildiği tespit edilmiştir. Çalışmada test edilen kuvvetli bazik reçine, Lewatit M-500, ile ise en yüksek verim $pH=5$ 'de elde edilmiştir. Diğer deneyler her bir reçine ile en yüksek verim elde edilen pH şartlarında yürütülmüştür.

Kinetik çalışmalar sistemin Lewatit MP-62 ve Amberlite IRA-67 ile 60-, Lewatit MP-64 ile 30- ve Lewatit M-500 ile 50 dakikada dengeye eriştiğini göstermiştir. Kinetik verilerin her bir reçine için görünür ikinci derece kinetik model ile en iyi şekilde ifade edilebileceği gözlenmiştir. 298-338 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termodinamik çalışmalar sıcaklıkla birlikte süreç veriminin genellikle azaldığına işaret etmiştir. Sıcaklık etkisi kuvvetli bazik reçine ile çok daha net bir şekilde gözlenmiştir. Zayıf bazik reçineler arasında ise tesirin en belirgin gözlendiği reçine Amberlite IRA-67 olmuştur. Termodinamik çalışmalarda hesaplamalar sonucunda ΔG° değerlerinin tüm reçineler için negatif değere sahip olduğu ve diğer bir deyişle sürecin kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır. Benzer şekilde her bir reçine ile negatif ΔH° değerlerine sahip olunması da sürecin reçine türü fark etmeksizin ekzotermik doğası hakkında bilgi vermiştir. Entropi değişim değerleri Amberlite IRA-67 ve Lewatit M-500 içeren sistemler için pozitif değere sahip olmuştur. Bu da süreçle birlikte çözelti-adsorban ara yüzeyinde rastgeleliğin arttığını göstermiştir.

Tez çalışmasında her bir reçine için süreç verimine reçine dozu ve başlangıç asit derişimi etkileri de incelenmiştir. Sonuçlar reçine dozu ile birlikte ayırma veriminin arttığını göstermiştir. Buna karşın verimin başlangıç derişimi ile birlikte düşüşe geçtiği gözlenmiştir. Çalışılan parametre aralıklarında elde edilen en yüksek ayırma verimleri Amberlite IRA-67, Lewatit MP-62 ve Lewatit MP-64 ve Lewatit M-500 ile sırasıyla %99,8 ($q_e=208,6$ mg/g), %100 ($q_e=201,3$ mg/g), %94 ($q_e=181,9$ mg/g) ve %38,4

($q_e=74,6$ mg/g) olmuştur. Bununla birlikte çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ($q_e=438,7$ mg/g) de Lewatit MP-62 ile ulaşılmıştır. Levulinik asit ayrımı için üçüncül amin fonksiyonel gruplarını içeren anyon değiştiricilerin kuvvetli bazik reçinelerle kıyasla çok daha avantajlı olduğu belirgin bir şekilde görölmüştür.

İzoterm analizi amacıyla literatürde yaygın bir şekilde kullanılan Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin denge verilerine uygulanmasıyla grafikler hazırlanmıştır. Bu sayede denge verileri ile modellerin uyumu izlenmiş ve model sabitleri hesaplanmıştır. Zayıf bazik anyon değiştirici içeren tüm sistemler için denge verisinin Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu da bu reçinelerin yüzeyinde adsorpsiyon işleminde görev alan belli sayıda aktif sitenin olduğu ve adsorpsiyon sürecinde yüzeyde tek bir tabakanın olduğu hakkında bilgi vermektedir. R^2 değerlerine dayanılarak Lewatit M-500 için en yüksek uyumun Freundlich izoterm modeli ile sağlanacağı düşünülse de Langmuir modeli ile de kabul edilebilir yükseklikte bir uyum elde edilebileceği de düşünölmektedir. Bu sebeple sürecin Lewatit M-500 ile gerçekleştirildiği durumdaki mekanizmanın anlaşılabilmesi için verilerin 3-parametrelili izoterm modelleri ile incelenmesi gerektiği düşünölmüştür. Ayrıca izoterm model denkliklerinin doğrusal olmayan formları ile verilerin tekrar irdelenmesinin de faydalı olacağı düşünölmektedir. Bunlarla çözüme ulaşılamaması durumunda ise deneylerin başka süreç değişkenlerinin etkilerini incelemek üzere tekrarlanması tavsiye edilmektedir.

Bu yüksek lisans tezinde ulaşılan sonuçlar ışığında levulinik asidin sulu çözeltilerden anyon değiştiriciler kullanılarak ayrımında ortam şartlarının ve süreç elemanlarının önemli rolleri olduğu görölmüştür. Bulgular fonksiyonel grup türü etkisini açık bir şekilde ortaya koymuştur. Özellikle kuvvetli bazik reçine ile mekanizmanın daha iyi anlaşılabilmesi detaylı izoterm analizlerinin yapılması gerektiği düşünölmektedir. Tez bünyesinde benzer şartlarda en yüksek ayırma verimine Lewatit MP-62 ile ulaşılmıştır. Takip eden çalışmalarda ayırma işleminde sentetik sulu çözeltiler yerine levulinik asit içeren nispeten çok daha karmaşık yapıya sahip gerçek üretim veya süreç çözeltilerinin kullanılması önerilmektedir. Yapılacak bu çalışmalarda yüksek verim kadar seçiciliğin de büyük öneme sahip olacak olmasının çalışmaların etkisi ve değerini yükselteceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Acharjee, T. C. ve Lee, Y. Y., 2018, Production of levulinic acid from glucose by dual solid-acid catalysts, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37 (1), 471-480.
- Anonim 1, 2019, <https://www.wikizeroo.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEuY3JnL3dpa2kvTGv2dWxpbnljX2FjaWQ> [Ziyaret tarihi: 27.10.2019].
- Anonim 2, 2019, <http://www.gfbiochemicals.com/products/> [Ziyaret Tarihi: 03.09.2019].
- Anonim 3, 2019, <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/> [Ziyaret tarihi: 27.10.2019].
- Anonim 4, 2019, <https://www.lenntech.com/products/resins/lanxess-lewatit/lanxess-lewatit-ion-resins.htm> [Ziyaret tarihi: 27.10.2019].
- Anonim 5, 2019, <https://www.alfa.com/en/catalog/042253/>.
- Antonetti, C., 2012, Levulinic Acid Production from waste biomass, *Bioresources*, 7(2), 1824-1835.
- Atkins, P. ve Paula, J. D., 2006, Physical Chemistry, W.H. Freeman and Company, p. 699.
- Başaran, T. Y., 2006, Ion exchangers in the recovery of tartaric acid from aqueous solutions, *Middle East Technical University*, 79.
- Bayazit, Ş. S., 2008, Fermentasyonla Üretilen Organik Asitlerin Ayırma Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-11.
- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 26-29.
- Bhandari, V., Juvekar, V. ve R. Patwardhan, S., 1992, Sorption studies on ion exchange resins. 1. Sorption of strong acids on weak base resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (4), 1060-1073.
- Bhandari, V. M., Yonemoto, T. ve Juvekar, V. A., 2000, Investigating the differences in acid separation behaviour on weak base ion exchange resins, *Chemical Engineering Science*, 55 (24), 6197-6208.
- Bond, J. Q., Alonso, D. M., Wang, D., West, R. M. ve Dumesic, J. A., 2010, Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels, *Science*, 327 (5969), 1110-1114.
- Bozell, J., Moens, L., Elliott, D. C., Wang, Y., Neuenschwander, G. G., Fitzpatrick, S. W., Bilski, R. J. ve Jarnefeld, J. L., 2000, Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products, *Resources, Conservation and Recycling*, 28 (3-4), 227-239.
- Bulut, E., Özçar, M. ve Şengil, A., 2008, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 613-622.
- Can, C. E., 2018, İtakonik Asidin Anyonik Reçineler Kullanılarak Sulu Fazlardan Ayırımı, *Selçuk Üniversitesi*, 111.
- Cao, X., Yun, H. S. ve Koo, Y.-M., 2002, Recovery of l-(+)-lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400, *Biochemical Engineering Journal*, 11 (2), 189-196.
- Chalid, M., 2012, Levulinic Acid as a Renewable Source for Novel Polymers, *University of Groningen*, 109.

