



Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi

Zeynep Çelik Okumuş¹, Tuba Hatice Doğan^{1*}

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0002-4463-3104)

^{1*} Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID: 0000-0001-8369-9416)

(İlk Geliş Tarihi 5 Mart 2019 ve Kabul Tarihi 27 Mart 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.535977)

ATIF/REFERENCE: Okumuş, Z. Ç. & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.

Öz

Fosil kökenli yakıtların kullanımına ilişkin ciddi çevresel kaygılar, her geçen gün alternatif temiz yakıtlara olan ilgiyi artırmaktadır. Biyodizel, uygun bir katalizör eşliğinde, bir alkolle trigliseritlerin transesterifikasyonu yoluyla üretilen, temiz, biyolojik olarak bozulabilen, toksik olmayan ve yenilenebilir bir yakıttır. Biyodizel üretimi sırasında, yan ürün olarak oluşan gliserin ayrıldıktan sonra, ham biyodizelin belli uluslararası yakıt standartlarını (EN 14214 ya da ASTM D6751) karşılaması için saflaştırılması gerekir. Biyodizelde safsızlıkların varlığı, sadece motor performansını önemli ölçüde etkilemekle kalmaz, aynı zamanda onun kullanımı ve depolanmasını da zorlaştırır. Bu nedenle ham biyodizelin saflaştırılması bir zorunluluk olarak karşımıza çıkar. Ham biyodizeli saflaştırmak için, hem ıslak hem de kuru yıkama yapılabilmesine rağmen, genellikle kullanılan yöntem ıslak yıkama (su ile yıkama) yöntemidir. Ancak bu yöntemde kullanılan suyun, biyodizelden çok iyi uzaklaştırılması gerekir. Biyodizel üretimi için yağların geleneksel transesterifikasyonunda, su her zaman olumsuz etkiler yaratır. Biyodizeldeki suyun varlığı, sabun oluşumuna neden olur, katalizörü tüketir, katalizörün etkinliğini azaltır ve bunların tümü düşük dönüşüme neden olur. Ayrıca üretilen yakıtın kalitesini de olumsuz etkiler.

Bu çalışmada, biyodizeldeki suyun, katyonik Dowex HCR-S iyon değiştirici reçine ile adsorpsiyon mekanizması çalışılmış ve prosesin adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Bu kapsamda Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi denemeleri denenmiş ve deneysel verilere en uygun izoterm, R² değeri 0.997 olan Langmuir izotermi olduğu bulunmuştur. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 53.48 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Kinetik verilerin analizleri, yalnızca birinci mertebe ve yalnızca ikinci mertebe kinetik modelleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, adsorplama prosesinin, yalnızca ikinci mertebe kinetik modele en iyi uyduğunu göstermiştir. Çalışmada, ayrıca adsorpsiyon termodinamiği de incelenmiştir. Buna göre, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiği ($\Delta G^0 < 0$) ve ekzotermik olduğu ($\Delta H^0 < 0$) belirlenmiş ve Dowex HCR-S katyonik reçinenin biyodizelden su adsorpsiyonu için, uygun bir adsorbent olduğuna karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Dowex HCR-S reçine, su adsorpsiyonu, izoterm, kinetik, termodinamik.

Removal of Water from Biodiesel with Resin: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Investigation of Adsorption

Abstract

The serious environmental concerns about the use of fossil-sourced fuels has increased the interest in alternative clean fuels with each passing day. Biodiesel is a clean, biodegradable, non-toxic and renewable fuel produced by transesterification of triglycerides with an alcohol in the presence of a suitable catalyst. During production of biodiesel, after by-product glycerin is removed, raw biodiesel must

* Sorumlu Yazar: Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye, ORCID: 0000-0001-8369-9416, hatice@atauni.edu.tr

be purified to reach certain international fuel standards (EN 14214 or ASTM D6751). The presence of impurities in biodiesel does not only significantly affect motor performance, but simultaneously makes use and storage difficult. As a result, purification of raw biodiesel is a necessity. To purify raw biodiesel, in spite of the use of both wet and dry washing, generally the wet washing method (with water) is used. However, the water used in this method must be removed very thoroughly from the biodiesel. Water always causes negative effects on traditional transesterification of oils in production of biodiesel. The presence of water in biodiesel causes the formation of soap, consumes the catalyst, reduces the efficiency of the catalyst and this all leads to low transformation. Additionally, it negatively affects the quality of the fuel.

In this study, the adsorption mechanism of the water in the biodiesel with the cationic Dowex HCR-S ion exchange resin was studied and the adsorption equilibrium, adsorption kinetics and adsorption thermodynamics were investigated for the process. Within this scope, the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms were used and the most appropriate isotherm for experimental data was found to be the Langmuir isotherm with R^2 value 0.997. Additionally, maximum adsorption capacity was identified as 53.48 mg g⁻¹. Kinetic data were analyzed using pseudo-first order and pseudo second-order kinetic models. The results obtained show the adsorption process fitted the pseudo-second order kinetic model best. The study also investigated the adsorption thermodynamics. Accordingly, the adsorption process was determined to occur spontaneously ($\Delta G^\circ < 0$) and be exothermic ($\Delta H^\circ < 0$). It was concluded that Dowex HCR-S cationic resin was an appropriate adsorbent for adsorption of water from biodiesel.

