

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN ZEOLİT 13X ÜZERİNE
ADSORPSİYONU**

HAVVA SEDA DÜLGER

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

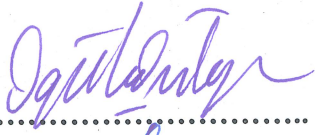
AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN ZEOLİT 13X ÜZERİNE
ADSORPSİYONU

HAVVA SEDA DÜLGER

Doç.Dr. Oğuzhan İLGEN
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri üyesi, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Dilek ANGIN
Jüri üyesi, Sakarya Üniv.


.....


.....


.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 13.11.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Endüstriyel veya evsel kaynaklı atık yağların oluşturduğu kirlilik, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de çevreyi ve canlıları tehdit etmektedir. Bu nedenle atık yağların bertaraf edilmesinin yanında farklı şekillerde değerlendirilmesi hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemlidir.

Atık yağlarda bulunan yağ asitlerinin uzaklaştırılması konusunda bana çalışma fırsatı sunan, çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e teşekkür ederim. Ayrıca hayatım boyunca beni destekleyen, varlıkları ile güç veren AİLEME minnet ve teşekkür duygularımı sunarım.

Aralık - 2014

Havva Seda DÜLGER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Yağ Asitleri	3
1.2. Bitkisel Atık Yağlar ve Çevresel Etkileri	7
1.3. Biyodizel Üretiminde Atık Yağlar	8
1.4. Adsorpsiyon	10
1.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler	11
1.4.2. Adsorpsiyon izotermi	13
1.4.2.1. Langmuir izotermi	13
1.4.2.2. Freundlich izotermi	14
1.4.2.3. Dubunin-Radushkevich izotermi	15
1.4.2.4. Tempkin izotermi	16
1.4.3. Adsorpsiyon kinetiği	17
1.4.3.1. Yalancı birinci derece kinetik model	17
1.4.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model	18
1.4.4. Adsorpsiyon termodinamiği	18
1.5. Zeolitler ve Kullanım Alanları	18
1.6. Zeolit 13X	20
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Materyal	25
3.2. Metot	26
3.2.1. Çözelti hazırlama	26
3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri	26
3.2.3. Analiz ve hesaplamalar	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Adsorpsiyon Zamanı ve Sıcaklığın Etkisi	31
4.2. Adsorban Miktarının Etkisi	32
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	32
4.4. Adsorpsiyon İzotermi	36
4.5. Termodinamik İnceleme	39
4.6. Zeolit 13X Karakterizasyonu	40
4.6.1. XRD analizi	40
4.6.2. BET analizi	41
4.6.3. FTIR analizi	41
4.7. Desorpsiyon Çalışması	43

4.8. Gerçek Atık Yağ ile Adsorpsiyon Çalışması	44
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR.....	49
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Yağ asidinin genel yapısı	3
Şekil 1.2.	Doymuş yağ asidi zinciri.....	3
Şekil 1.3.	Doymamış yağ asidi zinciri.....	4
Şekil 1.4.	Oleik asidin zincir yapısı ve cis formu	6
Şekil 1.5.	Trigliserit ve alkolden biyodizel eldesi.....	8
Şekil 1.6.	Sabunlaşma reaksiyonu.....	9
Şekil 1.7.	Zeolit molekülü	19
Şekil 1.8.	Zeolit 13X	20
Şekil 3.1.	Adsorpsiyon düzeneği.....	29
Şekil 3.2.	Desorpsiyon düzeneği.....	30
Şekil 4.1.	Temas süresi ve sıcaklığın etkisi	31
Şekil 4.2.	Dengede sıcaklık ve adsorban miktarının etkisi.....	32
Şekil 4.3.	Oleik asidin 30 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	33
Şekil 4.4.	Oleik asidin 50 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	33
Şekil 4.5.	Oleik asidin 75 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı Birinci dereceden kinetiği	33
Şekil 4.6.	Oleik asidin 30 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği	34
Şekil 4.7.	Oleik asidin 50 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği	34
Şekil 4.8.	Oleik asidin 75 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği	34
Şekil 4.9.	Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	36
Şekil 4.10.	Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	36
Şekil 4.11.	Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Dubunin- Radushkevich izotermi.....	37
Şekil 4.12.	Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Tempkin izotermi	37
Şekil 4.13.	Termodinamik dağılım katsayısının (K) hesaplanması	39
Şekil 4.14.	Oleik asidin adsorpsiyonunun Van't Hoff çizimi.....	39
Şekil 4.15.	Zeolit 13X'in XRD analizi.....	40
Şekil 4.16.	Adsorpsiyon öncesinde Zeolit 13X'in FTIR analizi.....	42
Şekil 4.17.	Oleik asit adsorpsiyonu sonrasında Zeolit 13X'in FTIR analizi.....	43
Şekil 4.18.	Eter, etanol ve eter-etenol çözeltisinin desorpsiyona etkisi	43
Şekil 4.19.	Eter-etanol çözeltilerinin desorpsiyona etkisi	44
Şekil 4.20.	Gerçek atık yağlar ve model atık yağ çözeltisinden adsorplanan oleik asit miktarları	44

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Doymamış yağ asitleri	5
Tablo 1.2. Bazı yağların içerdiği % oleik asit miktarı.....	9
Tablo 2.1. Yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar	24
Tablo 3.1. Zeolit 13X'in özellikleri	25
Tablo 4.1. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler	35
Tablo 4.2. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	38
Tablo 4.3. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	40

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

B_T	: Tempkin izoterm sabiti
C_0	: Başlangıçta çözültideki oleik asit miktarı, (mg/g)
C_e	: Denge anında çözültideki oleik asit miktarı, (mg/g)
C_t	: Herhangi bir anda çözültideki oleik asit miktarı, (mg/g)
C_{KOH}	: KOH derişimi, (mol/l)
E	: Serbest enerji, (kJ/mol)
k_f	: Freundlich izoterm sabiti
k_1	: Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti, (dk ⁻¹)
k_2	: Yalancı ikinci derece kinetik hız sabiti, (g/mg.dk ⁻¹)
K	: Termodinamik dağılım katsayısı
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
K_T	: Tempkin izoterm sabiti
MA_{OA}	: Oleik asidin mol kütlesi, (g/mol)
m_N	: Numune ağırlığı, (g)
M	: Karışımın kütlesi, (g)
n	: Freundlich izoterm sabiti
N	: Normal, (g/l)
q	: Gram adsorban başına adsorplanan oleik asit miktarı, (mg/g)
q_D	: Gram adsorban başına desorplanan oleik asit miktarı, (mg/g)
q_{e-exp}	: Deneysel q_e değeri, (mg/g)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
q_{e-teo}	: Teorik olarak hesaplanan q_e değeri, (mg/g)
q_t	: Herhangi bir anda adsorplanan oleik asit miktarı, (mg/g)
R	: Gaz sabiti, (8,314 kJ/kmol.K)
t	: Zaman, (dk)
T	: Sıcaklık, (°C, K)
V_{KOH}	: KOH sarfiyatı
W	: Adsorban kütlesi, (g)
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi, (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi, (kJ/mol)
ΔS	: Entropi, (kJ/mol.K)

Kısaltmalar

BET	: Brunauer-Emmett-Teller Theory (Yüzey Alanı Ölçüm Metodu)
FFA	: Free Fatty Acid (Serbest Yağ Asidi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
OA	: Oleik Asit
VDW	: Van Der Waals Etkileşimleri
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Difraksiyonu)

AYÇİÇEĞİ YAĞINDAN OLEİK ASİDİN ZEOLİT 13X ÜZERİNE ADSORPSİYONU

ÖZET

Yapılan çalışmada, laboratuvar koşullarında hazırlanan oleik asit-ayçiçeği yağı karışımından oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu incelendi. Sıcaklık ve adsorban miktarı gibi deneysel parametrelerin oleik asit adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Sonuçları analiz etmek için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermi kullanıldı. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelendi. Oleik asitin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyum sağladığı ve pseudo ikinci mertebe kinetiği izlediği görüldü. Adsorpsiyonun deney koşullarında artan sıcaklık ve adsorban miktarıyla arttığı gözlemlendi. En iyi sonuç 75 °C'de %30 adsorban oranında elde edildi. Ayrıca desorpsiyon çalışması yapılarak, 30 °C'de eter-etanol çözeltisi ile adsorplanan oleik asidin %91,60'ı desorplandı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ayçiçeği Yağı, Oleik Asit, Zeolit 13X.

ADSORPTION OF OLEIC ACID FROM SUNFLOWER OIL ON ZEOLITE 13X

ABSTRACT

In this study, adsorption of oleic acid on to Zeolite 13X from oleic acid-sunflower oil mixtures prepared in laboratory conditions has been studied. Experimental parameters as temperature and adsorbent amount was examined on the system. To analyze experimental results, Langmuir, Freundlich, Dubunin-Radushkevich and Tempkin isotherms were used. Adsorption kinetics and thermodynamics were examined. It was observed that the adsorption mechanism of oleic acid on Zeolite 13X follows Freundlich isotherms and pseudo second order kinetics. It was obtained that adsorption of oleic acid from oleic acid-sunflower oil mixtures on Zeolite 13X, increases with temperature and adsorbent amount in between test conditions. The best results were observed for 75 °C and with 30 wt% adsorbent ratio. Besides, desorption study was achieved and 91.60% of adsorbed oleic acid was desorbed with ether-ethanol solution at 30 °C from Zeolite 13X.

Keywords: Adsorption, Sunflower Oil, Oleic Acid, Zeolite 13X.

GİRİŞ

Evsel ya da endüstriyel alanlarda belli bir süre kullanılan yağlar, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybederek atık yağ haline gelir. Oluşan bu yağlar ekotoksik özellik gösterirler. Bu nedenle atık yağlar, güvenli bir şekilde bertaraf edilmeli veya farklı biçimde değerlendirilmelidir.

Atık yağlar yüksek oranda serbest yağ asidi içerirler. Atık kızartmalık yağlardan yağ asitlerinin uzaklaştırılması, atık yağ yönetiminde ve biyoyakıt teknolojisinde önemli bir uygulamadır. Atık yağların biyodizel üretiminde kullanılabileceğinin anlaşılmasıyla birlikte, deasidifikasyon yani atık yağlardan yağ asidinin uzaklaştırma işlemi önem kazanmıştır. Biyodizel, çeşitli kaynaklardan elde edilebilen, düşük sera gazı emisyonları ve yenilenebilirlik gibi özellikleri ile dikkat çeken alternatif bir yakıttır [1, 2]. Atık yağlardan biyodizel üretiminde karşılaşılabilecek en önemli sorunlardan biri serbest yağ asitlerinin varlığıdır. Bir yağın hammadde olarak kullanılabilmesi için serbest yağ asidi oranı %1'den düşük olmalıdır. Bu nedenle öncelikle atık yağlardan serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması gerekmektedir [3].

Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması için fiziksel arıtma yöntemleri (distilasyon ve membran ayırma) ve kimyasal arıtma metotları (kuvvetli asitlerle esterifikasyon, süperkritik ekstraksiyon ve enzimler) kullanılmaktadır [4]. Adsorpsiyon yöntemi ise serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasında daha az enerji ve kimyasal kullanımı gerektiren alternatif bir prosestir [1]. Adsorplayıcı madde olarak iyon değiştirici reçineler, aktif karbon ve silika gibi malzemeler kullanılmıştır [2, 3].

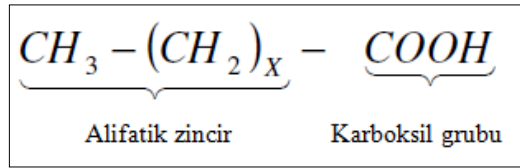
Yapılan tez çalışması kapsamında, laboratuvar koşullarında hazırlanan oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinden oleik asidin, sentetik bir kil türü olan Zeolit13X üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, çözeltideki yağ asidi oranının %1'in altına düşürülmesi amaçlanmıştır. Ayçiçek yağı ve oleik asit literatür çalışmaları göz önüne alınarak, Zeolit 13X ise bazik yapıda olması, geniş yüzey alanına sahip olması ve ulaşılabilir olması gibi faktörler göz önüne alınarak tercih edilmiştir.

Tez kapsamında Bölüm 1’de yağ asitleri, bitkisel atık yağlar ve çevresel etkileri, biyodizel üretiminde atık yağların kullanımı, adsorpsiyon yöntemine genel bir bakış ile adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği hakkında, ayrıca zeolitler, kullanım alanları ve Zeolit 13X hakkında genel bilgiler yer almaktadır. Bölüm 2’de ise, çeşitli yağ ve yağ asitleri ile laboratuvar koşullarında hazırlanmış model atık yağ çözümlerinden, yağ asitlerinin farklı deneysel koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarını içeren literatür araştırması bulunmaktadır. Bölüm 3’te yapılan deneysel çalışmalar ve analizler, Bölüm 4’te ise bu çalışmalardan ve analizlerden elde edilen bulgular ile literatür çalışmaları karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. Bölüm 5’te elde edilen sonuçlar ve yağ asitlerinin model atık yağ çözümlerinden veya gerçek atık yağlardan adsorpsiyonu ile ilgili yapılacak olan çalışmalara öneriler bulunmaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

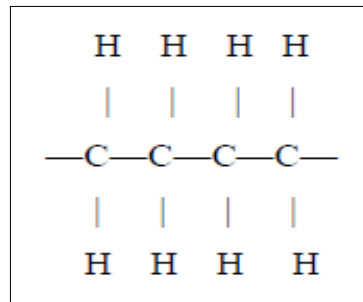
1.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri düz (alifatik) bir karbon zincirine bir karboksil grubunun bağlanması sonucu oluşan yapılardır. Şekil 1.1’de yağ asidinin genel yapısı görülmektedir.



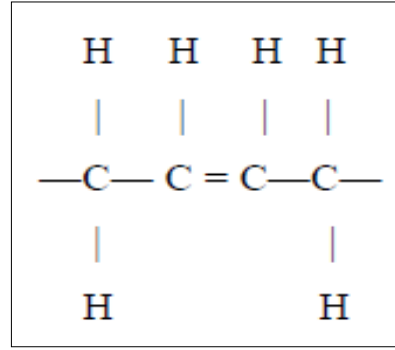
Şekil 1.1. Yağ asidinin genel yapısı [5]

Yağ asitleri yapısında çifte bağ bulunup bulunmamasına göre doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitleri olmak üzere ikiye ayrılır [5]. Karbon atomları arasında tek bağ bulunan (-C-C-) yağ asitleri doymuş yağ asitleri olarak adlandırılır. Şekil 1.2’de doymuş yağ asidi zinciri görülmektedir. Genel formülleri R-COOH’ dir. Burada R karbon zincirini gösterir. Karbon atomu sayısı 4-24 arasındadır. Doğada mevcut yağ asitleri düz zincirli olup genellikle çift karbon atomu sayısına sahiptirler. Bunlardan, palmitik asit (C₁₆) ve stearik asit (C₁₈) en yaygın olan doymuş yağ asitleridir. Butirik asit (C₄), kaproik asit (C₆), kaprilik asit (C₈), kaprik (C₁₀), laurik (C₁₂), miristik (C₁₄) ve lignoserik asitler (C₂₄) ise bilinen diğer doymuş yağ asitlerindedir. Doymuş yağ asitlerinin kaynama noktaları ve erime noktaları C zinciri uzunluğu arttıkça artar. C atomu sayısı 10’ dan düşük olanlar oda sıcaklığında sıvı, daha uzun zincirli olanlar ise katıdır [6-8].



