

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT DESTEKLİ KATI BAZIK KATALİZÖR
VARLIĞINDA BİYODİZEL ÜRETİM SÜREÇLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Oylum SUNAL

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nezahat BOZ

KOCAELİ, 2009

**ÇİNKO OKSİT DESTEKLİ KATI BAZİK KATALİZÖR
VARLIĞINDA BİYODİZEL ÜRETİM SÜREÇLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oylum SUNAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22 MAYIS 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 14 TEMMUZ 2009

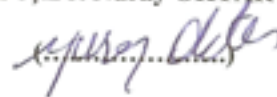
**Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Nezahat BOZ**

()

**Üye
Prof.Dr. A.Nilgün AKIN**

()

**Üye
Doç.Dr. Nuray OKTAR**

()

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisansımı yapmama büyük ölçüde vesile olan; bana güvenip inanarak üstlendiği araştırma projesine beni de dâhil eden ve gerek yüksek lisans öğrenimim, gerekse yürüttüğümüz proje çalışmaları süresince her anlamda bilgisi, tecrübesi ve danışmanlığını esirgemeyen, araştırmalarımı yürütebilmem için gerekli tüm imkân ve elverişli ortamı sağlayan, birlikte başarılı çalışmalara imza attığımız değerli hocam, tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nezahat BOZ'a her konuda gösterdiği üstün liderlik; insani anlayış, sabır ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca; her zaman tecrübeli görüş ve yönlendirmelerini yanımda hissettiğim, hiçbir desteğini eksik etmeyen, her türlü konuda bana yol gösteren, lisans ve yüksek lisans öğrenimim ve projemizin öncülerinden olan, bir diğer saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimle ilgili kıymetli yorum ve değerlendirmelerinden ötürü Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Nuray OKTAR'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana süregelen biyodizel konulu çalışmalarım; her türlü laboratuvar olanaklarını ve bu konu hakkındaki üstün tecrübe, fikir ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip, gerekli yerlerde bana yol gösteren ve daima çok yardımcı olan Arş. Gör. Ertan ALPTEKİN'e ve imkânlarını paylaşarak çalışmalarımın kolaylaşmasını sağlayan Sayın Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI'ya ve Kocaeli Üniversitesi Makine Eğitimi Bölümü Yakıt Laboratuvar'ına teşekkür ederim.

Çalışmalarım, laboratuvar olanaklarını, cihaz ve ekipmanlarını ve kıymetli bilgilerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü KARGEL Laboratuvar'ına, benzer konulu araştırmalar yürütmemiz sebebiyle, laboratuvarımızı ortak olarak kullandığımız ve bu vesileyle daima fikir alışverişi içinde bulunduğum, bilgilerini her zaman benimle paylaşıp yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Oğuzhan İLGEN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisansım süresince; her konuda paylaşım ve yardımlaşma içinde bulunduğum, daima yanımda olan, dostluğunu ve arkadaşlığını hiçbir zaman esirgemeyen, iki yıl süren yoğun çalışmalarımızı birlikte yürüttüğümüz çok kıymetli arkadaşım Kimya Mühendisi Miray KARA'ya teşekkür ederim.

Ağırlıklı olarak deneysel kökenli olan tez çalışmalarımı sürdürdüğüm, oluşumunda benim de içinde yer aldığım, her türlü olanaklarından faydalandığım Kocaeli

Üniversitesi Kimya Mühendisliği Alternatif Yakıtları Araştırma ve Geliştirme Birimi Laboratuvar'ına teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde gerekli altyapının sağlanmasında ve proje süresince bursumun sağlanmasında katkılarından dolayı 31 Ocak 2009 tarihinde tamamlanan TÜBİTAK 106M041 no.lu proje için TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak; iki yıllık bu yoğun ve zorlu süreçte, desteğini her zaman arkamda hissettiğim, maddi-manevi her türlü yardımlarıyla beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, beni bugünlere getiren aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER... ..	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
İNGİLİZCE ÖZET	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ALTERNATİF ENERJİLER	3
2.1. Biyodizel....	4
2.2. Biyodizel Kullanımının Yararları	5
3. BİYODİZEL ÜRETİMİ.....	8
3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonunun Esasları.....	10
3.1.1. Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden temel parametreler	10
3.1.1.1. Alkol cinsi	10
3.1.1.2. Yağ cinsi	11
3.1.1.3. Alkol/yağ oranı.....	12
3.1.1.4. Reaksiyon sıcaklığı	14
3.1.1.5. Reaksiyon süresi ve karıştırma hızı	15
3.1.1.6. Katalizör cinsi ve yükleme miktarı	17
3.1.1.7. Ortak çözücü	18
3.1.2. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizör tipleri	18
3.1.2.1. Heterojen katalizörler	19
3.2. Çinko Oksit	22
3.3. Çinko Oksit Destekli Heterojen Katalizör ve Eldesi	23
3.4. Biyodizelin Taşınması ve Depolanması.....	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
4.1. Kullanılan Kimyasallar....	25
4.2. Deneysel Sistem	30
4.2.1. Katalizör hazırlama sistemi.....	31
4.2.1.1. ZnO su tutma kapasitesi ölçümü	31
4.2.1.2. Empregnasyon (emdirme) sistemi.....	32
4.2.2. Biyodizel üretim (transesterifikasyon) reaksiyonu	33
4.3. Analiz Sistemleri	36
4.3.1. Katalizör özelliklerinin belirlenmesi.....	36
4.3.1.1. X – ışını kırınımı (XRD) analizi	36
4.3.1.2. Hammet baziklik analizi	36
4.3.2. Biyodizel özelliklerinin belirlenmesi	38

4.3.2.1. Ester içeriği ölçümü (GC Analizi)	38
4.3.2.2. Toplam gliserid (gliserol) analizi	40
4.3.2.3. Asit değeri ölçümü	40
4.4. Yakıt Analizleri	41
5. BULGULAR VE YORUMLAR	43
5.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu İçin Uygun Katalizör Seçimi....	44
5.1.1. Katalizör empregnasyon oranı	45
5.1.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	48
5.2. Transesterifikasyon Reaksiyon Parametreleri.....	51
5.2.1. Alkol/yağ oranı etkisi.....	51
5.2.2. Sıcaklık etkisi	54
5.2.3. Katalizör yükleme miktarı etkisi.....	55
5.2.4. Reaksiyon süresi etkisi.....	56
5.2.5. Karıştırma devri etkisi.....	57
5.2.6. Ortak çözücü etkisi.....	58
5.2.7. Alkol cinsi etkisi	59
5.2.8. Yağ cinsi etkisi	60
5.2.9. Katalizörün tekrar kullanımı ve ZnO & K ₂ CO ₃ ile yapılan reaksiyonlar	61
5.3. Yakıt Özellikleri.....	66
5.3.1. Kinematik viskozite....	66
5.3.2. Yoğunluk.....	67
5.3.3. Parlama noktası	67
5.3.4. Bakır şerit korozyon.....	67
5.3.5. Ester içeriği	68
5.3.6. Toplam ve serbest gliserol	68
5.3.7. Asit değeri	68
5.3.8. Distilasyon sıcaklıkları.....	69
5.3.9. Setan indeksi	69
5.3.10. Akma noktası ve donma noktası	69
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	77
KİŞİSEL YAYINLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1: Transesterifikasyon reaksiyonunun moleküler görünümü.....	9
Şekil 3.2: Çinko oksitin moleküler yapısı.....	22
Şekil 4.1. Katalizör hazırlama sistemi	31
Şekil 4.2: K_2CO_3/ZnO heterojen katalizörünü empregnasyon(emdirme) yoluyla hazırlama sistemi.....	32
Şekil 4.3: Dekantasyon (biyodizelin faz ayrımı).....	33
Şekil 4.4: Biyodizel üretim reaksiyonu (transesterifikasyon) sistemi.....	34
Şekil 4.5: Biyodizel üretim süreci genel akım şeması	35
Şekil 4.6: Hammett analizi.....	37
Şekil 4.7: GC analiz sistemi (biyodizelin ester içeriği ölçümü).....	39
Şekil 4.8: Ester içeriği ölçümü (GC analizi)	39
Şekil 4.9: Yakıt analizleri.....	42
Şekil 5.1: Empregnasyon oranının ester dönüşümüne etkisi	46
Şekil 5.2: K_2CO_3/ZnO katalizörlerinin XRD analizleri	48
Şekil 5.3: Kalsinasyon sıcaklığının ester dönüşümüne etkisi	49
Şekil 5.4: Kalsinasyon sıcaklığının %25 K_2CO_3/ZnO katalizörü üzerindeki etkisi ..	50
Şekil 5.5: Kalsinasyon işleminin K_2CO_3/ZnO katalizörü üzerindeki etkisi.....	51
Şekil 5.6: Alkol/yağ oranının ester dönüşümüne etkisi	53
Şekil 5.7: Reaksiyon sıcaklığının ester dönüşümüne etkisi	55
Şekil 5.8: Katalizör yükleme miktarının ester dönüşümüne etkisi	56
Şekil 5.9: Reaksiyon süresinin ester dönüşümüne etkisi	57
Şekil 5.10: Karıştırma devrinin ester dönüşümüne etkisi	58
Şekil 5.11: Ortak çözücü kullanımının ester dönüşümüne etkisi.....	59
Şekil 5.12: Alkol cinsinin ester dönüşümüne etkisi	60
Şekil 5.13: Yağ cinsinin ester dönüşümüne etkisi	61
Şekil 5.14: Katalizörün tekrar kullanımının ester dönüşümüne etkisi	62
Şekil 5.15: ZnO ve K_2CO_3/ZnO katalizörünün SEM fotoğrafları	64
Şekil 5.16: ZnO ve K_2CO_3 ile yapılan reaksiyonlar.....	65

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1: Katalizör hazırlamak için kullanılan kimyasallar	25
Tablo 4.2: Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan kimyasallar.....	26
Tablo 4.3: Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar.....	27
Tablo 4.4: Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar	28
Tablo 4.5: Hammett baziklik analizinde kullanılan indikatörler....	29
Tablo 4.6: Hammett analizinde kullanılan diğer kimyasallar	29
Tablo 4.7: GC analizi için gerekli kimyasallar	30
Tablo 4.8: Numunenin asit değerine göre toplam gliserol tayininde kullanılması gereken miktar.....	40
Tablo 5.1: Sentezlenen ZnO katalizörlerinin baziklik ve katalitik performansları	44
Tablo 5.2: Emregnasyon oranlarına göre katalizörlerin Hammett karakterizasyonu	47
Tablo 5.3: Kalsinasyon sıcaklıklarına göre katalizörlerin Hammett karakterizasyonu.....	49
Tablo 5.4: Alkol/yağ oranı ile metil ester dönüşümünün değışimi.....	53
Tablo 5.5: Sıcaklık ile metil ester dönüşümünün değışimi	54
Tablo 5.6: Katalizör miktarı ile metil ester dönüşümünün değışimi.....	56
Tablo 5.7: Tekrar kullanım katalizörü ve ZnO & K ₂ CO ₃ 'ün Hammett karakterizasyonu.....	66
Tablo 5.8: Kanola yağı biyodizelinin yakıt özellikleri.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- YAME : Yağ asidi metil esteri
FAME : Fatty asid methyl ester
GC : Gaz kromotografisi
XRD : X-ışını kırınımı
FID : Alev iyonizasyon dedektörü
THF : Tetra hidrofuran
IPA : İzopropil alkol
ODTÜ : Orta doğu teknik üniversitesi
GÜMMF: Gazi üniversitesi mühendislik mimarlık fakültesi
ASTM : American Society for Testing Materials

ÇİNKO OKSİT DESTEKLİ KATI BAZIK KATALİZÖR VARLIĞINDA BİYODİZEL ÜRETİM SÜREÇLERİ

Oylum SUNAL

Anahtar Kelimeler: ZnO, K₂CO₃/ZnO Katı Bazik Katalizörü, Transesterifikasyon, Empegnasyon, Kalsinasyon, Yakıt Özellikleri, Metil Ester

Özet: Bu çalışmada, bitkisel yağların transesterifikasyonunda kullanılan K₂CO₃/ZnO heterojen katalizörü, empregnasyon metodu ve bunu takip eden kalsinasyon işlemi ile hazırlandı. K₂CO₃ 'ün ZnO üzerine yükleme oranı, kalsinasyon sıcaklığı, metanol/yağ molar oranı, transesterifikasyon reaksiyonu sıcaklığı ve zamanı ve katalizör konsantrasyonu çalışmanın parametrelerini teşkil etti. Ayrıca; reaksiyonda kullanılan alkol tipleri, bitkisel yağ tipleri ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği de araştırılan konular arasında yer aldı. %25 ağırlıkta K₂CO₃ yüklemesi, 600°C kalsinasyon sıcaklığı, 65°C'de 9 saat reaksiyon süresi, %3 ağırlıkta katalizör miktarı ve 6/1 molar metanol/yağ oranı olarak belirlenen katalizör hazırlama ve transesterifikasyon reaksiyonu koşullarında %97,7 oranında bir metil ester verimi elde edildi. Bitkisel yağın biyodizele elde edilen bu yüksek oranda ki dönüşümü, katalizör yüzeyinin nispeten yüksek olan bazikliği ile ilişkilendirildi (3,132 mmol/g). Kanola yağı metil esterinin; ester içeriği, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, bakır şerit korozyonu, toplam ve serbest gliserol, asit değeri, distilasyon sıcaklıkları, akma noktası, donma noktası ve hesaplanmış setan indeksi gibi yakıt özellikleri de test edildi. Hesaplanmış setan indeksi 62,7 olarak bulundu. Akma noktası (-10°C) ve donma noktası (-12,8°C) ise No.2 dizel yakıtından daha düşük değerlerde bulundu. Sonuçlar, üretilen kanola yağı metil esterinin güvenli bir şekilde alternatif dizel yakıtı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

BIODIESEL PRODUCTION PROCESSES IN PRESENCE OF ZINC OXIDE SUPPORTED SOLID BASE CATALYST

Oylum SUNAL

Keywords: ZnO, K₂CO₃/ZnO Solid Base Catalyst, Transesterification, Impregnation, Calcination, Fuel Properties, Methyl Ester

Abstract: In this work K₂CO₃/ZnO heterogeneous catalyst for transesterification of vegetable oils was prepared by impregnation method following calcination. The ratio of K₂CO₃ to ZnO, calcinations temperature, molar ratio of methanol/oil, transesterification reaction temperature and time, and the concentration of the catalyst were used as the parameters of the study. The type of alcohols, the type of vegetable oils and reusability of the catalyst was also investigated. A methyl ester yield of 97.7 was obtained under the catalyst preparation and transesterification conditions of K₂CO₃ loading of 25 wt%, calcination temperature of 873 K, 9 h of reaction time at 338 K and using 3 wt% catalyst and molar ratio of methanol/oil of 6/1. This high conversion of vegetable oil to biodiesel is considered to be associated with the achieved relatively high basicity of the catalyst surface (3.132 mmol/g). Fuel properties of canola oil methyl ester were tested including ester content, density, viscosity, flash point, copper strip corrosion, total and free glycerol, acid value, distillation temperatures, pour point, freezing point and calculated cetane index. Calculated cetane index was found to be 62.7. Pour point (−10°C) and freezing point (−12.8°C) values were found to be lower than No.2 diesel fuel. The results showed that the produced canola oil methyl ester can safely be used as an alternative diesel fuel.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu, son yüzyıllarda buharlı motorların ve elektriğin keşfiyle var oluşundan bu yana en büyük gelişimini göstermiştir. Geliştirilen teknolojiler ve sanayi devrimi insanlığa bilimin öncülüğünde yeni bir dünya sunmaktadır.

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada göz önünde tutulması gereken önemli bir başka konu da, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. Başka bir değişle doğaya, acımasızca davranan insanoğluna doğanın da tepkisi; sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin su seviyesinin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok şiddetli olacak ve bu olaylarda birçok insan yaşamını kaybedecektir.

Çağımızda yeni veya yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği artmakta, bir kısmı ekonomik alternatiflik açısından değer kazanmakta, bir kısmı üzerinde ekonomik analizler yapılmakta ve her gün başka enerji kaynakları ortaya çıkmaktadır. Bu kaynakların neredeyse tamamının ortak yönü çevreye kısa ve uzun vadede olumsuz etki oluşturmamasıdır. Biyodizel yakıtı bu kapsamda en yeniler arasındadır. 1992 yılında pazar piyasasına sunulan biyodizel enerji kaynağı olarak önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır.

Geleceğin alternatif enerji kaynaklarından biri olarak görülen biyodizel, biyodizel kullanımının avantajları 2.Bölüm'de açıklanmıştır.

Biyodizel üretim teknikleri içinde en çok ön plana çıkan ve yaygın olarak kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu yolu ile biyodizel eldesidir. 3.Bölüm'de; biyodizel üretiminde kullanılan temel metotlar ve bu metotların dâhilinde transesterifikasyon

yöntemi, bu yöntemin esasları ve transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden temel parametreler incelendikten sonra, bu çalışmanın kapsamında olan çinko oksit destekli heterojen katı bazik K_2CO_3/ZnO katalizörünün sentezi, bu katalizörün sentezinde kullanılan temel kimyasallar bileşenler ZnO ve K_2CO_3 bileşikleri hakkında kısaca bilgiler, biyodizelin yakıt özellikleri hakkında genel bilgiler ve uygun koşullarda nasıl taşınması ve depolanması gerektiği anlatılmıştır.