Keywords: Biodiesel, Dowex HCR-S resin, water adsorption, isotherm, kinetics, thermodynamics.

1. Giriş

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir yerel kaynaklardan üretilen temiz bir yakıttır. Petrol bazlı dizel yakıtıya kıyasla, biyolojik olarak bozunabilir olması, toksik olmaması, yüksek alevlenme noktasına sahip olması ve çok daha az CO ve SO₂ emisyonuna sahip olması gibi avantajları, onun iyi bir alternatif yakıt olmasını sağlar (Kanca and Temur, 2016).

Biyodizel en yaygın olarak transesterifikasyon reaksiyonu ile üretilir. Transesterifikasyonda, bitkisel ya da hayvansal yağ, uygun bir katalizör (genellikle NaOH ya da KOH gibi alkali katalizörler) eşliğinde etil/metil alkol ile reaksiyona girer. Reaksiyonun sonunda, biyodizel olarak adlandırılan etil/metil ester fazı ile yan ürün olarak gliserin fazı oluşur. Bu iki faz, ağırlık farkından yararlanarak birbirinden ayrılır (Shadid and Jamal, 2011). Transesterifikasyonla üretilen ham biyodizel, serbest ve toplam gliserin, sabun, metaller, metanol, serbest yağ asitleri, katalizör, su ve gliseritler gibi safsızlıklar içerir. Yüksek seviyedeki safsızlıklar motorun ömrünü azaltabilir (Hayyan ve ark, 2010) ve ayrıca, üretilen biyodizelin yakıt olarak kullanılabilmesi için belli uluslararası standartları (EN 14214 ya da ASTM D6751) karşılaması gerekir. Bu nedenle, ham biyodizelin saflaştırılması çok önemlidir.

Ham biyodizeli saflaştırmak için daha geleneksel olarak kullanılan yöntem, su ile yıkamadır. Su, ham biyodizeldeki katalizör atıkları ve sabun oluşumu gibi safsızlıkları uzaklaştırabilir (Atadashi, 2015). Ancak, biyodizelin üretimi ve saflaştırılması sırasında suyun varlığı, biyodizelin depolanması ve dizel motorlarda kullanımı sırasında oldukça önemli problemlere sebep olur. Bu problemler, özellikle alkali katalizörlü transesterifikasyon işlemi sırasında biyodizel üretimindeki zorluklar (sabun oluşumu, katalizörün tüketimi, katalizör etkinliğinde azalma ve bunların sonucu olarak da düşük dönüşüm), biyodizel kalitesindeki bozulma, yanma ısısında azalma, yakıt sisteminin parçalarında korozyon ve hidroliz reaksiyonunun hızlanması gibi sorunlardır (Atadashi ve ark, 2012; Kusdiana ve Saka, 2004). Bahsedilen pek çok problem göz önüne alındığında, biyodizeldeki suyun uzaklaştırılmasının önemi anlaşılmaktadır.

Geleneksel yöntemle biyodizel saflaştırılırken, gliserinden ayrılan ham biyodizel, üç kez saf su ile yıkanır, her bir yıkamadan sonra 7-8 saat beklenir, ağırlık farkından yararlanarak altta biriken yıkama suları biyodizelden ayrılır. Biyodizelde kalan fazla su, 70-80 °C’de, bir döner evaporatörde vakum altında yaklaşık 1 saat kadar tutularak uzaklaştırılır (Ma ve Hanna, 1999; Andrei, 2016). Veya daha az uygulanan yöntemle, biyodizelin uygun bir adsorbent madde yardımıyla önce adsorpsiyonu sağlanır ve daha sonra süzme yoluyla kurutulur (Veljkovic, Bankovic-Ilic ve Stamenkovic, 2015). Fazla suyun uzaklaştırılması için kullanılan daha geleneksel yöntemin zaman kaybı ve yüksek enerji sarfıyatı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle biyodizel saflaştırması için, bazı çalışmalarda uygun adsorbentler ya da iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu prosesler, filtrasyon, fiziksel adsorpsiyon ya da iyon değişimi mekanizmasına dayanmaktadır (Alves ve ark, 2016; Wall ve ark, 2011).

Literatürde biyodizelden farklı bileşenleri uzaklaştırmak için, araştırmacılar, farklı adsorbentler (Faccini ve ark, 2011; Özgül-Yücel ve Türkay, 2003) ya da iyon değiştirici reçineler (Berrios ve ark, 2011; Shibasaki-Kitakawa ve ark, 2013) kullanmışlar ve bu maddelerin biyodizel saflaştırmasında adsorbent olarak kullanılmasının uygunluğunu araştırmışlardır.