Şekil 1.2. Doymuş yağ asidi zinciri [9]

Doymamış yağ asitlerinin ise yapılarında çifte bağ bulunur (Şekil 1.3). Çifte bağ sayısı bir veya daha fazla olabilir. Çifte bağ genellikle 9-10 karbon atomları arasında bulunur. Doymamış yağ asitlerinden en yaygın olan palmitoleik asit (C₁₆) ve oleik asit (C₁₈) birer çifte bağ içerir. Nervonik asit (C₂₄) bir çifte bağ içerir ve çifte bağı 15-16 karbon atomları arasındadır. Linoleik asit 2 çifte bağ, linolenik asit 3 çifte bağ içerir. Linoleik asit mısır yağı, yer fıstığı yağı, pamuk yağı ve soya fasulyesi yağı gibi tohum yağlarında, linolenik asit ise bunların dışında özellikle keten tohumu yağında bulunur. Arakidonik asitte (C₂₀) ise 5-6, 8-9, 11-12, 14-15 atomları arasında 4 çifte bağ vardır. Arakidonik asit, linoleik ve linolenik asitlerle birlikte bulunur. Yer fıstığı yağında fazla miktarda arakidonik asit vardır [6-8]. Doymamış yağ asitleri, bazı özellikleri ve bulunduğu yerler Tablo 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.3. Doymamış yağ asidi zinciri [9]

Çifte bağ içeren doymamış yağ asitleri geometrik izomeri gösterebilirler. Çifte bağın yerine ve çifte bağ eksenine etrafındaki radikallerin durumuna göre cis/trans izomerleri oluştururlar. Radikal gruplarının aynı yöne yöneldiği form ‘cis’, zıt yöne yöneldiği form ise “trans” olarak ifade edilir. Geometrik izomerlik daha çok “cis” şeklinde görülür [7].

Yağ asitleri uzun veya kısa zincirli olabilirler. Zincir içerisindeki karbon atomlarının numaralanması cebirsel sayılara veya Yunan alfabesine göre yapılır. Sayılarla açıklanmasında karboksil grubundaki karbon atomundan başlamak üzere 1, 2, 3, şeklinde numaralanır. Yunan harfleri ile işaretlemeye ise karboksil grubundaki karbon atomundan sonra gelen karbon atomundan başlamak üzere α , β , γ şeklinde işaretlenir.

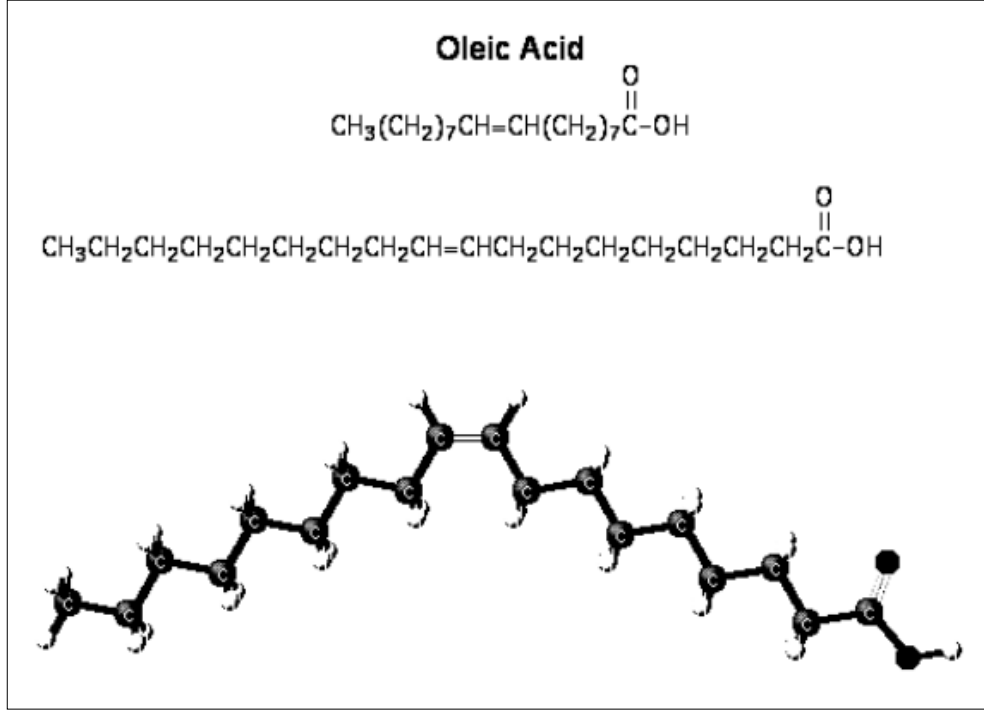
Yağ asitleri organik solventlerde kolaylıkla çözünürler. Kısa zincirli yağ asitleri suda çözünebilirken, kaproik asit (C₆) ve daha uzun zincirli olanlar ise suda çözünmezler. Uzun zincirli yağ asitlerinin sadece alkali metal tuzları suda çözünür. Yağ asitlerinin en önemli özelliklerinden biri de karboksil gruplarının alkollerle reaksiyonu sonucu ester bağlarını oluşturmasıdır. Reaksiyon sonucunda bir molekül ester ve bir molekül su meydana gelir [6].

Tablo 1.1. Doymamış yağ asitleri [5]

Yağ asidi Sistemik adı	Çift Bağ Sayısı	Formülü	Mol Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Bulunduğu Yer
Miristoleik (9-tetradeseoik)	1	C ₁₃ H ₂₅ COOH	226,26	(-4,5)- (-4,0)	Tereyağı
Palmitoleik (9-heksadeseoik)	1	C ₁₅ H ₂₉ COOH	254,42	0,5	Bazı balık yağları, sığır yağı
Petroselinik (cis-6-oktadeseoik)	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH	282,47	29,5-30,1	Maydanoz tohumu yağı
Oleik (cis- 9-oktadeseoik)	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH	282,47	13,5(α)- 16.3(β)	Pek çok katı ve sıvı yağ
Elaidik (trans- 9- oktadeseoik)	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH	282,47	43,0-45,0	Pek çok hayvansal yağ
Vaksenik (11- oktadeseoik)	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH	282,47	44,0	Pek çok hayvansal yağ
Linoleik (cis- 9,12-oktadeseoik)	2	C ₁₇ H ₃₁ COOH	280,46	-5,0	Pek çok bitkisel sıvı yağ
Linolenik (cis-9,12,15- dekatrienoik)	3	C ₁₇ H ₂₉ COOH	278,44	-11,0	Soya, keten ve kenevir yağı
Gadoleik (9-eikosenoik)	1	C ₁₉ H ₃₇ COOH	310,53	-	Bazı balık yağları
Cis-11-eikosenoik	1	C ₁₉ H ₃₇ COOH	310,53	23,0-24,0	Bazı balık yağları
Arasidonik (cis5,8,11,14 eikosatetraenoik)	4	C ₁₉ H ₃₁ COOH	304,48	-49,0	Domuz yağı
Timmodonik (cis5,8,11,14,17 eikosapentaenk)	5	C ₁₉ H ₂₉ COOH	302,46	(-54,0)-53,0	Bazı balık yağları
Erusik (cis-13-dokosaenoik)	1	C ₂₁ H ₄₁ COOH	338,58	33,0-34,0	Kolza yağı
Klupanodonik (4,8,12,15,18,21- dokosaheksaenoik)	6	C ₂₁ H ₂₇ COOH	324,47	-	Bazı balık yağları
Nisinik (3,8,12,15,18,21- tetrakosaheksaenoik)	6	C ₂₃ H ₃₅ COOH	356,55	-	Bazı balık yağları

Oleik asit, bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen en önemli doymamış yağ asitlerinden biridir. Kapalı formülü C₁₇H₃₃COOH'dır. Molekülde dokuz ile onuncu karbonlar arasında bir tane çifte bağ vardır. Oleik asidin cis ve trans geometrik

izomeri vardır. Oleik asit gibi doymamış yağ asitlerinde, omega ve n- terimleri moleküldeki çift bağ sayısını ifade etmek için kullanılır. Dolayısıyla oleik asit, omega 9 veya n-9 olarak da adlandırılır [5, 6].



Şekil 1.4. Oleik asidin zincir yapısı ve cis formu[5]

Şekil 1.4’de oleik asidin zincir yapısı ve cis formu görülmektedir. Ayrıca Tablo 1.2’de bazı yağların içerdiği oleik asit miktarları yer almaktadır.

Tablo 1.2. Bazı yağların içerdiği % oleik asit miktarı [9]

Yağ çeşidi	% oleik asit
Ayçiçeği Yağı	14-43
Mısırözü Yağı	19-49
Kolza Yağı	14,3-33,5(düşük erüsik asitli) 48,3-60,7(yüksek erüsik asitli)
Pamuk Yağı	13-44
Soya Yağı	19-39
Palm Yağı	38-52
Zeytin Yağı	33 ve daha fazla

1.2. Bitkisel Atık Yağlar ve Çevresel Etkileri

Ham yağın rafinasyonu sırasında ortaya çıkan yan ürünler, çeşitli tesislerin yağ tutucularından çıkan yağlar ve kullanılmış kızartmalık yağlar bitkisel atık yağlar olarak tanımlanmaktadır [9].

Yağlar kızartma işlemi sırasında yüksek ısıya maruz kalırlar. Sonuçta yağın bileşimine bağlı olarak yapısında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişiklikler olur. Kızartıldıktan sonra yağdaki viskozite artışı, özgül ısısında artış, yüzey geriliminde değişme ve renk değişimi görülen bazı ortak fiziksel değişimlerdir. Meydana gelen temel kimyasal değişim ise trigliseritlerin yıkılarak gliserol, monogliserit ve serbest yağ asitlerinin (Free Fatty Acids, FFA) oluşmasıdır [10]. Oksijen ve ısı etkisiyle gerçekleşen, yağın tat, koku, renk gibi özelliklerini değiştiren oksidasyon reaksiyonları sonucunda, çok sayıda oksidasyon ürünleri ile bunların polimerleri oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda etkili olan polimerizasyon reaksiyonları sonunda ise trigliseritlerin dimer, trimer gibi polimerleri oluşmakta, oluşan bu maddeler yağın viskozitesinin artmasına ve renginin kararmasına neden olmaktadır [9, 11].

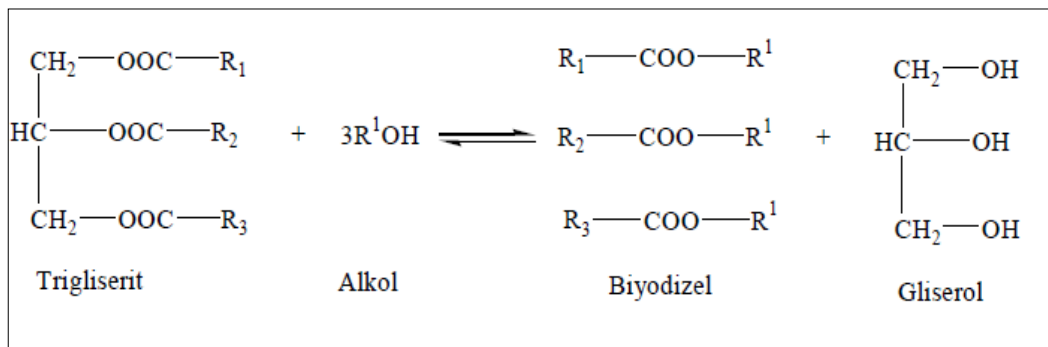
Evsel kullanımda kızartmalık yağların, iki defa kısa aralıklarla kullandıktan sonra değiştirilmesi gerekmektedir. Bir defa kullanılan yağ, aradan bir süre geçtikten sonra tekrar kullanılmamalıdır. Çünkü bekleme esnasında polimerizasyon devam etmektedir. Toplam polar madde ve toplam oligomer madde değerleri sınır değerlere ulaştığında kullanılan kızartma yağı artık atık kızartmalık yağ kategorisine geçmektedir. Toplam polar madde oranı %25'i geçtiği andan itibaren kanserojen etki başlamaktadır. Bu nedenle insan sağlığı için kızartma işleminde bitkisel yağ kullanımının kontrolünün son derece önemlidir. Kızartmalık yağlar, gıda olarak kullanımı sonrasında ekotoksik özellikleri nedeniyle çevre açısından da zararlı bir atık olmaktadır. Bu yağlar denizlere, göllere veya akarsulara ulaştığında su yüzeyini kaplayarak havadan suya oksijen transferini önler, balıklar ve diğer canlıların ölümüne neden olur. Ayrıca evsel atık su kirliliğinin kaynağını %25 oranında oluşturmaktadır. Atık yağların lavaboya dökülmesi sonucu bu yağlar dren sistemine yapışarak kanalizasyon borusu içindeki atıkların boru cidarına tutunmasına, zamanla borunun daralmasına ve kanalizasyon sisteminin kullanılmaz hale gelmesine neden olur. Tıkanan borular evlerde ve caddelerde kanalizasyon taşkınlarına neden olarak çevre ve insan sağlığını tehdit eder. Kanalizasyon sisteminin ve atık su arıtma

tesislerinin bakım, onarım ve işletim maliyetini artırır. Böcek ve koku problemleri meydana gelir. Ayrıca kullanılmış kızartmalık yağlar önemli bir içme suyu kaynağı olan yer altı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır [9, 11-13]. Ülkemizde her yıl yaklaşık 1,7 milyon ton bitkisel yağ tüketilmektedir. Yağ rafinasyon prosesi sonucu ve elde edilen yağın tüketimi sonucu yaklaşık 350 bin ton bitkisel atık yağ olduğu tahmin edilmektedir [9].

1.3. Biyodizel Üretiminde Atık Yağlar

Biyodizel düşük egzoz gazı emisyonlarıyla dikkat çeken, farklı kaynaklardan üretilen ve tarımsal hammaddeler için yeni bir pazar sağlayan, fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağıdır. Farklı bitkisel yağlar hammadde olarak kullanılmış ve çeşitli proseslerle biyodizel üretilmiştir. Ancak yüksek maliyeti ve bitkisel yağların sınırlı olmasından dolayı biyodizel üretimi dizel yakıtına göre 1,5 kat daha pahalı yapılmaktadır [14]. Bitkisel atık yağları biyodizele dönüştürülerek değerlendirmek, atık yağların çevresel zararlı etkilerini azaltacak veya yok edecektir. Bununla birlikte, atık yağlarla biyodizel üretiminin maliyetinin ham bitkisel yağlarla yapılan üretime göre 2-3 kat daha düşük olduğu ifade edilmektedir [15-20].

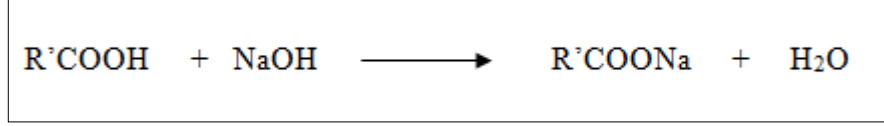
Biyodizel bir transesterifikasyon ürünüdür ve trigliserit molekülünün genellikle bazik bir homojen katalizör varlığında etanol, metanol gibi alkoller ile reaksiyonu sonucu üretilir. Şekil 1.5 trigliserit ve alkolden biyodizel eldesini göstermektedir [1, 21].



Şekil 1.5. Trigliserit ve alkolden biyodizel eldesi [22]

Bu süreç basit ve iyi bilinen bir süreç olsa da beslemede bulunan serbest yağ asitlerinin (FFA) varlığı çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Yüksek serbest yağ asidi içeren bir yağ, alkali (bazik) bir katalizörle tepkimeye sokulduğunda sabunlaşma tepkimesi meydana gelir ve sabun oluşur. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü

azaltırken reaksiyon esnasında oluşan sabun, reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olur. Şekil 1.6'da sabunlaşma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.6. Sabunlaşma reaksiyonu [22]

Diğer bir yöntem ise süper kritik ortamda biyodizel üretim reaksiyonun gerçekleştirmesidir. Fakat yeni bir teknoloji olduğundan, Japonya ve Avrupa'daki pilot ölçekli uygulamalar dışında henüz fabrikasyon aşamasına ulaşamamıştır. Özellikle alkali katalizör ve süper kritik ortamda serbest yağ asidi oranının ayarlanması önemlidir. Süper kritik ortamdaki reaksiyonlar için beslemedeki serbest yağ asidi oranı %1-3 arasında olabilmektedir [2]. Ancak alkali katalizör kullanımında, reaksiyon dönüşümünü artırmak ve sabunlaşma reaksiyonunu önlemek için, yağ asidi oranı %1'den düşük olmalıdır [3]. Beslemede gerek sabunlaşmadan oluşan, gerekse yağın içerisinde bulunan su, trigliseritlerin hidrolizine yol açarak, serbest yağ asitlerinin, digliseritlerin, monogliseritlerin ve gliserolün artmasına neden olur. Süper kritik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda su tolere edilebilir ancak burada da katalizörün aktivasyon kaybını önlemek için suyun uzaklaştırılması gerekli olabilmektedir [2].