4.Bölüm'de, sentezlenmiş ZnO/K_2CO_3 katı bazik katalizörünü kullanarak optimum reaksiyon koşullarında kanola yağı metil esterlerinin elde edilmesi ve yakıt özelliklerini incelenmesi açıklanmıştır. Bu doğrultuda; yakıt özelliklerinden ester içeriği, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, bakır şerit korozyonu, toplam ve serbest gliserol, asit değeri, distilasyon sıcaklıkları, akma noktası, donma noktası ölçülmüş olup, setan içeriği hesaplanmıştır. Bu özellikler ASTM D 6751 ve EN-14214 standartları ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen tüm sonuçlara ve sonuçlar hakkındaki detaylı analiz ve yorumlara 5.Bölüm'de yer verilmiştir.

Son bölümde ise sonuçlar toparlanmış ve yapılacak diğer çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

2. ALTERNATİF ENERJİLER

Gelişen teknoloji yaşamın her basamağında kendini gösterirken geliştirilen teknolojiler için enerji ihtiyacı da git gide büyümektedir. Şu ana kadar büyük çoğunluğunun giderek tükenmekte olan fosil yakıtlarla karşılandığı bu enerji ihtiyacı için yeni kaynaklar bulunmalıdır. Bu amaç doğrultusunda tüm dünyada enerjiyi yoğun olarak kullanan sektörler, Ar-Ge faaliyetlerini, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırmışlardır ve halen çalışmalar yürütülmektedir. Birçok enerji kaynağı üzerinde çalışmalar yapılırken artan çevre bilinciyle araştırılan bu alternatif kaynakların temiz ve yenilenebilir olmasına önem verilmektedir. Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidrojen, hidro-elektrik ve biyokütle ve dalga enerjisi hepimizin bildiği ve yararlandığı doğal ve temiz enerji kaynaklarıdır.

Günümüzde motorlu taşıt endüstrisinin temel enerji kaynağı petrol ürünleridir. Dünya petrol rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması, siyasi ve ekonomik nedenlerden dolayı zaman zaman petrol krizleri yaşanmasına neden olmuştur. Petrol kaynağındaki olumsuzluklar, alternatif yakıtların kullanımının yaygınlaştırılması ve geliştirilmesine neden olmuştur.

Alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkan yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyel sahibi “Biyokütle”dir. Ana bileşeni karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddelere “Biyokütle Enerji Kaynağı”, ve bunlardan elde edilen enerjiye ise “Biyokütle Enerjisi” denmektedir. Biyokütle kökenli en önemli alternatif enerji kaynağı ise Biyoyakıt olarak da isimlendirilen Biyodizeldir. Biyodizel kullanımı; ekonomik olması, çevre kirliliği açısından daha temiz bir yakıt olması ve dışa bağımlılık yerine öz kaynaklardan elde edilerek ülke ekonomisine çok yönlü katkıda bulunması açısından önem kazanmaktadır.

İçinde yaşadığımız dönem klasik bir deyimle, konvansiyonel olarak bilinen kullanımdaki enerji kaynaklarının riskinin arttığı bir sürecin başlangıcıdır. Bu risk

birçok faktörü içerir. Birincisi, klasik enerji kaynaklarının birçoğu hesaplanan yaklaşık bir süre sonunda tükenecektir. İkincisi, bu tür kaynaklar çevre için büyük ve geri dönüşümü olmayan tehlikeler yaymaktadır. Üçüncüsü, klasik enerji kaynaklarının artan ihtiyacı ve gelişen teknolojiyi beslemekte yetersiz kalmasıdır. Sonuncusu ve en önemlisi, gelişmiş ülkeler enerji çeşitliliğini artırmakta, yaymakta ve belli enerji kaynağı türlerine büyük oranlarda bağımlı olmamaya çalışmaktadır.

Türkiye gibi geçmişte petrol, günümüzde petrol ve doğalgaz, gelecekte doğalgaz bağımlısı olacak bir ülkenin bugünü ve geleceği açısından bu felsefenin önemi daha da artmaktadır.

2.1. Biyodizel

Biyodizel; bitkisel yağlar, kullanılmış katı veya sıvı yemeklik yağlar veya hayvansal yağlardan üretilen, dizel alternatifi bir yakıttır. Bitkilerin bünyelerinde ki yağlar, güneş ışığı ve hava gibi doğal faktörler etkisiyle oluştuğu için ve bu durum, ekin alanlarında her sene tekrarlanabilen doğal bir süreç olduğu için, bu bitkisel yağlar yenilenebilir bir özellik kazanmaktadırlar. Hayvansal yağlar da; hayvanların bu bitkilerin yağlarını ya da başka yağları tüketmesiyle oluştuğu için, yenilenebilir olarak nitelendirilmektedirler. Kullanılmış yemeklik yağlar ise; çoğunlukla bitkisel yağlardan oluşmakla birlikte, aynı zamanda hayvansal içerikli de olabilirler. Dolayısıyla kullanılmış yemeklik yağlar hem geri dönüştürülebilir, hem de yenilenebilirlerdir.

Biyodizel üretim süreçleri; sıvı ve katı yağları, uzun zincirli mono alkil esterleri ya da biyodizel olarak adlandırılan kimyasallara dönüştüren süreçlerdir. Bu kimyasallar aynı zamanda yağ asidi metil esterleri (YAME) olarak da isimlendirilmektedirler. İdeal şartlarda ki bir üretim sürecinde; 1 mol yağ (trigliserit) uygun bir katalizör eşliğinde 3 mol kısa zincirli bir alkolle (genellikle metanol) ile reaksiyona girerek, 3 mol ester (biyodizel) ve 1 mol gliserol (gliserin) oluşturmaktadır. Gliserin biyodizel sürecinin bir yan ürünüdür.

Biyodizel oluşum sürecinden geçmemiş; işlenmemiş veya rafine edilmiş bitkisel yağlar ve geri dönüştürülmüş katı yağlar, biyodizel değildirler ve direk kullanımlarından kaçınılmaları gerekir. Araştırmalar; Sıkıştırma ateşlemeli motorlarında %10 - %20 aralığındaki düşük oranlarda dahi bitkisel yağ ve katı yağların kullanımının; uzun dönemde motor tıkanıkları, motor yağlayıcılarında katılaşma ve başka benzer bakım problemleri gibi motor ömrünü kısaltan sorunlara yol açtığını göstermiştir. Bu sorunlar çoğunlukla; ham yağların, dizel yakıtının viskozite özelliklerine göre tasarlanmış motor ve enjektörlerin verimli çalışabildiği viskozite değer aralığına kıyasla çok daha yüksek bir viskozite oranına sahip oluşundan ileri gelmektedir. Bu tür viskozite kökenli problemleri önleyebilmek için de; bitkisel yağlar veya diğer yağlar biyodizele dönüştürülmelidir. Bu dönüşüm sürecinde; yağların viskozitesi düşerek geleneksel dizel yakıtına yakın değerlere ulaşmaktadır.

2.2. Biyodizel Kullanımının Yararları

Biyodizelin, yakıt özellikleri bakımından petrol kökenli dizele kıyasla birçok avantajı vardır.

Petrol kökenli dizel yakıtına kıyasla biyodizelin parlama noktası daha yüksektir. Dolayısıyla biyodizel kullanma, taşınma ve depolanma açısından daha güvenli bir yakıttır.

Biyodizel, dizel yakıtına göre emisyonlar, setan sayısı, parlama noktası ve yağlayıcı özelliği bakımından daha üstündür.

B100 (%100 biyodizel), aromatik içermeyen ve yapısında yaklaşık %11 oksijen içeren alternatif bir dizel yakıtıdır. Yakıttaki bu oksijen varlığı sayesinde, yakıtta yanmanın daha çok olması ve yanmamış yakıt emisyonlarının miktarının azalması sağlanmaktadır. Bu özellikleri ile birlikte biyodizel, dizel yakıtına belirli oranda eklenerek kullanıldığında, egzoz emisyonlarından CO, HC ve partikül miktarında

azalma tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra, NOx emisyonlarında ve özgül yakıt sarfiyatında artış gözlemlenmektedir [1].

Biyodizelin avantajlarından biri de yağlayıcı özelliğidir. Özellikle düşük sülfürlü dizel yakıtlarında azalan yağlayıcılığı biyodizel kullanarak arttırmak mümkündür. Biyodizelin yağlayıcılığını etkileyen ana bileşikler yağ asidi metil esterleri ve monogliseritlerdir. Dizel yakıtına %1-2 oranında katılarak oluşturulan biyodizel karışımlarında bile dizel yakıtının yağlayıcılığının artması sağlanmıştır. Motor üreticileri motordaki hareketli parçaların özellikle yakıt pompalarının erken aşınmasının önlenmesi bakımından yakıtların yağlayıcı özelliğine önem vermektedirler.

Biyodizelin yapısında bulunan sülfür miktarı 15 ppm'den daha az bazen de yaklaşık olarak sıfır düzeyindedir. Yakıtların içinde bulunan sülfür yanma sonucu havadaki nem ile birleşerek asit yağmurlarına sebep olur. Biyodizelin içinde sülfür bulunmaması çevreci bir yakıt olduğunu göstermektedir.

Biyodizel doğada %99,6 oranında biyolojik olarak parçalanabilir. Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri kolayca ve hızla parçalanarak bozunur. Biyodizel suya bırakıldığında 28 günde %95'i bozulurken, dizel yakıtının sadece %40'ı bozulabilmektedir [1].

Motor yakıtı özelliği yönünden ise, biyodizelin ısı değeri dizelin değerine oldukça yakın olup, biyodizelin setan sayısı normal dizel yakıtından daha yüksektir. Setan sayısı, dizel yakıtının enjektörden püskürtülmesi ile birlikte kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir göstergesidir. Biyodizel kullanıldığında motor daha az vuruntulu çalıştırdığından, motorun ömrünün kısa olması söz konusu değildir.

Biyodizel kanserojen madde ve kükürt içermez, çevre dostudur. Kullanımı kolaydır, mevcut dizel motorlarda herhangi bir modifiye yapılmasını gerektirmez. Özellikle B20 (%20 biyodizel - %80 dizel karışımı) ve daha düşük biyodizel karışımlarının kullanımında hiçbir yeni ekipmana veya ekipman modifikasyonuna gerek

duyulmadığı gibi, bu biyodizel dizel tanklarında depolanabilerek dizel pompalarıyla da pompalanabilir. Bu özelliği nedeniyle, ulaştırma sektöründe kullanımı yaygın olarak gelişmektedir. Gerek tarım makineleri üreticileri gerekse otomobil üretici firmalar biyodizeli yakıt olarak araçlarında kullanma garantisi vermişlerdir.

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte % 4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunun bir yan ürünü olarak, reaksiyon sonunda çıkan ürünlerden biri de gliserindir. Gliserin, kozmetik ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılan bir kimyasal maddedir.

3. BİYODİZEL ÜRETİMİ

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilmelerini sağlamak amacı ile iki yönde çalışmalara ağırlık verilmiştir. Bunlardan biri, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi diğeri de motor ayarlarının değiştirilmesidir. Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi konusundaki çalışmaların ağırlığını, bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması oluşturmaktadır. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden uygulamada en çok kullanılan kimyasal yöntemdir. Kimyasal yöntemde kendi arasında; seyreltme (inceltme), mikroemülsiyon oluşturma, piroliz (ayırıştırma) ve transesterifikasyon olarak dörde ayrılmaktadır.

Kimyasal yöntemler içerisinde en fazla kullanılan seyreltme (inceltme) ve transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemler içinde sadece transesterifikasyon yöntemi biyodizel olarak adlandırdığımız, yağların alkil esterlerinin olduğu reaksiyon ürünlerini vermektedir.

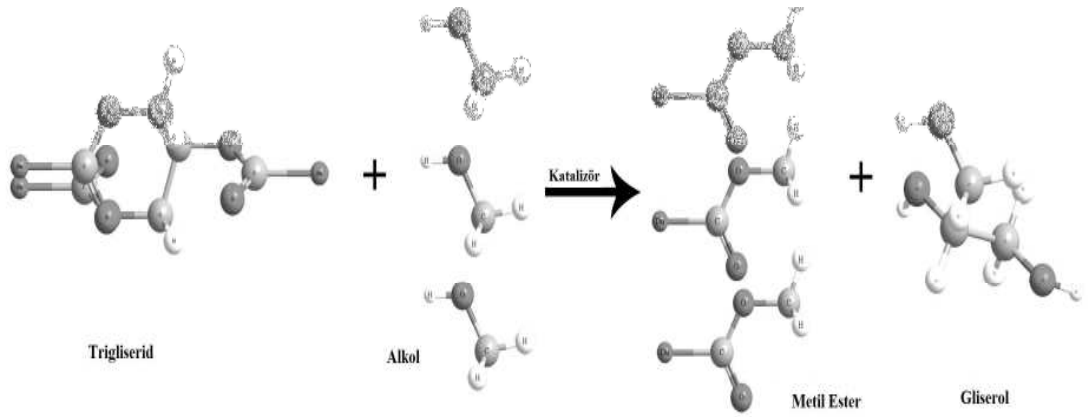
Seyreltme (inceltme) yöntemi: Bu yöntem bitkisel yağların belirli oranlarda dizel yakıtına karıştırılması olarak tanımlanır. Uygulamada yaygın kullanılan B20 yakıtı, Dizel içerisine %20 oranında bitkisel yağ katılarak elde edilir. Bu şekilde elde edilen yakıtın dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük olduğu ve performans değerlerinin de dizel yakıtına yakın olduğu belirlenmiştir.

Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi: Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi, metanol ya da etanol gibi kısa zincirli alkollerle bitkisel yağın mikroemülsiyon durumuna getirilmesi ile viskozite değerinin düşürülmesi işlemidir. Bu yöntemde, alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle mikroemülsiyonunda setan sayısının düşük olması, düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesi sakıncaları olarak görülmektedir. Tepkime sırasında düşük kaynama noktalı bileşenlerin buharlaşarak patlamasıyla sprey karakteristikleri iyileşir. Bütanol, hekzanol ve oktanol ile

gerçekleştirilen bütün mikroemülsiyonlar da dizel yakıtları için uygun en düşük viskoziteler elde edilir.

Piroliz (ayırıştırma): Piroliz yönteminde, moleküller yüksek sıcaklıkta daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntem sayesinde viskozite oldukça düşürülmekte; fakat işlemler ek gider gerektirmektedir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için iki yöntem vardır. Bunlardan birincisi, bitkisel yağları ısı etkisi ile kapalı bir kaptan parçalamak; diğeri ise standart ASTM distilasyonu ile ısı parçalanma etkisinde tutmaktır.

Transesterifikasyon yöntemi: Bitkisel yağların, dizel yakıt alternatifi olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntemdir. Bu yöntem alkollerle reaksiyonu adı da verilmektedir. Transesterifikasyon, bitkisel yağın küçük molekül ağırlıklı alkolle bir katalizör eşliğinde gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyon sonucu biyodizel elde edilmektedir. Trigliseridlerin alkolle transesterifikasyonu üç tane birbirini takip eden tersinir reaksiyon ile gerçekleşir Bitkisel yağlarda transesterifikasyon reaksiyonunu Şekil 3.1:'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Transesterifikasyon reaksiyonunun moleküler görünümü

3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonunun Esasları

Biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın yöntem transesterifikasyondur. Transesterifikasyon; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseridleri parçalayarak yani içindeki gliserolü alarak kullanılan alkollerdeki alkol radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir.

3.1.1. Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden temel parametreler

Transesterifikasyon reaksiyonunun birçok önemli değişkeni vardır. Her bir parametrenin reaksiyon üzerindeki etkisi ayrı ayrı ele alınmalıdır.

3.1.1.1. Alkol cinsi

Genellikle transesterifikasyon reaksiyonunda metanol, etanol, propanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında kinetik ve reaksiyon sonu ürünler açısından bazı farklılıklar vardır. Metanol ve etanol daha sık tercih edilmektedir. Özellikle metanol düşük fiyatı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden (polar ve kısa zincirli alkol) dolayı daha çok tercih edilmektedir. Metanol, trigliserit ile kolaylıkla reaksiyona girer ve homojen bazik veya heterojen bazik yapılı katalizörler kolaylıkla metanol içinde çözünür.

Freedman ve ark., soya yağının ester dönüşüm reaksiyonunda metanol, etanol ve bütanol kullanarak alkollerin reaksiyona etkisini incelemişler ve 1 saatlik reaksiyonun sonunda yaklaşık %96-98 oranında soya metil esteri elde etmişlerdir [2].

Çanakçı ve Van Gerpen, asidik katalizörlü reaksiyonlarda alkollerin etkisini incelemek için oda sıcaklığında metil alkollü sülfürik asit (%3) çözeltisi hazırlamışlardır. Çözelti soya yağına 60°C, 45°C ve 25°C'de eklenerek, atmosferik basınçta 48 ve 96 saat karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, alkol olarak bütanol kullanılan reaksiyonda en yüksek seviyede olmasına rağmen,

dönüşüm oranının beklenen seviyede olmadığı gözlemlenmiştir. Bunu da alkolün dallanmış bir yapıya sahip olması şeklinde yorumlamışlardır [3].

3.1.1.2. Yağ cinsi

Biyodizel üretiminde herhangi bir yağ asidi kaynağı kullanılabilir. Fakat bu yağların her biri farklı yağ asidi miktarlarına sahiptir. Uzun zincirli yağ asitlerinden ya da doymuş yağ asitlerinden hazırlanan esterler yüksek setan numarasına, yüksek bulutlanma noktasına sahiptir.