Bu çalışmada ise, Dowex HCR-S katyonik reçine kullanılarak biyodizeldeki suyun adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için prosesin adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Biyodizel üretmek için kullanılan ayçiçek yağı, yerel bir marketten satın alınmıştır. Metanol ve KOH katalizörü sırasıyla Merck ve Flake’ den temin edilmiştir (İkisi de %99.9 saflıkta). Adsorbent olarak kullanılan katyonik reçine (Dowex HCR-S), Fluka’dan temin

edilmiş ve reçinenin bazı özellikleri Tablo 1’ de verilmiştir. Ayrıca reçinenin BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey karakterizasyon analizi de yapılmış ve reçinenin BET yüzey alanı, 4.6594 m²/g olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Dowex HCR-S reçinenin özellikleri

Parametreler	Değeri
Tipi	Asit katyon
Toplam değiştirme kapasitesi, min.	1.9 eq/mL
Tane boyutu	300-1200 µm
pH	0-14
Maksimum çalışma sıcaklığı	120 °C
Tanecik yoğunluğu	1.3 g/mL
Fiziksel formu	Üniform tanecik boyutunda küresel boncuklar

2.2. Ayçiçek Yağından Biyodizel Üretimi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve sabit sıcaklık su sirkülatörü bağlanmış olan 1000 mL’lik ceketli cam bir reaktöre, 700 mL ayçiçek yağı koyulmuş ve yağ 60 °C’ ye ısıtılmıştır. Daha sonra, yağın ağırlıkça % 0.75’ i kadar KOH katalizörü metanolde (Metanol/yağ molar oranı= 5/1) çözülmüş ve 600 rpm’lik karıştırma hızında karışmakta olan reaktöre ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. 1 saatlik reaksiyon süresinin sonunda, reaktör içeriği bir ayırma hunisine alınmış ve belirli bir süre sonunda altta biriken gliserin fazı, üstte bulunan metil ester fazından (biyodizel) ayrılmıştır. Daha sonra, metil ester fazı üç kez saf su ile yıkanmıştır. Her bir yıkamadan sonra, ayırma hunisinin alt kısmında biriken yıkama suları metil ester fazından ayrılmıştır. Bu işlemde sonra metil ester fazı, içindeki az bir miktar kalan suyu uzaklaştırmak için reçineyle muamele edilmek üzere bekletilmiştir.

2.3. Reçine ile Biyodizeldeki Suyun Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri de biyodizel üretimi için kullanılan deney sisteminde yapılmıştır. Burada, 250 mL’lik ceketli cam bir reaktörün içerisine, 100 mL biyodizel koyulmuştur. Reaktör içeriği istenilen sıcaklığa ısıtılmıştır. Daha önceden 100°C’ deki bir etüvde belirli bir süre kurutulmuş ve nem kapmaması için desikatörde bekletilmiş olan reçineden belirli bir miktar reaktöre eklenmiş ve karışım, 400 rpm karıştırma hızında, istenilen sürede karıştırılmıştır. Belirlenen sürenin sonunda sistem durdurulmuş ve biyodizelden hızlıca bir mikro enjektör yardımıyla numune alınmıştır. Alınan numunelerdeki su miktarı, bir su tayin cihazı (Karl Fischer coulometrik titratör, GR Scientific Cou-Lo Aquamax KF Moisture Meter) yardımıyla belirlenmiştir. Reçineyle muamele edilmeden önce, ham biyodizel numunelerinin su içerikleri de aynı şekilde tayin edilmiştir. Analizler yapılırken, ham biyodizelin başlangıç konsantrasyonları ve denge konsantrasyonları kaydedilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, 1398, 1578, 1649 ve 2553 mg/L’lik farklı su konsantrasyonlarına sahip biyodizele ağırlıkça %6 reçine ilave edilerek belirlenmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Farklı Parametrelerin Etkileri

Reçine yardımıyla biyodizelden suyun uzaklaştırılması için; reçinenin ön kurutma süresi (0, 1, 2, 3, 4 ve 5 saat için), reçinenin temas süresi (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika için) , sıcaklık (15, 28, 40 ve 50°C için) ve reçine miktarı (ağırlıkça %0.5, %1, %2, %5, %6, %7 ve %8 için) olmak üzere dört parametre belirlenmiş ve bu parametrelerin etkileri başka bir makalemizde (Çelik-Okumuş, Doğan ve Temur, 2019) ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Çalışmanın sonuçları göstermiştir ki; biyodizelden en fazla su, 15 °C sıcaklık, 4 saat reçinenin ön kurutulma süresi, ağırlıkça %6 reçine miktarı ve 50 dakika temas süresi şartlarında adsorplanmıştır ve bu parametre değerlerinde biyodizeldeki suyun %92.78’ i uzaklaştırılmıştır.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH’ da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g⁻¹) ile çözeltilde adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L⁻¹) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu izoterm, bilinen bir miktardaki adsorplant ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbent yüzey özellikleri ve adsorplant-adsorplanan arasındaki ilgi tanımlanabilir. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısısı da belirlenebilir (Elmorsi ve ark, 2014). Bu çalışmada, denge datalarını tanımlamak için yukarıda ifade edilen eşitliklerin lineer formları kullanılmıştır.

3.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli (Eşitlik 1), adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye (afinite) sahip olduklarını da kabul eder (Langmuir, 1918).

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

Burada, C_e , biyodizeldeki suyun denge konsantrasyonu (mg L^{-1}), q_e , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), K_L , Langmuir sabiti (L mg^{-1}) ve q_m , reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}).

Ayrıca, Langmuir izotermine önemli özelliklerini tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 2) kullanılabilir. Eğer, $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur ya da $R_L = 0$ ise proses tersinmezdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Burada, C_0 , ham biyodizeldeki su konsantrasyonu (mg L^{-1}).