- Chen, K., Hao, S., Lyu, H., Luo, G., Zhang, S. ve Chen, J., 2017, Ion exchange separation for recovery of monosaccharides, organic acids and phenolic compounds from hydrolysates of lignocellulosic biomass, *Separation and Purification Technology*, 172, 100-106.
- Chen, L., Yangdong, H., Yan, W., Lianying, W. ve Weitao, Z., 2018, Production of levulinic acid from corn cob residue in a fed-batch acid hydrolysis process, *Process Biochemistry*, 73, 124-131.
- Choy, K. K. H., Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Porter, J. F. ve McKay, G., 2004, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271 (2), 284-295.
- Cooney, D. O., 1998, Adsorption design for wastewater treatment, CRC Press, p. 208.
- Corma, A., Iborra, S. ve Velty, A., 2007, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (6), 2411-2502.
- Csende, F., 2002, Some alternative synthetic routes to gamma- and delta-oxo acid derivatives, *Acta Chimica Slovenica*, 49 (4), 663-676.
- Dąbrowski, A., 2001, Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1-3), 135-224.
- Datta, D., Marti, M. E., Uslu, H. ve Kumar, S., 2016, Extraction of levulinic acid using tri- n -butyl phosphate and tri- n -octylamine in 1-octanol: Column design, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 407-413.
- Datta, D. ve Uslu, H., 2017, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution by Amberlite XAD-4, *Journal of Molecular Liquids*, 234, 330-334.
- Demir, E. ve Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2): 70-79.
- Dethe, M. J., Marathe, K. V. ve Gaikar, V. G., 2006, Adsorption of Lactic Acid on Weak Base Polymeric Resins, *Separation Science and Technology*, 41 (13), 2947-2971.
- Dubin, M. M. ve Radushkevich, L. V., 1947, The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.
- Dyer, A., 1997, Ion Exchange, *Academic Press*, 156-173.
- Edwards, W. B., 1980, Preparation of oxycarboxylic acids, *United States Patent US4612391A*.
- Effendi, A., Gerhauser, H. ve Bridgwater, A. V., 2008, Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (8), 2092-2116.
- Eren, F., 2013, İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Fang, Q. ve Hanna, M. A., 2002, Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum, *Bioresource Technology*, 81 (3), 187-192.
- Farone, W. A. ve Cuzens, J. E., 1996, Method for the production of levulinic acid and its derivatives, *United States Patent US6054611A*.
- Fitzpatrick, S. W., 1997, Production of Levulinic Acid from Carbohydrate-Containing Materials, *United States Patent 5,608,105*.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the Adsorption in Solution, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 57A, pp. 385-470.
- Fuentes, L. M. ve Larson, G. L., 1982, A facile synthesis of 4-oxo carboxylic acids from γ -butyrolactone, *Tetrahedron Letters*, 23 (3), 271-274.

- Gao, Q., Pan, C., Liu, F., Lu, F., Wang, D., Zhang, J. ve Zhu, Y., 2012, Adsorption characteristics of malic acid from aqueous solutions by weakly basic ion-exchange chromatography, *J Chromatogr A*, 1251, 148-153.
- Ghorpade, V. ve Hanna, M., 1997, Industrial Applications for Levulinic Acid, In: Cereals, Eds: Campbell G.M., W. C., McKee S.L., *Springer, Boston, MA*, p. 49-55.
- Girisuta, B., 2007, Levulinic acid from lignocellulosic biomass, *University of Groningen*, 149.
- Gode, F. ve Pehlivan, E., 2006, Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), 330-337.
- Gurbuz, E. I., Alonso, D. M., Bond, J. Q. ve Dumesic, J. A., 2011, Reactive extraction of levulinate esters and conversion to gamma-valerolactone for production of liquid fuels, *ChemSusChem*, 4 (3), 357-361.
- Halilibrahimoğlu, H., 2017, Laktik Asitin Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemleri ile Sulu Çözeltilerden Ayrılması, *İstanbul Üniversitesi*, 78.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A. ve Aziz, N., 2009, Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 247 (1), 551-560.
- Hasany, S. M. ve Chaudhary, M. H., 1996,orption Potential of Hare River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467-471.
- Helfferrich, F. G., 1962, Ion Exchange, *McGraw-Hill.*, 624.
- Ho, Y. S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Ho, Y. S. ve Wang, C. C., 2004, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39 (6), 761-765.
- Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L. ve Mika, L. T., 2008, γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, *Green Chemistry*, 10 (2), 238-242.
- Huang, S., Qin, W. ve Dai, Y., 2007, Sorption of Pyruvic Acid with Weakly Basic Polymer Sorbents* *Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29836130), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15 (6), 868-871.
- Husson, S. ve Judson King, C., 1999, Multiple-Acid Equilibria in Adsorption of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (2), 502-511.
- Inglezakis, V. J. ve Pouloupoulos, S. G., 2006, Adsorption, ion exchange and catalysis : design of operations and environmental applications, In, Eds, 1st Edition, *Amsterdam: Elsevier*, p. 581-593.
- Isoni, V., Kumbang, D., Sharratt, P. N. ve Khoo, H. H., 2018, Biomass to levulinic acid: A techno-economic analysis and sustainability of biorefinery processes in Southeast Asia, *J Environ Manage*, 214, 267-275.
- Kanazawa, N., Urano, K., Kokado, N. ve Urushigawa, Y., 2001, Adsorption Equilibrium Equation of Carboxylic Acids on Anion-Exchange Resins in Water, *J Colloid Interface Sci*, 238 (1), 196-202.
- Kim, J. H., Na, J.-G., Yang, J.-W. ve Chang, Y. K., 2013, Separation of galactose, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in acid hydrolysate of agarose by nanofiltration and electrodialysis, *Bioresource Technology*, 140, 64-72.

- Kırıçoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi (Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı).
- Kitano, M., Tanimoto, F. ve Okabayashi, M., 1975, Levulinic acid, a new chemical raw material; its chemistry and use, *Chem Econ Eng Pap.*, 7, 25-29.
- Kıvanç, B., 2011, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, 117.
- Kumar, S. P. ve Gayathri, R., 2009, Adsorption of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions onto Bael Tree Leaf Powder: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Study, p.
- Lagergren, D., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorptiongeloster stoffe., *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens*, 24, 1-39.
- Lange, J. P., Price, R., Ayoub, P. M., Louis, J., Petrus, L., Clarke, L. ve Gosselink, H., 2010, Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels, *Angew Chem Int Ed Engl*, 49 (26), 4479-4483.
- Langmuir, I., 1918, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403.
- Lappalainen, K. ve Dong, Y., 2019, Simultaneous production of furfural and levulinic acid from pine sawdust via acid-catalysed mechanical depolymerization and microwave irradiation, *Biomass and Bioenergy*, 123, 159-165.
- Leonard, R. H., 1956, Levulinic Acid as a Basic Chemical Raw Material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (8), 1330-1341.
- Li, X., Xu, R., Yang, J., Nie, S., Liu, D., Liu, Y. ve Si, C., 2019, Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation, *Industrial Crops and Products*, 130, 184-197.
- Liu, B. ve Liu, S., 2011, Adsorption of Levulinic Acid from Aqueous Solution onto Basic Polymeric Adsorbent: Experimental and Modeling Studies, *Separation Science and Technology*, 46 (15), 2391-2399.
- Liu, B. J. ve Ren, Q. L., 2006, Sorption of levulinic acid onto weakly basic anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294 (2), 281-287.
- Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., W., L. ve Zhan, H., 2001, Removal and recovery of chromium (III) from aqueous Solutions byspheroidal cellulose adsorbent, *Water Environment Research*, 73 (3), 322-328.
- Lopez-Garzon, C. S. ve Straathof, A. J., 2014, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnol Adv*, 32 (5), 873-904.
- López-Garzón, C. S. ve Straathof, A. J. J., 2014, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnology Advances*, 32 (5), 873-904.
- López-Garzón, C. S., van der Wielen, L. A. M. ve Straathof, A. J. J., 2017, Strong anion exchange recovery of aqueous dicarboxylates: Extraction and sorption equilibrium comparison, *Separation and Purification Technology*, 175, 9-18.
- Low, M. J. D., 1960, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chemical Reviews*, 60 (3), 267-312.
- Magalhães, A. I., de Carvalho, J. C., Ramírez, E. N. M., Medina, J. D. C. ve Soccol, C. R., 2016, Separation of itaconic acid from aqueous solution onto ion-exchange resins, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61 (1), 430-437.
- Michalski, R., 2016, Principles and Applications of Ion Chromatography, In, Eds, p. 1-46.