Biyodizelin yakıt özelliği yağ asidinin özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Öyle ki, yapılan küçük ölçekli çalışmalarda üretilen biyodizel elde edildiği bitkisel yağın adıyla anılmaktadır, 'kanola yağı metil esteri' gibi. Yağ asidinin özelliklerinin biyodizel üretimine uygunluğu göz önünde bulundurularak uygun yağ kullanımıyla istenilen standartlarda biyodizel üretimi yapmak mümkündür.

Yağ seçiminde bir diğer önemli durum ise yağdaki serbest yağ asidi miktarıdır. Yağdaki fazla serbest yağ asidi, fazla katalizör kullanımını gerektirdiği gibi alkali katalizörlerin kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonlarında sabunlaşmaya neden olur ve transesterifikasyon reaksiyonuna katılmazlar. Transesterifikasyon reaksiyonu boyunca serbest yağ asitleri alkali katalizörlerle sabun oluşturmak için bir araya gelecektir. Dekantasyon sürecinde oluşan bu sabunu diğer fazlardan ayırmak fazla miktarda asit gerektirmektedir.

Doğal bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar ekstrakte edilerek ya da preslenerek ham yağ şeklinde elde edilir. Bunlar genellikle serbest yağ asitleri, su ve diğer katkıları içerirler. Hatta işlenen bu ham yağlar yine de serbest yağ asidi ve su içerebilir. Serbest yağ asidi ve su içeriği, alkali ya da asit katalizör kullanılarak gliseridin alkol eşliğinde gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda kayda değer bir etkisi vardır. Ayrıca yağ asidi esterleri ve gliserolün ayrılmasına engel olurlar [4].

Yapılan bir çalışmada, ayçiçeği yağı kullanılarak transesterifikasyonla biyodizel üretimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre

ayçiçeği yağında biyodizel üretimi için en uygun şartlar; stokiyometrik oranda alkol yani 3/1; reaksiyonda kullanılan yağın %0.28'i kadar KOH katalizörü ve sıcaklık 70°C olarak belirlenmiş olup bu şartlar altında biyodizel verimi %96 olarak belirlenmiştir [5]. Başka ilginç bir çalışmada ise yağ kaynağı olarak tütün çekirdeği kullanılmış ve alkol/yağ oranı 6/1 alınarak 55°C'de NaOH katalizörü varlığında 90 dakika süren reaksiyonla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir [6].

Tüm bunların yanında biyodizel üretiminde kullanılacak yağın biyodizel üretiminin yapılacağı bölgedeki üretim potansiyeli ve üretim maliyeti de önemli bir parametredir. Biyodizel üretim maliyetini minimize etmek için kullanılan yağın üretime getireceği maliyet de göz önünde bulundurulmalıdır.

3.1.1.3. Alkol/yağ oranı

Ester ürünlerini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de alkol-trigliserit molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu, 1 mol gliserid ile 3 mol alkol reaksiyona girerek 3 mol yağ asidi esteri ile 1 mol gliserol oluşturur yani stokiyometrik olarak transesterifikasyon reaksiyonunu tamamlamak için molar olarak 3/1 oranında trigliserit/alkol gereklidir. Pratik olarak ester dönüşümünü maksimum edebilecek trigliserit-alkol oranı gereklidir ve bunu elde edebilmek için ideal reaksiyon oranından daha fazla oranlarda alkol kullanılmalıdır. Yüksek molar oranlı reaksiyonlarda çok daha kısa sürede daha yüksek oranda ester dönüşümü gerçekleşmektedir.

Genel olarak, molar alkol/yağ oranı biyodizel reaksiyonunda kullanılan katalizörün cinsi ile ilişkilidir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; asit katalizörlü transesterifikasyon daha düşük reaksiyon hızlarında (30 ~ 150:1) aralığında değişen yüksek oranlarda, baz katalizörlü reaksiyonlarda ise (6 ~ 15:1) aralığında alkol/yağ oranları ile isabetli sonuçlar elde edilmektedir.

Karışmadaki problemlerden dolayı kütle aktarımı sınırlandığında, kütle aktarım hızı tepkime hızından daha yavaştır. Bu nedenle biyodizel verimini yükseltmek için

stokiyometrik miktardan fazla alkol kullanılarak denge tepkimesinin biyodizel verimini arttırması sağlanır [7].

Çinko oksitin üzerine emdirilen alkali metallere modifiye edildiği, yağ olarak soya yağı ve alkol olarak metanolün kullanıldığı bir çalışmada, 3 mmol/g Li içeren Li/ZnO katalizörü ile katalizlenerek gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda, en yüksek metil ester verimini elde edebilmek için %5 katalizör miktarı, 65°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saatlik reaksiyon koşullarını 6:1-21:1 arasında değişen alkol/yağ aralıklarında denemişler ve 12:1 alkol/yağ molar oranında %96,3'lük metil ester verimi yakalamışlardır. 12:1 alkol/yağ mol oranının üstündeki oranlarda ester veriminin değişmediğini ve sabit kaldığını gözlemlemişlerdir [8].

Aynı temel girdiler kullanılarak yapılan bir başka çalışmada bu kez ZnO üzerine 2,5 mmol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{g}$ miktarında yapılan yüklemeye elde edilen heterojen katalizör kullanılarak, % 5 katalizör oranı, 65°C reaksiyon sıcaklığında 5 saat süren transesterifikasyon reaksiyonu için 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1 oranlarında 5 ayrı alkol:yağ oranı kullanılmıştır. En yüksek dönüşüm 12:1 alkol/yağ oranında yaklaşık %95 olarak elde edilmiştir [9].

%15 KF/ZnO heterojen katalizörünün transesterifikasyonunda, ağırlıkça % 3 katalizör miktarı kullanılarak soya yağı ile 3:1 stokiyometrik oranından başlanarak çeşitli alkol/yağ oranlarında 9 saatlik deneyler yapılmıştır ve %87 ile en yüksek metil ester dönüşümü 10:1 alkol/yağ oranında elde edilmiştir. 10:1 oranından daha fazla miktarda eklenen alkolün dönüşümde belirli bir etkisi olmadığı gözlemlendiği için optimum alkol:yağ oranı 10:1 olarak seçilmiştir [10].

Zn/I₂ katalizörü ve soya yağı ile yapılan bir çalışmada oldukça yüksek oranda metanol kullanımı söz konusudur. Alkol oranının artmasıyla ester dönüşümünde belirgin artışlar gözlenmiş olup, en iyi dönüşüm 42:1 oranında elde edilmiştir. Bu yüksek oran, aynı zamanda sülfonik asit gibi asit katalizörler eşliğinde ilerleyen reaksiyonlardaki gibi, yağın esterlere yüksek denge dönüşümünü arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Burada Zn/I₂ 'nin yüksek katalitiği reaksiyonda Lewis asidi gibi davranmıştır ve benzer bir Lewis asit mekanizması gözlenmiştir [11].

3.1.1.4. Reaksiyon sıcaklığı

Transesterifikasyon reaksiyonu kullanılan alkol ve yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Genelde reaksiyon alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa getirilir, bu sıcaklığa aynı zamanda o alkolün geri akış sıcaklığı ismi verilir.

Oda sıcaklığında da reaksiyon gerçekleşebilmektedir [12,13,14]. Encinar ve ark., sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Reaksiyonu %1 kütleli oranda NaMeO, %15 oranda metanol kullanarak, aynı reaksiyon süresinde ve sırasıyla 25, 40, 55 ve 60°C'de gerçekleştirdiklerinde sonuçta ester dönüşümünü sırasıyla %86, 90, 93, 94 oranında bulmuşlardır. Elde edilen sonuca göre, reaksiyon sıcaklığı alkolün kaynama noktası ile sınırlı olmakla birlikte, alkolün kaynama noktası arttıkça dönüşüm oranında da bir artış olduğu görülmüştür [15].

Sıcaklık etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, metanol ile pamuk yağı 12:1 oranında, %50, 36 KF/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde reaksiyona sokulmuştur. 3 saat süren reaksiyonlarda 50-68°C arasında değişen sıcaklıklarda metil ester veriminin nasıl değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça metil ester veriminin de arttığını tespit etmişlerdir ve 68°C'de en yüksek %93,2 metil ester verimi elde edilmiştir [16].

Trioleinin seçici transesterifikasyonunun gerçekleştirildiği başka bir çalışmada reaksiyon sıcaklığının triolein dönüşümü ve esterlerin verimleri üzerindeki etkileri, katalizör olarak K₂CO₃/Al₂O₃ kullanılarak incelenmiştir. Transesterifikasyon 273 K'de triolein dönüşümünün %70 olduğu sıcaklıkta yürütülmüştür. Dönüşüm, sıcaklığın 333 K'e artmasıyla neredeyse %100 artış göstermiştir. Diolein verimi artan reaksiyon sıcaklığı ile düşüş göstermekle birlikte, monoolein 296 K'de %43'lük bir maksimum verime ulaşmıştır. Gliserol verimi de 296 K altındaki sıcaklıklarda düşük iken, 363 K'de %89 maksimum değerine ulaşmıştır. 333 K'den yüksek reaksiyon sıcaklıklarında metil oleat verimi ise %93 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak, metil oleat ve gliserol sentezi için optimum reaksiyon sıcaklığı 333 K civarında olarak belirlenmiştir [17].

25 ve 100°C arasında değişen sıcaklıklarda soya yağı ve metanolü, %6,75 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile 6:1 alkol/yağ molar oranında, %10 katalizör miktarında 8 saat transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutmuşlar ve sıcaklık 25°C'den 70°C'ye doğru çıktıkça soya yağı dönüşümünün arttığını ve en yüksek dönüşümün 70°C'de %63 olduğunu görmüşlerdir. 70°C'nin üzeri sıcaklıklarda dönüşümün giderek düşmesini atmosferik basınçta kaynama noktası 64.7°C olan metanolün kaynama noktasının üzerinde buharlaşmasına ve dolayısıyla miktarının reaksiyon karışımı içerisinde azalmasına bağlamışlardır [18].

3.1.1.5. Reaksiyon süresi ve karıştırma hızı

Ester dönüşümü reaksiyon süresinin uzamasıyla artmaktadır. Çanakçı ve Van Gerpen, bir pilot ünite kurarak yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağların, biyodizel yakıtına dönüşümünde etki eden faktörleri inceledi. Oda sıcaklığında metil alkollü potasyum hidroksit (%1) çözeltisi hazırlayarak, 6:1 molar oranında ve 8 saatte transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirerek gliserin oranındaki değişimi gözlediler. 8 saatlik test süresinin her saatinde karışımından numune alarak gliserin oranını belirlediler. Ester dönüşümü arttıkça gliserin oranının azaldığını tespit ettiler [19].

Metanol ve etanol belirli sıcaklıkta trigliserit ile karışamaz. Kütle transferini arttırmak için reaksiyon mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılır. Reaksiyon süresince emülsiyonlar oluşur. Metanol kullanıldığında bu emülsiyonlar hızlı ve kolay bir şekilde düşük gliserollü ve yüksek metil esterli bir katman oluşturmak için bozunurlar. Etanol kullanıldığında ise bu emülsiyonlar daha kararlıdır ve esterlerin diğer fazlardan ayrılması ve saflaştırılması oldukça zordur. Emülsiyonlar ara ürün olan monogliseritlerden ve digliseritlerden oluşmaktadır. Bunlar polar hidroksil gruplarına ve polar olmayan hidrokarbon zincirlerine sahiptirler. Bu ara ürünler güçlü yüzey aktif ajanlardır ve bu ürünler kritik değerlere ulaştığında emülsiyonlar oluşmaktadır. Etanoldeki metanole göre daha büyük olan polar olmayan gruplar emülsiyonların kararlı olmasındaki kritik faktördür; ancak mono ve di-gliseritlerin konsantrasyonları az olursa emülsiyonlar kararsız hale gelir. Bu durum reaksiyonun mümkün olduğunca az mono ve di-gliserid konsantrasyonu ile yapılması gerektiğinin

ve reaksiyonda sabit hızda homojen bir karışımın sağlanmasının önemini işaret etmektedir [20].

KF/ZnO katalizörü ve soya yağı ile yapılan çalışmada, metanol geri akış sıcaklığında, %3 katalizör miktarı kullanılarak, 10:1 alkol:yağ oranında, 1 saatten 9 saate kadar olan zaman aralığında reaksiyon süresiyle birlikte ester dönüşümünün de yükseldiği görülmüş, 9 saatten sonra dönüşümün denge dönüşümüne yakın değerlerde neredeyse sabit bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir [10].

%5 miktarında $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /ZnO katalizörü katılan, 12:1 molar metanol:soya yağı oranında 65°C 'de yapılan biyodizel reaksiyonu 1-6 saat aralığında gözlenmiş ve 4. saatte yaklaşık %95 gibi bir dönüşüme ulaşıldığı ve bu saatten sonra dönüşümün sabit kaldığı görülmüştür. Böylelikle reaksiyonun optimum süresinin 4 saat olduğu söylenmiştir [9].

Yapılan bir çalışmada ETS-10 (Na, K) ve MgO katı bazik katalizörlerini kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağ olarak triasetin, alkol olarak da metanol kullanılmıştır. Alkol:yağ oranı molar olarak 6:1 'dir ve katalizör miktarları yağa göre ağırlıkça %2'dir. Reaksiyonlar 60°C 'de gerçekleştirilmiştir. ETS-10 katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda 14. dakikada %50, 60. dakikada %85, 240. dakikada %98 ve 480. dakikada %99 dönüşüm elde edilmiştir. MgO katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda ise 60. dakikada %4, 240. dakikada %10, 480. dakikada %19 dönüşüm elde edilmiştir. Her iki deneyde de reaksiyon süresi arttıkça metil ester dönüşümünün de arttığı gözlenmiştir [21].

Soya yağı ve metanolün, 3 mmol/g Li içeren Li/ZnO katalizörü ile 12:1 alkol:yağ molar oranında, ağırlıkça %5 katalizör katılarak 65°C 'de gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metil ester veriminin reaksiyonun 3 saatin sonunda %96.3 metil ester verimine ulaştığı, 3 saatten sonra dönüşümün sabit kaldığını gözlemlenmiştir [8].

Bitkisel yağın bazik katalizörlerle transesterifikasyon reaksiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, reaksiyon süresinin ester verimi üzerine etkisini gözlemek amacıyla, NaOH homojen katalizörü ve Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ heterojen katalizörleri ile iki deneme gerçekleştirilmiştir. Homojen ve heterojen katalizli her iki sistemde de 1 saatte maksimum biyodizel üretim verimine ulaşılmıştır. Homojen katalizör sisteminde elde edilen en yüksek biyodizel üretim verimi heterojen katalizör sisteminde elde edilen verimden yaklaşık %20 daha yüksektir. Homojen katalizör sistemi için optimize edilen reaksiyon koşulları benimsenmiş olduğu için, heterojen katalizör sistemindeki biyodizel üretim verimini maksimize etmenin yolları araştırılmıştır [7].

Yine aynı çalışmada; 3 tane ortak çözücü kullanılan ve çözücüsüz olarak yürütülen dört farklı sistemde, 6:1 metanol: bitkisel yağ oranında ve 60°C sıcaklıkta 1 g katalizör konarak, 2 saat süreyle yapılan reaksiyonlarda; 300, 600, 900, 1200 ve 1500 rpm hızlarında karışım sağlanarak, karıştırma hızının reaksiyon biyodizel verimine olan etkisine bakılmıştır. En düşük biyodizel verimini veren sistem olmasına rağmen, reaksiyon hızındaki artışla biyodizel veriminde olan artış arasında ki ilişki en belirgin şekilde THF eklenen sistemde gözlenmiştir. Bu çalışmada, n-hekzan biyodizel verimini %10 oranında arttıran en etkili ortak çözücü olmuştur fakat karıştırma hızının biyodizel verimi üzerinde hemen hemen hiç etkisi olmamıştır [7].

3.1.1.6. Katalizör cinsi ve yükleme miktarı

Transesterifikasyon reaksiyonuna giren katalizör miktarındaki artış daima metil ester verimindeki artışla sonuçlanmayabilir. Reaksiyon karışımına giren katalizör yükleme miktarını arttırırken, katalizör ve reaktanlardan oluşan karışım çok viskoz hale gelmeye başlar ve bu da karışım problemlerini ve daha iyi bir karışım sağlanabilmesi için daha yüksek güç tüketimi gereksinimini doğurur. Başka bir açıdan da, eğer katalizör miktarı yeterli olmaz ise maksimum ürün verimine ulaşılamaz. Bu tür sıkıntıları önleyebilmek için, üzerinde çalışılan transesterifikasyon reaksiyonu için optimum bir katalizör yükleme miktarı araştırılmalıdır [7].

Li/ZnO katalizörünün, soya yağı ve metanol ile 12:1 alkol/yağ molar oranında, 65°C metanol geri akış sıcaklığında yapılan 3 saatlik transesterifikasyon reaksiyonunda ve reaksiyon kabına yağın ağırlığına göre %1-11 aralığında katalizör yüklemesi yapılmıştır. Katalizör miktarı %1'den %5'e arttırıldıkça biyodizel ester veriminin de arttığını, en yüksek metil ester veriminin %5 katalizör miktarında %96.3 olduğunu ve %5 katalizör miktarının üstüne çıkıldıkça ester veriminin düştüğü gözlenmiştir [8].