Langmuir izoterm incelemesi eşitlik 1 kullanılarak yapılmıştır. Burada, C_e 'ye karşı C_e/q_e ' değerleri doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 1-a) ve bu grafiğin eğimi ve kaymasından ise q_m ve K_L değerleri hesaplanmıştır. Tablo 2' de verilen R_L değeri ise Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli (Eşitlik 3), adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar. Ayrıca, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul eder.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Burada, K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) ve n , sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunlukla ilgili Freundlich eşitlik sabitleridir. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. $n=1$ ise, proses doğrusaldır, $n>1$ olduğunda kimyasal, $n<1$ olduğunda ise fizikseldir (Gündüz ve Bayrak, 2017).

Freundlich izoterm incelemesi Eşitlik 3 kullanılarak yapılmıştır. Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 1-b) ve bu grafiğin eğimi ve kaymasından ise K_F ve n değerleri hesaplanmış ve Tablo 2' de verilmiştir.

3.2.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermine göre, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalış, doğrusal bir düzende meydana gelir. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösterir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Bu izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (5)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (6)$$

Burada, $B_T = RT/b$ ' dir. b , Temkin izoterm sabiti ve K_T , denge bağlanma sabitidir (Lg^{-1}).

Temkin izotermi, Eşitlik [4-6] kullanılarak incelenmiştir. Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğrusal olarak grafik edilmiş ve Şekil 1-c' de verilmiştir. Bu doğrunun eğimi ve kaymasından yararlanarak B_T ve K_T sabitleri bulunmuştur (Tablo 2).

3.2.4. Dubinin- Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin ve Radushkevich (D-R) izotermi, heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanır (Dubinin ve Radushkevich, 1947). (D-R) izoterm modeli şu şekilde yazılabilir;

$$q_e = q_m \exp\left(-K_{DR} \left[RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (7)$$

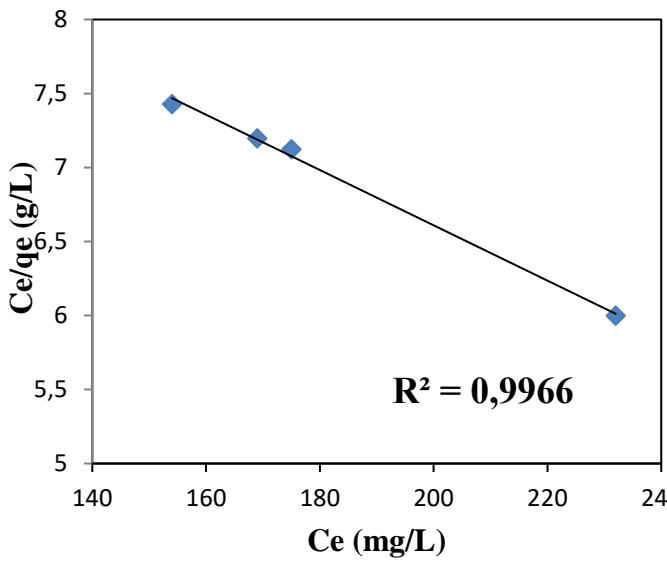
$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \quad (9)$$

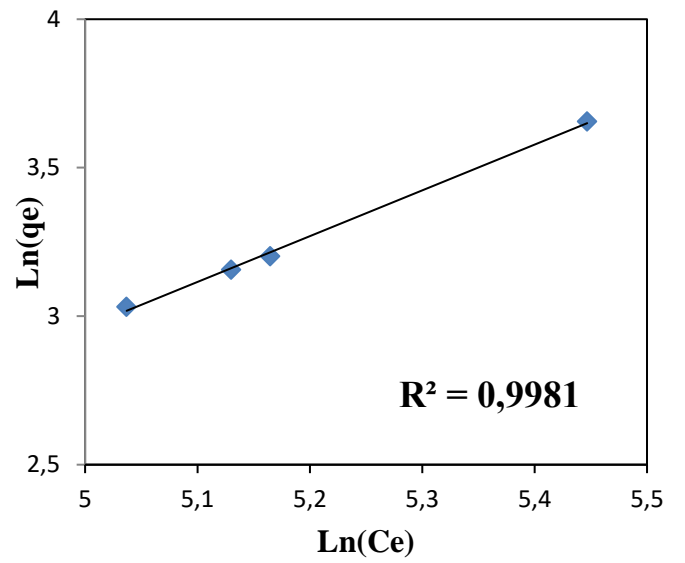
$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (10)$$

Burada, R, gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T, mutlak sıcaklık (K), K_{DR}, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti, q_m, teorik adsorpsiyon kapasitesi ve ε, Polanyi potansiyelini gösterir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmemize yardım eder. Eğer E değeri, 8-16 kJmol⁻¹ ise, adsorpsiyon prosesi iyon değişimi ile karakterize edilir, E < 8 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyon fiziksel, 20 < E < 40 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyon kimyasal olarak düşünülebilir (Gündüz ve Bayrak, 2017).