- Mikola, M., Ahola, J. ve Tanskanen, J., 2019, Production of levulinic acid from glucose in sulfolane/water mixtures, *Chemical Engineering Research and Design*, 148, 291-297.
- Moens, L., 2003, Synthesis of an acid addition salt of delta-aminolevulinic acid from 5-bromo levulinic acid esters, *US patent 6,583,317*.
- Moldes, A. B., Alonso, J. L. ve Parajo, J. C., 2003, Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins, *Bioprocess Biosyst Eng*, 25 (6), 357-363.
- Morone, A., Apte, M. ve Pandey, R. A., 2015, Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 548-565.
- Mulder, G. J., 1840, Untersuchungen über die Humussubstanzen, *Journal für Praktische Chemie*, 21 (1), 321-370.
- Muranaka, Y., Suzuki, T., Sawanishi, H., Hasegawa, I. ve Mae, K., 2014, Effective Production of Levulinic Acid from Biomass through Pretreatment Using Phosphoric Acid, Hydrochloric Acid, or Ionic Liquid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (29), 11611-11621.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Nor, N. A. S. R. ve Amin, A. S., 2014, Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production, *Fuel Processing Technology*, 128, 490-498.
- Ono, K. ve Erhard, A., 2011, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 24, 495-510.
- Orbak, İ., 2009, Aktik Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, *İstanbul Üniversitesi*, 227.
- Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, p. 989.
- Otsuka, M., Hirose, Y., Kinoshita, T. ve Masawa, T., 1971, Manufacture of levulinic acid, *United States Patents US3752849A*.
- Pathania, D., Sharma, S. ve Singh, P., 2017, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445-S1451.
- Polat, Z., 2002, L(+)-Lactic Acid Purification From Fermentation Broth Using Ion Exchange, *İzmir Institute of Technology, Master of Science*, 96.
- Rajoriya, R. K., Prasad, B., Mishra, I. ve Wasewar, K., 2007, Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, 21 (3), 219-226.
- Serrano-Ruiz, J. C., Wang, D. ve Dumesic, J. A., 2010, Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone, *Green Chemistry*, 12 (4), 574-577.
- Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C. ve Chung, W.-J., 2010, Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash, *Desalination*, 259 (1), 249-257.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. ve Siemineiewska, T., 1984, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEM with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, 57 (4), 603-619.
- Staley, A. E., 1942, Levulinic acid: a literature reference, p. 38.

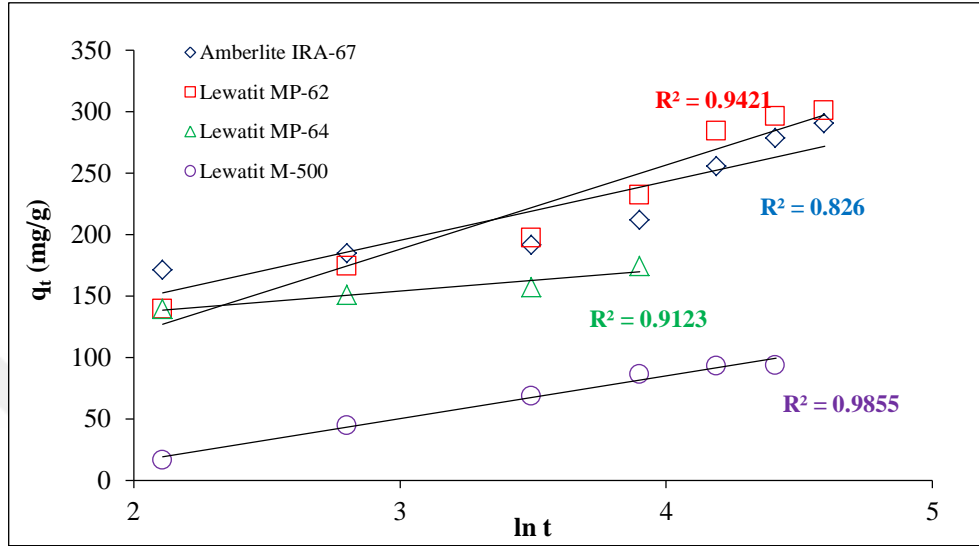
- Steinbach, D., Kruse, A., Sauer, J. ve Vetter, P., 2018, Sucrose Is a Promising Feedstock for the Synthesis of the Platform Chemical Hydroxymethylfurfural, *Energies*, 11 (3).
- Surchi, K., 2011, Agricultural Wastes as Low Cost Adsorbents for Pb Removal: Kinetics, *Equilibrium and Thermodynamics*, 3 (3), 103-112.
- Takatsuji, W. ve Yoshida, H., 1994, Removal of Organic Acids from Wine by Adsorption on Weakly Basic Ion Exchangers: Equilibria for Single and Binary Systems, *Separation Science and Technology*, 29 (11), 1473-1490.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. ve Hameed, B. H., 2008, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 225 (1), 13-28.
- Tarabanko, V. E., Chernyak, M. Y., Aralova, S. V. ve Kuznetsov, B. N., 2002, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75 (1), 117-126.
- Temkin, M. ve Pyzhev, V., 1940, Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts, *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217-222.
- Timokhin, B., A. Baransky, V. ve D. Eliseeva, G., 1999, Levulinic acid in organic synthesis, *Russian Chemical Reviews*, 68 (1), 73-84.
- Torrado, A. ve Valiente, M., 2004, The effect of resin particle size on the rate of ion release: interactions in mixed bed systems, *Anal Bioanal Chem*, 378 (1), 205-213.
- Uslu, H., 2009, Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic, *Chemical Engineering Journal*, 155 (1-2), 320-325.
- Uslu, H. ve Kirbaşlar, İ. Ş., 2009, Investigation of phase equilibria of levulinic acid distribution between aqueous phase to organic phase by Aliquat 336 in different modifiers, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41 (9), 1042-1048.
- Weber, W., 1972, Physicochemical processes for water quality control, *Interscience*, 19 (2), 640.
- Werpy, T. ve Petersen, G., 2004, Top value added chemicals from biomass volume 1: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, 45-48.
- Xiao, F. ve Pignatello, J. J., 2014, Effect of adsorption nonlinearity on the pH-adsorption profile of ionizable organic compounds, *Langmuir*, 30 (8), 1994-2001.
- Yan, L., Yao, Q. ve Fu, Y., 2017, Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals, *Green Chemistry*, 19 (23), 5527-5547.
- Yousuf, A., Bonk, F., Bastidas-Oyanedel, J. R. ve Schmidt, J. E., 2016, Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon, *Bioresour Technol*, 217, 137-140.
- Zagorodni, A. A., 2007, In: Ion Exchanger, their Structure and Major Properties, Eds, p. 9-54.
- Zanghellini, A. L., 2011, Fermentation route for the production of levulinic acid, levulinate esters, valerolactone, and derivatives thereof, *European Patent Office EP2611764A1*.
- 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.
- Zeitsch, K. J., 2000, The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products, *Elsevier*, Volume 13, Pages 1-358.
- Zhang, K. ve Yang, S.-T., 2014, Effect of pH on Fumaric Acid Adsorption onto IRA900 Ion Exchange Resin, *Separation Science and Technology*, 50 (1), 56-63.

Zhang, Z., Hu, X., Zhang, S., Liu, Q., Hu, S., Xiang, J., Wang, Y. ve Lu, Y., 2019, Direct conversion of furan into levulinate esters via acid catalysis, *Fuel*, 237, 263-275.