3.1.1.7. Ortak çözücü

Çözücüler transesterifikasyon reaksiyonunun temel girdilerinden biri değildir. Ancak biyodizel reaksiyon karışımında alkol ve yağ bir emülsiyon oluşturduğundan bu karışımın heterojen bir katalizörle reaksiyona sokulması sonucu üç fazlı bir sistem oluşur.

Bu nedenden ötürü transesterifikasyon reaksiyonu difüzyon kontrollüdür ve fazlar arasındaki difüzyonun zayıf olması reaksiyon hızını da düşürür. Böyle bir durumda; uygun bir ortak çözücü kullanımının yağ ve alkolün daha iyi karışmasını sağlayarak reaktanların katı katalizörle temasını arttırması suretiyle, transesterifikasyonu hızlandırabileceği düşünülmektedir [9].

Yapılan bazı çalışmalar da, ortak çözücü ilavesinin transesterifikasyon reaksiyonunun verimli bir şekilde ilerlemesini sağladığını göstermiştir [22,7,23]. Karıştırma probleminin üstesinden gelebilmek içinse uygun çözücünün belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada dimetil sülfoksit (DMSO), n-hekzan ve tetrahidrofuran (THF) çözücüleri kullanılarak biyodizel reaksiyonu gerçekleştirilmiştir ve soya yağı ile yapılan reaksiyonda en iyi verim olan %96,8 kullanılan THF çözücüsü etkisiyle elde edilmiştir [9].

3.1.2. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizör tipleri

Biyodizel üretimde kullanılan katalizörler genel olarak bazik (alkali) katalizörler ve asidik katalizörler olarak iki gruba ayrılır.

Asit katalizörlü üretim süreçlerinde genellikle H_2SO_4 , HCl gibi homojen katalizörler kullanılır. Bitkisel yağların yüksek serbest yağ içeriğine sahip olduğu ve su miktarlarının daha fazla olduğu durumlarda bu katalizörlerin kullanımı uygundur fakat bu tip reaksiyonlarda, reaksiyon süresi çok uzundur ve yüksek bir alkol/yağ oranı gereklidir.

KOH , $NaOH$, potasyum ve sodyum alkoksitleri gibi homojen bazik katalizörler genellikle alkali katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarının kolay reaksiyon koşulları altında kısa sürede sonuçlanabilmesi nedeniyle endüstriyel üretimde daha çok tercih edilmektedir. Ancak, homojen bazik katalizörlü süreçlerde, reaksiyon sonrası bu bazik katalizörlerin ayrılması teknik olarak zordur. Aynı zamanda ayırma işleminde, katalizörlerin ve ürünlerin temizlenmesi için büyük miktarda atık su üretilmektedir. Bununla beraber, bu tip katalizörlerin kullanımında sabun oluşumunu önleyebilmek için reaksiyonda kullanılan bitkisel yağların serbest asit değerlerinin çok düşük olması ve su içeriğinin de %0,3'ün altında olması gerekmektedir [9]. Sabun oluşumu, reaksiyon sonu ürünlerin ayrılmasını güçleştirmekle kalmayıp metil ester verimini de düşürücü etki yapabilme olasılığıyla, gerçekleşmesi istenmeyen bir durumdur.

Tüm bu nedenlerden ötürü mevcut homojen katalizör kullanımının yanı sıra yeni katalitik maddelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.1.2.1. Heterojen katalizörler

Uzun yıllar, heterojen katalizörlerin hazırlanması ve geliştirilmesi deneme yanılma şeklindeki çalışmalara dayandığından, bilimden çok simya olarak görülmüştür. Fakat kullanılan deneme yanılma yöntemi; pahalı, zaman konusunda müsrif, kesin sonuçlar vermeyen ve diğer bilim dallarıyla bağlantı kurulmasını engelleyici nitelikteydi. Bu nedenlerle katalizör biliminin sınırlı ve yavaş gelişimi, katalizör hazırlamanın farklı bilim dallarıyla kaynaşmasıyla bilimsel temellere oturtulmaya başladığı 1970'lere kadar sürmüştür [24].

İçinde birden fazla bileşen barındıran katalizörlerin kullanımının gerekliliği birçok nedenden ileri gelebilir;

- Bir tepkimenin farklı basamaklarını farklı şekilde etkileyebilmek
- Tepkimenin bazı basamaklarının baskın olmasını sağlamak
- İstenmeyen yan tepkileri engellemek
- Isıl kararlılığa yardımcı olmak
- Metallerin daha önceden gözlenen katalitik özelliklerinin birlikte kullanılmasını sağlamak

Temel bir bakış açısıyla bakıldığında, birkaç metalin bir yapı içerisinde bulunması katalizörün içyapısında; yerel elektronik özelliklerin ayarlanması, koordinatların iyi belirlenmesi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının sınırlandırılabilmesi ve sinterleşmeyi geciktirmesiyle tüm katalizörün kararlılığını etkilemesi şeklinde avantajlar getirir.

Heterojen katalizör olarak zeolit, sülfatlanmış SnO_2 gibi katı asitler kullanıldığı gibi bazik katı oksit ve hidroksitler de kullanılmaktadır. Bu katalizörler reaksiyon ortamında kolaylıkla ayrılabilirdiğinden; biyodizelin saf olarak eldesi mümkün olabilecektir.

Heterojen katalizör kullanımı ürünlerin ayırma ve saflaştırma uygulamalarında basitleştirici ve ekonomiktir; ayrıca heterojen katalizörler varlığında karboksilik asit nötralizasyonu ve transesterifikasyon sabunlaşması söz konusu değildir. Bunun yanında ekstrem reaksiyon koşulları gerektirdiğinden henüz ticari anlamda alkali katalizörler seviyesine erişebilmiş değildir. Uygulanan birçok heterojen katalizörlü reaksiyonda homojen katalizörlere kıyasla, transesterifikasyon reaksiyonu daha düşük bir hızda seyretmektedir. Düşük reaksiyon hızları difüzyon problemleri ile ilgilidir çünkü heterojen reaksiyon ortamında yağ-alkol-katalizör olmak üzere üç fazlı bir sistem oluşmaktadır. Buna rağmen, reaksiyon sonu ürünlerden kolay bir şekilde ayrılabilirdiği ve az oranda çevresel kirlilik oluşturduğu için avantajlıdır.

Bu günlerde, araştırmacıların dikkati, bitkisel yağın alkol ile amino asitlerin metal tuzları gibi yeni katalitik katı katalizörler üzerinde transesterifikasyonu ile ilgili önemli reaksiyon şartları ve parametreleri üzerinde toplanmıştır [25]. Bu katalizörlere örnek olarak; Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ heterojen katalizör [7], potasyum bileşikleri yüklenmiş alümina katalizörleri [17], kalsine edilmiş hidrotalsit [26], Li/CaO [27,28], amonyum karbonattaki modifiye edilmiş CaO [29], KF/ZnO [10], Sr(NO₃)₂/ZnO [9], Zn/I₂ katalizörü gösterilebilir [11].

Araştırmalar çinko oksitin yaygın olarak kullanılan bir destek malzemesi olduğunu göstermektedir. Alkali bir metal yüklemesi yapılan çinko oksit katalizörü ile çeşitli bitkisel yağların transesterifikasyonunda etkili sonuçlar elde edilmiştir.

3.2. Çinko Oksit

Çinko oksitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri şu şekildedir.

Fiziksel hali: katı

Renk: beyaz

Koku: kokusuz

Erime noktası: 1975°C

Kaynama noktası: uygulanamaz (süblime)

Alev alma sıcaklığı: yanıcı olmayan

Parlama noktası: yanıcı değil

Patlayıcılık özellikleri düşük: uygulanamaz

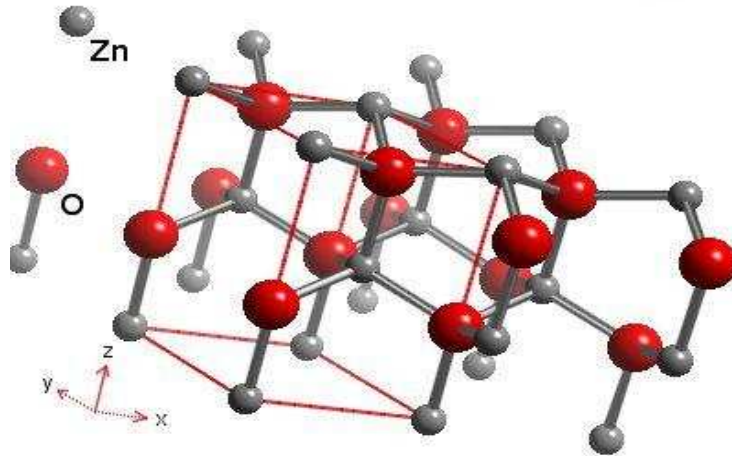
yüksek: uygulanamaz

Yoğunluk (20°C): 5,61 g/cm³

Nispi yoğunluk: ~ 200-700 kg/m³

Su içindeki çözünürlüğü (29°C): 0,0016g/l. [30].

Şekil 3.2’de ise çinko oksit molekülünün, bağlanma ve moleküler görünümü görülmektedir.



Şekil 3.2: Çinko oksitin moleküler yapısı

3.3. Çinko Oksit Destekli Heterojen Katalizör ve Eldesi

Empregnasyon (emdirme), aktif fazın öncü tuzunu içeren belirli bir hacimdeki çözeltilinin katı destek malzemesi ile karıştırılması ve daha sonra çözücünün uçurulmasıyla aktif fazın destek üzerine dağıtılması yöntemidir [31].

Kullanılan çözeltilinin hacmine bağlı olarak iki farklı şekilde çözeltili-katı destek teması gerçekleştirilebilir; yaş emdirme ve kuru emdirme. Kuru emdirmede katı desteğin karıştırıldığı belirli miktarda aktif faz içeren sıvı, katı desteğin gözenek hacmine hemen hemen eşit miktardadır. Bu yöntemle daha kontrollü emdirme yapılabilir. Yapılabilecek en yüksek yükleme, aktif fazın çözücü içindeki çözünürlüğüyle sınırlıdır. İki metot için de en önemli parametre; aktif çözücünün çözünürlüğünü, çözeltilinin akışkanlığını ve dolayısıyla ıslanma zamanını etkileyen sıcaklıktır. Emdirilmiş maddenin derişim profili emdirme ve kurutma anındaki gözenekle içinde meydana gelen kütle aktarımına bağlıdır.

Yapılan bu çalışmada kuru emdirme yöntemi kullanılmış, K_2CO_3 / ZnO katı bazik katalizörü farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış potasyum karbonat çözeltilisinin ZnO destek malzemesi üzerine kuruluğa kadar emdirilmesi metodu ile hazırlanmıştır. K_2CO_3 'ün farklı konsantrasyonlarındaki (5, 10, 15, 20, 25, 30 ağ. %) sulu çözeltileri ZnO destek malzemesi üzerine yüklenilerek yükleme miktarının metil ester verimine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen yapı 120°C'de 24 saat kurutulduktan sonra, bunu izleyen 600°C'de 5 saatlik bir kalsinasyon işlemi ile katı bazik katalizör elde edilmiştir. Kanola yağının metanol ile bu farklı yüklemelerdeki çinko oksit katalizörleriyle birlikte yapılan transesterifikasyonları sonucu, %25 K_2CO_3 yükleme miktarı en iyi katalitik aktiviteyi vermiştir. Bu katalizörlerin bazik kuvvetleri ise literatürde bahsedilen Hammett İndikatör Prosedürü'nü takip ederek belirlenmiştir [32,10].

3.4. Biyodizelin Taşınması ve Depolanması

Biyodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depolama, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyodizel bu malzemeleri parçalamaktadır. Bu gibi durumlarda biyodizelle uyumlu Viton B tipi elastromik malzemelerin kullanımı önerilmektedir.

Dizelden daha yüksek parlama noktasına sahiptir. Dolayısıyla biyodizel kullanma, taşıma ve depolama açısından daha güvenli bir yakıttır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan katalizörlerin hazırlanması için kullanılan kimyasallar Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1: Katalizör hazırlamak için kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Potasyum karbonat	K_2CO_3	%98-100 toz	Riedel-de Haën	138,21
Çinko oksit	ZnO	%99,0-100,5	Merck	81,37

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan kimyasallar Tablo 4.2’de listelenmiştir.

Tablo 4.2: Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Metanol	CH ₄ O	>%99,7	Riedel-de Haën	32,04
Etanol	C ₂ H ₆ O	>%99,8	Riedel-de Haën	46,07
İzopropil alkol (2-Propanol)	C ₃ H ₈ O	>%99,5	Riedel-de Haën	60,10
n-Hekzan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	≥%95	Merck	86,18
THF (tetrahidrofuran)	C ₄ H ₈ O	≥%99	Fluka	72,11

Transesterifikasyon reaksiyonunda ayrıca, yerel marketlerden satın alınan; kanola, soya, ayçiçeği, mısırözü bitkisel sıvı yağları ve Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi yemekhanesinden temin edilen bitkisel sıvı atık yağ kullanılmıştır.

Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar Tablo 4.3’de listelenmiştir.

Tablo 4.3: Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Asetik asit (glikal)	CH ₃ COOH	Ekstra saf	Merck	60,05
Kloroform	CHCl ₃	%99,0-99,4	Merck	119,38
Potasyum iyodür	KI	Ekstra saf	Riedel-de Haën	166
Potasyum hidroksit	KOH	≥%84	Merck	56,11
Etanol	C ₂ H ₆ O	>%99,8	Riedel-de Haën	46,07
Sodyum tiyosülfat pentahidrat	Na ₂ O ₃ S ₂ *5H ₂ O	Ekstra saf	Merck	248,21
Periyodik asit	H ₅ IO ₆	>%99	Riedel-de Haën	227,94
Nişasta	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Renksiz	Merck	50000-100000
Saf su	H ₂ O	Ekstra saf		18,01

Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar Tablo 4.4’de listelenmiştir.

Tablo 4.4: Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Potasyum hidroksit solüsyonu	KOH	c(KOH) =1mol/l (1N)	Merck	11 = 1,05 kg KOH= 57g/mol
İzopropil alkol (2-Propanol)	C ₃ H ₈ O	>%99,5	Riedel-de Haën	60,10
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	≥%95	Merck	92,14
Fenolftalein indikatörü	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	%98-101	Merck	318,33

Hammett baziklik analizi için gerekli kimyasallar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da listelenmiştir.

Tablo 4.5: Hammett baziklik analizinde kullanılan indikatörler

Kimyasallar	Bazik kuvvet (H ₊)	Kaynak
Bromtimol mavisi	7,2	Merck
4-Nitroanilin	18,4	Merck
2,4-Dinitroanilin	15,0	Merck
Fenolftalein	9,8	Merck

Tablo 4.6: Hammett analizinde kullanılan diğer kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Etanol	C ₂ H ₆ O	>%99,8	Riedel-de Haën	46,07
Metanol	CH ₄ O	>%99,7	Riedel-de Haën	32,04
Benzoik asit	C ₇ H ₆ O ₂	%99,5-100,5	Merck	102,12

GC analizi için gerekli kimyasallar Tablo 4.7’de listelenmiştir.

Tablo 4.7: GC analizi için gerekli kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Metil heptadekonat	$C_{18}H_{36}O_2$	≥ 95	Fluka	284,49
Heptan	C_7H_{16}	Ekstra saf	Riedel-de Haën	100,20
Helyum (gaz)	He	Ekstra saf	Linde Gaz	4
Hidrojen (gaz)	H_2	Ekstra saf	Linde Gaz	2
Azot (kuru hava-gaz)	N_2	Ekstra saf	Linde Gaz	28

4.2. Deneysel Sistem

Yapılan çalışmalarda kullanılan deneysel sistemler üç grupta incelenebilir:

1. Katalizör hazırlama sistemi: Bu çalışmada kullanılan K_2CO_3/ZnO katalizörlerinin kuruluğa kadar emdirilmesi yöntemi kullanılarak hazırlandığı sistemdir.
2. Biyodizel üretim (transesterifikasyon) sistemi: Geliştirilen katalizörün etkinliğinin belirlenmesi amacıyla biyodizel üretim sürecine katıldığı ve transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği sistemdir. Laboratuvar ölçeğindeki kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürün, ayırma hunisinde dinlendirme işlemine bırakılarak, biyodizel ve gliserin fazlarının ayırımı yapılır.
3. Analiz sistemleri: Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilmiş olan biyodizelin; toplam gliserid, asit değeri, ester içeriği ve diğer yakıt değerlerinin ve ayrıca reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin baziklik ve X-ışını kırınımlarının analiz edildiği sistemlerdir.

4.2.1. Katalizör hazırlama sistemi

Yapılan çalışmalarda ilk olarak destek maddesi olarak kullanılan ZnO'nun su tutma kapasitesi belirlenerek ardından bu destek malzemesine emdirme(empregnasyon) yöntemiyle K_2CO_3 sulu çözeltisi emdirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.1: Katalizör hazırlama sistemi

4.2.1.1. ZnO su tutma kapasitesi ölçümü

Katalizör sentezine geçmeden önce, çinko oksit'in su tutma kapasitesi yani ZnO'nun gözenek hacmi içinde ne kadar su tuttuğu belirlenir. Çünkü kuruluğa kadar emdirme yönteminde katalizörün tutabileceği su oranında farklı konsantrasyonlarda hazırlanan potasyum karbonat çözeltisi destek malzemesi ZnO içerisine yüklenir. Ardından, kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile K_2CO_3/ZnO katalizörünün sentezi gerçekleştirilir.