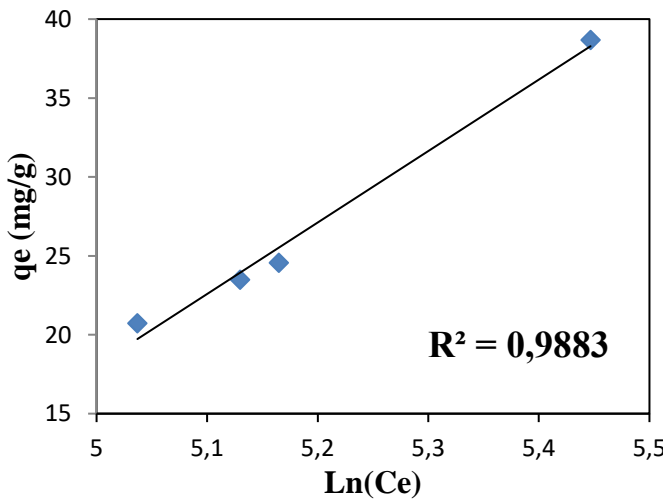
D-R izotermi incelenirken, Eşitlik [7-10] kullanılmıştır. Burada, potansiyel enerjinin karesine (ε²) karşı, lnq_e doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 1-d) ve bu doğrunun kayması ve eğiminden q_m ve K_{DR} sabitleri bulunmuştur (Tablo 2).



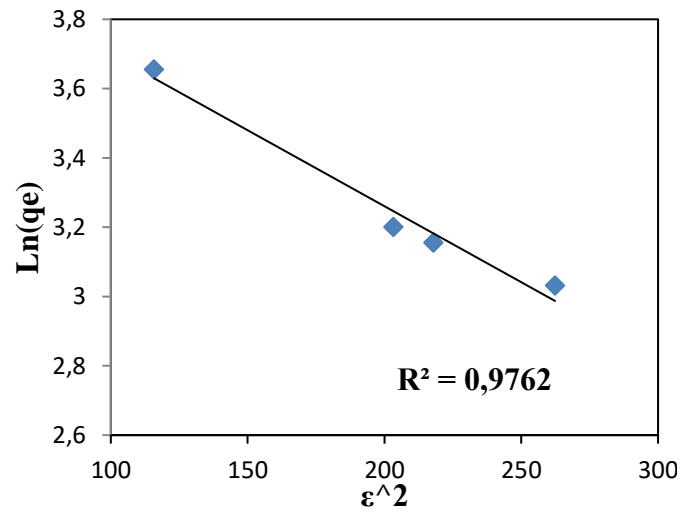
(a) Langmuir



(b) Freundlich



(c) Temkin



(d) Dubinin-Redushkevich

Şekil 1. İzoterm grafikleri (şartlar; temas süresi: 50 dakika, reçine ön kurutma süresi: 4 saat, adsorbent miktarı: ağırlıkça %6, sıcaklık: 28°C).

Şekil 1’de gösterilen izoterm eşitliklerinden elde edilen korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) kullanılarak, onların uygulanabilirliği değerlendirilmiş ve her bir izoterm için elde edilen R^2 değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 1’deki grafiklerin eğimleri ve kaymalarından faydalanılarak her bir izoterme ait sabitler belirlenmiş ve bu sabitler de Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Reçine ile biyodizelden suyun adsorpsiyonu için izoterm parametreleri (Şartlar; temas süresi: 50 dakika, reçine ön kurutma süresi: 4 saat, adsorbent miktarı: %6 (ağırlıkça), sıcaklık: 28°C).

İzoterm modeli	Parametre	Değeri
Langmuir	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	53.48
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0.0018
	R_L	0,284 (1398 mg/L için)
		0,260 (1578 mg/L için)
		0,251 (1649 mg/L için)
		0,178 (2553 mg/L için)
	R^2	0.997
Freundlich	$n (\text{g L}^{-1})$	0.65
	$K_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	0.0087
	R^2	0.998
Temkin	B_T	45.281
	$K_T (\text{L mg}^{-1})$	0.010
	R^2	0.988
Dubinin-Radushkevich	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	62.66
	$K_{DR} (\text{mol}^2 \text{j}^{-2})$	0.0044
	$E (\text{kJ mol}^{-1})$	0.011
	R^2	0.976

Reçine üzerine suyun adsorpsiyon izotermi, Tablo 2’de verilen deneysel şartlar altında ve 1398, 1578, 1649 ve 2553 mgL^{-1} su konsantrasyonlarına sahip biyodizel numuneleri kullanılarak incelenmiştir.

Dowex HCR-S katyonik reçinesi ile suyun adsorplanma prosesinin hangi izoterme uyduğunu belirlemek için, ilk olarak Şekil 1’de çizilen grafiklerin R^2 değerlerine bakılmıştır. Tablo 2 incelendiğinde, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi için R^2 değerlerinin, Langmuir ve Freundlich izotermi ile küçük olduğu görülmüştür. Bu nedenle, mevcut prosesin bu izotermle uyumuna karar verilmiştir. Ancak Langmuir ve Freundlich izotermi için R^2 değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle reçine ile su adsorpsiyon prosesinin bu iki adsorpsiyon izoterm grubundan hangisine girdiğini incelemek için, q_e teorik değerleri hesaplanmış ve q_e deneysel değeri ile karşılaştırılmış (Tablo 3) ve deneysel ve teorik q_e ’leri birbirine en yakın olan izoterm tercih edilmiştir. Tablo 3’deki deneysel q_e , $C_0=1398 \text{ mg/L}$ başlangıç konsantrasyonu baz alınarak hesaplanmıştır (Eşitlik 11). Ayrıca, Langmuir izotermi için teorik q_e , Eşitlik 1 ve Freundlich izotermi için teorik q_e ise Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmış ve bu değerler Tablo 3’de verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} xV \quad (11)$$

Burada, V, biyodizel hacmi (L) ve m, reçine miktarıdır (g)’dir.