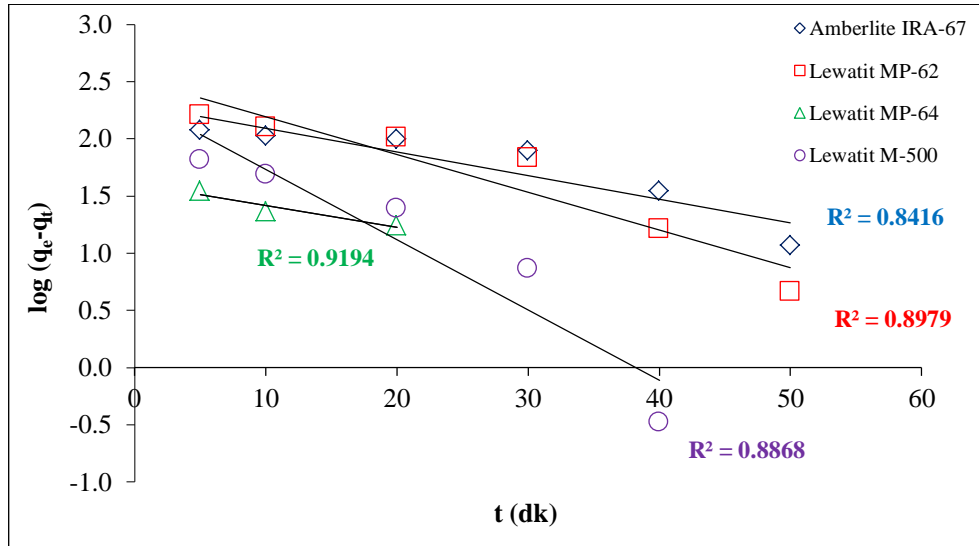


EKLER

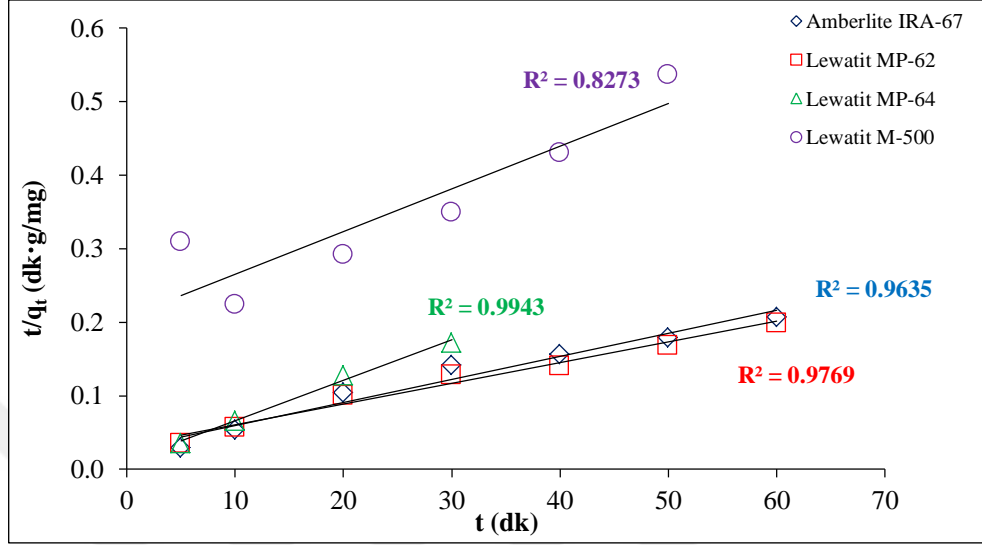
EK 1 Kinetik Model Parametrelerinin Hesaplanma Grafikleri



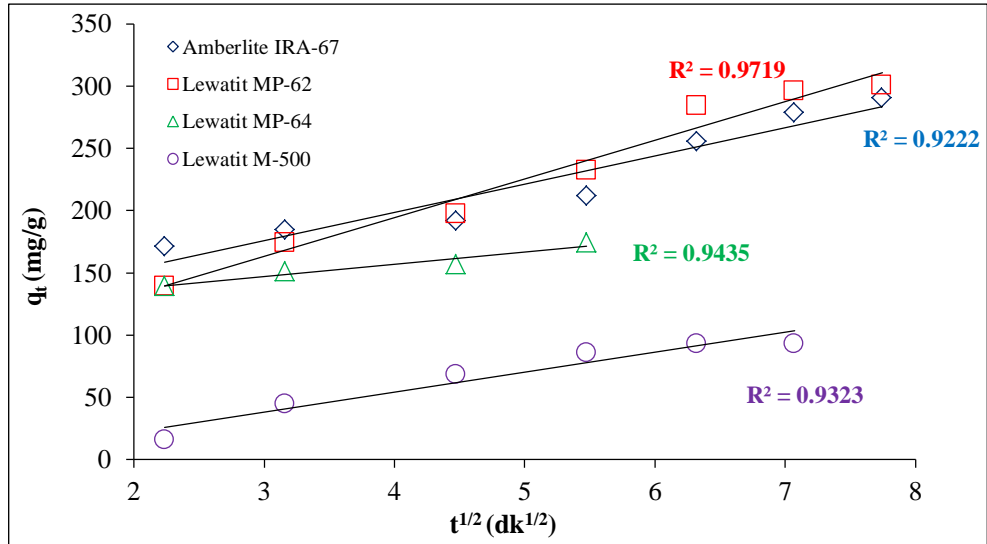
Şekil Ek 1.1. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait Elovich kinetik model grafiği



Şekil Ek 1.2. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait görünürlü birinci derece kinetik model grafiği

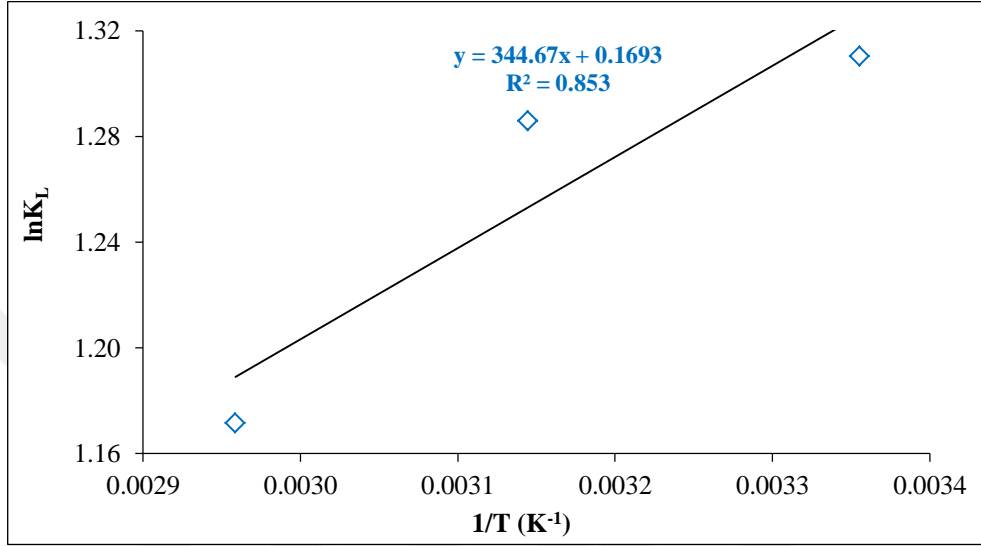


Şekil Ek 1.3. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

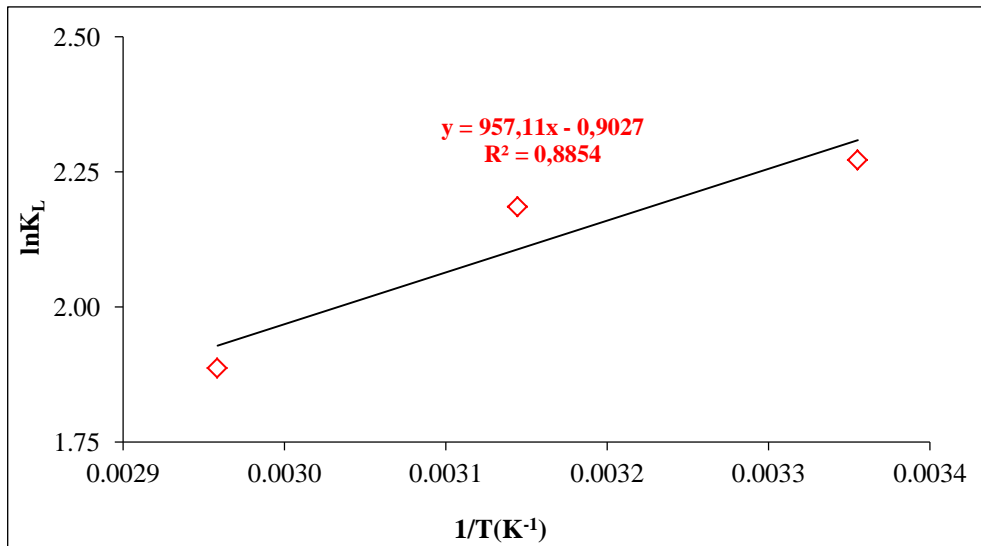


Şekil Ek 1.4. Her bir reçine için levulinik asidin adsorpsiyon sürecine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