Heterojen katalizör kullanımı biyodizel üretiminde daha az atık oluşumunu sağlayabilen alternatif bir yöntemdir. Heterojen katalizörler bazik, asidik veya enzimatik olarak sınıflandırılabilirler. Özellikle heterojen asit katalizörler serbest yağ asidi %1'den yüksek yağlar için kullanılabilir. Ancak homojen veya heterojen asidik katalizörler ile biyodizel üretimi daha uzun reaksiyon süresi gerektirir. Ayrıca asidik yapısı nedeniyle proses ekipmanlarında korozyona neden olmaktadır [21].

Atık yağlardan serbest yağ asitlerinin (FFA) uzaklaştırılması için distilasyon ve membran ayırma gibi fiziksel metotlar ile esterifikasyon ve ekstraksiyon gibi kimyasal metotlar kullanılmaktadır [4]. Son yıllarda dikkat çeken bir diğer yöntem ise adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yöntemi, serbest yağ asitlerinin (FFA) uzaklaştırılmasında kullanılabilen, daha az enerji ve daha az solvent kullanımı

gerektiren bir yöntemdir [1, 3]. Serbest yağ asitlerinin çeşitli çözücü ortamlarından adsorpsiyonunu içeren çalışmalar mevcuttur [23, 24, 25]. Rafine yağlara serbest yağ asidi eklenerek atık yağın modellenmesi sonucu elde edilen çözeltiler ile yapılan çalışmalar az sayıda olmasına rağmen gün geçtikçe bu konuya ilgi artmaktadır. Çözeltilerden yağ asitlerinin adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalara tezin “Literatür Araştırması” kısmında değinilmiştir.

1.4. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir [26].

Fiziksel adsorpsiyon, Van Der Waals (VDW) kuvvetlerinin etkili olduğu ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturduğu adsorpsiyonu ifade eder. VDW etkileşimleri uzun ancak zayıf bağlardır [27]. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir [5].

Kimyasal adsorpsiyon, kovalent bağlar gibi daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Adsorban ile adsorplanan atomlar birbirine daha yakındır [27]. Adsorban yüzey üzerinde genellikle bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu tek moleküler tabaka ile kaplandığı zaman, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiştir denir. Bu tür adsorpsiyon genel olarak tersinmezdir. Adsorbe olan moleküllerin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

İyon değişim adsorpsiyonu ise adsorplanan moleküller ile yüzey arasındaki elektriksel çekimden kaynaklanan fiziksel bir adsorpsiyon türüdür. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [5].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için adsorpsiyon ısı ΔH° kullanılabilir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyonun ekzotermik

olması durumunda adsorpsiyon ısısı, $\Delta H^\circ < -25$ kJ/mol fiziksel ve $\Delta H^\circ > 40$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyon, endotermik olması durumunda, $\Delta H^\circ > 200$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyon olarak ifade edilebilir [27].

Fiziksel adsorpsiyonu ayırt etmek için ayrıca aşağıdaki kriterlerden biri veya birkaçı kullanılabilir:

1. Fiziksel adsorpsiyon elektron paylaşımını veya transferini gerektirmediğinden etkileşen türler özelliklerini korur. Etkileşmeler tersinir olduğundan aynı sıcaklıkta desorpsiyon işlemi de gerçekleşebilir. Ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.

2. Fiziksel adsorpsiyonda moleküllerin bağlandığı yerler spesifik değildir. Adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplayabilir. Bu durum adsorbent yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Kimyasal adsorpsiyonda ise yer spesifiktir ve adsorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.

3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına göre daha düşüktür, ancak adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Kimyasal bağlanmayı gerektiren kimyasal adsorpsiyon çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve sıcaklık genellikle aktivasyon enerjisi ile ilgilidir [5].

1.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimin sonucu meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren bir olaydır. Bu nedenle adsorban ve adsorplanan moleküllerinin yapısı adsorpsiyonu etkiler [28].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katı maddeler az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katı maddeleri kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katı maddeleri ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar genel olarak gözenek olarak adlandırılır. Katının bir gramında bulunana gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzey alanına ise özgül yüzey alanı denir. Bir katının adsorplama gücü, bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [26].

Adsorban yapısında, molekülleri adsorplayabilen aktif fonksiyonel grupların veya artı/eksi yüklerin bulunması adsorpsiyonu kolaylaştırır. Negatif yüklü yüzeye sahip bir adsorban pozitif yüklü molekülleri, pozitif yüklü yüzeye sahip bir adsorban ise negatif yüklü molekülleri daha iyi adsorplar.

Sıcaklık, adsorpsiyon işleminin endotermik ya da ekzotermik oluşuna göre adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon miktarı sıcaklık arttıkça artıyorsa sistem endotermik, azalıyorsa ekzotermiktir. Basınç özellikle gazların adsorpsiyonunda etkili olup, basınç arttıkça gazların adsorpsiyonu artar.

Düşük ph değerlerinde, adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı artacağından negatif yükleri adsorplama kapasitesi artar. Yüksek ph değerlerinde ise yüzeyin negatif yüklenme ihtimali artacağından pozitif yüklü iyon ya da moleküllerin adsorplanma kapasitesi artacaktır.

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri de çözelti konsantrasyonudur. Genellikle düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon daha kısa sürelerde maksimum noktaya ulaşır. Ancak bazen de adsorplama süresinden bağımsız olarak belirli bir sürede maksimum noktaya ulaştığı görülür.

Düşük karıştırma hızlarında, adsorban molekülünün çevresinde oluşan film tabakasının kalınlığı fazla olur ve film difüzyon hızı adsorpsiyonu sınırlar. Yeterli karıştırma hızlarında ise bu film tabakası ince olacağından gözenek içine difüzyon adsorpsiyonu sınırlayıcı parametre olacaktır.

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın çözelti içinde çözünmemesi, adsorplanan moleküllerin ise çözünebilir olması istenmektedir [28].

1.4.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorban, adsorplanan madde ve sıcaklık sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon sadece basınca, çözülden adsorpsiyon ise sadece derişime bağıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir [26]. Gazlar için konsantrasyon genel olarak mol yüzdesi veya kısmi basınç cinsinden verilirken, çözeltiler için ise konsantrasyon, kütle birimleri olarak ifade edilir (mg/l, mg/g) [5].

Adsorpsiyon izotermi genellikle adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar [28]. Adsorpsiyon ile ilgili olarak bilim adamları tarafından, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Tempkin, Harkins-Jura, Flory-Huggins, Sips, Toth, Khan, BET, Halsey ve Henderson izotermi gibi birçok izoterm eşitliği ileri sürülmüştür [29].

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermi kullanılarak değerlendirildi. Langmuir ve Freundlich izotermi, adsorplanan moleküllerin birbirleriyle ve adsorban yüzeyi ile etkileşimlerini incelemek için kullanıldı. Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermi ise adsorban yüzeyindeki serbest enerji dağılımını ve adsorpsiyon ısısını incelemek için kullanıldı.

1.4.2.1. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında türetilmiştir [26]. Adsorban yüzeyinin enerji açısından homojen olduğu varsayımıyla, tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır. Bu kabulden yola çıkarak aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir [5];

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (1.1)$$

q_e = Adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/g)

Yukarıdaki eşitlik düzenlendiğinde;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad (1.2)$$

elde edilir. Burada, $1/C_e$ ' ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun sırasıyla eğim ve kesim noktasından, $1/bq_m$ ve $1/q_m$ değerleri bulunur. B ve q_m değerleri ise sırasıyla bağlanma noktaları arasındaki ilişki ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir. K_L , langmuir izoterminin uygulanabilirliğini göstermek için kullanılabilen boyutsuz bir parametredir. K_L aşağıdaki gibi ifade edilir [29];

$$K_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.3)$$

C_0 (mg/g), oleik asidin çözeltideki başlangıç konsantrasyonudur. K_L değeri adsorpsiyon mekanizmasının langmuir izotermi için uyumlu ($0 < K_L < 1$), uyumsuz ($K_L > 1$), lineer ($K_L = 1$) veya tersinmez ($K_L = 0$) olup olmadığı hakkında bilgi verir [29].

Langmuir izotermi için yapılan kabulleri şu şekilde sıralanabilir;

1. Adsorbanyüzeyi enerji bakımından benzerdir.
2. Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır.
3. Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
4. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
5. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur [5, 27, 28].

1.4.2.2. Freundlich izotermi

Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için türetilmiştir [26]. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir; yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Ayrıca Freundlich izotermi yüzeyde

adsorplanan maddeler arasında etkileşim olduğunu belirtir [27]. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da kullanılabilir [28].

Freundlich izotermini ifade eden denklem aşağıdaki verilmiştir[29];

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

q_e = Adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/g)

k_f ve n Freundlich izoterm sabitleri

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (1.5)$$

elde edilir. Burada, $\log(q_e)$ 'e karşı $\log C_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun sırasıyla eğim ve kesim noktalarından n ve k_f sabitleri bulunur. k_f adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir sabittir. Grafiğin eğiminden elde edilen $1/n$ ise, yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Bununla birlikte 1 'den büyük $1/n$ değeri ($0 < n < 1$) kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesidir [29].

1.4.2.3. Dubunin-Radushkevich izotermi

Dubunin-Radushkevich izotermi, adsorpsiyonun genellikle heterojen yüzey üzerine Gauss enerji dağılımını inceler. Ayrıca adsorban karakteristiğini ve gözenekliliğini belirlemek için kullanılabilir [30].

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin büyükten küçüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denilmektedir [26].

Dubunin-Radushkevich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir [31];

$$\ln q_e = \ln q_s - B\epsilon^2 \quad (1.6)$$

Yukarıdaki ifadede q_e adsorbentın kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e çözültide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/g), B ve q_s izoterm sabitlerini ifade eder. ε ise şu şekilde tanımlanır [31];

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.7)$$

Burada R ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/kmol K) gaz sabiti, T (K) mutlak sıcaklıktır. ε^2 ye karşı $\ln(q_e)$ değerleri grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun sırasıyla eğim ve kesim noktalarından B ve q_s izoterm sabitleri bulunur. E değeri serbest enerjiyi gösterir ve B ile E arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir [31];

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (1.8)$$

Dubunin-Radushkevich izoterminden elde edilen E serbest enerji değeri, adsorpsiyon prosesinin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını tahmin etmek için kullanılabilir. Eğer E değeri 8-19 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal, 8 kJ/mol'den küçük ise fiziksel olduğu kabul edilir [31]. Daha önceleri sulu çözültiden metal iyonlarının, fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek için kullanılmıştır [29].

1.4.2.4. Tempkin izotermi

Tempkin izotermi ilk olarak hidrojenin asidik çözültiden platin elektrot üzerine taşınımını açıklamak için kullanılmıştır.

Tempkin izotermi, yüzeyde adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler sonucu adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığını kabul eder [27]. Daha çok gaz fazı adsorpsiyonları için kullanılır [29]. Ancak literatürde çeşitli metallerin sulu çözültiden adsorpsiyonunda da kullanıldığı görülmektedir [30, 32].

Tempkin izoterminin lineer formu aşağıdaki gibidir [30];

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.9)$$

q_e = Adsorbentın kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/g)

K_T ve B_T Tempkin izoterm sabitleri

Burada $\ln C_e$ ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilir. Çizilen doğrunun eğim ve kayım noktalarından K_T ve B_T hesaplanır [30].

1.4.3. Adsorpsiyon kinetiği

Moleküllerin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını ve adsorpsiyon hızını belirlemek için incelenir. Bunun için yalancı birinci derece kinetik model (Pseudo first order kinetic model) ve yalancı ikinci derece kinetik model (Pseudo second order kinetic model) gibi kinetik modeller ileri sürülmüştür [28].

Gerçek değerinden daha küçük olarak ortaya çıkan tepkime derecesine yalancı derece adı verilmektedir. Bu durum, sistemde büyük olan bir bileşenin molaritesinin tepkime sırasında ihmal edilecek kadar az değişmesi ya da bir başka bileşenin derişiminin dışarıdan ekleme ile sürekli sabit tutulmasıyla ortaya çıkmaktadır. Yani bir bileşenin yalancı tepkime derecesini göz önüne alarak yazılan diferansiyel hız eşitlikleri, yalancı birinci derece veya yalancı ikinci derece hız yasası olarak ifade edilmektedir [26].

1.4.3.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilen yalancı birinci derece kinetik model, aşağıdaki denklemlerle ifade edilir [3,28];

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{kt}{2,303} \quad (1.10)$$

Burada, q_e dengede gram adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g) ve q_t herhangi bir anda adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g), k hız sabiti (dk^{-1}) ve t temas süresidir. Zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ çizildiğinde grafiğin eğimi k değerini, kesim noktası ise teorik q_e değerini verir [3].

1.4.3.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Y.S. Ho tarafından 1998 yılında geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik model, aşağıdaki denklemle ifade edilir [1, 28];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.11)$$

Burada, q_e dengede gram adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g) ve q_t herhangi bir anda adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g), k hız sabiti (g/mg.dk^{-1}) ve t temas süresidir. Zamana (t) karşı t/q_t çizildiğinde grafiğin eğimi teorik q_e değerini kesim noktası ise k değerini verir [1].

1.4.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon esnasında meydana gelen entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerini belirlemek için incelenir [28]. Kullanılan denklemler aşağıdaki gibidir [3];

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (1.13)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.14)$$

Burada, ΔG° (kJ/mol) Gibbs serbest enerjisi, ΔH° (kJ/mol) entalpi ve ΔS° (kJ/mol K) entropi değeridir. R gaz sabiti (8,314 kJ/kmol K), K ise sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik dağılım katsayısını ifade eder. K matematiksel olarak [3];

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.15)$$

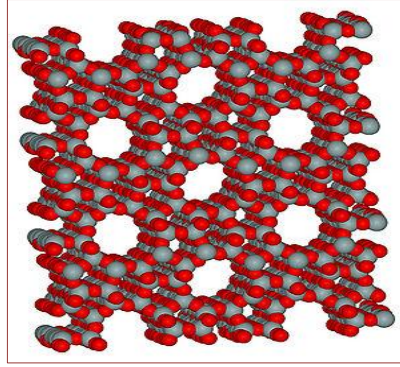
şeklinde gösterilir. q_e dengede gram adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g), C_e ise çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/g) ifade eder. Farklı sıcaklıklarda $\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun sırasıyla eğim ve kesim noktalarından, ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanır [3].

1.5. Zeolitler ve Kullanım Alanları

Zeolitler yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen atomlarını içeren, gözeneklerinde ise farklı oranlarda su moleküllerini bulundurabilen mikro gözenekli

kristal katılardır. Silisyum ve alüminyum atomlarının ortak bir oksijen atomu ile bağlanması sonucunda tetrahedral yapılarını oluşturmuşlardır.

Alüminyum ve silisyum içeren minerallerin çeşitli reaksiyonları sonucu oluşan zeolitin kapalı formülü “ $(M^+, M^{+2}) \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ” şeklinde gösterilebilir. Burada, M bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur [33]. İyon değişim kapasitesi Si/Al oranı azaldıkça artar. Tetrahedral yapının köşelerindeki kırık bağlardan dolayı (SiO_4^- ve AlO_4^-) negatif yüklüdür. Şekil 1.7 zeolit molekülünün genel yapısını göstermektedir [34].



Şekil 1.7. Zeolit molekülü [33]

Zeolitler, son yıllarda kullanımı hızla artan önemli endüstriyel maddeler arasındadır. İyon değişimi ve adsorpsiyon yapabilme özelliklerinin yanında katalizör olarak da kullanılabilirler. Zeolitlerin gözenekli yapısı, reaksiyon ortamında bulunan reaktan ve ürünler için seçici özellik gösterir. Bazı özel moleküller zeolitin yapısındaki bu gözeneklere girerek reaksiyonu katalizleyebilir [27].