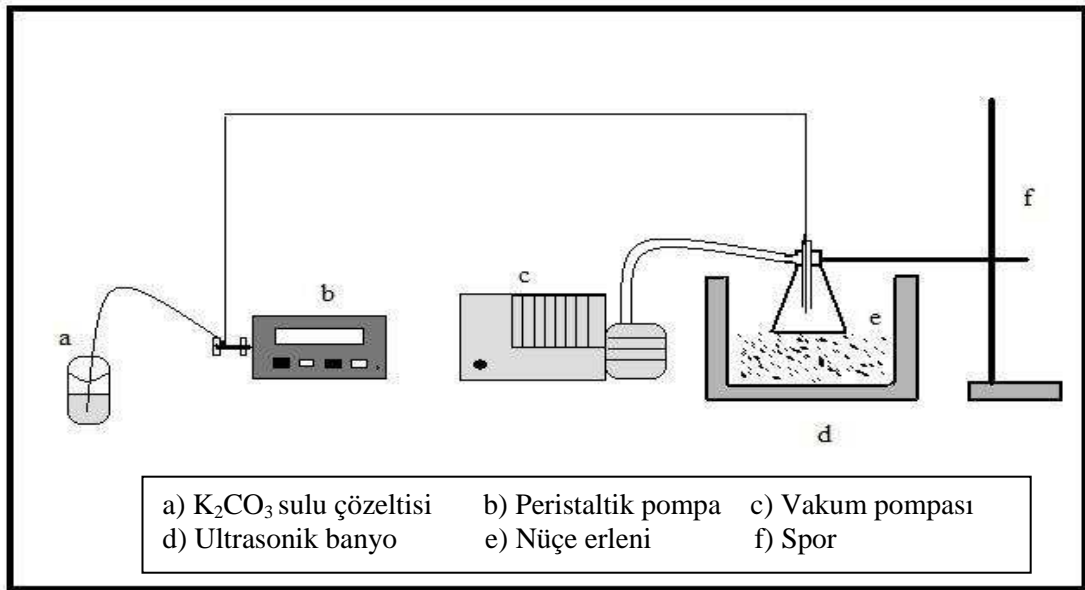
Bu işlemde ilk olarak, bir santrifüj tüpü içerisine bir miktar destek malzemesi çinko oksit konulur. Bunun üzerine saf su ilave edilerek, karışım santrifüj cihazında 1000 rpm devirde, 2 dakika süre ile santrifüj edilir. Santrifüj sonunda, tüpün içinden bir pipet ve puar yardımıyla üstte kalan saf su çekilir. Sonrasında, tüpte kalan ıslak çinko

oksitin hassas tartımı (Precisa Gravimetrics XB 320M) alınıp, başlangıçta ki kuru halindeki ilk tartımıyla arasındaki matematiksel farka bakılarak, tuttuğu su miktarı belirlenir.

4.2.1.2. Empregnasyon (emdirme) sistemi

Katalizör sentezlenirken, nüçe erlenine konan ZnO tanecikleri vakum pompası (TODAY'S Oil-Iess Vacuum Pump Rocker-500) kullanılarak gözenekleri boşaltılır ve vakum altında tutulur. Aynı esnada; gözeneklerin iyice açılması ve ihtiyaç duyulan karıştırma işleminin sağlanması amacıyla nüçe erleni sentez boyunca, belli bir seviyeye kadar saf su doldurulmuş ultrasonik titreşimler yayan banyo (Bandelin Sonorex) içinde, sadece tabanı suya temas edecek şekilde tutulur.

Çinko oksitin su tutma kapasitesinin ölçümü sonucu yapılan hesaplamalara dayanarak, belirlenen miktarlarda K_2CO_3 sulu çözeltisi hazırlanır, cam bir damlalık ve masterflex boru yoluyla 0,5 ml./dak.'lık bir hızla ZnO üzerine, peristaltik pompa (Labor-Schlauchpumpe PLP 66) aracılığıyla emdirilir. Çözeltinin tamamı emdirildikten sonra sadece peristaltik pompa kapatılarak, sentezlenme işleminin tamamlanabilmesi için, erlen bir süre daha vakumlu ortamda titreşime bırakılır (Şekil 4.1).



Şekil 4.2: K_2CO_3/ZnO heterojen katalizörünü empregnasyon(emdirme) yoluyla hazırlama sistemi

Emdirme işlemi sonunda katalizör önce etüvde (Nüve EV 018) belli bir süre kurutulur. Ardından porselen bir krozeyle toplanarak kül fırınında (Nüve MF 120) kalsinasyon işlemine tabi tutulur ve transesterifikasyon reaksiyonunda kullanıma hazır hale gelir.

4.2.2. Biyodizel üretim (transesterifikasyon) reaksiyonu

Reaksiyon sistemi için hazırlanan kesikli reaktör; geri dönüşüm kondenseri bağlı olan üç boyunlu cam bir balon ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı (Heidolph Model:MR Hei Standart) ve karışımı sağlayan balıktan oluşur. Manyetik karıştırıcı, 600 rpm'e set edilir. Kesikli reaktör, başlangıçta hesaplanan miktarlarda metanol ve taze katı katalizör karışımı ile doldurulur ve daha sonra istenen miktardaki kanola yağı karışıma ilave edilir ve bunun ardından yağ+metanol+katalizör karışımı 600 rpm'lik bir karıştırma hızında, istenilen sıcaklığı kadar ısıtılır.

Reaksiyon süresi, istenen kanola yağı miktarı reaktöre ilave edilir edilmez başlatılır ve K_2CO_3/ZnO katalizörlü reaksiyon için 9 saatlik bir süre boyunca, atmosfer basıncında devam eder (Şekil 4.4). Reaksiyonun tamamlanmasından sonra tüm reaksiyon karışımı, gliserin ve biyodizelin yoğunluk farkı nedeniyle gece boyunca ayrılması için (dekantasyon-dinlendirme süreci), ayırma hunisine aktarılır. Elde edilen üst faz, metil ester fazı; alt faz ise gliserin fazı olarak ayrılır (Şekil 4.3).

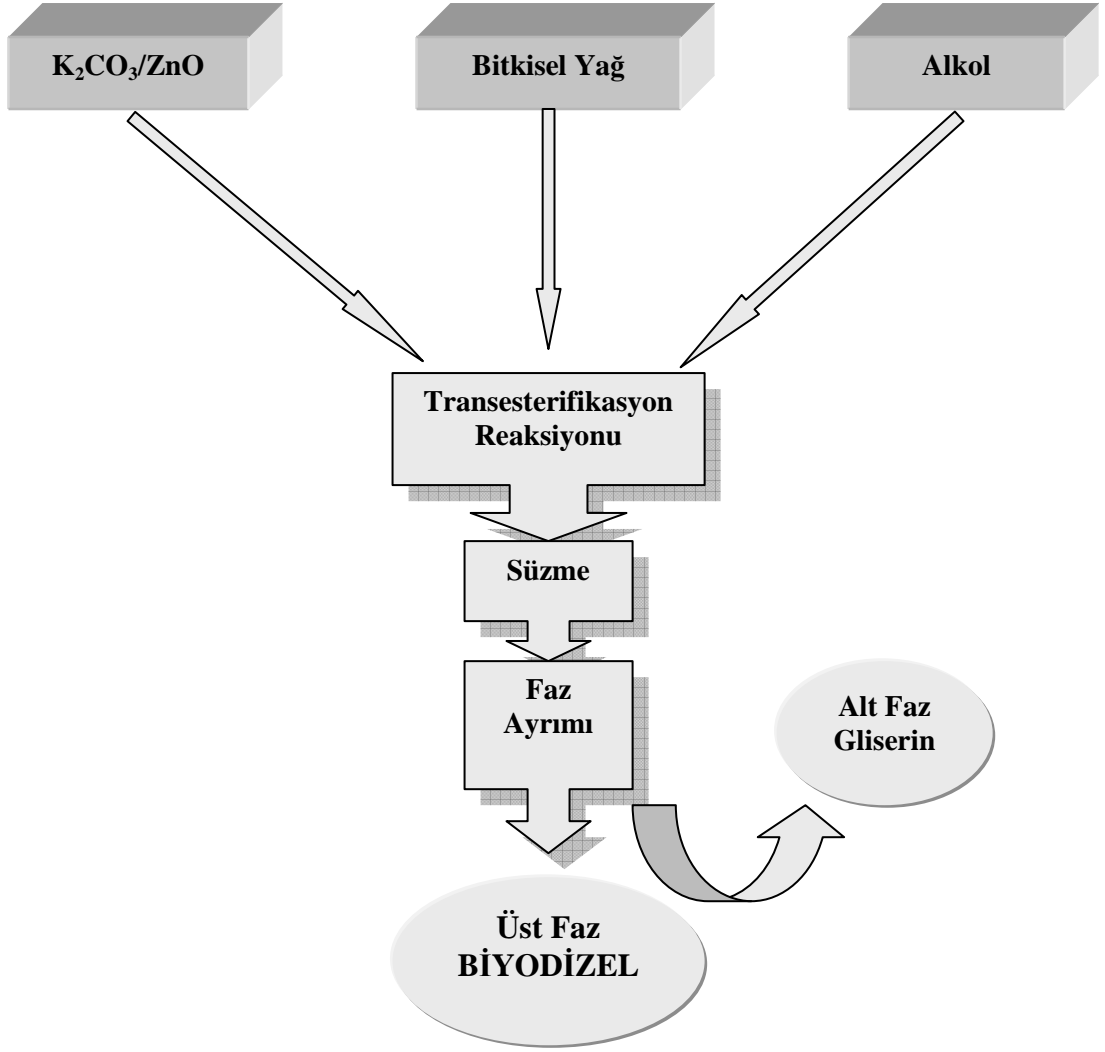


Şekil 4.3: Dekantasyon (biyodizelin faz ayrımı)

Yapılan çalışma kapsamında, optimum reaksiyon koşullarını saptayabilmek için; katalizör emdirme oranı, katalizör kalsinasyon sıcaklığı, ağırlıkça (yağa göre) katalizör yükleme miktarı, alkol/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma devri, alkol cinsi, yağ cinsi, ortak çözücü etkisi, katalizörün tekrar kullanımı parametreleri incelenmiştir.



Şekil 4.4: Biyodizel üretim reaksiyonu (transesterifikasyon) sistemi



Şekil 4.5: Biyodizel üretim süreci genel akım şeması

4.3. Analiz Sistemleri

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan ZnO destekli katalizörler ve reaksiyon sonunda elde edilen biyodizel örnekleri çeşitli analizlere tabi tutulmuştur.

4.3.1. Katalizör özelliklerinin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan K_2CO_3/ZnO heterojen katalizörleri; karakterizasyonlarının yapılması, biyodizel üretim sürecinden önce ve sonra ki etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla iki farklı analizden geçirilmiştir.

4.3.1.1. X – ışını kırınımı (XRD) analizi

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri Rigaku/D/Max 2200 markalı cihazda ODTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümünde oda sıcaklığında yaptırılmıştır. CuK_{α} radyasyonlu Cu X-ray tüpü kullanılarak 40 kV/40 mA şartlarında $5-75^{\circ}$ aralığında numuneler taranmıştır.

Bu uygulama ağırlıkça ZnO üzerine, farklı K_2CO_3 yükleme oranlarında ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerle, kalsinasyon öncesi K_2CO_3/ZnO katalizörleri için yapılmıştır.

4.3.1.2. Hammett baziklik analizi

Sentezlenen katalizörlerin bazik kuvvetleri (H_-) Xie ve arkadaşlarının (Xie ve Li, 2006; Xie ve ark. 2006; Xie ve Huang, 2006) çalışmalarında bahsedilen Hammett indikatör prosedürü ile ölçüldü. Bu prosedüre göre bromtimol mavisi ($H_- = 7,2$), fenolftalein ($H_- = 9,8$), 2,4-dinitroanilin ($H_- = 15,0$) ve 4-nitroanilin ($H_- = 18,4$) indikatörlerinden bir miktar alınıp üzerlerine eşit oranda metanol ilave edilerek dört adet çözelti elde edilir.

Bu çözeltiler sırayla bir pipetör (Biohit Proline Pipetor 100-1000 μ L) yardımıyla, dört ayrı deney tüpünde tartımı alınmış katalizör örnekleri üzerine ilave edilir. 2 saat sonunda renk dönüşümü göstermeyen indikatör ile bir alt indikatörün bazik değeri aralığı, o katalizör için bazik kuvvet aralığıdır. Katalizörün bazikliğini hesaplariken ise renk değişimi veren örnekler 0,02 mol / L etanol benzoik asit çözeltisi ile renk dönüşümü ilk haline gelene kadar titrasyon yapılır ve titre etmek için harcanan miktarların sayısal değerleri toplanarak baziklik belirlenir [10, 32-34].



Şekil 4.6: Hammett analizi

Burada katalizörün bazikliği ile ester içeriği arasında bir oran olup olmadığını ve katalizörün bazik kuvvetinin, biyodizel reaksiyonu öncesi ve sonrasında nasıl değiştiğini tespit etmek amaçlanmıştır.

4.3.2. Biyodizel özelliklerinin belirlenmesi

4.3.2.1. Ester içeriği ölçümü (GC) analizi

Ester içeriği; transesterifikasyon reaksiyonunda oluşan yağ asidi metil esterlerinin miktarını ifade eder.

Biyodizel bilindiği gibi, transesterifikasyon süreci içerisinde, bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan yapılan yağ asidi metil esteri veya YAME olarak adlandırılırlar. Yüksek ester içeriği transesterifikasyon reaksiyonunun yüksek oranda tamamlandığının bir ölçüsüdür.

Transesterifikasyon reaksiyonu sonundaki metil ester içeriğinin verimi; alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapılar bir kolon ile (CARBOWAX 20M) donatılmış GC (gaz kromatografisi) cihazı (Agilent 6890) kullanılarak analiz edilir (Şekil 4.7). Metil ester içeriği verimi Avrupa Standartı EN 14103'e göre aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (4.1)$$

$\Sigma A = C_{14}$ 'teki metil esterden $C_{24:1}$ 'teki metil estere kadar olan toplam pik alanı.

A_{EI} = metil heptadekanoat'ın karşılığı olan pik alanı.

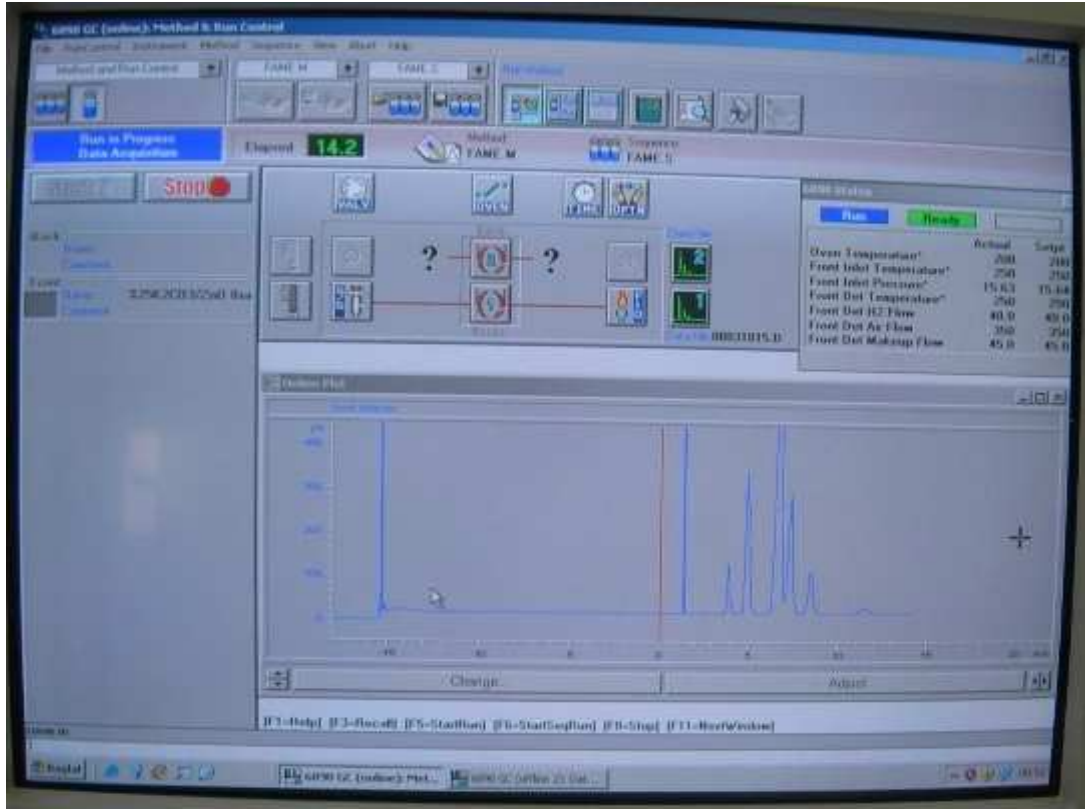
C_{EI} = metil heptadekanoat çözeltisinin konsantrasyonu (mg/ml) 10 mg/ml çözelti.

V_{EI} = metil heptadekanoat çözeltisinin hacmi (ml).

m = örneğin kütlesi (mg).



Şekil 4.7: GC analiz sistemi (biyodizelin ester içeriği ölçümü)



Şekil 4.8: Ester içeriği ölçümü (GC analizi)

4.3.2.2. Toplam gliserid (gliserol) analizi

Gliserol biyodizel üretiminin bir yan ürünüdür. Toplam gliserol, yağ asidi metil esterleri içindeki serbest ve bağlı gliserolün (mono-, di-, ve tri- gliserol) toplamıdır.