Tablo 3. Langmuir ve Freundlich izotermi için deneysel ve teorik qe değerleri

Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi	
Deneysel qe	Teorik qe	Deneysel qe	Teorik qe
20.733	20.629	20.733	1.932

Tablo 3’ de görüldüğü gibi, Langmuir izotermi için deneysel ve teorik qe değerleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle, mevcut adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğuna karar verilmiştir. Ayrıca Langmuir izotermine ait önemli bir boyutsuz sayı olan R_L değerlerinin, 0.284, 0.260, 0.251 ve 0.178 oldukları görülmüştür. Bu değerler, $0 < R_L < 1$ olduğu için, kullanılan reçinenin adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermiştir. Freundlich izotermindeki, n değerinin 0.65 olması ($n < 1$) ve D-R izoterminde E değerinin 0.011 kJ/mol olması ($E < 8$ kJ/mol) olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Deneysel verileri farklı kinetik modellere uydurmak, adsorpsiyon hızını, prosesin modelini ve adsorbent/adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu hakkında tahmini bilgileri incelememizi sağlar (Elmorsi ve ark, 2014). Bu çalışmada yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmıştır (Gündüz ve Bayrak, 2017).

3.3.1. Yalancı Birinci Mertebeye Eşitliği

Yalancı birinci mertebeye eşitliği, adsorpsiyon prosesinin hız sabitini bulmak için Langergren ve Svenska tarafından verilmiştir (Eşitlik 12).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (12)$$

Burada, q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}), sırasıyla denge ve herhangi bir t süresindeki adsorpsiyon kapasiteleri ve K_1 (dakika^{-1}), yalancı birinci mertebeye hız sabiti (Rudzinski ve Plazinski, 2006).

Burada, t’ ye karşı, $\log(q_e - q_t)$ değerleri, iki farklı konsantrasyon için (1398, 1578 mg L^{-1}) doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 2-a) ve bu doğrunun eğimi ve kaymasından K_1 ve q_e değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 4’ de verilmiştir. Tablo 4’ deki sonuçlar, R^2 değerlerinin düşük, deneysel q_e değerlerinin ise hesaplanan q_e değerleri ile uyuşmadığını göstermektedir. Bu da bize, Dowex HCR-S reçine ile biyodizelden su adsorpsiyonunun yalancı 1 mertebeye kinetiğe uymadığını göstermektedir.

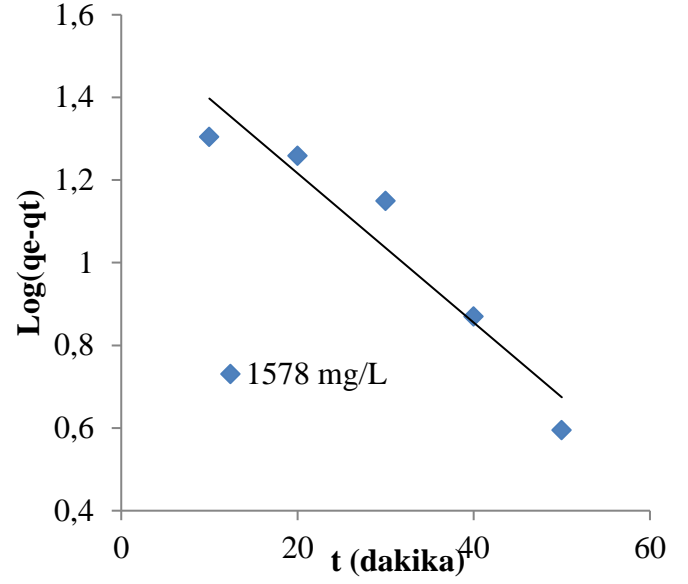
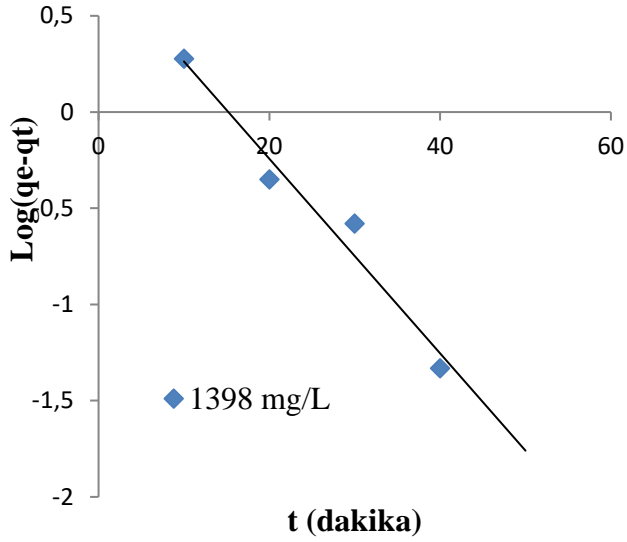
3.3.2. Yalancı İkinci Mertebeye Hız Eşitliği

Yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli şu şekilde verilebilir:

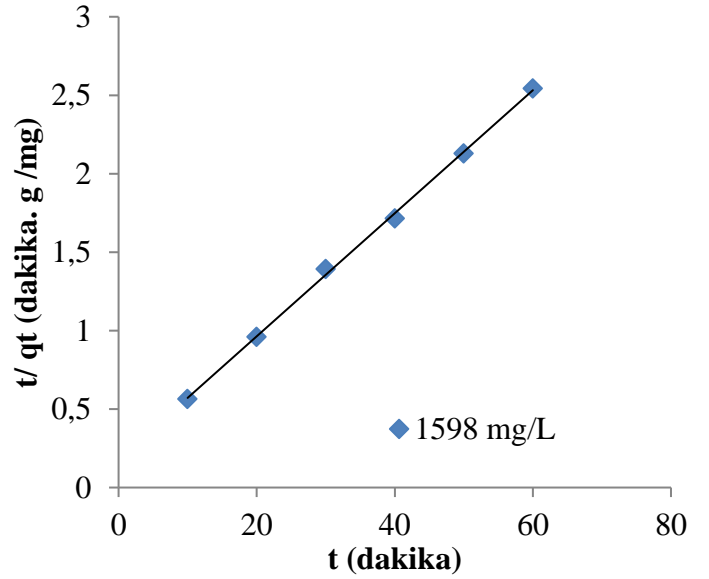
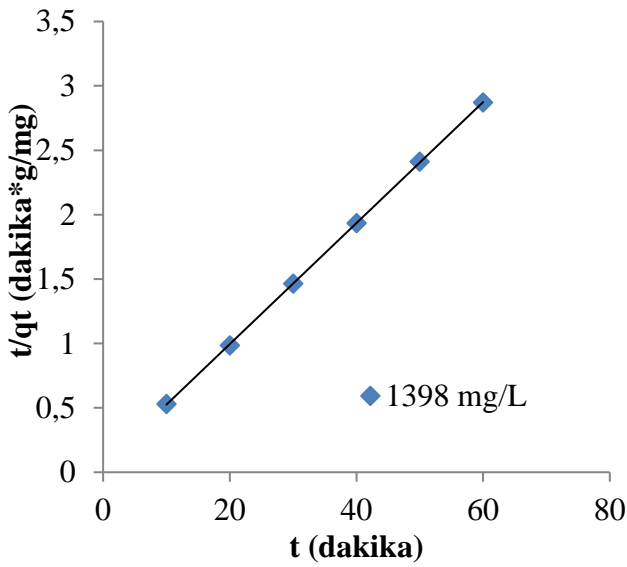
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) x t \quad (13)$$

Burada, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$), yalancı ikinci mertebeye hız sabitidir (Rudzinski ve Plazinski, 2006).

Burada, t’ ye karşı, t/q_t değerleri, iki farklı konsantrasyon için (1398, 1578 mg L^{-1}) doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 2-b) ve bu doğrunun eğimi ve kaymasından K_2 ve q_e değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 4’ de verilmiştir.



(a) Yalancı birinci mertebeye kinetik model



(b) Yalancı ikinci mertebeye kinetik model

Şekil 2. Kinetik modeller (şartlar; sıcaklık: 28°C, adsorbent miktarı: ağırlıkça %6, reçine ön kurutma süresi: 4 saat)

Şekil 2b' deki sonuçlar, çok yüksek R² değerlerine sahip doğrular göstermektedir. Buna ilaveten, deneysel qe değerleri ile hesaplanan qe değerleri arasında iyi bir uyum vardır (Tablo 4). Bu nedenle, yalancı ikinci mertebeye kinetik modelin bu proses için uygun olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 4. Reçine ile biyodizeldeki suyun adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetik parametreleri (sıcaklık: 28°C, reçine ön kurutma süresi: 4 saat, reçine miktarı: ağırlıkça %6).

Kinetik model	Kinetik parametreler			R ²
Yalancı birinci mertebeye	K ₁ (dakika ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹) (hesaplanan)	q _e (mg g ⁻¹) (deneysel)	
1398 mg/L	0.117	5.87	20.73	0.965
1578 mg/L	0.042	37.84	23.43	0.917

Yalancı ikinci meretebe	K ₂ (mg g ⁻¹ dak. ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹) (hesaplanan)	q _e (mg g ⁻¹) (deneysel)	R ²
1398 mg/L	0.040	21.28	20.73	1
1578 mg/L	0.009	25.51	23.43	0.99

3.4. Termodinamik Analizler

Termodinamik analizler, 15°C, 28°C, 40°C ve 50°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Burada K_D (dağılım katsayısı), adsorbent yüzeyinin ilgisini ortaya koyar. Gibbs serbest enerjisi, Eşitlik 15 kullanılarak bulunmuş ve Tablo 5’ de sunulmuştur.