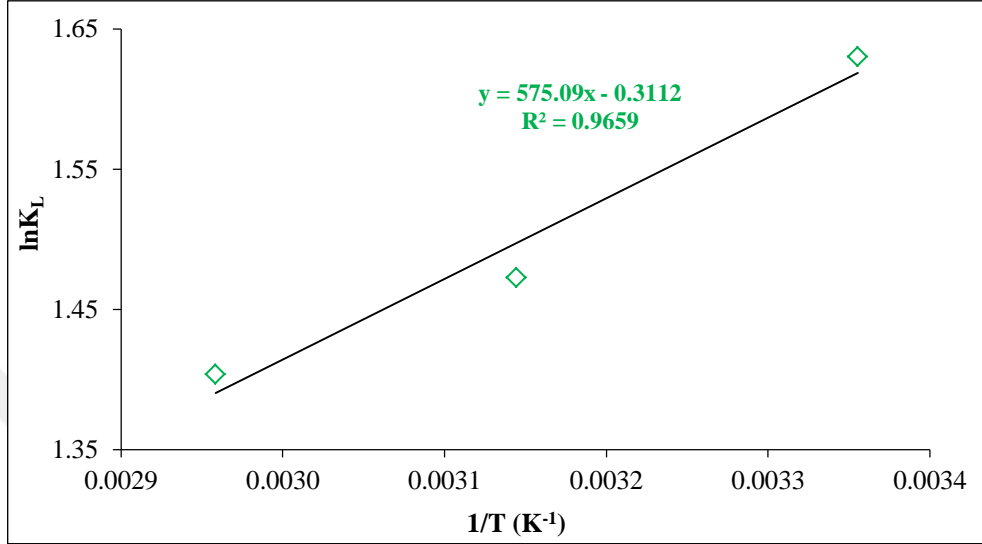
EK 2 Termodinamik Parametrelerin Hesaplanma Grafikleri



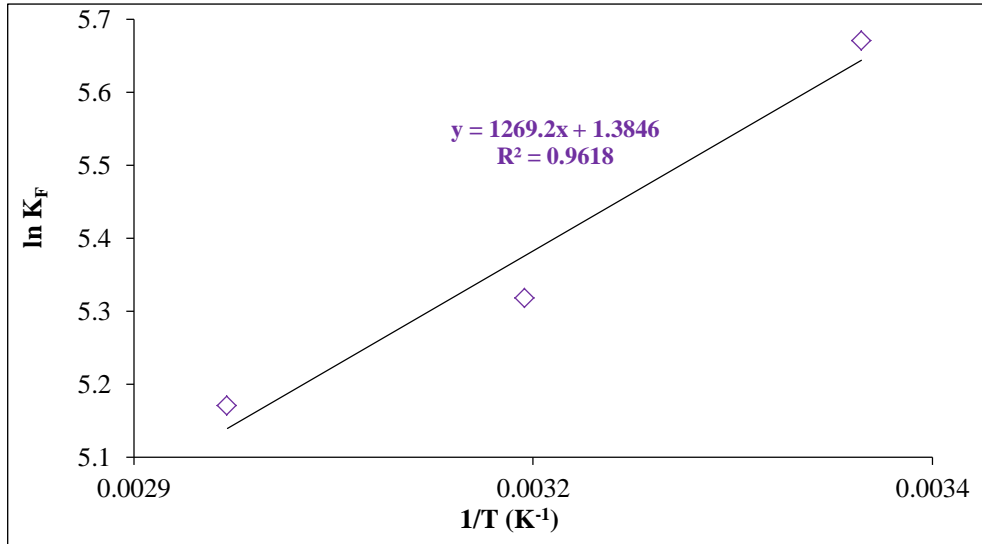
Şekil Ek 2.1. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği



Şekil Ek 2.2. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği

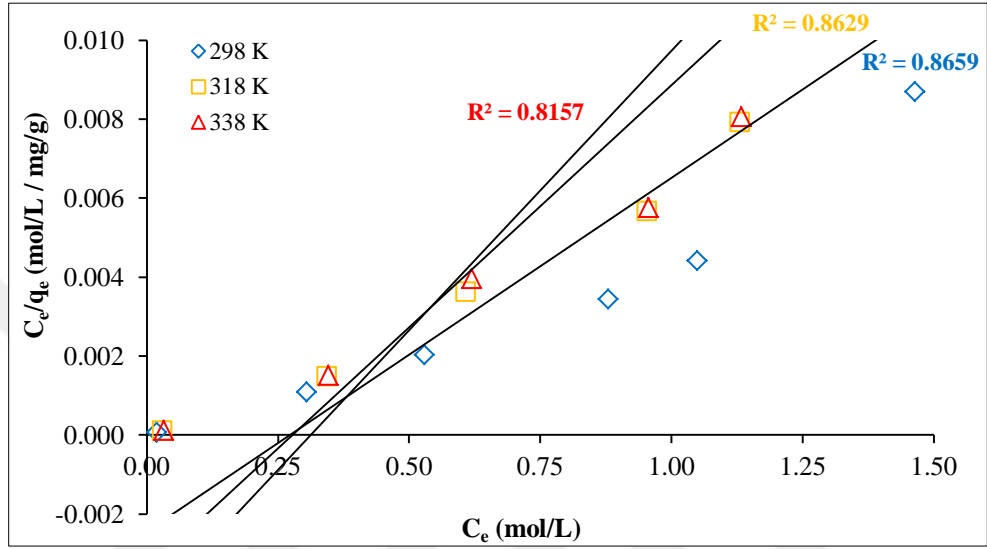


Şekil Ek 2.3. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği

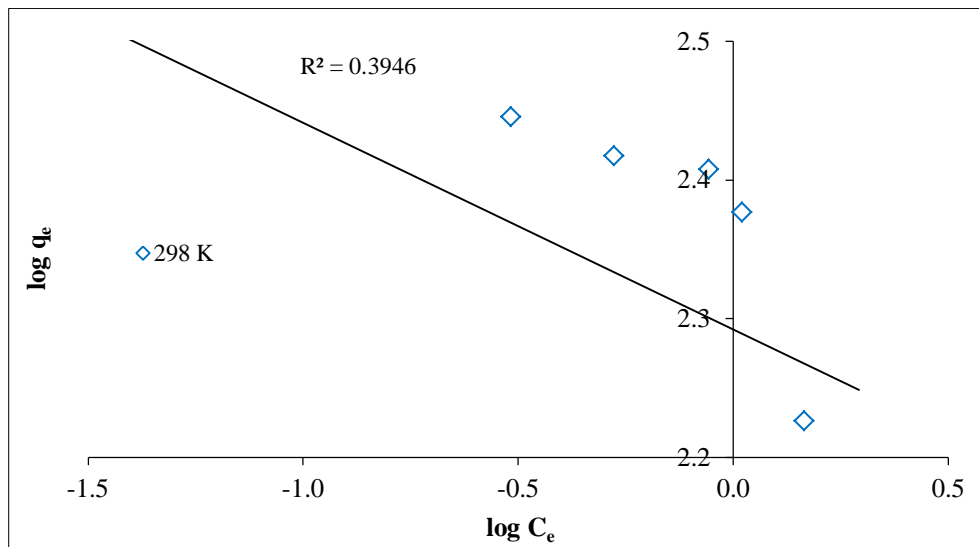


Şekil Ek 2.4. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyon sürecine ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_F$ grafiği

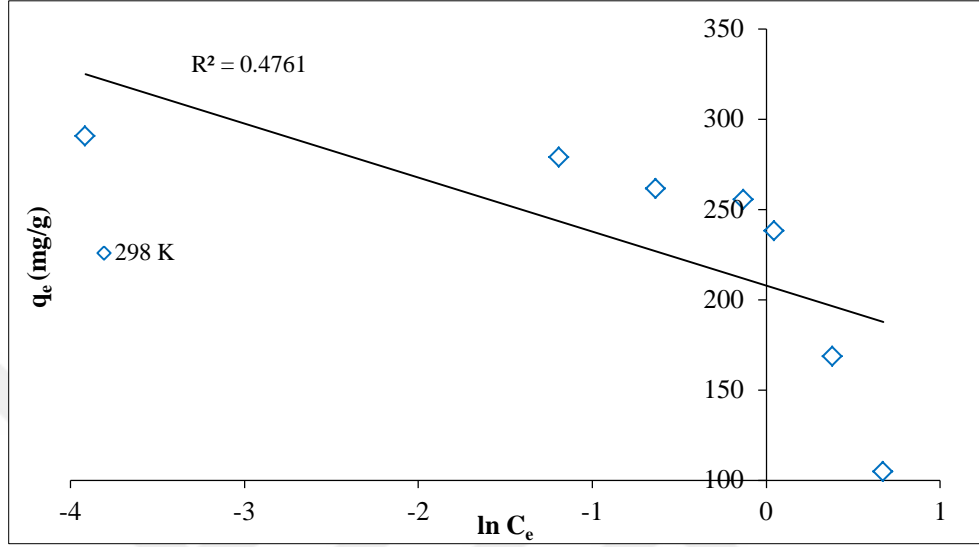
EK 3 İzoterm Model Parametrelerinin Hesaplanma Grafikleri