Yapılan reaksiyondan elde edilen metil esterler numunelerinin toplam gliserol miktarı AOCS Resmi Metodu Ca 14-56 [35] kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analize başlanırken alınacak numune miktarı, örneğin asit değerine göre aşağıdaki tabloya bakılarak karar verilir.

Tablo 4.8: Numunenin asit değerine göre toplam gliserol tayininde kullanılması gereken miktar

Asit değeri	Numune ağırlığı (gr)	Tartım doğruluğu (gr)
0-1	20	± 0,05
1-4	10	± 0,02
4-15	2,5	± 0,01
15-75	0,5	± 0,001
>75	0,1	± 0,0002

Bu metoda göre analizi yapılan örneğin toplam gliserid dönüşümü aşağıdaki 4.2 numaralı formül ile hesaplanır.

$$\% \text{ TG dönüşümü} = \frac{TG (\text{ya ğ}) - TG (\text{ester})}{TG (\text{ya ğ})} \times 100 \quad (4.2)$$

4.3.2.3. Asit değeri ölçümü

Asit değeri, gram örnek başına miligram cinsinden potasyum hidroksit yani baz miktarıdır. Asit değerinin yarısı ise serbest yağ asidi miktarını % olarak vermektedir.

Yapılan reaksiyondan elde edilen metil ester numunelerinin asit değeri AOCS Cd 3a-63 [36] resmi metodu kullanılarak analiz edilir.

4.4. Yakıt Analizleri

Kanola yağı transesterifikasyonu için süreç parametrelerinin optimizasyonundan sonra, kanola metil esterlerinin yakıt karakterizasyonu EN 14103 Avrupa Standardına [37] göre ölçülmüş ve sonuçlar standart ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.9).

Metil esterlerin özelliklerini belirlemek için sıradaki metotlar kullanılmıştır: Yoğunluk 15°C'de (ASTM D941), viskozite 40°C'de (ASTM D445), akma noktası (ASTM D97) [38], distilasyon sıcaklıkları (ASTM D86) [39], parlama noktası (ASTM D93) [40], donma noktası (ASTM D2386) [41], toplam ve serbest gliserin (AOCS Ca 14-56) [35], ester içeriği (EN 14103) [37], asit değeri (AOCS Cd 3a-63) [36], bakır şerit korozyonu (ASTM D4737) [42] ve hesaplanmış setan indeksi (ASTM D4737) [42].

Kanola yağının yağ asidi metil esterlerine (YAME) dönüşümü, alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapılar bir kolonla (CARBOWAX 20M) donatılmış gaz kromatografisinde (Agilent 6890) ölçülmüştür.

Yoğunluk 15°C sıcaklıkta Anton Paar Yoğunluk Ölçeri DMA 35_N ile ölçülmüştür.

Kinematik viskozite P Selecta VB 1423 su banyosu içine yerleştirilmiş COMECTA Cannon Fenske viskozimetresi kullanılarak 40°C'de belirlenmiştir. Bakır şerit korozyonu 50°C'ye set edilmiş P Selecta VB 1423 su banyosu içinde 3 saat boyunca test edilmiştir. Koehler Instrument Company Inc. distilasyon sistemi; yakıt distilasyonu için kullanılmıştır. Yakıtın soğuk akış özellikleri olarak adlandırılan akma ve donma noktaları, HANNA HI 9043 K-termokupul termometresi ile bağlantısı yapılan Poly Science sıcaklık kontrolörü içinde ölçülmüştür. Ve parlama noktasını belirlemek için, Koehler Instrument Company Inc. Parlama Noktası cihazı kullanılmıştır.



Ester İçeriği



**Toplam ve Serbest
Gliserol**



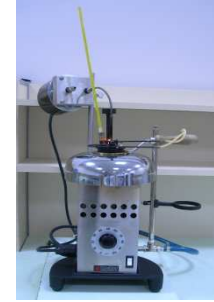
Yakıt Distilasyonu



Bakır Şerit Korozyonu



Kinematik Viskozite



Parlama Noktası



Yoğunluk



**Akma ve Donma
Noktası**

Şekil 4.9: Yakıt analizleri
(Kocaeli Üniversitesi Makine Eğitimi Bölümü Yakıt Laboratuvarı)

5. BULGULAR VE YORUMLAR

Süregelen varlığında insan, doğayla mücadele etmiş gibi görünse de aslında kendisine geniş kaynaklar sunan doğayı sömürmenin her zaman bir yolunu bulmuştur. İnsanoğlunun dünya canlıları arasındaki bu parazit yaşamı ilk zamanlar toplayıcılık ve avcılıktan ibaret olsa da daha sonra istediği ürünleri başka ürünlerden elde etmeye başlamasıyla değişmiştir. Bu değişimin atılım gerçekleştirdiği son yüzyıllarda sanayinin gelişmesiyle doğan enerji açığı, şu ana kadar fosil yakıtlar kullanılarak giderilmiştir. Fakat artık, fosil yakıtlar tükenmeye başlamış ve insanoğlu doğada sömürecek başka kaynaklar aramaya koyulmuştur.

Bu noktada önem kazanan ve ümit verici olan yeni enerji kaynaklarından biri de biyodizeldir. Üçüncü bölümde özetlenen, en yaygın olarak kullanılan biyodizel üretim metodu ise transesterifikasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonun üç temel girdisi; alkol, yağ ve katalizördür.

Bu yöntem içinde öne çıkan en önemli parametrelerden biri kullanılan katalizördür. Katalizörün geliştirilmesi için yapılan çalışmaların başarısı yöntemin başarısıyla paraleldir.

Katalizörlerin sahip olduğu özellikler ve tepkime ortamındaki etkinlik ve seçimlilikleri, hazırlama yöntemine ve içerdikleri etkin metallerin nitelik ve miktarına bağlı olarak büyük farklılıklar gösterir [43].

Destekli katalizörlerde aktif faz bir taşıyıcı üzerine dağıtılmıştır. Katalitik tepkime katalizörün iç yüzeyinde (gözeneklerin içinde) gerçekleşir. İyi bir destek malzemesi ve aktif fazın iyi dağılabilmesini ve yüksek derecede ısı kararlılığı sağlanmalıdır. Ayrıca destek malzemesi, dağılan aktif fazın kolayca sinterleşebileceği kadar küçük yapıda ve bütün parçacıklar halinde topaklaşmayacağı kadar küçük yapıda olmalıdır [31].

Bu çalışmada biyodizel üretiminde heterojen bir katalizör kullanılarak çeşitli çalışmalar yapmak hedeflenmiştir. Sentezlenen heterojen katalizörde kullanılan destek malzemesi ZnO (çinko oksit), empregnasyon yöntemi ile çinko oksit üzerine emdirilen kimyasal ise K₂CO₃ (potasyum karbonat)'tür.

5.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu İçin Uygun Katalizör Seçimi

Çalışmada kullanılan tüm çinko oksit destekli katalizörler kuruluğa emdirme yöntemine göre hazırlanmıştır.

İlk olarak yapılan başlangıç deneylerinde; ZnO üzerine empregnasyon yolu ile KOH, KI ve K₂CO₃ olmak üzere üç farklı potasyum bileşiğinin yüklemeleri yapılarak, aynı koşullarda sentezlenen bu katalizörler, kanola yağı ve kısa zincirli bir alkol olan metanol ile aynı sıcaklık, karıştırma hızı, alkol/yağ oranı ve reaksiyon süresinde transesterifikasyon reaksiyonuna sokulmuştur. Tablo 5.1'de bu üç ayrı katalizörün baziklik ve katalitik performansları görülmektedir.

Tablo 5.1: Sentezlenen ZnO katalizörlerinin baziklik ve katalitik performansları

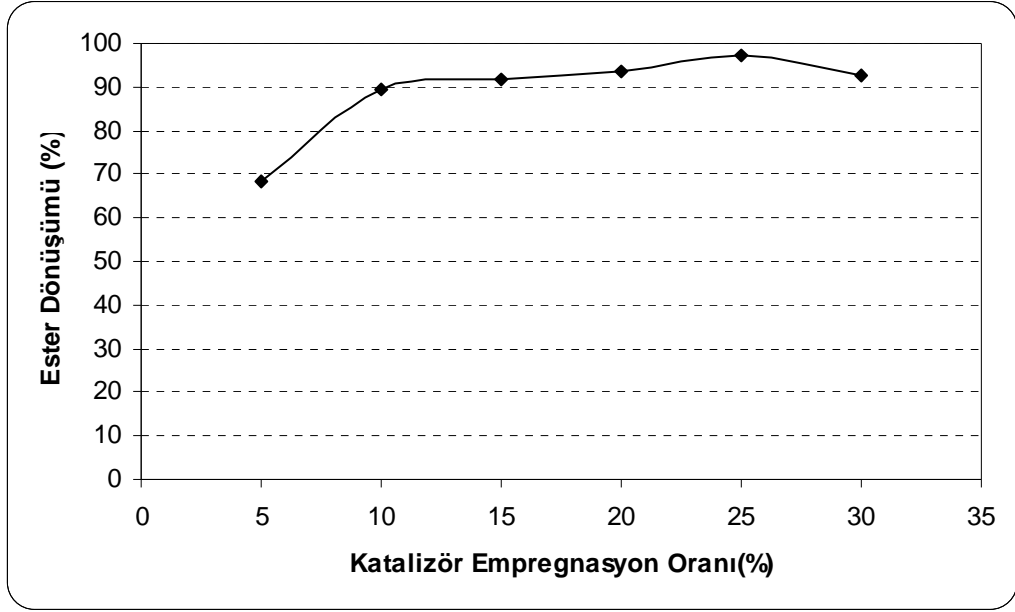
Katalizör tipi	Empegrasyon oranı (%)	Bazik kuvvet (H.)	Baziklik (mmol/gr)	Toplam Gliserid Dönüşümü (%)	Metil ester verimi (%)
K ₂ CO ₃ /ZnO	15	15,0-18,4	0,306	96	98
KOH/ZnO	15	15,0-18,4	1,130	94	95
KI/ZnO	15	<7,2	--	2,86	--
ZnO	--	<7,2	--	--	--

KI/ZnO katalizörü ile üretilen biyodizelin dönüşümü çok düşük değerlerde kaldığı için, gaz kromatografisinde metil ester verimi dahi ölçülemediği. Elde edilen diğer sonuçlara dayanarak da, bu çalışmadaki hedeflenen biyodizel üretim süreçlerinin geliştirilmesinde yapılacak diğer deneylerin, K₂CO₃/ZnO katalizörü ile sürdürülmesine karar verilmiştir.

5.1.1. Katalizör empregnasyon oranı

En iyi metil ester verimindeki biyodizel örneğinin üretimi amacıyla, transesterifikasyon reaksiyonundaki diğer parametrelerin belirlenmesine geçmeden önce ise, seçilen katalizörün empregnasyon aşamasındaki optimizasyon işlemi büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, emdirme işlemi esnasında ZnO üzerine farklı oranlarda K₂CO₃ yüklemesi yapılmıştır. %5, 10, 15, 20, 25, 30 oranlarında yapılan altı farklı yüklemenin ardından tüm katalizörler 120°C’de 24 saat kurutma ve ardından 600°C’de 5 saatlik kalsinasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

Sentezlenen katalizörler 9 saat süre ile, 60°C, 600 rpm, 6/1 alkol/yağ oranında, reaksiyon karışımına yağa göre ağırlıkça %3 oranında katılarak, kanola yağı ve metanol ile transesterifikasyon reaksiyonuna sokulmuştur. Şekil 5.1’de de gözlendiği gibi en düşük ester dönüşümü %5’lik katalizör ile yapılan reaksiyonda %68,44 olarak ölçülmüş, potasyum karbonatın emdirme oranı arttıkça ester dönüşümünde de bir artış görülerek %25’lik katalizörde optimum bir değere ulaşılmış ve bu değerden sonra artan emdirme miktarı ile dönüşümün bir düşüşle seyrettiği belirlenmiştir. Bu noktada ulaşılan en yüksek ester dönüşümü; %25 K₂CO₃ /ZnO katalizörü kullanılan transesterifikasyon reaksiyonunda %97 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.1: Emregnasyon oranının ester dönüşümüne etkisi
(alkol/yağ:6/1, 60°C, 600rpm, 9 saat, %3 ağ. katalizör miktarı)

Bu durum en doğru şekilde, katalizörlerin karakterizasyonu için yapılan Hammett analizi ve X ışını kırınım testinin sonuçlarına bakılarak yorumlanabilir.

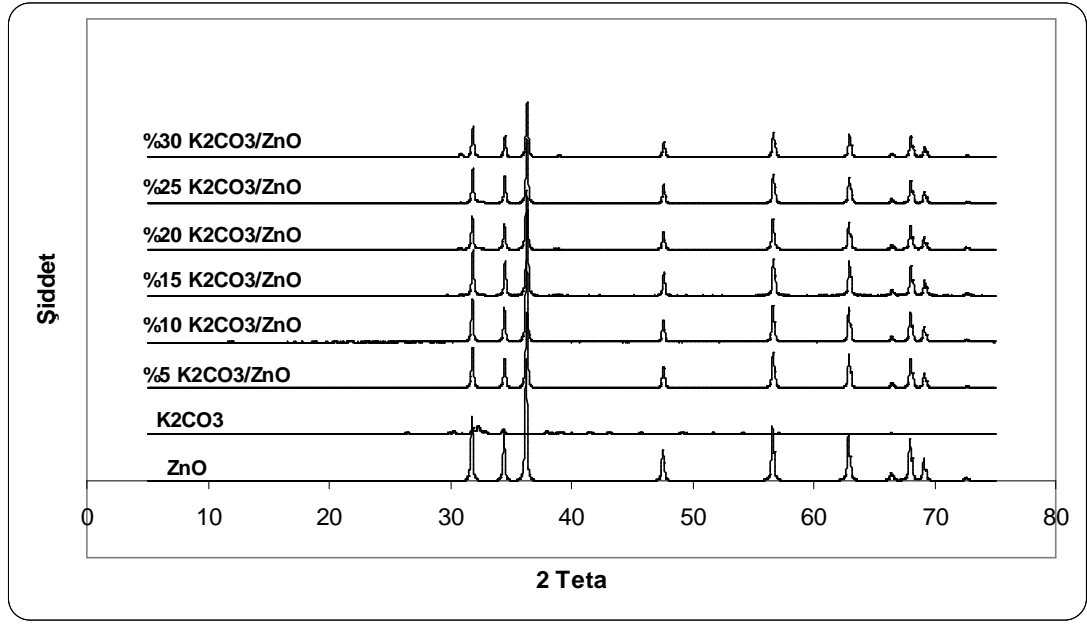
Elde edilen ester dönüşümlerinin, katalizörlerin toplam baziklik değerleri ile paralel bir şekilde arttığı ve %30'luk katalizörde yeniden bir düşüş gösterdiği Tablo 5.2'de görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan ZnO'in BET yüzey alanı 2-5 m²/g olarak ölçülmüştür. Katalizör destek malzemesi seçimi için bu yüzey alanı çok düşük olmasına rağmen yüksek verim vermesinden dolayı tercih edilmiştir. Yüzey alanı düşük olduğundan %30'luk emdirme işlemi üzerinden daha fazla yükleme yapılamamıştır. %30 yüklemenin üzerinde toplam baziklik ve buna bağlı olarak ester verimi de düşmüştür. Bu nedenle en yüksek verimi veren %25 yükleme parametresi olarak seçilmiştir.

Tablo 5.2: Emregnasyon oranlarına göre katalizörlerin Hammett karakterizasyonu

Katalizör	Bazik kuvvet (H₊)	Toplam baziklik (mmol/gr.)	Ester dönüşümü (%)
%5 K ₂ CO ₃ /ZnO	9,8 < H. < 15	0,700	68,4
%10 K ₂ CO ₃ /ZnO	15 < H. < 18,4	1,160	89,4
%15 K ₂ CO ₃ /ZnO	15 < H. < 18,4	1,600	91,8
%20 K ₂ CO ₃ /ZnO	15 < H. < 18,4	2,080	93,4
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	15 < H. < 18,4	3,132	97
%30 K ₂ CO ₃ /ZnO	15 < H. < 18,4	2,324	92,6

Farklı potasyum karbonat yükleme oranlarında (%5-30) elde edilen ZnO destekli katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 5.2’de verilmiştir. Çinko oksit eğrisine bakıldığında tipik ZnO pikleri görülmektedir ($2\theta = 32.3^\circ, 34.7^\circ, 47.9^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 66.9^\circ, 67.6^\circ, 69.6^\circ$). Diğer eğrilerde de destek maddesi çinko oksitin yapısını koruduğu ve farklı miktarlarda K₂CO₃ yüklemesi yapıldığı halde destek malzemesi ZnO kristal yapısının korunduğu ve çok iyi bir dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum destek malzemesi ZnO’in yüzey alanının çok düşük olmasından dolayı yüklenen maddenin yüzeyde ve yüzeye yakın gözeneklerde tutunduğunu yüklenen maddenin şiddeti de düşük olduğundan bununda kristal yapıda çok iyi gözlenmediği şeklinde yorumlanabilir. Yeni bir faz olarak K₂O ($2\theta = 30^\circ, 37^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ and 62°) fazı beklenmektedir. Katalizörlerin aktivitelerine bakıldığında %25’lik katalizörün nispeten diğer katalizörlere göre hem yüksek aktivite verdiği hem de yüksek baziklik gösterdiği görülmektedir. XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi farklı yükleme miktarlarının aktiviteye olumlu etkisinden söz edemeyiz. Fakat yüksek aktivite yüksek baziklik ile açıklandığında; bu yeni K₂O fazının çok az da oluşması veya potasyum bileşiklerinin yüzeyde Zn-O-K gruplarının kompozit yapı içinde ve yüzeyinde oluşması ile açıklanabilir.