Doğada 40 tür doğal zeolit olduğu bilinmektedir. En çok rastlanılan doğal zeolit mineralleri; Analsim, Filipsit, Çabazit, Heulandit Lamantit, Natrolit, Stilbit, Erionit ve Klinoptilolit'tir. 150'den fazla yapay zeolit sentezlenmiş durumdadır [35]. Zeolitler, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji başta olmak üzere; kağıt, inşaat, sağlık, deterjan gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [33].

Kirlilik kontrolünde, zeolit mineralleri özellikle iyon değiştirme ve adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu amaçla, sudaki radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında, atık sulardan metal iyonlarının ve azot

bileşiklerinin gideriminde, baca gazlarının adsorpsiyonunda, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır.

Enerji sektöründe, kömür gazlaştırılmada azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gazın saflaştırılma aşamasında karbondioksit gideriminde, güneş enerjisi sistemlerinde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünlerinin üretiminde ise katalizör olarak zeolitler kullanılmaktadır [33, 35].

Tarım ve hayvancılıkta, gübrelemede koku gideriminde, toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak ve besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır.

Doğal zeolitler, tabiatta büyük rezervler halinde bulunur, işletilmesi de diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Ancak doğal zeolitler, istenilen saflık ve gözenek çaplarına sahip olmamaları sebebiyle dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Bu nedenle sentetik zeolitlerin kullanım alanı doğal zeolitlere göre daha geniştir [33].

1.6. Zeolit 13X

Zeolit 13X yüksek iyon değişim kapasitesi, seçicilik ve uygulanabilirliği ile dikkat çeken sentetik, bazik bir adsorbandır (şekil 1.8). Mikro gözenekli alümina silikat kristal yapının dış yüzeyi negatif (AlO_4^-) yüklüdür [36]. Zeolit 13X yapısında sodyum (Na) iyonlarını içermektedir ve por açıklığı yaklaşık 9 Angstrom (0,9 nm) dur. Kapalı formülü “ $5 Na_2O \cdot 5 Al_2O_3 \cdot 14 SiO_2 \cdot X H_2O$ ” şeklindedir [37].



şekil 1.8. Zeolit 13X

Genel olarak Zeolit 13X, medikal oksijen üretiminde yüksek saflıkta oksijen elde edilmesinde ve LPG saflaştırılmasında kullanılmaktadır [37]. Literatürde atık sudan ağır metallerin giderimi [34, 36], doğal gazdan metan saflaştırılması, hava ve diğer gazlardan karbonmonoksit (CO) ve nem uzaklaştırılması [38], petrokimyasal ürünlerden propan/propilen ayrılması [39] gibi süreçlerde kullanımına yönelik araştırmalara rastlanmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çeşitli adsorbanlar, yağlar ve yağ asitleriyle yapılan adsorpsiyon çalışmaları aşağıda sunulmuştur. Ayrıca Tablo 2.1’de yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Jamal ve Blounger [4], soya yağından oleik asidin, iyon değiştirici reçineler Dowex MR-450 UPW ve Amberlit (MB-150) üzerine adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon laboratuvar koşullarında hazırlanan kütlece % 5’lik oleik asit-yağ çözeltisi kullanılarak, farklı adsorban oranlarında (%5, %10, %15 ve %20) 550 devir/dakika karıştırma hızında, 50 °C’de 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Denge, adsorplanan oleik asit ile çözeltide kalan oleik asit miktarı arasındaki bağıntıyı incelemek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. İzotermilerden elde edilen R^2 değerleri (0,98-0,99), adsorpsiyonun her iki izoterm için uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Sırasıyla Dowex MR-450 UPW ve Amberlit MB-150 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,26 g/g ve 0,27 g/g (oleik asit/adsorban) olarak bulunmuştur.

Maddikeri ve ark. [2], ayçiçeği yağından doymuş (stearik) ve doymamış (oleik) yağ asitlerinin, iyon değiştirici reçineler (Indion 810, Indion 850 ve Indion 860) üzerine adsorpsiyonunu, 20 °C, 30 °C ve 40 °C’de çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve denge süresi belirlenmiştir. Adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetiği takip ettiği görülmüş ve denge süresi 5 saat olarak bulunmuştur. Ayrıca dengede adsorpsiyon izotermi incelenmiş, adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunu görmüşlerdir. Yapılan termodinamik inceleme sonucu elde edilen negatif ΔH° değerleri ise, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir.

İlgen [40], ayçiçeği yağından oleik asidin Amberlit A26 (OH) üzerine adsorpsiyonunu gerçekleştirerek, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıçtaki oleik asit miktarının adsorpsiyona etkisini incelemiştir. Sonuçları analiz etmek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model ile Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Oleik asidin Amberlit A26 (OH) üzerine

adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetiği takip ettiği, hesaplanan R^2 değerleriyle her iki izoterm için uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon ile yağ çözeltisindeki oleik asit miktarı %0.2'ye kadar düşürülmüştür.

Jamal ve ark. [1], soya yağından oleik asitin iyon değiştirici reçine (Dowex MR-450) üzerine adsorpsiyonunu, kütlece %5 sabit adsorban oranında, 25 °C, 35 °C ve 50 °C'de çalışmışlardır. Sıcaklık, karıştırma hızı ve nem içeriğinin etkisi incelenmiştir. Denge süresi 2 saat olarak bulunmuştur. En iyi sonuçlar 50 °C'de, %0 nem ve 550 devir/dakika karıştırma hızında elde edilmiş, adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetiğe uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik inceleme sonucu elde edilen pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu kanıtlamıştır.

Diaz ve ark. [41], ayçiçeği yağından oleik asidin anyon değiştirici reçine (Dowex 550A) üzerine adsorpsiyonunu, 200 devir/dakika karıştırma hızı kütlece %10-20 adsorban oranları ile 45 °C sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltide kalan madde miktarı titrasyon ile belirlenmiş, Dowex 550A'nın oleik asidin adsorpsiyonunda etkili olduğu görülmüştür.

Cano ve ark. [42], ayçiçeği yağı ve zeytin yağından oleik asidin, demir oksit nanopartiküllerinin üzerine adsorpsiyonunu oda sıcaklığında incelemişlerdir. Ayçiçek yağı için kütlece %0,5-10 adsorban oranında, zeytin yağı için kütlece %1-10 adsorban oranında çalışılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Kinetik inceleme, adsorpsiyonun 2 saat içinde dengeye ulaştığını ve adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiği takip ettiğini göstermiştir. İzoterm çalışmasında ise adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülerek, oleik asidin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olarak belirlenmiştir. Zeytin yağından oleik asidin, %10 adsorban oranında demir oksit nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu ile %85 oranında uzaklaştığı görülmüştür.

Tablo 2.1. Yağlardan yağ asitlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar

Yazar adı	Adsorban	Yağ	Yağ Asidi	T °C	% Yağ asidi (g/g)	% Adsorban (g/g)
Jamal ve Blounger (2010)	Dowex MR-450 Amberlit MB-150	Soya yağı	Oleik asit	50	5	5-20
Maddikeri ve ark. (2012)	Indion 810 Indion 850 Indion 860	Ayçiçeği yağı	Stearik asit Oleik asit	20,30,40	6	Farklı birimde
Ilgen (2013)	Amberlit A26 (OH)	Ayçiçeği yağı	Oleik asit	25,50	3,7,11	2,5-10
Jamal ve ark. (2013)	Dowex MR-450	Soya yağı	Oleik asit	25,35,50	5	20
Diaz ve ark. (2014)	Dowex 550A	Ayçiçeği yağı	Oleik asit	45	Farklı birimde	10-20
Cano ve ark. (2012)	Demir oksit manyetik nanopartikülleri	Ayçiçeği ve zeytin yağı	Oleik asit	25	0,07 ve 0,88	0,5-10 ve 1-10

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Deneyleerde kullanılan ayçiçeği yağı Kocaeli'ndeki yerel marketlerden temin edildi. Gerçek atık yağ ise yerel pastane ve hızlı tüketim restoranlarından temin edildi.

Deneyleerde kimyasal madde olarak; oleik asit ($C_{18}H_{34}O_2$), etanol (C_2H_5OH), dietil eter ($C_4H_{10}O$), potasyum hidroksit (KOH; 1 N) ve fenolftalein kullanıldı. Kimyasal maddeler Merck'ten temin edildi.

Zeolit 13X, Damla Kimya'dan temin edildi. Zeolit 13X'in özellikleri Tablo 2.1'de verildi.

Tablo 3.1. Zeolit 13X 'in özellikleri [37]

Özellikler	Birim	Değer
Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, EN ISO 787-11	kg/m ³	650
Tane büyüklüğü	mm	1,6-2,6
Ezilme dayanımı	N	20
Adsorpsiyon ısısı (maksimum)	kJ/kg su	4400

Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-Hei-Standard); adsorban ile oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinin, belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir karıştırma hızında karışmasını sağlamak için kullanıldı.

Santrifüj (Hettich Mikro 220R); numunelerin santrifüjünde kullanıldı.

Hassas terazi (Precisa XB320M); maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Öğütücü (Arzum AR-151); Zeolit 13X'i toz haline getirmek için kullanıldı.

Cam malzemeler; çeşitli ebatlarda erlenler, beherler, büret, pipetler, balon joje ve huni, çözelti hazırlama ve titrasyon işlemlerinde kullanıldı.

Ayrıca spatula, süzgeç kağıdı, santrifüj tüpleri, numune alma işlemleri sırasında plastik pipet ve eppendorf tüpleri kullanıldı.

Zeolit 13X'in X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD) analizi Rigaku D/MAX 2200 cihazı ile gerçekleştirildi. Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile BET yüzey alanı ölçümü yapıldı. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında Perkin Elmer (Spectrum-100 FT-IR) cihazı FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizi gerçekleştirildi.

3.2. Metot

3.2.1. Çözelti hazırlama

0,01 N KOH çözeltisi; 1 N KOH çözeltisi seyreltilerek hazırlandı.

Yağ asidi çözeltisi; ayçiçeği yağında bulunan yağ asidi miktarı tirasyonla belirlendikten sonra, oleik asit oranı %3 olacak biçimde oleik asit ilave edilerek model atık yağ çözeltisi olarak hazırlandı.

Fenolftalein çözeltisi; 100 mg toz fenolftalein üzerine, 100 ml etanol eklenerek hazırlandı.

3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Hazırlanan %3'lük oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisine, kütlece karışımın ağırlığına göre farklı oranlarda (%10, %20 ve %30) Zeolit 13X eklenerek 500 devir/dakika karıştırma hızında ve farklı sıcaklıklarda (30 °C, 50 °C ve 75 °C) gerçekleştirildi. Öncelikle boncuk şeklinde olan Zeolit 13X, öğütülerek partikül boyutu 120 mesh'in altına getirildi. Hazırlanan 100 g'lık oleik asit-yağ çözeltisi karıştırıcıda 30 dk karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltilerden 20 g tartılarak, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda, 500 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılarak sıcaklığı sabitlenene kadar beklendi. Örneğin, 30 °C'de %10 adsorban oranı için, manyetik karıştırıcıda karışan 20 g'lık oleik asit-yağ çözeltisinin sıcaklığı 30 °C'de sabitlendiğinde, 2 g Zeolit 13X tartılıp çözeltilere ilave edildi. Deneyler kesikli sistemde gerçekleştirilmiş olup, kütlece oranı korumak amacıyla her bir karışımdan 2 örnek alındı. Sonrasında takip eden ardışık her 2 örnek için yeni deney başlatıldı. Alınan numunelerden

santrifüj yardımı ile adsorban çökeltilerek üst kısımdan örnek alındı ve titrasyon gerçekleştirildi. Santrifüj işlemi 5000 devir/dakika hızında 2 dk süre ile yapıldı.

Gerçek atık yağ ile yapılan deneylerde ise öncelikle yağa süzme işlemi uygulandı. Daha sonra içerisindeki yağ asidi miktarı titrasyonla belirlendi ve üzerine yağ asidi oranı %3 olacak şekilde oleik asit ilave edildi. Ardından aynı şekilde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi.

3.2.3. Analiz ve hesaplamalar

Örnekler santrifüj edildikten sonra, üstte kalan çözülden bir erlene alınıp, titrasyon işlemine geçildi. Titrasyonda The American Oil Chemists' Society Method Cd 3a-63 (1989) [1] kullanıldı. Örneğin üzerine birkaç damla fenolftalein, oleik asit ile yağın daha iyi çözünmesi için etanolle birlikte birkaç damla dietil eter ilave edildi. 0,01 N KOH çözeltisi ile titrasyon işlemine uçuk pembe renk görülünceye kadar devam edildi. Bu noktada KOH sarfiyatı kaydedilip, çözüde kalan oleik asit miktarı bulundu.

Karışım içerisindeki oleik asit konsantrasyonu C (mg/g) ve adsorplanan oleik asit miktarı q (mg/g) sırasıyla Denklem (3.1) yardımı ile hesaplandı.

$$C = \frac{V_{\text{KOH}} C_{\text{KOH}} M_{\text{OA}}}{m_{\text{N}}} \quad (3.1)$$

V_{KOH} : KOH sarfiyatı (ml)

C_{KOH} : KOH derişimi (mol/l)

M_{OA} : Oleik asidin moleköl ağırlığı (g/mol)

m_{N} : Numune ağırlığı (g)

Gram adsorban başına adsorplanan oleik asit miktarı ise aşağıdaki denklem yardımıyla bulundu:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) M}{W} \quad (3.2)$$

q: Gram adsorban başına adsorplanan oleik asit miktarı (mg/g)

C_0 ve C_t : Sırasıyla başlangıçta ve t anındaki derişim (mg/g)

M: Karışımın kütlesi (g)

W: Adsorban kütlesi (g)

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili hesaplamalar her bir sıcaklık ve adsorban oranı için zamana karşı veriler alınarak gerçekleştirildi. Belirlenen dengeye ulaşma zamanı için, her bir sıcaklıkta ve adsorban oranında, denge anında çözeltide kalan oleik asit miktarı C_e (mg/g) ve adsorban tarafından adsorplanan oleik asit miktarı q_e (mg/g) bulunarak adsorpsiyon izotermi çizildi ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirildi. Adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik ile ilgili tüm çalışmalar, hazırlanan %3'lük oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisi ile (başlangıç oleik asit konsantrasyonu sabit) farklı adsorban oranlarında ve sıcaklıklarda çalışılarak gerçekleştirilmiştir [4].