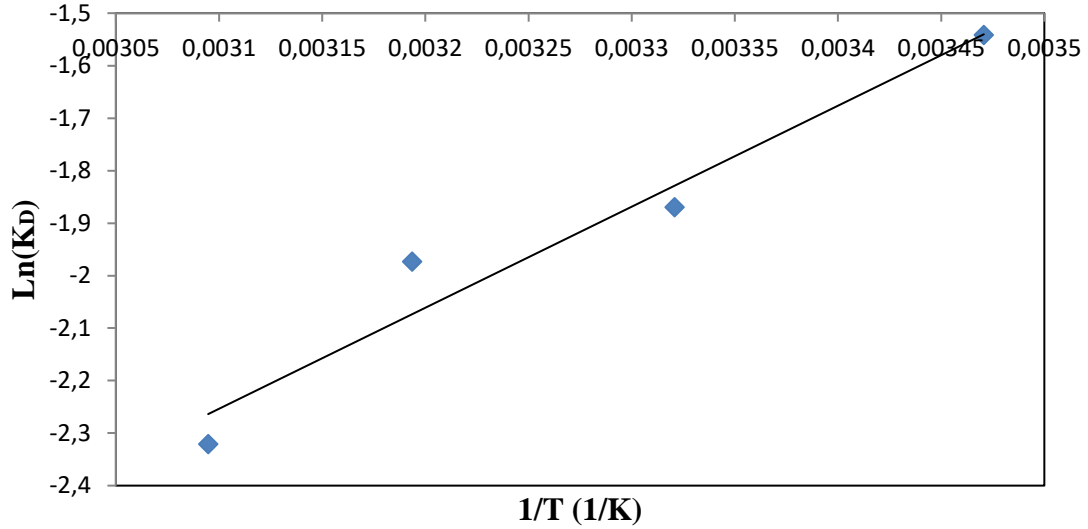
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (15)$$

ΔH° ve ΔS° değerleri, Eşitlik 16 (Van’t Hoff eşitliği) kullanılarak bulunmuştur.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

Burada, R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), gaz sabiti ve T (K), mutlak sıcaklıktır.

Burada, 1/T’ ye karşı lnK_D doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 3), elde edilen doğrunun eğimi ve kaymasından ise ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur (Tablo 5).



Şekil 3. Van't Hoff eşitliği grafiği

Tablo 5 incelendiğinde, $\Delta H^\circ < 0$ olması, bu prosesin ekzotermik olduğunu ve düşük sıcaklıkların adsorpsiyonun lehine olduğunu, ΔG° değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca ΔG° ’ ın mutlak değerlerinin 20 kJ mol⁻¹’ den daha büyük olması ise, Dowex HCR-S reçine ile biyodizeldeki suyun adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Li ve ark, 2019).

Tablo 5. Reçine üzerine suyun adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (°C)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
15	-16.00	0.07	-35.69
28	-16.00	0.07	-36.58
40	-16.00	0.07	-37.40
50	-16.00	0.07	-38.08

4. Sonuç

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan Dowex HCR-S reçine üzerine biyodizeldeki suyun adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmesi yapılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve en uygun izoterm Langmuir olduğu ve ayrıca kullanılan reçinenin adsorpsiyon için uygun olduğu bulunmuştur.
- Prosesin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.
- Termodinamik analizler, prosesin ekzotermik olduğunu, kendiliğinden gerçekleştiğini ve fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Kaynakça

- Alves, M.J., Cavalcanti, I.V., Resende, M.M., Cardoso, V.L., Reis, M.H. (2016). Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products*, 89, 119-127.
- Andrei, M. (2016). Aspects Related to the Purification of Biodiesel Synthesized in Alkaline Catalysis, *Revista De Chime*, 67(4), 791-795.
- Atadashi, I.M. (2015). Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, 54 (4), 1265-1272.
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M.N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3456-3470.
- Berrios, M., Martin, M.A., Chica A.F., Martin, A. (2011). Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, 88, 3625-3631.
- Çelik-Okumuş, Z., Doğan, T.H., Temur, H. (2019). Removal of water by using cationic resin during biodiesel purification. *Renewable Energy*, Accepted for publication.
- Dubinin, M., Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875.
- Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., Ismaiel, A.M. (2014). Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5, 1667-1681.
- Faccini, C.S., da Cunha, M.E., Aranda Moraes, M.S., Krause, L.C., Manique, M.C., Rodrigues, M.R.A., Benvenuti, E.V., Caramao, E.B. (2011). Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 558-563.
- Gündüz, F., Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Hayyan, M., Mjalli, F.S, Hashim, M.A., Alnashif, I.M. (2010). A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, 91, 116-120.
- Kanca, A., Temur, H. (2016). The effects of long-term storage on the cold flow properties and viscosity of canola-based biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(15), 2205-2210.
- Kusdiana, D., Saka, S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91 (3), 289-295.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Li, R., Liang, N., Ma, X., Chen, B., Huang, F. (2019). Study on the adsorption behavior of glycerin from fatty acid methyl esters by a tertiary amine-type anion exchange resin. *Journal of Chromatography A*, 1586, 62-71.
- Ma, F., Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Özgül-Yücel, S., Türkay, S. (2003). Purification of FAME by rice hull ash adsorption. *Journal of the American Oil Chemists's Society*, 80, 373-376.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006). Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16514-16525.
- Shadid, E.M., Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4732-4745.
- Shibasaki-Kitakawa, N., Kanagawa, K., Nakashima, K., Yonemoto, T. (2013). Simultaneous production of high quality biodiesel and glycerin from Jatropha oil using ion-exchange resins as catalysts and adsorbent. *Bioresource Technology*, 142, 732-736.
- Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). Recent Modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 217-222.
- Veljkovic, V.B., Bankovic-Ilic, I.B., Stamenkovic, O.S. (2015). Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 500-516.
- Wall, J., Van Gerpen, J., Thompson, J. (2011). Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes. *Transactions of the ASABE*, 54, 535-541.