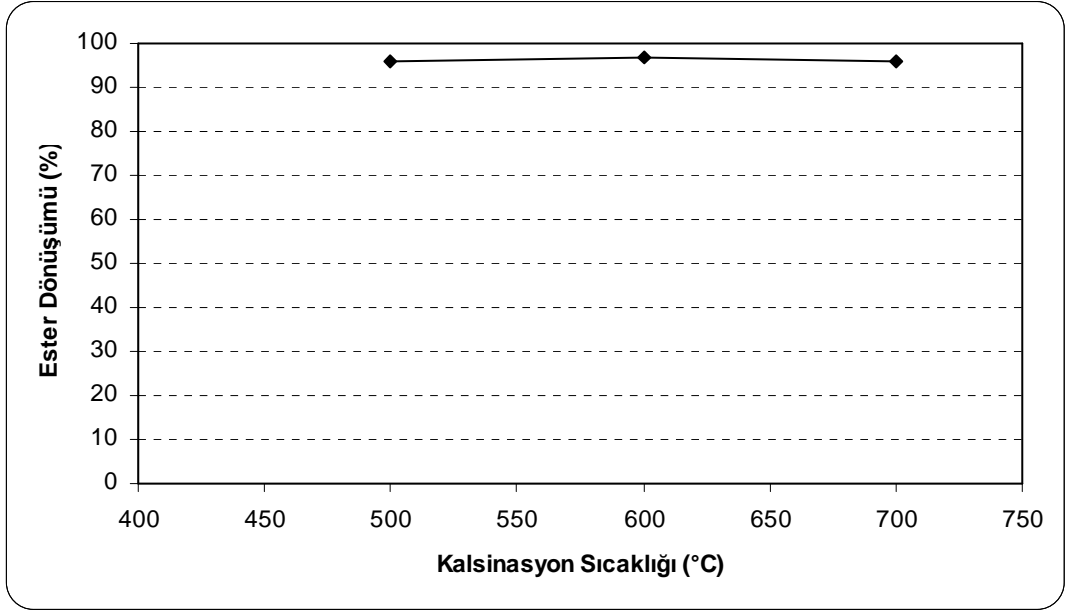


Şekil 5.2: K₂CO₃/ZnO katalizörlerinin XRD analizleri

5.1.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Kalsinasyon katalizör hazırlama sürecindeki temel basamaklardan biridir. Kalsinasyon sırasında gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, kimyasal olarak su ve karbondioksit bağlarının kopması gibi olaylar gerçekleşir [43].

Empregnasyon (Emdirme) metoduyla K₂CO₃/ZnO katalizörünü hazırlama sürecinde, sentez işleminin son basamağı olan kalsinasyon aşamasında 500°C, 600°C ve 700°C'lik üç farklı kalsinasyon sıcaklığı kullanılarak katalizörün kalsine işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bunlara paralel olarak, bir tane katalizöre de hiç kalsinasyon işlemi uygulanmadan transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur.



Şekil 5.3: Kalsinasyon sıcaklığının ester dönüşümüne etkisi
(alkol/yağ:6/1, 60°C, 600rpm, 9 saat, %3 ağ. katalizör miktarı)

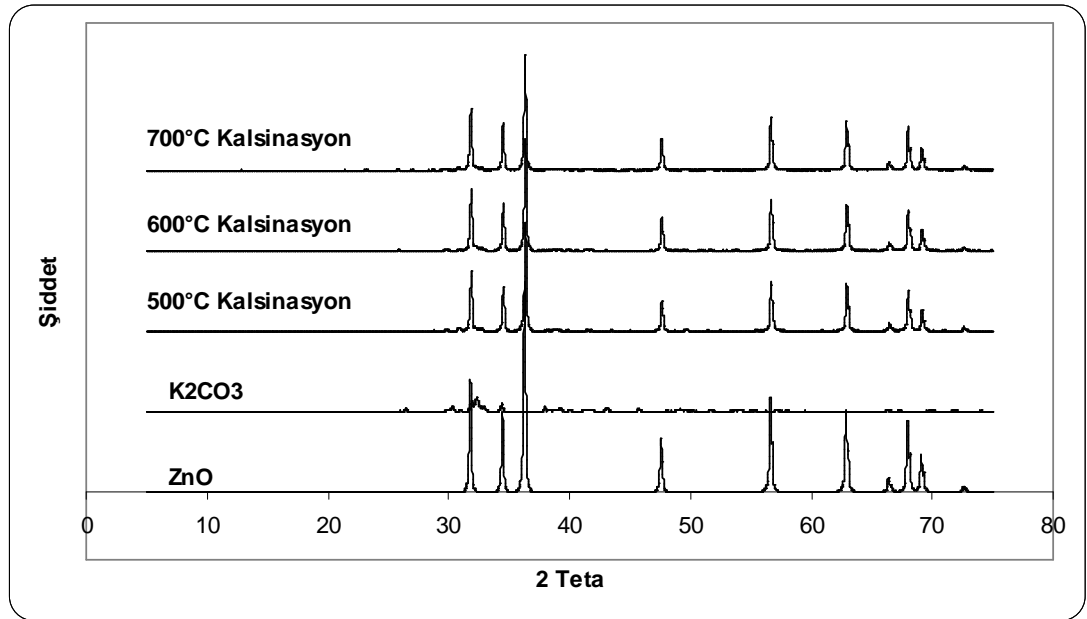
Şekil 5.3’de görüldüğü gibi, farklı kalsinasyon sıcaklıklarının ester dönüşümü üzerinde yarattığı etki çok büyük olmamakla birlikte, 600°C’de kalsine edilen ZnO katalizörü ile yapılan reaksiyonda en yüksek dönüşüme ulaşılmıştır. Bunun altında ve üstünde kalan 500°C ve 700°C’lik sıcaklıklarda dönüşümde düşüşler görüldüğü için %25 K₂CO₃/ZnO katalizörünün optimum kalsinasyon sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.3’de ise katalizör sentezinde kalsinasyon işleminin, katalizörün bazikliğine ve buna paralel olarak ester dönüşümüne olan etkisi görülmektedir. Empregnasyon oranlarında olduğu gibi burada da baziklik ile ester verimi arasındaki doğru orantılı ilişki aynı şekilde elde edilmiştir.

Tablo 5.3: Kalsinasyon sıcaklıklarına göre katalizörlerin Hammett karakterizasyonu

Katalizör	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Toplam baziklik (mmol/gr.)	Ester dönüşümü (%)
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	500	2,576	96,1
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	600	3,132	97
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	700	2,552	95,8
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	Kalsinasyonsuz	2,124	89

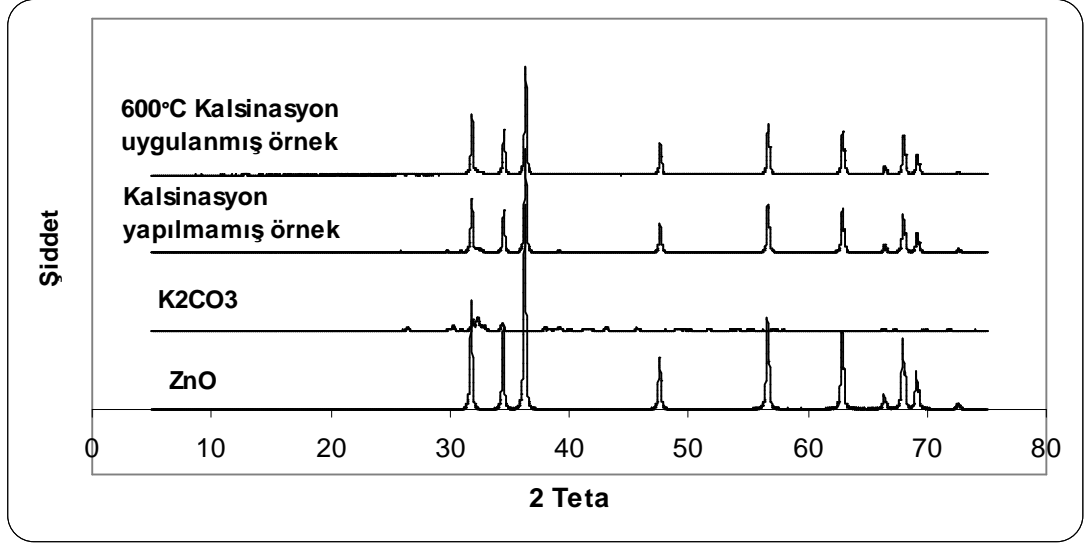
Şekil 5.4’de farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen % 25’lik çinko oksit destekli katalizörler ile saf ZnO ve yüklenen potasyum karbonata ait XRD sonuçları verilmiştir. Daha evvel belirtildiği gibi çinko oksit eğrisine bakıldığında tipik ZnO pikleri görülmektedir ($2\theta = 32.3^\circ, 34.7^\circ, 47.9^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 66.9^\circ, 67.6^\circ, 69.6^\circ$). Diğer eğrilerde de destek maddesi çinko oksitin yapısını koruduğu ve K_2CO_3 yapısının ZnO kristal yapısı içerisinde çok iyi bir dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Yeni bir faz olarak K_2O ($2\theta = 30^\circ, 37^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ and 62°) fazı beklenmektedir. Katalizörlerin aktivitelerine bakıldığında $600^\circ C$ ’de sentezlenen katalizörün hem % 97 yüksek verim verdiği hem de en yüksek bazikliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının aktiviteye etkisinden söz edemeyiz. Fakat yüksek aktivite yüksek baziklik ile açıklandığında; bu yeni K_2O fazının çok az da oluşması veya potasyum bileşiklerinin yüzeyde Zn-O-K gruplarının kompozit yapı içinde ve yüzeyinde oluşması ile açıklanabilir.



Şekil 5.4: Kalsinasyon sıcaklığının %25 K_2CO_3/ZnO katalizörü üzerindeki etkisi

Şekil 5.5’de ise kalsinasyon işleminin K_2CO_3/ZnO katalizörü üzerindeki etkisi araştırılmış ve ilgili XRD sonuçları verilmiştir. Destek malzemesi ZnO, emdirme malzemesi K_2CO_3 ve %25’lik K_2CO_3 içeren katalizörün kalsinasyonsuz ve kalsinasyon öncesi piklerine bakıldığında çok fark gözlenmemektedir. Kalsinasyon

sırasında ZnO'in kristal yapısının bozulmadığı fakat yüklenen K₂CO₃'ün ise kristal yapısının ZnO piklerinin şiddetleri yüksek olduğundan gözükmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.5: Kalsinasyon işleminin K₂CO₃/ZnO katalizörü üzerindeki etkisi

5.2. Transesterifikasyon Reaksiyon Parametreleri

Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi, transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden birçok değişken vardır. Yapılan deneylerde; en yüksek metil ester dönüşümünü veren transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla, sırasıyla en iyi reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Bunu yaparken, her basamakta sadece bir parametre değiştirilip diğer bütün parametrelerin sabit tutulması suretiyle reaksiyonlar yapılmıştır ve böylece değişen parametrenin biyodizel verimi üzerine etkileri çeşitli şekillerde incelenmiştir.

5.2.1. Alkol/yağ oranı etkisi

Deneyleerde, transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrik alkol/yağ oranı olan 3/1 oranından başlanarak; 6/1, 9/1, 10/1, 12/1, 15/1 ve 18/1 olmak üzere çeşitli alkol yağ oranlarında çalışılmıştır.

Sembolik olarak denenen, ideal koşulda yani stokiyometrik 3/1 alkol/yağ oranında gerçekleştirilen reaksiyon %78,8 ile Şekil 5.6'da görüldüğü gibi en düşük ester dönüşümünü vermiştir. Gerçek anlamda laboratuvar koşullarında bir reaksiyon gerçekleştirirken, en iyi sonucu elde edebilmek yani metil estere dönüşümü maksimize etmek için idealdeki reaksiyon oranlarından daima daha fazla alkolü reaksiyona sokmak gerekmektedir. Çünkü transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve reaksiyon ortamına verilen fazla alkol, dengenin ürünler yani metil ester yönüne doğru çalışmasını sağlayacaktır. Le Chatelier prensibine göre, dengedeki bir sisteme dışarıdan bir etki yapıldığında, sistem o etkiyi yok edecek şekilde tepki gösterir. Çift yönlü bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin ve oluşan ürünlerin derişimleri, bu dengeye etki eden etkenlerden birisidir.

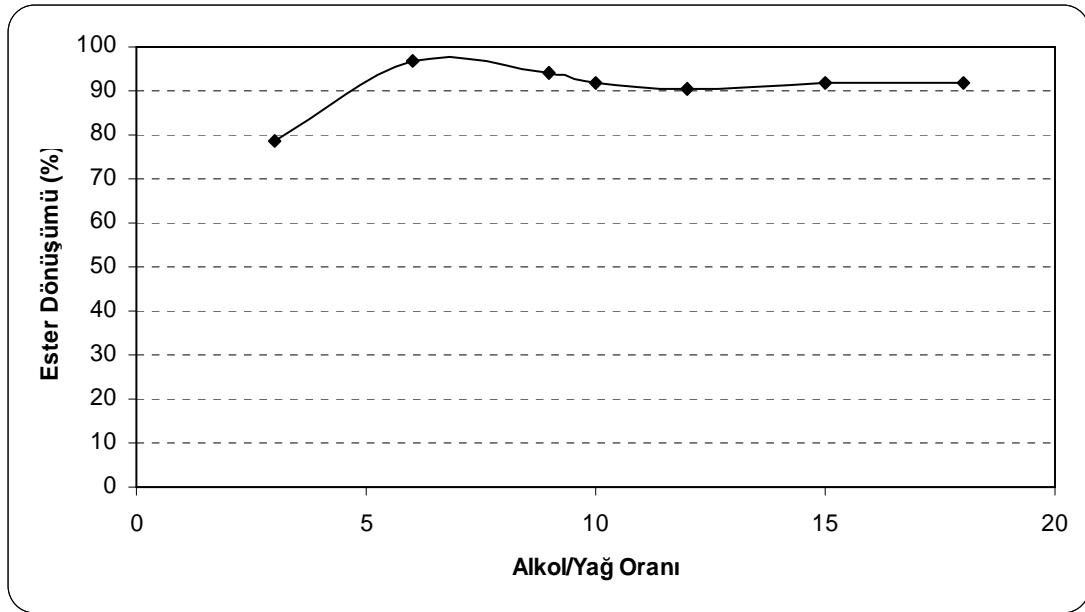
Heterojen katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonları yavaş reaksiyon hızları ile bilinirler [7,23,34]. Heterojen katı katalizörün kullanımıyla reaksiyon karışımı başlangıçta, yağ-metanol-katalizörden oluşan bazı difüzyon sebepleri ile reaksiyonu inhibite eden üç fazlı bir sistem barındırmaktadır. Kütle transferi sınırlandığı zaman, kütle transfer hızı reaksiyon hızından çok daha düşük olmaktadır. Bu nedenle fazla metanol kullanımı transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon hızını arttıran en iyi seçeneklerden biri olmaktadır. Ayrıca, ihtiyaca göre reaksiyonda kullanılan fazla metanol geri kazanılabilir ve saflaştırılma işleminden sonra tekrar kullanılabilir [2,28].

6/1 oranında %97'lik en yüksek dönüşüm elde edilmiş ve bu nokta optimum alkol/yağ oranı olarak seçilmiştir. Artan alkol/yağ oranlarında dönüşümün çok fazla değişim göstermediği görülmekle birlikte, 6/1 oranında elde edilen dönüşümün de üstüne çıkamadığı ve daha düşük dönüşüm değerleri ölçüldüğü görülmüştür.

Bu durumda reaksiyon karışımındaki alkol miktarı arttıkça karışım hacimce artmakta ve yağ miktarına göre ağırlıkça %3 olarak kullanılan katalizör miktarı yetersiz kalmaktadır [44].

Tablo 5.4: Alkol/yağ oranı ile metil ester dönüşümünün değişimi

Katalizör	Alkol/Yağ Oranı	Metil Ester Dönüşümü (%)
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	3	78,8
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	6	97
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	9	94,3
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	10	91,8
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	12	90,3
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	15	91,7
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	18	91,7



Şekil 5.6: Alkol/yağ oranının ester dönüşümüne etkisi
(%25 K₂CO₃/ZnO, 60°C, 600rpm, 9 saat, %3 ağ. katalizör miktarı)

Artan alkol/yağ oranlarında, metil ester dönüşümlerindeki azalıştan sonra tekrar küçük artışların oluşması, deneysel hata payları çerçevesinde reaksiyon ortamında karıştırmanın her zaman kusursuz olarak sağlanamamasına da bağlanabilir.