Desorpsiyon deneyleri, farklı miktarlarda eter, etanol ve eter-etanol çözeltileri (50 ml eter; 50 ml etanol; 25 ml eter-25 ml etanol; 50 ml eter-50 ml etanol; 75 ml eter-75 ml etanol) kullanılarak 500 devir/dakika karıştırma hızında, 30 °C de 60 dakika boyunca gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle kütlece %3 lük oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisi hazırlanarak, kütlece %20 adsorban oranı ile 30°C de adsorpsiyon işlemleri yapıldı ve adsorplanan oleik asit miktarı belirlendi. Adsorpsiyon sonrasında numune 5000 devir/dakika hızında 2 dakika santrifüj edilerek adsorban ve çözeltilerin ayrılması sağlandı. Daha sonra adsorban bir erlene alınarak, üzerine belirlenen miktarlarda etanol, eter veya etanol-eter çözeltisi eklendi. 60 dakika sonunda numune 5000 devir/dakika hızında 1 dakika santrifüj edildi. Üstte kalan çözeltiden örnek alınıp, 0,01 N KOH ile titre edilip Denklem (3.3) kullanılarak, eter, etanol veya eter-etanol çözeltisindeki oleik asit miktarı hesaplandı.

$$C_{\text{KOH}} \Delta V = C_t V_n \quad (3.3)$$

C_{KOH} : Titrasyonda kullanılan KOH konsantrasyonu (mol/l)

ΔV : KOH sarfiyatı (ml)

V_n : Titre edilen numune miktarı (ml)

C_t : Titre edilen örnek miktarının konsantrasyonu (mol/l)

Denklem (3.3)'den örnekte bulunan oleik asit konsantrasyonu belirlendi. Daha sonra Denklem (3.4) kullanılarak gram adsorban başına desorplanan oleik asit miktarı q_D (mg oleik asit/ g adsorban) bulundu.

$$q_D = \frac{C_t V_{\text{çöz}} M_A}{m_{\text{ads}}} \quad (3.4)$$

$V_{\text{çöz}}$: Kullanılan çözelti miktarı (ml)

M_A : Oleik asidin mol kütlesi (g/mol)

m_{ads} : Kullanılan adsorban miktarı (g)

Denklem (3.2)'den belirlenen adsorplanan oleik asit miktarı (q) kullanılarak yüzde desorpsiyon miktarı Denklem (3.5) yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{q_D}{q} \times 100 \quad (3.5)$$

Şekil 3.1 Adsorpsiyon düzeneğini, Şekil 3.2 ise desorpsiyon düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon düzeneği



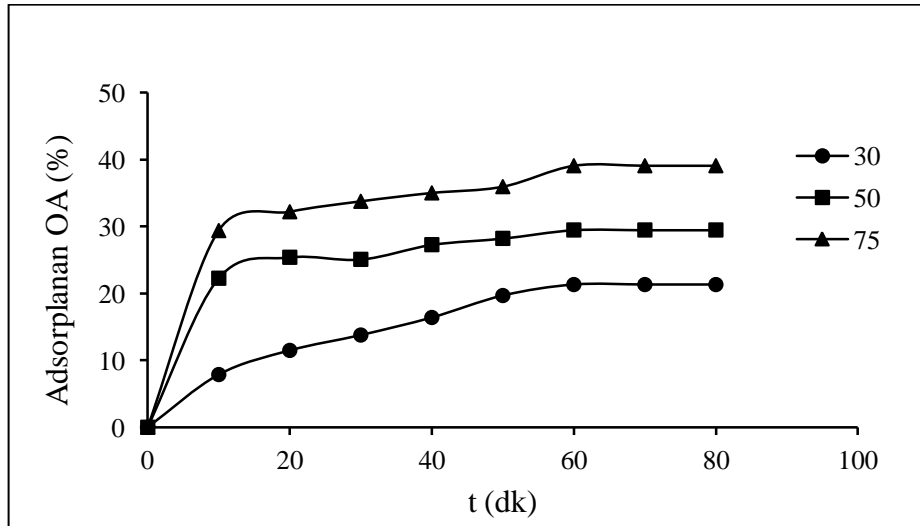
Şekil 3.2. Desorpsiyon düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinden oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, sıcaklığın ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Elde edilen veriler yardımı ile adsorpsiyon kinetiği, izotermlere uygunluğu ve termodinamiği incelendi.

4.1. Adsorpsiyon Zamanı ve Sıcaklığın Etkisi

Oleik asit-ayçiçeği yağı karışımından, oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun öncelikle dengeye gelme süresi belirlendi ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Bunun için %10 sabit adsorban oranında, 30 °C, 50 °C ve 75 °C sıcaklıklarda çalışıldı. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorplanan oleik asit miktarı arttığı görülmektedir. Ayrıca yine Şekil 4.1'den tüm sıcaklıklar için oleik asidin adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Denge noktasına yaklaştıkça, adsorpsiyon hızının yavaşladığı görülmektedir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinin doygunluğa yaklaşması olarak değerlendirilmiştir [30].



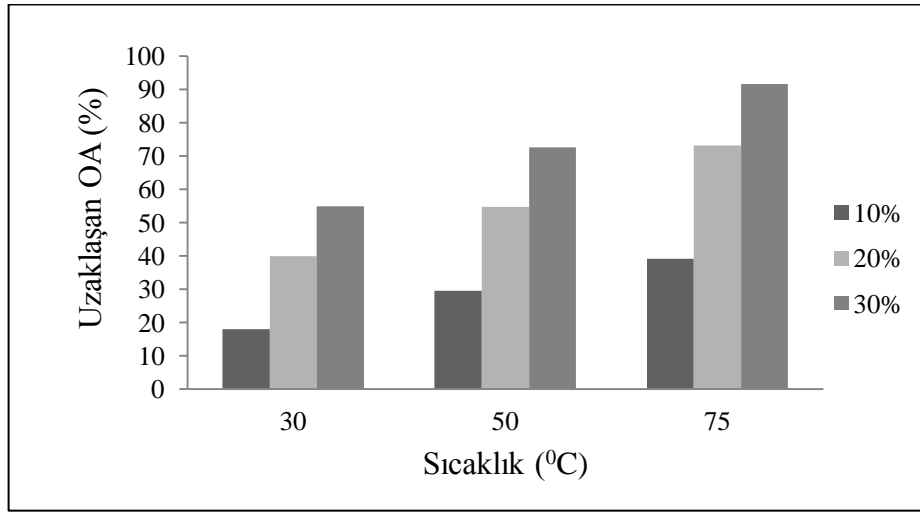
Şekil 4.1. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Literatürde yer alan çalışmalarda oleik asidin farklı iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonunda denge süresi, Jamal ve ark. [1] tarafından 240 dakika, Maddikeri ve

ark. [3] tarafından 300 dakika bulunmuştur. Cano ve ark. [42], ayçiçeği yağından oleik asidin manyetik demir oksit nanopartikülleri ile ayrımını 120 dakika süre ile gerçekleştirmiş ve denge süresinin 60 dakika olarak bulmuşlardır.

4.2. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla her bir sıcaklık için (30 °C, 50 °C ve 75 °C), %10, %20 ve %30 adsorban oranlarında çalışıldı. Denge anındaki (60 dakika) veriler değerlendirildiğinde adsorban miktarının etkisi Şekil 4.2’de görülmektedir. Artan adsorban miktarı ve sıcaklıkla birlikte, adsorpsiyonun arttığı Şekil 4.2’den görülmektedir.

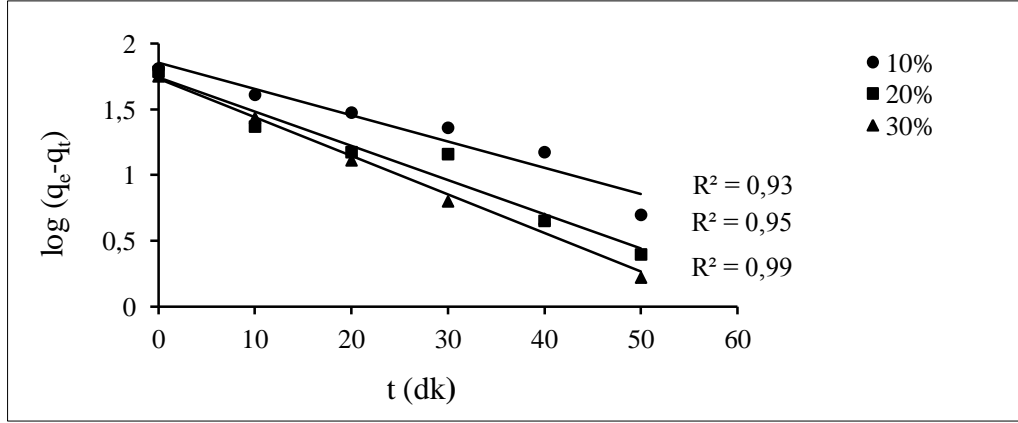


Şekil 4.2. Denge sıcaklık ve adsorban miktarının etkisi

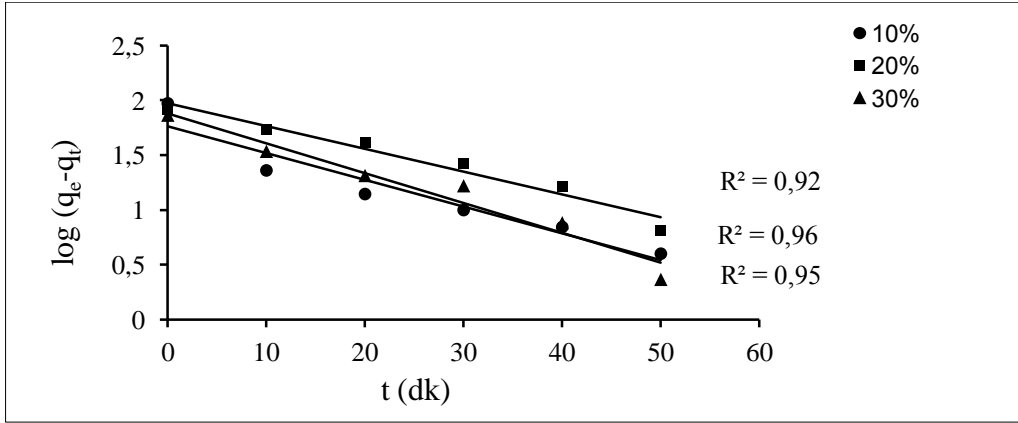
Oleik asidin adsorpsiyonunun sıcaklıkla artması, adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Bu durum ayrıca çalışmanın termodinamik analiz kısmında da incelendi.

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

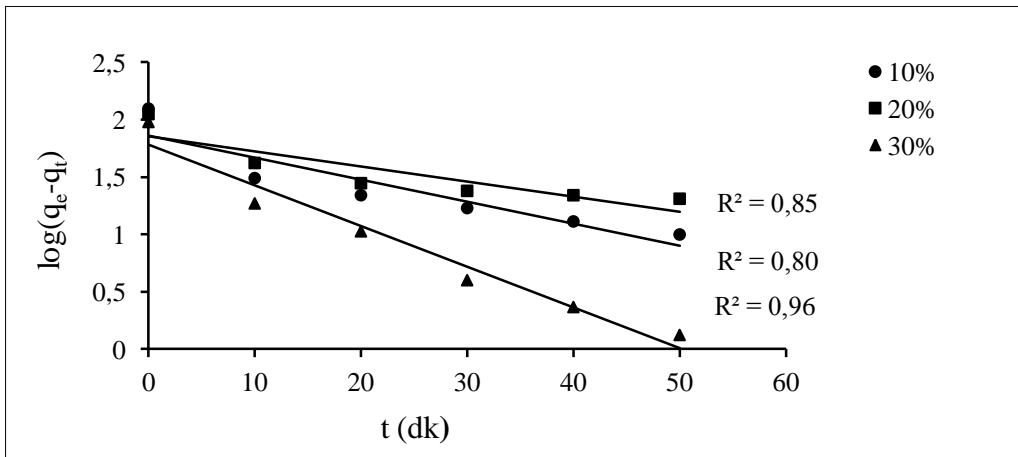
Oleik asidin adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model (Pseudo first order) kinetik model ve yalancı ikinci derece (Pseudo second order) kinetik model kullanılarak incelendi. Her bir sıcaklık ve adsorban oranı için elde edilen veriler, Denklem (1.10) ve Denklem (1.11) yardımıyla gafiğe aktarıldı. Elde edilen grafikler Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görülmektedir.



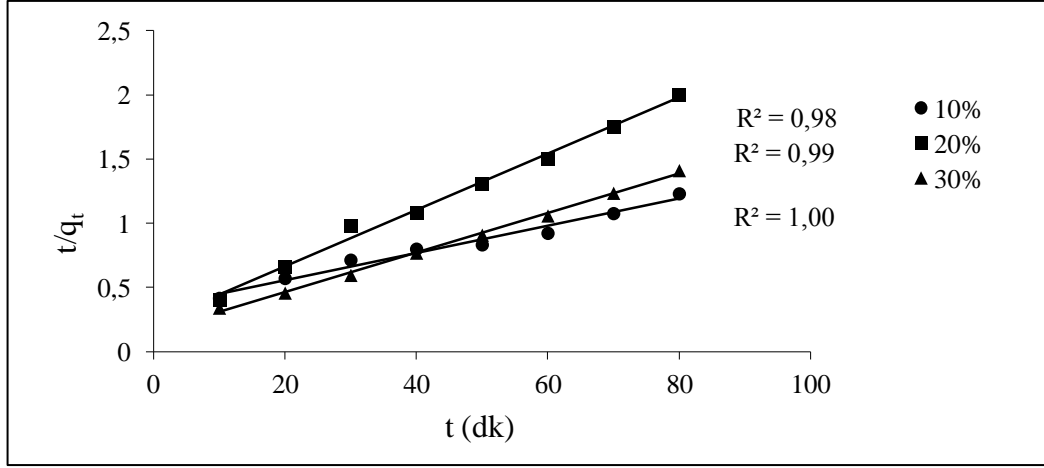
Şekil 4.3. Oleik asidin 30 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalnız birinci dereceden kinetiği



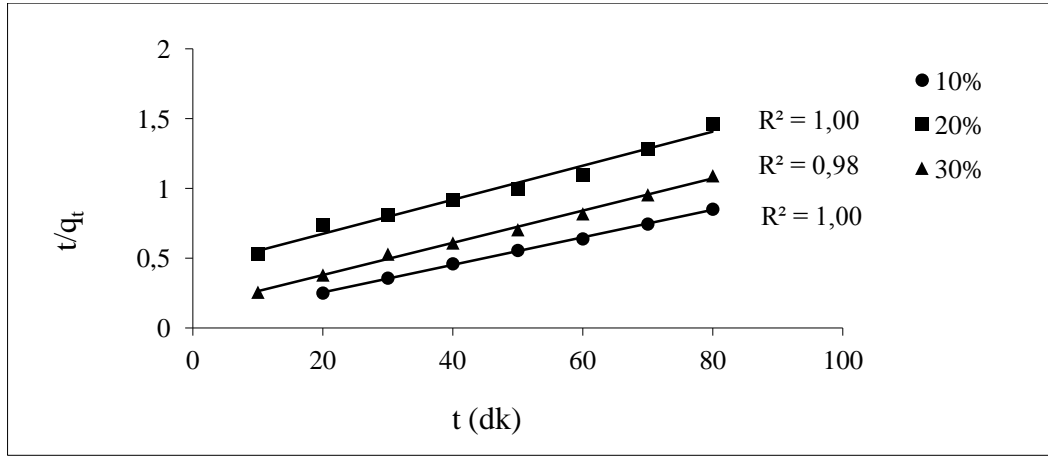
Şekil 4.4. Oleik asidin 50 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalnız birinci dereceden kinetiği



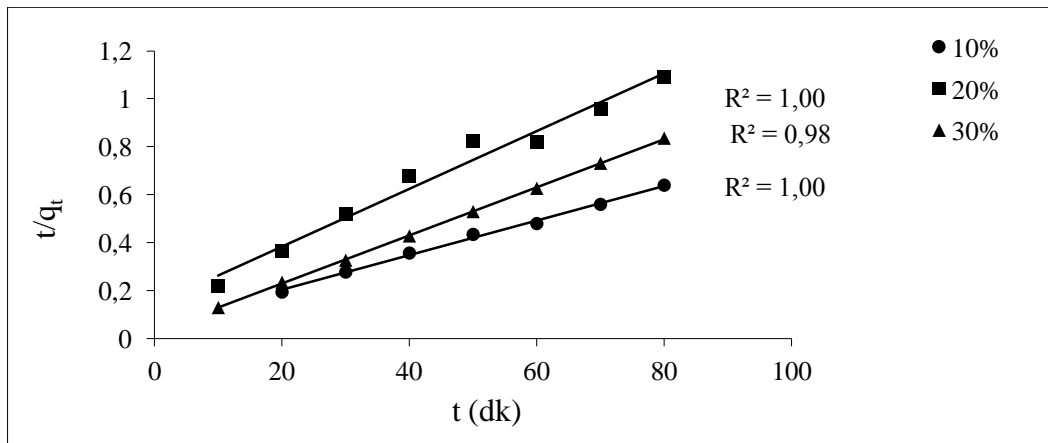
Şekil 4.5. Oleik asidin 75 °C de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalnız birinci dereceden kinetiği



Şekil 4.6. Oleik asidin 30 °C'de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği



Şekil 4.7. Oleik asidin 50 °C'de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği



Şekil 4.8. Oleik asidin 75 °C'de Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği

Grafiklerden elde edilen k_1 , k_2 ve teorik q_e değerleri Tablo 3.1’de verildi. Kinetik modellerin uyumluluğunu incelemek için regresyon katsayıları (R^2), teorik q_e ve deneysel q_e değerleri karşılaştırıldı. Tablo 4.1’den görüldüğü gibi, 50 °C ve 75 °C’de yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen regresyon katsayıları daha yüksek, hesaplanan teorik q_e ve deneysel q_e (q_{e-exp}) değerleri birbirine daha yakındır. Bu nedenle 50 °C ve 75 °C’de, oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu, yalancı ikinci derece kinetik için daha uyumludur. Bununla birlikte 30 °C’de oleik asidin adsorpsiyonunun, yüksek regresyon katsayıları ve yakın q_e değerleriyle her iki kinetik model için de uyumlu olduğu görülmektedir.