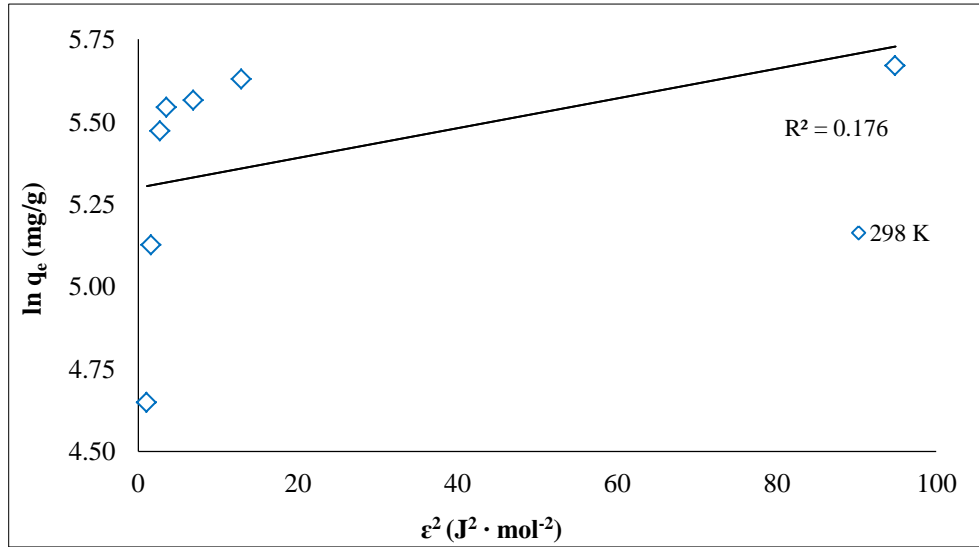
Şekil Ek 3.1. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği



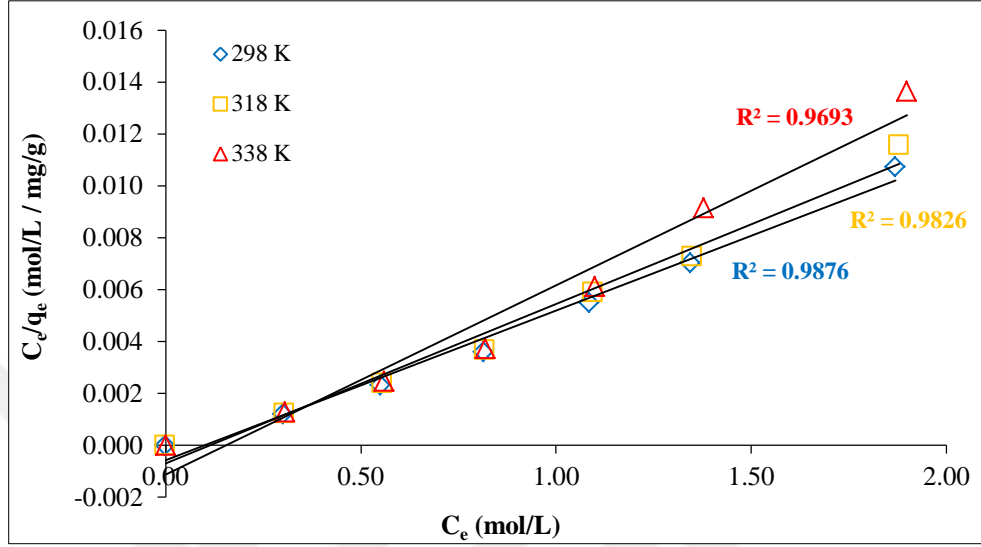
Şekil Ek 3.2. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği



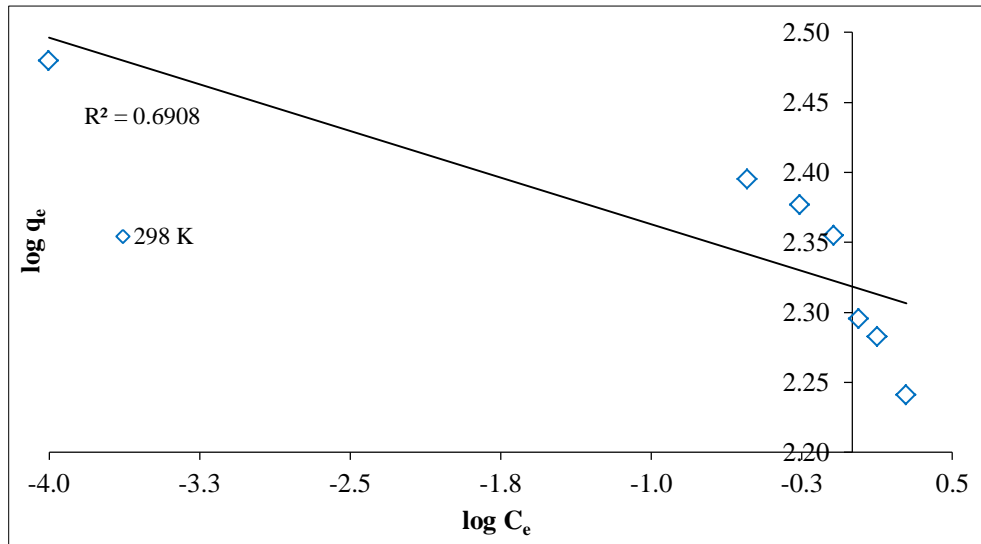
Şekil Ek 3.3. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği



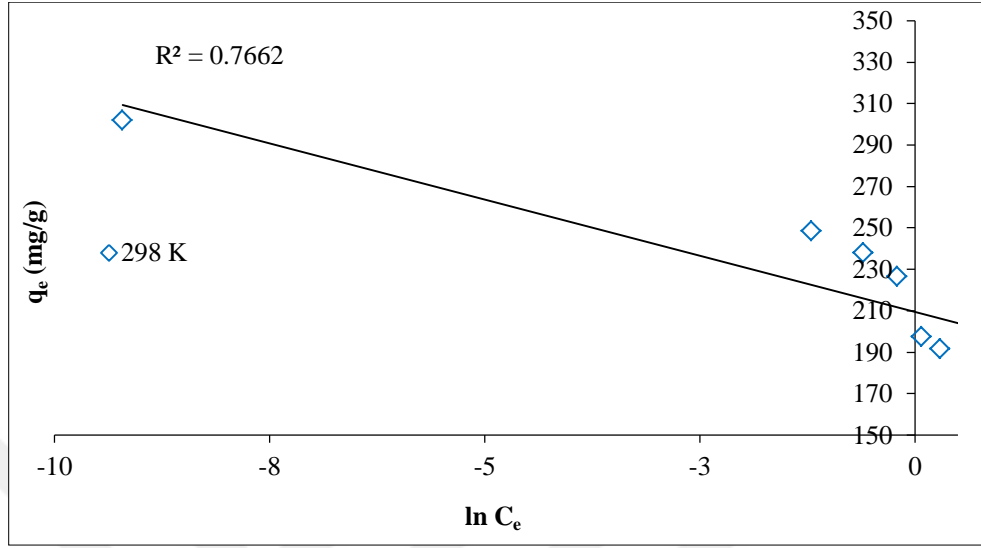
Şekil Ek 3.4. Levulinik asidin Amberlite IRA-67 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği



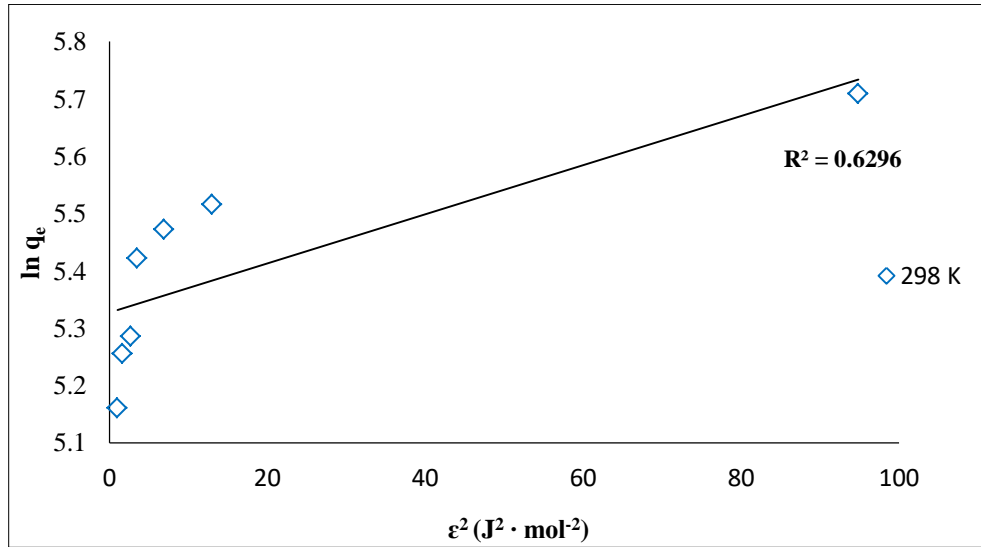
Şekil Ek 3.5. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği



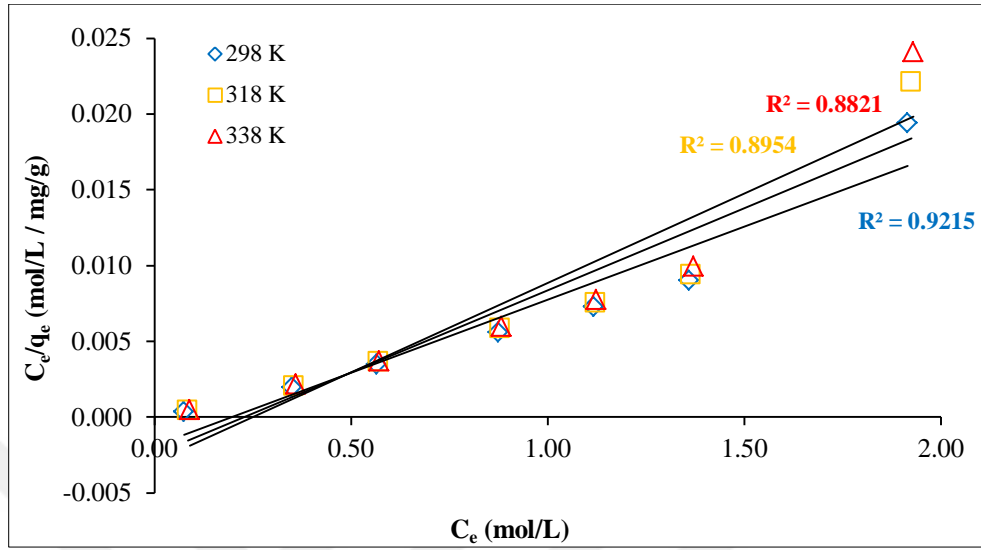
Şekil Ek 3.6. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği



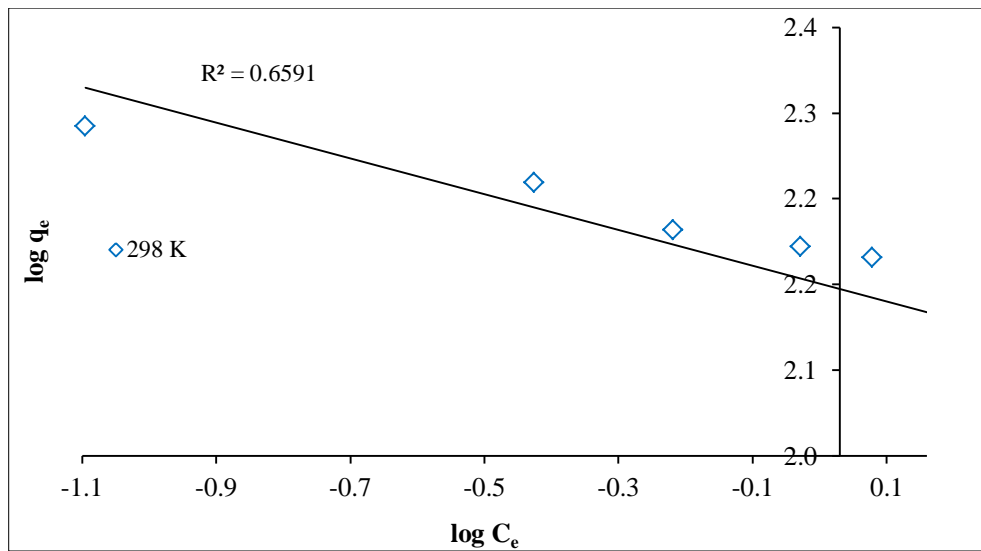
Şekil Ek 3.7. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği



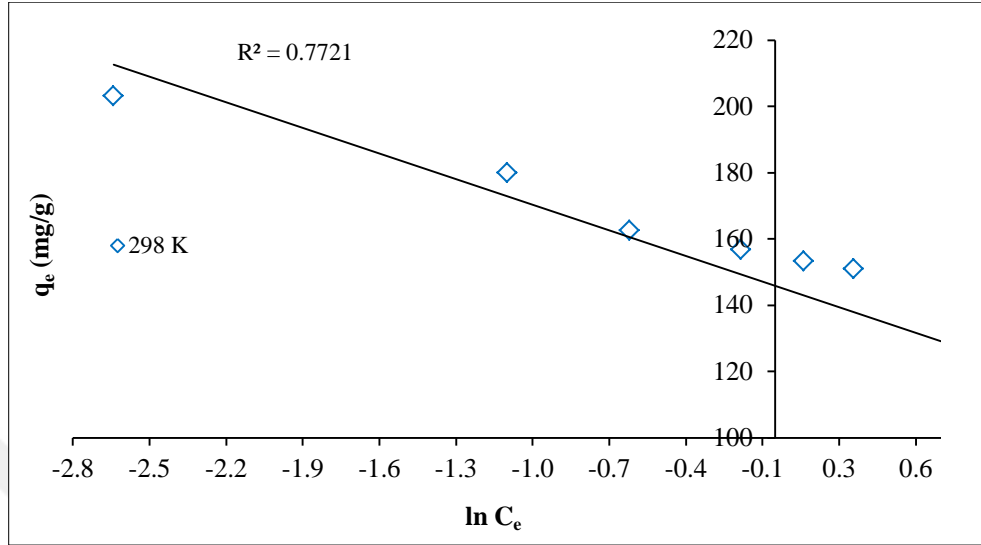
Şekil Ek 3.8. Levulinik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği



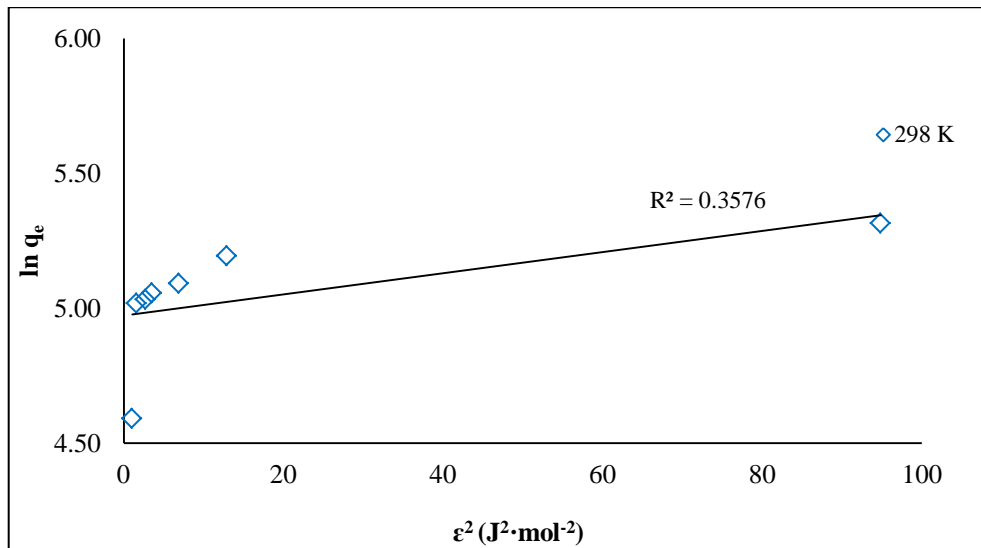
Şekil Ek 3.9. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği



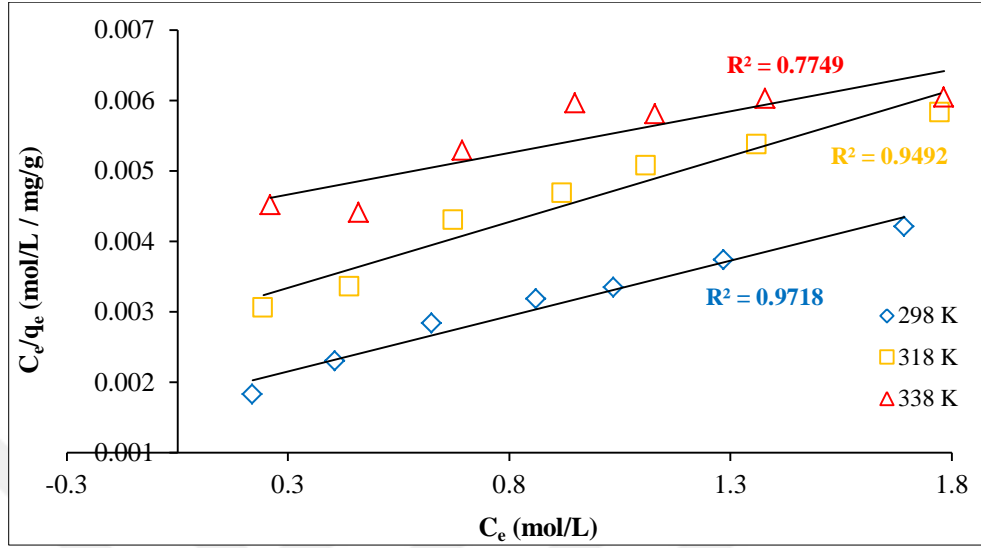
Şekil Ek 3.10. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği



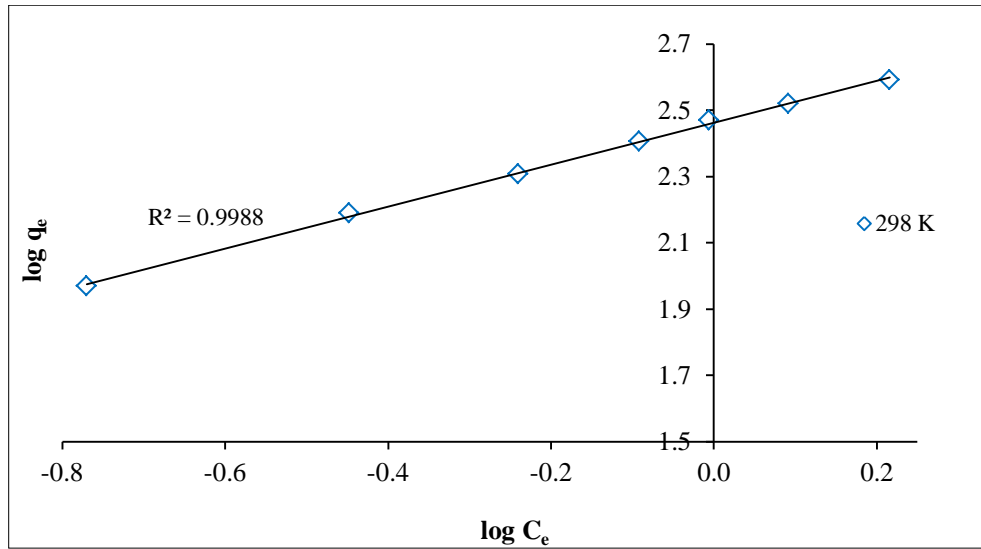
Şekil Ek 3.11. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği



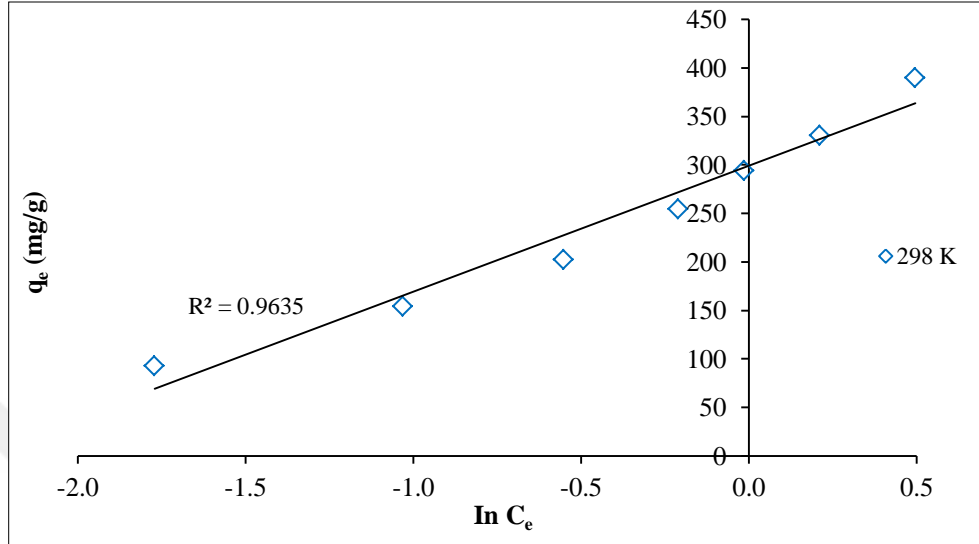
Şekil Ek 3.12. Levulinik asidin Lewatit MP-64 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği



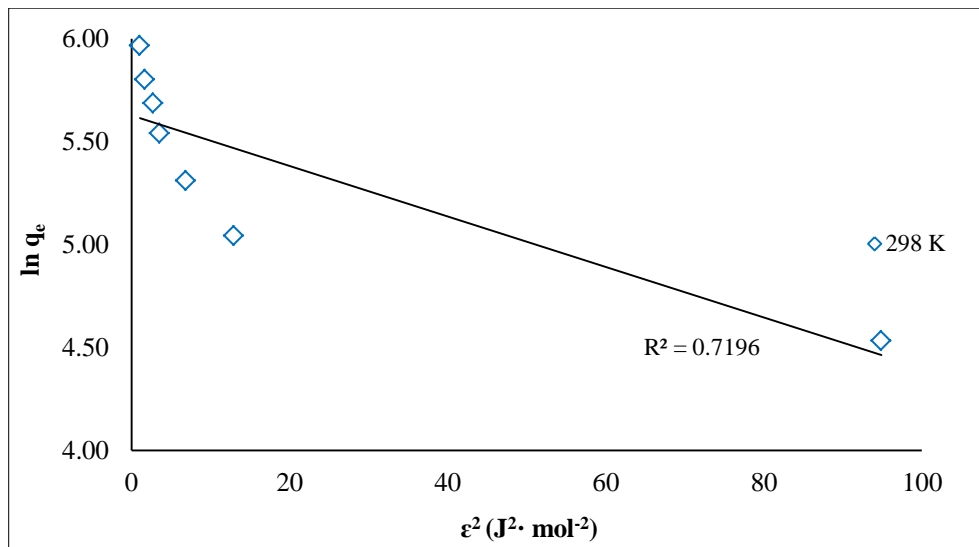
Şekil Ek 3.13. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli grafiği



Şekil Ek 3.14. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli grafiği



Şekil Ek 3.15. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeli grafiği



Şekil Ek 3.16. Levulinik asidin Lewatit M-500 ile adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yasemin Cemile ALTINSU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/1991
Telefon : 05336249175
e-mail : ycaltinsu@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Çatalca Anadolu Lisesi, İSTANBUL	2009
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği, KONYA	2014
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği, KONYA	
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2018-devam	Alvimedica	Üretim Mühendisi
2015-2018	Safa Tarım A.Ş.	Ar-ge Mühendisi

UZMANLIK ALANI

-

YABANCI DİLLER

İngilizce

KONGRELER

Yasemin C. Altınsu, Mustafa E. Martı, Recovery of Levulinic Acid From Aqueous Solutions With Ion Exchangers, International Conference On Biological Sciences (ICBS), Konya, Turkey, Ekim 21-23, 2016, Sözlü Sunum

Yasemin C. Altınsu, Nurcihan İnan, Burcu Erdoğan, Kemal Kesenci, Biberde Çiçek Tripsine Karşı Econeem Biyoinsektisit Ürününün Etkin Doz Belirlemesi, 19. Uluslararası Katılımlı Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, Poster Sunumu, Eskişehir, Türkiye, Poster Sunumu