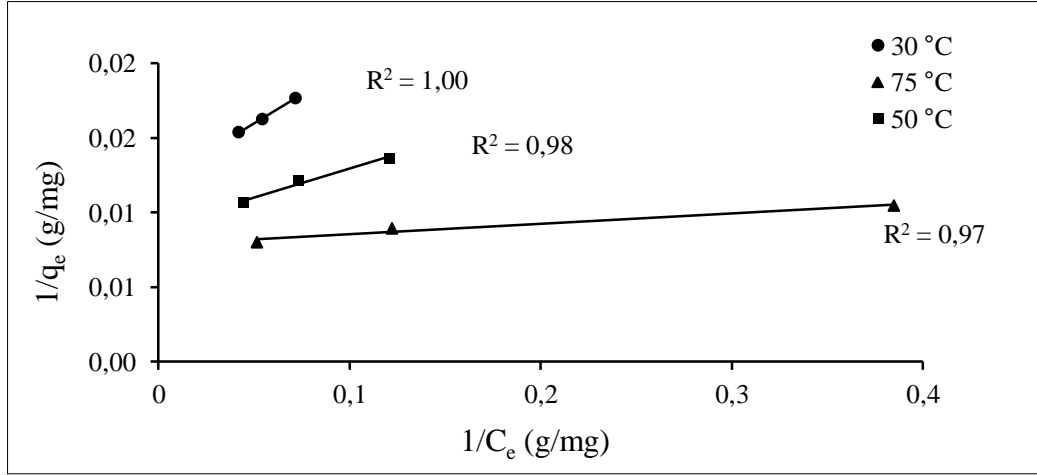
Tablo 4.1. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunu için kinetik parametreler

T °C	% Adsorban (g/g)	q_{e-exp} (mg/g)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
			k_1 (dk ⁻¹)	q_{e-teo} (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk ⁻¹)	q_{e-teo} (mg/g)	R^2
30	10	65	0,04606	72,44	0,98	0,000294	77,51	0,98
	20	61,5	0,06909	54,95	0,95	0,001739	45,66	0,99
	30	56,6	0,06909	53,70	0,99	0,00250	64,93	1,00
50	10	94	0,04606	58,88	0,92	0,001667	102,04	1,00
	20	82,5	0,04606	93,32	0,96	0,000233	84,03	0,98
	30	73,3	0,06909	75,86	0,95	0,000667	86,95	1,00
75	10	125	0,04606	72,44	0,85	0,0016	138,88	1,00
	20	112	0,02303	72,44	0,80	0,000714	82,64	0,98
	30	95,6	0,09212	60,25	0,96	0,003333	100	1,00

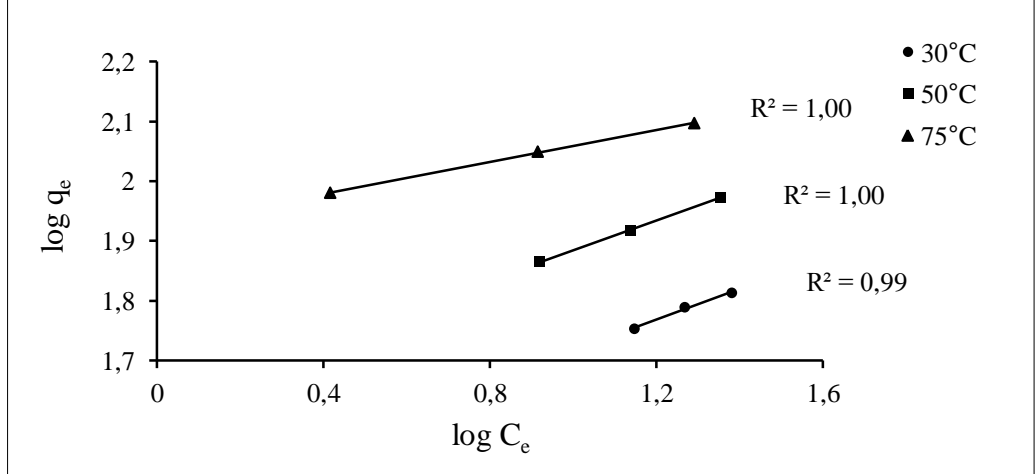
Literatürde, farklı bitkisel yağ asitlerinin adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği birkaç çalışma mevcuttur. Maddikeri ve ark. [3] tarafından, oleik asit ve stearik asidin ayçiçeği yağından iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonunun, yalancı birinci derece kinetiği izlediği bulunmuştur. Jamal ve ark. [4], ilk çalışmalarında, oleik asidin soya yağından adsorpsiyonunu açıklamak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve uyumlaştırılmış yalancı ikinci derece kinetiği kullanmışlardır. Diğer çalışmalarında ise Jamal ve ark. [1], oleik asidin soya yağından adsorpsiyonu için, yalancı birinci derece kinetiğinin uyumlu olduğunu, bununla birlikte 25 °C ve 35 °C gibi 50 °C’den düşük sıcaklıklar için ise adsorpsiyon prosesinin hem yalancı birinci derece hem de ikinci derece kinetiği takip ettiğini ifade etmişlerdir.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

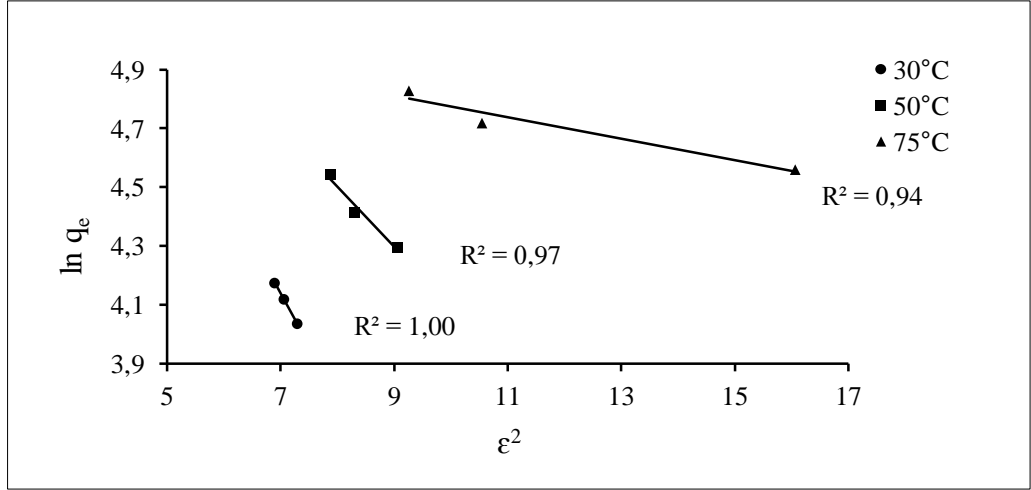
Adsorpsiyon izotermi, her bir sıcaklık ve adsorban oranı için denge verileri kullanılarak çizildi. Langmuir, Freundlich, Dubunin-Radushkevich (D-R) ve Tempkin izotermi için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de görülmektedir.



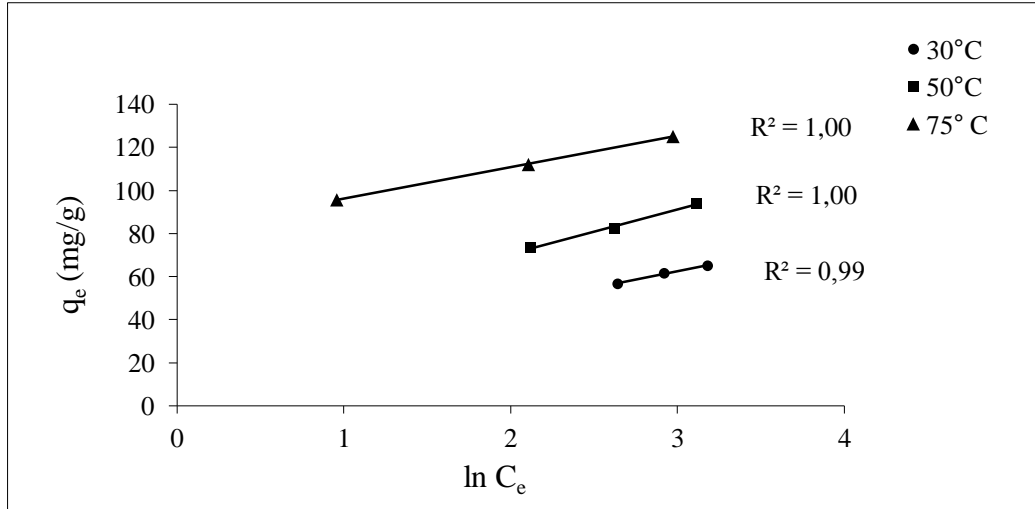
Şekil 4.9. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 4.10. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 4.11. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 4.12. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun Tempkin izotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sabitler Tablo 4.2’de sunuldu. Langmuir izoterminden elde edilen b sabitleri, adsorpsiyonun bağlanma mekanizması ile ilgili bilgi verir [29]. Bu değerler denklem (1.3)’de yerine konduğunda, boyutsuz bir parametre olan K_L değerleri 0 ile 1 arasında (0,679; 0,585; 0,230) hesaplandı. Bu değerler ($0 < K_L < 1$) adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu gösterir. Langmuir izoterminden elde edilen q_m değerine bakıldığında, oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı görüldü.

Freundlich izotermi için bulunan n sabitleri ($n < 1$), bağlanmanın ve adsorpsiyonun fiziksel olduğuna işaret eder [29]. Tablo 4.2’den, adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan k_f değerlerinin ise sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

Jamal ve ark. [1], soya yağından oleik asidin iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyonu inceledikleri çalışmalarında, Langmuir ve Freundlich izotermelerini kullanımışlar ve her iki izoterm için yüksek regresyon katsayıları, R^2 , (0,99-1,00) elde etmişlerdir. Bir diğer çalışmada Maddikeri ve ark. [3], oleik ve stearik asidin ayçiçeği yağından iyon değiştiriciler üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için oldukça yüksek R^2 (0,93-1,00) değerleri hesaplamışlardır. İlgen [40], tarafından ayçiçeği yağından oleik asidin Amberlit A26 üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izotermi (0,93-0,94) ve Freundlich izotermi (1,00) için yüksek R^2 değerleri hesaplanmış, adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Dubunin-Radushkevich izoterminden elde edilen E serbest enerji değeri, adsorpsiyon prosesinin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını belirlemek için kullanıldı. E değeri 8-19 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal, 8 kJ/mol'den kk ise fiziksel, olduğu kabul edilir [31]. Bu alışmada E değerleri, 30, 50 ve 75 C için sırasıyla 1,20; 1,56 ve 3,71 kJ/mol olarak hesaplandı. 8 kJ/mol'den kk bu değerler, oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir.

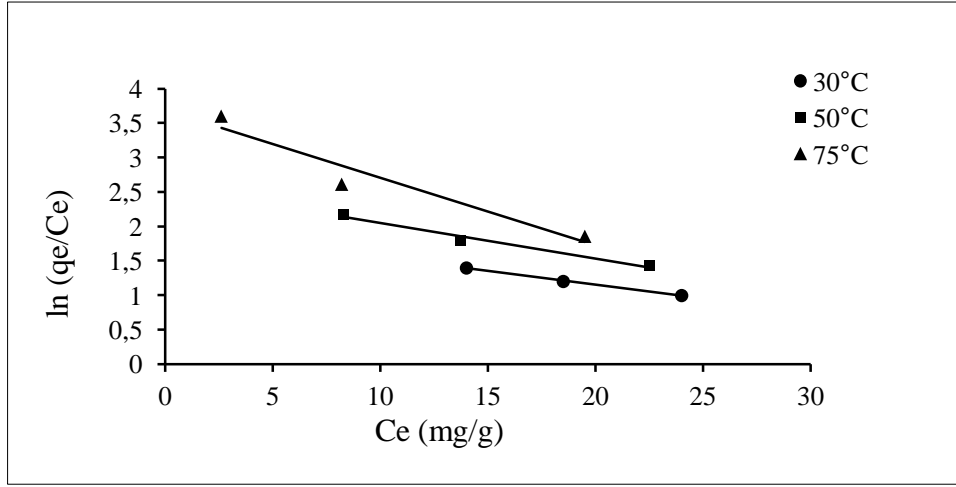
Hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2) analiz edildiğinde, çalışma kapsamında kullanılan tüm izotermeler için uygulanabilir olduğu söylenebilir. Ancak tüm sıcaklıklar için, en yüksek R^2 değerleri Freundlich (0,99-1,00) ve Tempkin (0,99-1,00) izotermeleri için elde edildi.

Tablo 4.2. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonun için izoterm sabitleri

T ⁰ C	Langmuir		Freundlich		Tempkin		Dubunin-Radushkevich		
	q _m (mg/g)	b (g/mg)	k _f	n	B _T	K _T	B _{D-R}	q _s (mg/g)	E (kJ/mol)
30	82,64	0,157	28,81	3,88	15,60	2,713	0,3469	710,59	1,200
50	109,89	0,236	43,14	4,01	20,75	4,043	0,2036	459,71	1,567
75	128,20	1,114	84,30	7,50	14,57	269,61	0,0362	169,95	3,716

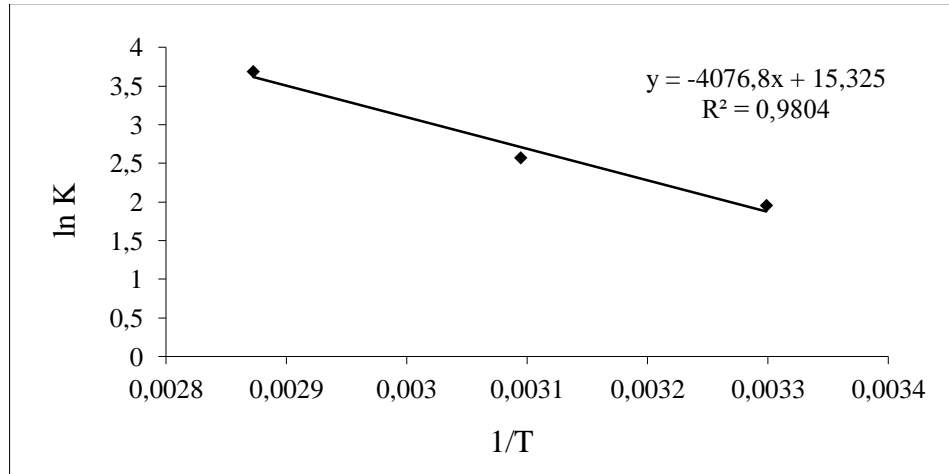
4.5. Termodinamik İnceleme

Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu sırasında meydana gelen entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri araştırıldı. Tez kapsamında üç farklı adsorban oranında çalışıldı. Maddikeri ve ark. [3] tarafından belirtildiği gibi, C_e 'ye karşı $\ln q_e/C_e$ grafiğinin kayım noktalarından her bir sıcaklık için ortalama bir K değeri hesaplandı (Şekil 4.13). Bulunan değerler Denklem (1.13) yardımıyla Gibbs Serbest Enerjisinin hesaplanmasında kullanıldı.



Şekil 4.13. Termodinamik dağılım katsayısının (K) hesaplanması

Adsorpsiyonun entropi ve entalpi değerleri Van't Hoff denklemi (1.14) kullanılarak hesaplandı. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun kayım noktasından $(\Delta S^\circ/R)$ entropi değeri (ΔS°) , eğim noktasından $(-\Delta H^\circ/R)$ ise entalpi (ΔH°) değeri bulundu (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Oleik asidin adsorpsiyonunun Van't Hoff çizimi

Oleik asidin ayçiçeği yağından, Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu için elde edilen K , ΔH° (kJ/mol), ΔG° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol K) değerleri Tablo 4.3’de sunuldu.

Tablo 4.3. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (K)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/kmol K)	ΔH° (kJ/mol)
303,15	7,034	-4,91678	0,127412	33,895
323,15	13,026	-6,89668		
348,15	39,765	-10,6605		

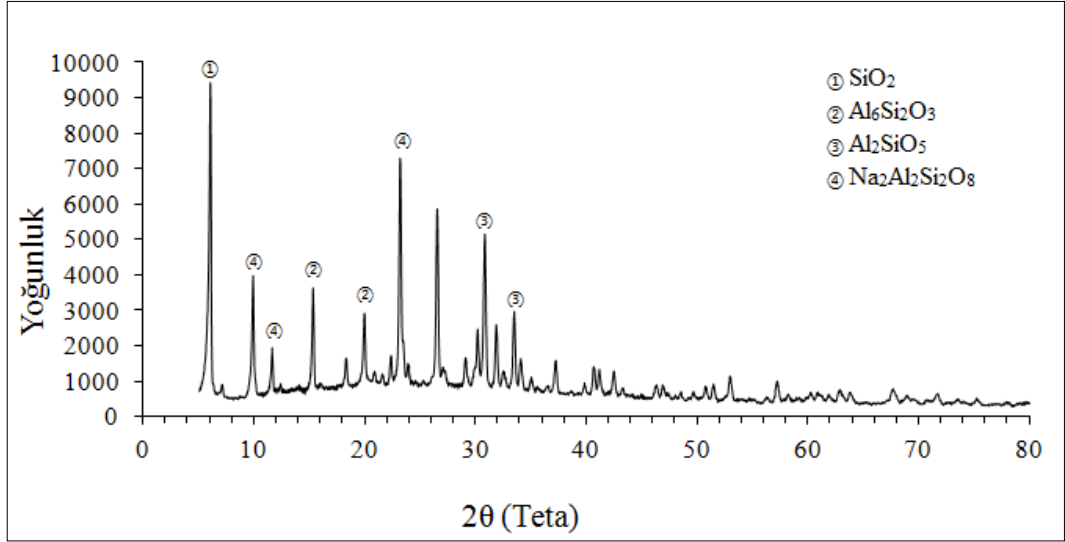
Tablo 4.3’den K değerlerinin pozitif olup, sıcaklıkla arttığı görüldü. Şekil 4.14’de verilen Van’t Hoff çiziminden, entalpi değeri (adsorpsiyon ısı, ΔH°) 33,895 kJ/mol olarak bulundu. Ayrıca pozitif ΔS° değerleri ve negatif ΔG° değerleri proses koşullarında adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu, pozitif ΔH° değeri ise sıcaklığın olumlu etkisini gösterdi. Bu nedenle oleik asidin, oleik asit-ayçiçeği yağı çözeltisinden Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu endotermik olarak ifade edildi. Bianchi ve ark. [43], asidik reçineler kullanılarak hayvansal yağların deasidifikasyonunun sıcaklıkla arttığını bulmuşlardır. Aynı zamanda Du ve ark. [44], çalışmalarında serbest yağ asitlerinin, alkol varlığında bazik iyon değiştiriciler üzerine adsorpsiyonunun, sıcaklıkla arttığını göstermişlerdir. Maddikeri ve ark. [2] tarafından yapılan çalışma sonucunda, bu çalışmada elde edilenden farklı olarak oleik asit ve stearik asitin, ayçiçeği yağından adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu belirtilmektedir. Jamal ve ark. [1] tarafından yapılan başka bir çalışmada elde edilen sonuçlara göre ise soya yağından oleik asidin adsorpsiyonunun endotermik olduğu ifade edilmiştir.

4.6. Zeolit 13X Karakterizasyonu

4.6.1. XRD analizi

Zeolit 13X’in karakteristik yapısını incelemek yapılan XRD analizi sonucu elde edilen grafik Şekil 4.15’de verildi.

Y. Jin ve ark. [36], çalışmalarında benzer şekilde elde ettiği gibi, Zeolit 13X'in yapısında bulunan SiO_2 ($2\theta=5,62$) , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$ ($2\theta=16,2$; $2\theta=19,52$), Al_2SiO_5 ($2\theta=30,48$; $2\theta=33,28$) ve $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($2\theta=10,6$; $2\theta=11,88$; $2\theta=23,08$) minerallerinin karakteristik pikleri gözlemlendi.



Şekil 4.15. Zeolit 13X'in XRD analizi

4.6.2. BET analizi

Zeolit 13X'in yüzey alanının hesaplanması için BET analizi gerçekleştirildi. BET yüzey alanı ölçümü, azot gazının mikrogözenekli katıların gözeneklerine adsorpsiyonuna dayanır ve katı yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli olan azot gazı miktarı olarak ifade edilir [26]. Çalışma kapsamında kullanılan Zeolit 13X'in BET yüzey alanı $459,96 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu.

4.6.3. FTIR analizi

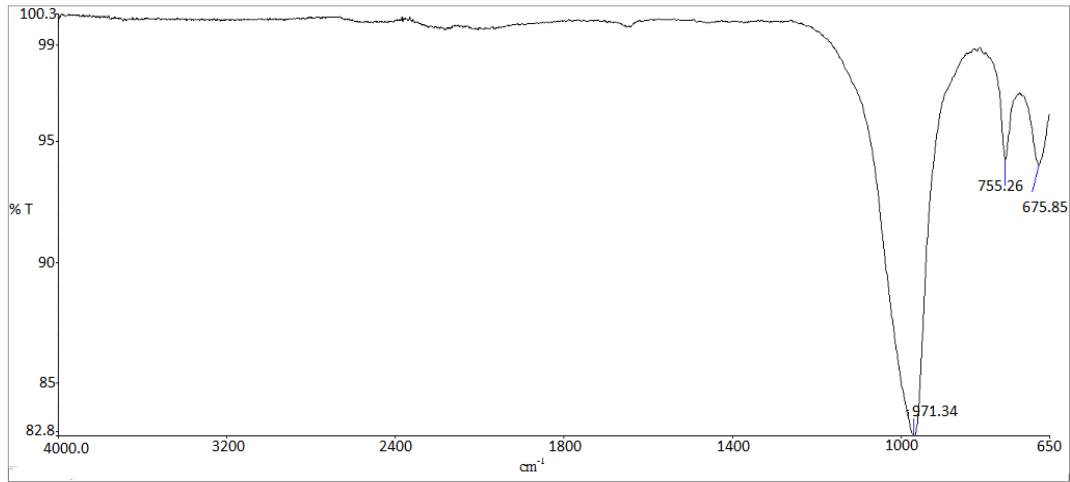
Zeolit 13X için adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FTIR analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.16'da adsorpsiyon öncesinde Zeolit 13X'in FTIR analizini verildi. Adsorpsiyon sonrasında FTIR analizinde oleik asiti $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve %20 adsorban oranında adsorplamış Zeolit 13X numunesi kullanıldı. Şekil 4.17'de ise adsorpsiyon sonrasında Zeolit 13X'in FTIR analizini verildi.

Saf Zeolit 13X, SiO_4^- ve AlO_4^- kristallerinin oluşturduğu tetrahedral (T) yapıya sahiptir. FTIR analizinde, 745 cm^{-1} , 975 cm^{-1} ve 445 cm^{-1} bantları T-O bağlarını

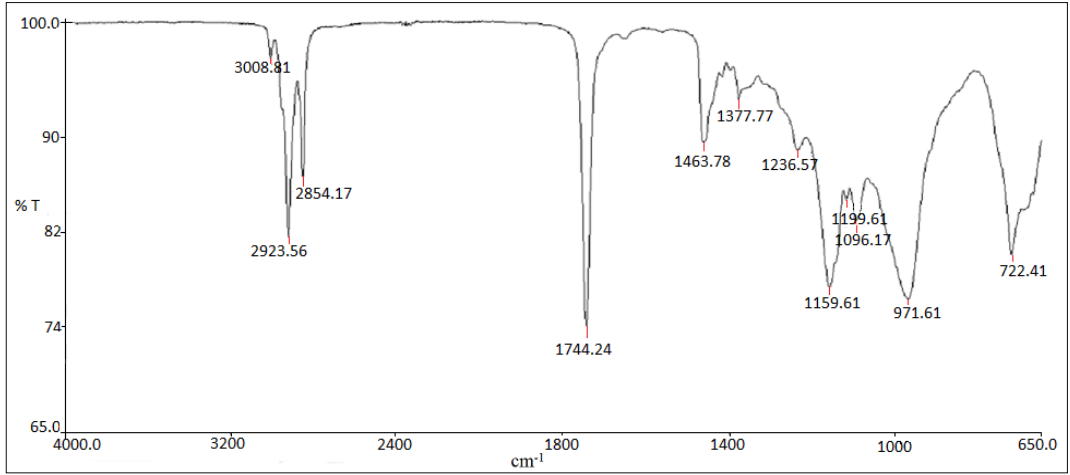
gösterir [45]. Çalışma kapsamında Zeolit 13X için benzer bantlar görüldü (Şekil 4.16). Doymamış yağ asitlerinin FTIR spektrumunda, -COOH, -COO- ve CH₂ gruplarının karakteristik bantları yer alır. Ayrıca karboksilat (-RCOO) iyonlarını oluşturan C=O ve C-O bağları için 1550–1610 cm⁻¹ ve 1300-1400 cm⁻¹ bantları gözlenir [46].

Mahdavian ve ark. [47] tarafından 3145 cm⁻¹ ve 3047 cm⁻¹'de görülen bantlar C-H, 1716 cm⁻¹'de görülen bant ise C=O bağları olarak yorumlanmıştır. Liu ve ark. [48], çalışmalarında 2750-3000 cm⁻¹'de bulunan bandın alkil zincirine (-CH, -CH₂, -CH₃), 1710 cm⁻¹'de bulunan bandın karboksilat (-COOH) iyonlarına ait olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında 1377 cm⁻¹ ve 1463 cm⁻¹'de gözlemlenen bantlar, Kumar ve ark. [46] tarafından da belirttiği gibi, karboksilat iyonlarının asimetrik ve simetrik gerilim vibrasyonları olarak yorumlandı. 3008 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹ ve 2854 cm⁻¹'de görülen bantlar alkil grupları olarak, 1744 cm⁻¹'de görülen bant ise karboksilat iyonu olarak yorumlandı.



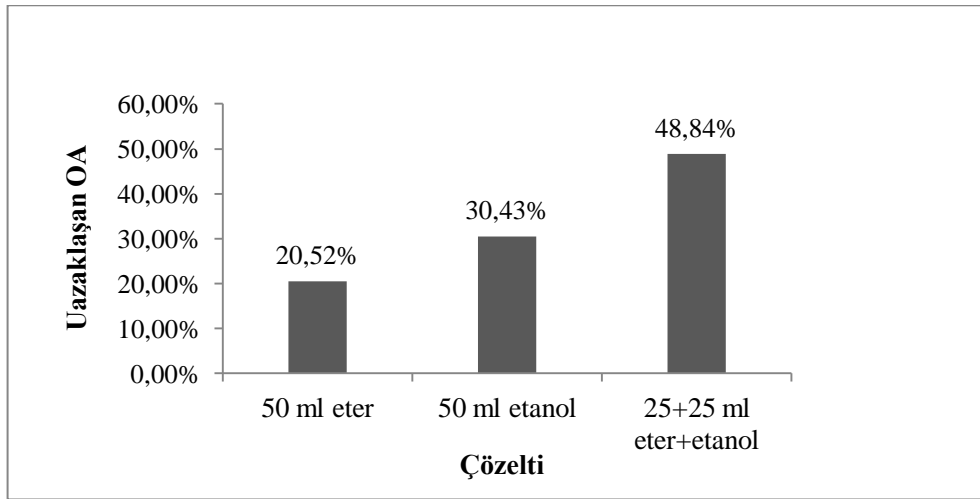
Şekil 4.16. Adsorpsiyon öncesinde Zeolit 13X'in FTIR analizi



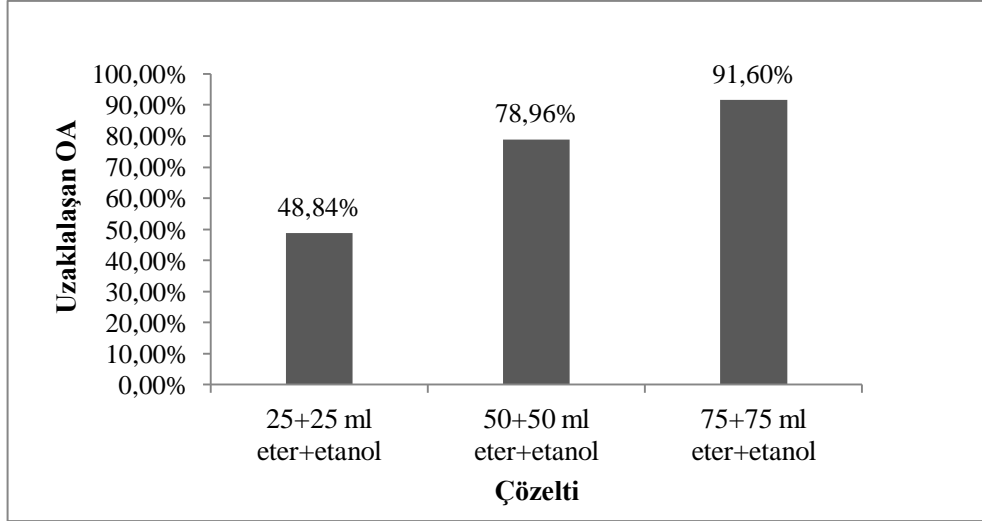
Şekil 4.17. Oleik asit adsorpsiyonu sonrasında Zeolit 13X'in FTIR analizi

4.7. Desorpsiyon Çalışması

Desorpsiyon çalışmasında, adsorplanan oleik asidin eter, etanol ve eter-etanol çözeltileri kullanılarak 30 °C'de Zeolit 13X üzerinden uzaklaştırılması amaçlandı. Şekil 4.18'de eter, etanol ve eter-etanol çözeltilerinin oleik asidin desorpsiyonuna etkisi verildi. Eter-etanol çözeltisi ile daha iyi bir uzaklaştırma sağlandı. Bu nedenle farklı oranlarda eter-etanol çözeltileri hazırlanarak desorpsiyon çalışmasında kullanıldı. Şekil 4.19'da eter-etanol çözeltileri ile uzaklaşan oleik asit miktarı verildi. 75 ml eter + 75 ml etanol çözeltisi ile adsorplanan oleik asidin %91,60'ı desorplandı.



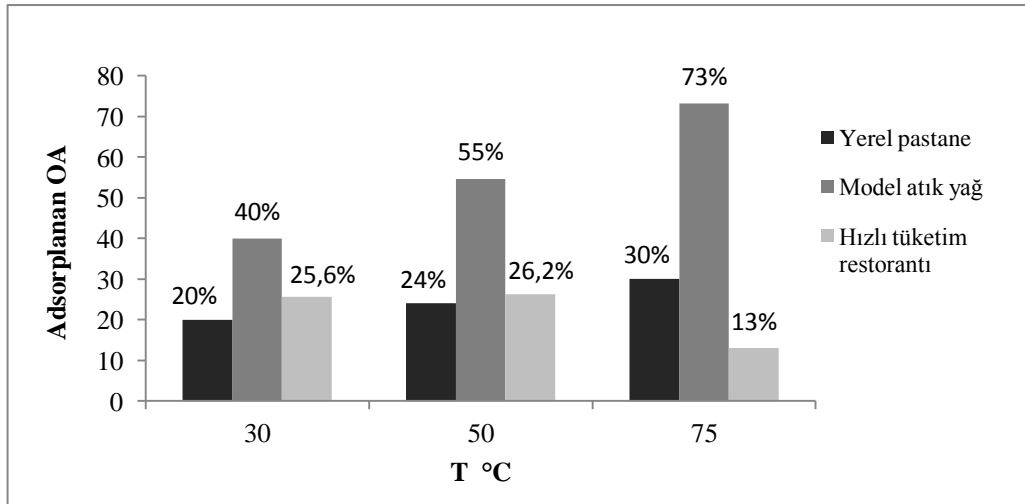
Şekil 4.18. Eter, etanol ve eter-etanol çözeltilerinin desorpsiyona etkisi



Şekil 4.19. Eter-etanol çözeltilerinin desorpsiyona etkisi

4.8. Gerçek Atık Yağlar ile Adsorpsiyon Çalışması

Yerel pastanelerden ve hızlı tüketim restoranlarından alınan atık yağ ile adsorpsiyon işleminde öncelikle yağlara süzme işlemi uygulandı. Ardından titrasyon ile yağ asidi içerikleri yerel pastaneden alınan atık yağ için %0,81, hızlı tüketim restoranından alınan atık yağ için ise %3,05 olarak belirlendi. Adsorpsiyon çalışması %20 adsorban oranında 30 °C, 50 °C ve 75 °C’de gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20’de model atık yağ çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.20. Gerçek atık yağlar ve model atık yağ çözeltisinden adsorplanan oleik asit miktarları

Sonuçlar değerlendirildiğinde, yerel pastane ve hızlı tüketim restoranlarından alınan atık yağlardan, yağ asitlerinin bir miktarının adsorplandığı ancak model atık yağ

çözeltisine göre adsorpsiyon oranının biraz daha düşük olduğu gözlemlendi. Bu duruma gerçek atık yağın içerisinde bulunan safsızlıkların neden olabileceği düşünüldü. Oleik asit ile birlikte olası diğer yağ asitlerinin veya yabancı maddelerin de adsorplanması, adsorban yüzeyinin doygunluk noktasına ulaşmasını hızlandırarak oleik asidin adsorpsiyonunu azaltmış olabilir. Bu safsızlıkların, özellikle hızlı tüketim restoranından temin edilen, renk, koku ve vizkozite gibi özelliklerinin de daha çok değiştiği gözlemlenen atık yağ için daha etkili olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.20’de görülen tüm değerler 60 dakika adsorpsiyon elde edilen değerlerdir. Bu süre model atık yağ için belirlenen adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanıdır. Hızlı tüketim restoranından temin edilen yağ ile 20 dakika sonunda %29 oranında, 40 dakika sonunda %25 oranında adsorpsiyon sağlanırken, 60 dakika sonunda adsorpsiyon oranı %13 olarak bulundu. Bu durum, hızlı tüketim restoranından alınan yağ ile adsorpsiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmış olabileceği ve denge noktasından uzaklaştıkça desorpsiyonun gerçekleşmiş olabileceği, bununla birlikte 30 °C ve 50 °C’ye kıyasla daha yüksek bir sıcaklık olan 75 °C’de sıcaklığın etkisiyle yağ yapısının bozunması sonucu gerçekleşmiş olabileceği şeklinde yorumlandı. Bu nedenle, daha sağlıklı yorum yapılabilmesi için hızlı tüketim restoranından alınan yağ ile ayrıca parametrik bir çalışma yapılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir. Yerel pastane ve model atık yağ çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığı ancak hızlı tüketim restoranından alınan atık yağ için ise sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi. Bu durum, özellikle çok daha fazla ısıl işleme maruz kalmış ve yağ asidi içeriği yüksek olan atık yağlarla yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında, yağın çok iyi analiz edilerek içeriğinin belirlenmesi gerektiğini gösterir. Çalışma kapsamında gerçek atık yağlara sadece süzme işlemi uygulandı. Bunun yanında, nem oranı, polar madde tayini gibi analizler gerçekleştirilip, atık yağa gerekli ön işlemler uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edileceği öngörülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu, 30 °C, 50 °C ve 75 °C sıcaklık için, kütlece %10, %20 ve %30 adsorban oranları kullanılarak gerçekleştirildi. Oleik asit moleküllerinin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu, zamana karşı olarak incelendiğinde, adsorpsiyonun sabit bir değere ulaşması için gerekli olan denge süresi 60 dakika olarak bulundu.

Adsorban yüzeyinin bir fonksiyonu olan adsorpsiyon işleminde, denge noktasına yaklaştıkça, adsorban yüzeyinin de doygunluk noktasına yaklaşmasından dolayı adsorpsiyon hızının yavaşladığı görüldü.

Adsorban miktarının etkisini incelemek için %10, %20 ve %30 adsorban oranlarında çalışıldı. Zeolit 13X tüm deneyler için öğütülerek kullanıldı. Adsorban miktarının artırılması, oleik asit moleküllerinin temas edeceği yüzeyi arttırdığından, adsorpsiyon miktarının artmasını sağladı.

Adsorpsiyon için en iyi sonuçlar 75 °C'de, %30 adsorban miktarı ile elde edildi ve oleik asidin %91,7'si Zeolit 13X üzerine adsorplandı. Başlangıçta çözeltide %3 olan yağ asidi oranı, adsorpsiyon sonrasında %0,26'ya düşürüldü.

Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun sıcaklıkla orantılı olarak artması ve yapılan termodinamik inceleme sonucu elde edilen adsorpsiyon ısı ΔH° (33,895 kJ/mol) adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdi.

Bununla birlikte yine termodinamik incelemeden elde edilen pozitif ΔS° değeri (0,12741 kJ/kmol K) ve negatif ΔG° değerleri (-4,91678; -6,89668; -10,6605 kJ/mol) proses koşullarında adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu kanıtladı.

Oleik asit moleküllerinin Zeolit 13X yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetiği incelendi. Bunun için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri kullanıldı. Oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonunun, 50 °C ve 75 °C'de elde

edilen yüksek regresyon katsayılarının yanında, birbirine yakın teorik q_e ve deneysel q_e değerleri ile yalancı ikinci derece kinetik model için, 30 °C’de ise her iki model için uyumlu olduğu görüldü.

Çalışma kapsamında, Langmuir, Freundlich, Dubunin-Raduskevich ve Temkin izotermi kullanıldı. Hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2) analiz edildiğinde, adsorpsiyonun kullanılan tüm izoterm için uygulanabilir olduğu görüldü. Bununla birlikte tüm sıcaklıklarda, en yüksek R^2 değerleri Freundlich (0,99-1,00) ve Tempkin (0,99-1,00) izoterminden elde edildi. Ayrıca Langmuir izoterminden elde edilen ve 0 ile 1 arasında hesaplanan K_L değerleri (0,679; 0,585; 0,230) adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu, Freundlich izotermi için bulunan n sabitleri ($n < 1$), bağlanmanın ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterdi.

Zeolit 13X’in karakteristik yapısını incelemek için XRD analizi, yüzey alanını tayin etmek içinse BET analizi gerçekleştirildi. BET yüzey alanı 459,96 m²/g olarak bulundu. Ayrıca oleik asit adsorpsiyonundan önce ve sonra Zeolit 13X için FTIR analizleri yapıldı. Adsorpsiyon sonrasında gerçekleştirilen FTIR analizinde görülen oleik aside ait bantlar adsorpsiyonu kanıtladı.

Adsorplanan oleik asidin, Zeolit 13X üzerinden uzaklaştırılması amacıyla, eter, etanol ve eter-etanol çözeltileri kullanılarak 30 °C’de desorpsiyon çalışması yapıldı. 75 ml eter + 75 ml etanol çözeltisi ile adsorplanan oleik asidin %91,60’ı desorplandı.

Gerçek atık yağlar ile yapılan çalışmalarda, belirli bir miktarda adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Ancak yağlarda bulunan diğer safsızlıkların adsorpsiyon oranını düşürmüş olduğu düşünülmektedir. Daha iyi sonuç elde edebilmek için yağın içerdiği bu safsızlıklar belirlenip, gerekli ön işlemler uygulanarak yağ asitlerinin gerçek atık yağlardan adsorpsiyonu ayrıca çalışılabilir.

Çalışma kapsamında kullanılan, sentetik bir zeolit türü olan Zeolit 13X, bazik yapıda olması, geniş yüzey alanına sahip olması ve ekonomik olarak da ulaşılabilir olması gibi faktörler göz önünde bulundurularak seçildi. Adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirme özelliklerine sahip farklı sentetik zeolitler ile birlikte doğal zeolitler de modifiye edilerek oleik asit adsorpsiyonunda kullanılabilirler.

Yapılan deneylerde biyodizel üretiminde olması gereken %1'lik yağ asidi derişiminin altına inilerek oleik asit-ayçiçeği yağı çöztisi, bazik katalizörler ile biyodizel üretimi için uygun hale getirildi. Dolayısıyla Zeolit 13X'in biyodizel üretim prosesinde bir ön işlem olan asit giderimi aşamasında iyon değiştirci reçinelere alternatif bir adsorban olarak değerlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Jamal J., Luo G., Kuo C. H., Rabie A., Boulanger B. O., Sorption kinetics, thermodynamics and regeneration for lipid feedstock deacidification using a mixed-bed ion-exchange resin, *Journal of Food Process Engineering*, 2014, **37**, 27-36.
- [2] Manuele D. L., Torres G. C., Badano J. M., Vera C. R., Yori J. C., Adjustment of the biodiesel free fatty acids content by means of adsorption, *Energy Fuels*, 2013, **27**, 6763-6772.
- [3] Maddikeri G. L., Pandit A. B., Gogate P. R., Adsorptive removal of saturated and unsaturated fatty acids using ion-exchange resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6869-6876.
- [4] Jamal Y., Boulanger B. O., Separation of oleic acid from soybean oil using mixed-bed resins, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, **55**, 2405-2409.
- [5] Aldatmaz A., Bazı killerin çözelti ortamında yağ asitlerini adsorplama kapasiteleri, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2006, 182680.
- [6] Bingöl G., *Biyokimya*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara, 80-85, 1978.
- [7] Smith E. L., Hill R. L., Lehman I. R., Lefkowitz R. J., Handler P., White A., *Principles of Biochemistry: General Aspects*, 7th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 108-110, 1983.
- [8] Tüzün C., *Biyokimya*, 2. Baskı, Palme Yayınları, Ankara, 44-46, 1992.
- [9] <http://www.cygm.gov.tr/CYGM/Files/yayinlar/kitap/bitkiselatikyağyönet.pdf>, (Ziyaret tarihi: 20 Mayıs 2014).
- [10] Kulkarni, M. G., Dalai A. K., Waste cooking oil an economical source for biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 2901-2913.
- [11] Alptekin E., Çanakçı M., Biyodizel ve Türkiye'deki Durumu, *Mühendis ve Makina*, 2006, **47**, 57-64.
- [12] Balat M., Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work, *Energy Conversion and Management*, 2011, **52**, 1479–1492.

- [13] Felizardo P., Correia M. J. N., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado M. J., Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Management*, 2006, **26**, 487-494.
- [14] Phan A. N., Phan T. M., Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*, 2008, **87**, 3490-3496.
- [15] Canakci M., Gerpen J. V., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transactions of the ASAE*, 2001, **44**, 1429-1436.
- [16] Sabudak T., Yıldız M., Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, *Waste Management*, 2010, **30**, 799-803.
- [17] Araujo V. K. W. S. A., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 4415-4422.
- [18] Balat M., Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work, *Energy Conversion and Management*, 2011, **52**, 1479–1492.
- [19] Felizardo P., Correia M. J. N., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado M. J., Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Management*, 2006, **26**, 487-494.
- [20] Akçay M., Sekmen Y., Gölcü M., Yılmaz İ. T., Yazıcı H., The place of free fatty acids and water in biodiesel production process from waste oils, *International Scientific Conference*, Gabrovo, Bulgaria, 19-20 November 2010.
- [21] Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A. S., Mazaheri H., A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, 2013, **104**, 683-710.
- [22] Aksoy L., Alternatif enerji kaynağı olarak biyodizel ve üretim prosesleri, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2010, **2**, 45-52.
- [23] Bayrak Y., Application of langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption, *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **87**, 203-206.
- [24] Demirbas A., Sari A., Isildak O., Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite., *J. Hazard. Mater*, 2006, **135**, 226-231.
- [25] Isildak O., Sari A., Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on sepiolite, *Asian J. Chem.*, 2008, **20**, 2099-2104.
- [26] Sarıkaya Y., *Fizikokimya*, 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-650, 1997.
- [27] Atkins P., Paula J. D., *Atkins Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, New York, 988-999, 2002.

- [28] Bilir M. H., Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2009, 287547.
- [29] Foo K. Y., Hameed B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**, 2-10.
- [30] Ravanan M., Ghaedi M., Ansari A., Taghizadeh F., Elhamifar D., Comparison of the efficiency of Cu and silver nanoparticle loaded on supports for the removal of Eosin y from aqueous solution: kinetic and isotherm study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **123**, 467-472.
- [31] Köse T. E., Kıvanç B., Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**, 34-39.
- [32] Özdemir-Sarıcı Ç., Önal Y., Error analysis studies of dye adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Particulate Science and Technology*, 2014, **32**, 20-27.
- [33] Gülen J., Zorbay F., Arslan S., Zeolitler ve kullanım alanları, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2012, **2**, 63-68.
- [34] Rao G. P. C., Satyaveni S., Ramesh A., Seshaiyah K., Murthy K. S. N., Choudary N. V., Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite, *Journal of Environmental Management*, 2006, **81**, 265-272.
- [35] Alp E., Aromatik bileşiklerin zeolit katalizörler üzerinde transalkilasyonu ve disproporsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 170066.
- [36] Jin Y., Wu Y., Cao J. Wu Y., Adsorption behavior of Cr(VI), Ni(II), and Co(II) onto zeolite 13X, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2014.883333.
- [37] <http://www.damlakimya.com/urunler/detay/molekuler%20sieve/13X/tr>, (Ziyaret tarihi: 20 Mayıs 2014).
- [38] Cavenati S., Grande C. A., Rodrigues A. E., Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, **49**, 1095-1101.
- [39] Campo M. C., Riberio A. M., Ferreira A., Santos J. C., Lutz C., Loureiro J. M., Rodrigues A. E., New 13X zeolite for propylene/propane separation by vacuum swing adsorption, *Separation and Purification Technology*, 2013, **10**, 60-70.

- [40] Ilgen O., Adsorption of oleic acid from sunflower oil on amberlyst A26 (OH), *Fuel Processing Technology*, 2014, **118**, 69–74.
- [41] Diaz L., Brito A., FFA Adsorption from waste oils or non-edible oils onto an anion-exchange resin as alternative method to esterification reaction prior to transesterification reaction for biodiesel production, *Journal of Advanced Chemical Engineering*, DOI: 10.4172/2090-4568.1000105.
- [42] Cano M., Sbagoud K., Allard E., Larpent C., Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 1786-1795.
- [43] Bianchi C., Boffito D., Pirola C., Ragaini V., Low temperature de-acidification process of animal fat as a pre-step to biodiesel production, *Catal. Lett.*, 2010, **134**, 179-183.
- [44] Du S. L., Zhou C.-S., Yang L. Q., Deacidification of adlay seed (coix lacryma-jobi var. mayuen) miscella with anion-exchange resin, *Journal of Food Process Eng.*, 2007, **30**, 729-745.
- [45] Mishra D., Exploration studies on Na-13X zeolite and its derivatives for environmental protection, *Journal of Environmental Research and Development*, 2007, **1**, 365-368.
- [46] Kumar T. V. V., Prabhakar S., Raju G. B., Adsorption of oleic acid at sillimanite/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **247**, 275-281.
- [47] Mahdavian A. R. Ashjari M., Makoo A. B., Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO₂ composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 336-344.
- [48] Liu J. C., Jean J-H, Dispersion of nano-sized C-Alumina powder in non-polar solvents, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 882-887.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Dülger H. S.**, İlgen O., Ayçiçeği yağından oleik asidin Zeolit 13X üzerine adsorpsiyonu, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, 2-5 Eylül 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Havva Seda Dülger, 1990 yılında Karabük'te doğdu. Orta öğrenimini Yenişehir İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Karabük 75. Yıl Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında yine Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.