5.2.2. Sıcaklık etkisi

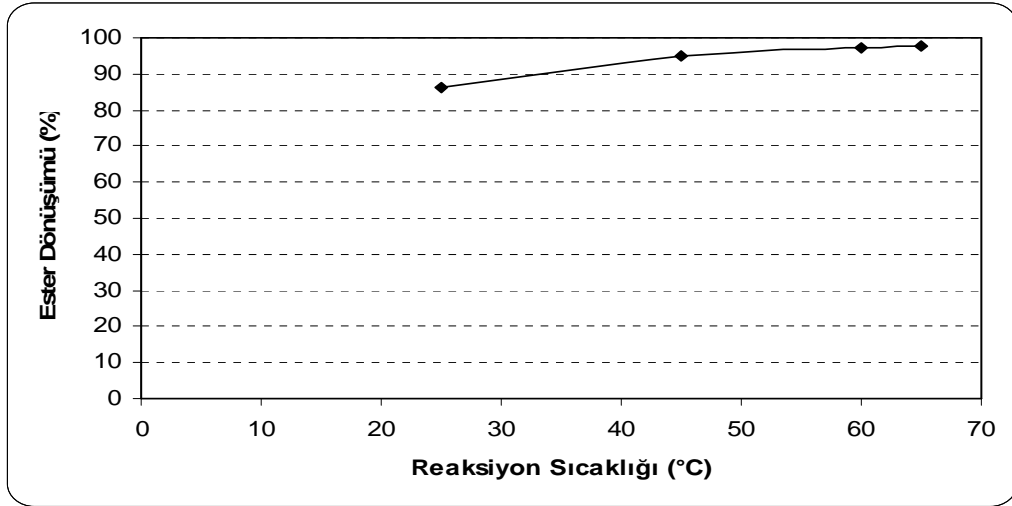
Transesterifikasyon reaksiyonunun en önemli parametrelerinden biri de reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklıktır. Reaksiyonun temel girdilerinden biri olan alkol, uçucu bir kimyasal özellik taşıması sebebiyle, reaksiyon sıcaklığının seçilmesinde belirleyici bir faktör olarak öne çıkmaktadır. Her alkol tipinin kaynama sıcaklığı farklıdır ve transesterifikasyonda kullanılan alkolün kaynama sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi hususunda sınırlayıcı olmaktadır. Alkolün kaynama sıcaklığı ki buna geri akış sıcaklığı da denmektedir, üzerindeki sıcaklıklarda alkol buharlaşıp uçmaya başlayacağı için, reaksiyon ortamındaki alkol miktarı eksilir. Bu da metil ester verimini düşürücü bir etki yapacağından ötürü, oluşması istenen bir durum değildir. Bu yüzden maksimum olarak alkolün geri akış sıcaklığına kadar çıkılıp, o sıcaklıkta veya daha altında ki sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilebilmektedir.

Bu çalışmada metanol ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda; 25°C (oda sıcaklığı), 45°C, 60°C ve 65°C (metanol geri akış sıcaklığı) olmak üzere dört farklı sıcaklıkta transesterifikasyon denemeleri yapılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonunda sıcaklık arttıkça ester dönüşümünün arttığı gözlenmiş, en iyi sonuca ise 65°C sıcaklıkta ulaşılmıştır.

Tablo 5.5 ve Şekil 5.7'de sıcaklığın metil ester verimi üzerindeki etkisi görülmektedir.

Tablo 5.5: Sıcaklık ile metil ester dönüşümünün değişimi

Katalizör	Sıcaklık	Metil Ester Dönüşümü (%)
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	25	86,3
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	45	95
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	60	97
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	65	97,7



Şekil 5.7: Reaksiyon sıcaklığının ester dönüşümüne etkisi
(%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:metanol/yağ, 600rpm, 9 saat, %3 ağırlıkta katalizör miktarı)

5.2.3. Katalizör yükleme miktarı etkisi

Katalizör yüklemesinin transesterifikasyon reaksiyonlarına etkisi araştırılan diğer bir parametredir. Literatürde heterojen bazik katalizörlerle yapılan çalışmalarda katalizör yüklemesi yağ miktarına göre ağırlıkça %2.5-3 aralığında değişmektedir [10-11,20,32-34]. Bu çalışmada katalizör yüklemesinin kanola yağının metil estere %25 K_2CO_3/ZnO katalizörü varlığında dönüşümüne etkisi 60°C reaksiyon sıcaklığında, 6/1 metanol/yağ oranında ve 9 saat reaksiyon süresinde araştırılmıştır (Şekil 5.8). Katalizör yüklemesi ağırlıkça %3 iken yağ asidi metil ester verimi %97'lere ulaşmış ve %3-%9 yükleme aralığında bir düşüş ve tekrar artış göstermiştir. Bu oluşan dalgalanmanın reaksiyon karışımının vorteks oluşturup, katalizörün reaksiyon kabı içerisinde zaman zaman çeperlerde toplanması ve karıştırmadan kaynaklanan aksaklıklardan oluşmuş olabileceği düşünülebilir. En yüksek dönüşüm %98,6 ile %7 katalizör yüklemesinde sağlanmıştır fakat maliyet açısından da optimum koşullarda bir üretim yapabilmek, ekonomik boyutta hedeflenen bir diğer durum olduğu için bu heterojen katalizörlü çalışmada %3 katalizör yüklemesi optimum katalizör yüklemesi olarak alınabilir.

Tablo 5.6: Katalizör miktarı ile metil ester dönüşümünün değişimi

Katalizör	Katalizör miktarı (%)	Metil Ester Dönüşümü (%)
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	1	89
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	3	97,7
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	5	97,2
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	7	98,6
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO	9	98,3



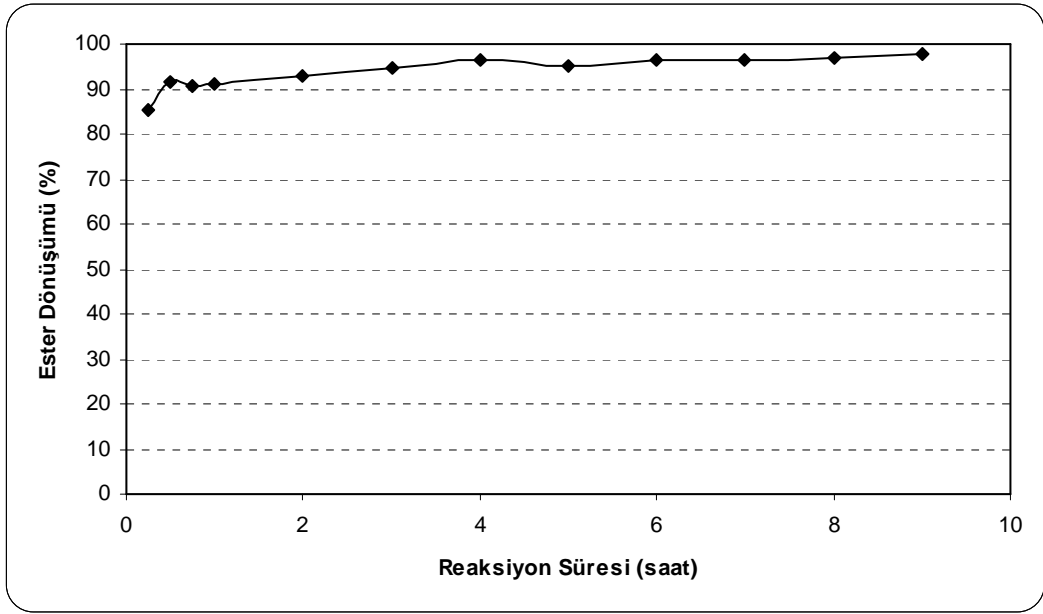
Şekil 5.8: Katalizör yükleme miktarının ester dönüşümüne etkisi
(%25 K₂CO₃/ZnO, 6/1:metanol/yağ, 600rpm, 9 saat, 65°C)

5.2.4. Reaksiyon süresi etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonlarında diğer önemli bir parametre reaksiyonun süresidir. Biyodizel üretimi için optimum reaksiyon süresi, transesterifikasyon reaksiyonunu 15dak.-9sa. aralığında değişen çeşitli zamanlarda gerçekleştirerek, tespit edilmiştir. İlk bir saat içinde on beşer dakikalık aralıkla, bir saatten sonra ise her saat başı numune alınarak gaz kromatografisinde yağ asidi metil ester miktarı

analiz edilmiştir. Yaklaşık 2–3 mL miktarında toplanan numuneler önce filtre kâğıdından geçirilip daha sonra santrifüjle faz ayrımı sağlandıktan sonra üst faz (ester fazı) analize hazır hale getirilmiştir. Şekil 5.9’da görüldüğü gibi ilk bir saat içerisinde yaklaşık %90 metil ester verimine ulaşılmıştır [44].

Genel olarak reaksiyon süresi arttıkça dönüşümün arttığı görülmüş ve %97,7 olan en yüksek dönüşüme 9 saatlik reaksiyon sonunda ulaşılmıştır.

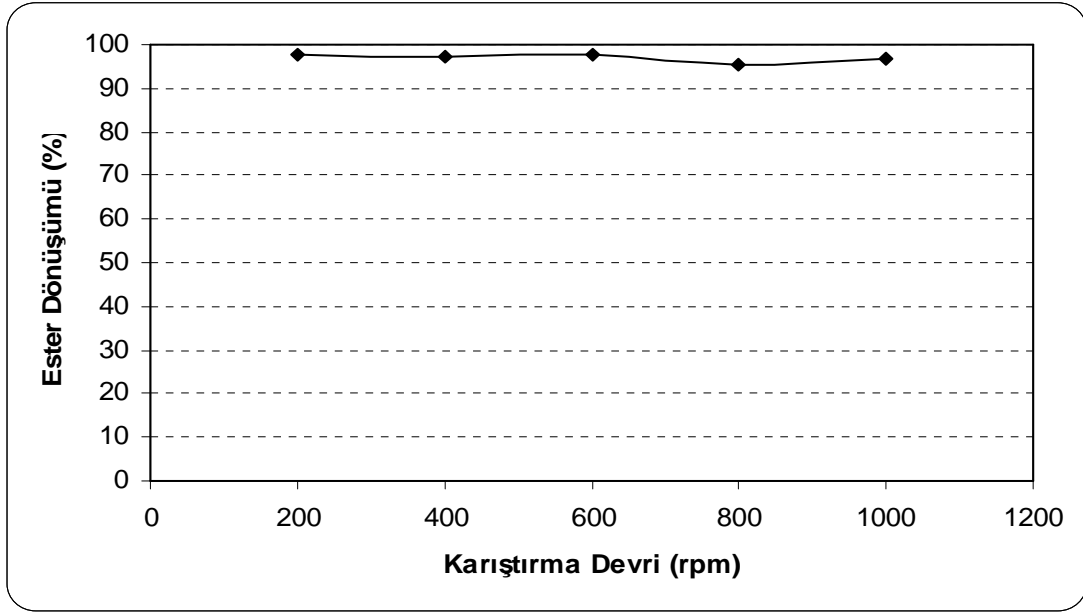


Şekil 5.9: Reaksiyon süresinin ester dönüşümüne etkisi
(%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:metanol/yağ, 600rpm, 65°C, %3 ağırlıkta katalizör miktarı)

5.2.5. Karıştırma devri etkisi

Reaksiyon ortamında önem arz eden bir diğer parametre ise karıştırma devridir. Prosesteki kütle transfer limitasyonlarının dönüşüme etkisini araştırmak amacıyla karıştırma devrinin transesterifikasyona etkisini incelendiği deneylerde belirlenen diğer optimum koşullarda 200, 400, 600, 800 ve 1000 rpm hızlarında karışım işlemi denenmiştir. Elde edilen ester dönüşümleri sırası ile; %97,5, %97,3, %97,7, %95,6, %96,8 olarak hesaplanmıştır.

Karıştırma devrindeki değişimin ester dönüşümüne büyük bir etkisi olmadığı görülmüş olup, reaksiyon karışımı için en homojen ve iyi karışım 600 rpm’de sağlanabilmiş ve en yüksek dönüşüm de bu hızda elde edilmiştir.



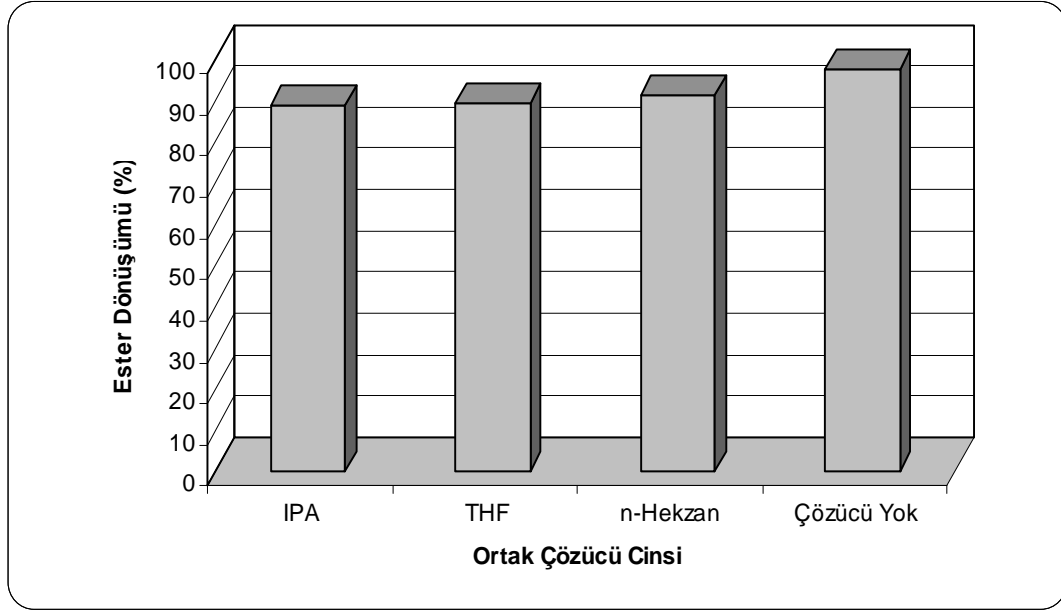
Şekil 5.10: Karıştırma devrinin ester dönüşümüne etkisi
(%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:metanol/yağ, 9 saat, 65°C, %3 ağırlık katalizör miktarı)

5.2.6. Ortak çözücü etkisi

Heterojen sistemlerde, karıştırma problemlerini yenebilmek için uygun bir ortak çözücü reaksiyon için uygun bir ortak çözücü belirlenmesi ve kullanılması da çözüm yollarından biri olabilmektedir [7].

Bu çalışmada da, çinko oksit katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonuna üç farklı ortak çözücü katılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. IPA, THF ve n-Hekzan eklenerek yapılan reaksiyonlarda genel olarak her üç sistemde de metil ester dönüşümü düşmüştür. En yüksek verim n-Hekzan kullanılan biyodizel reaksiyonunda %91,4, en düşük verim ise ortak çözücü olarak IPA eklenen sistemde %88,8 olarak bulunmuştur. THF kullanılan reaksiyondan ise %89,4’lik bir metil ester dönüşümü elde edilmiştir.

Görüldüğü üzere, bu çalışma için ortak çözücü kullanımı olumlu bir sonuç vermemiştir. Transesterifikasyon reaksiyonundan elde edilen verimi düşürücü bir etki yapmış olup, çözücsüz reaksiyon karışımından çok daha yüksek bir dönüşüm sağlanmıştır. Bu sebepten ötürü, ortak çözücü kullanımı tercih edilmemiştir.



Şekil 5.11: Ortak çözücü kullanımının ester dönüşümüne etkisi
(%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:metanol/yağ, 9 saat, 65°C, 600rpm, %3 ağ. katalizör miktarı)

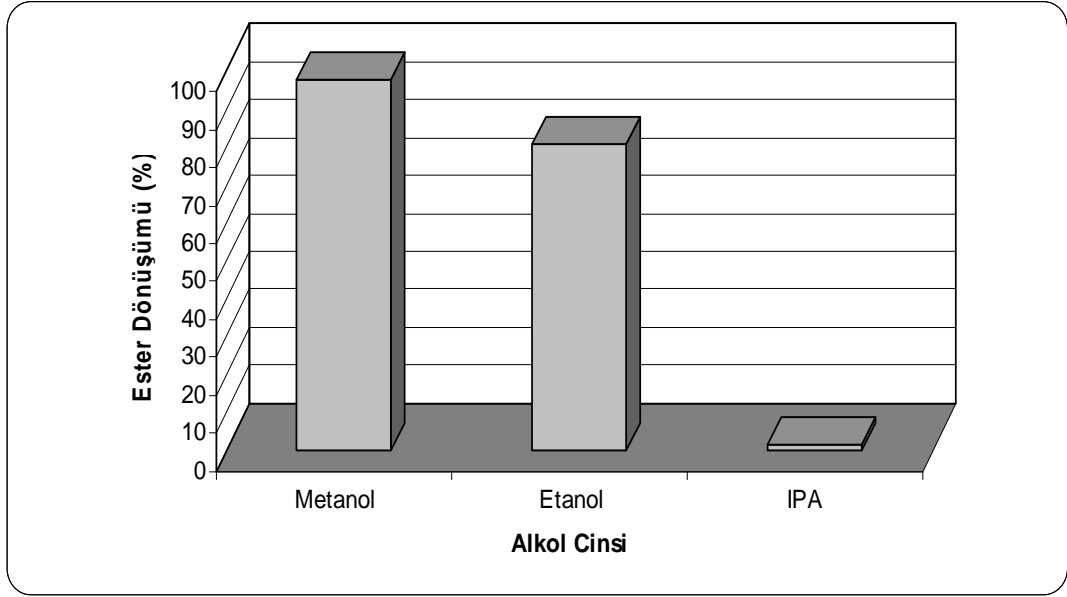
5.2.7. Alkol cinsi etkisi

Geleneksel biyodizel üretim teknolojisinde, metil ester üretimindeki yüksek reaktivliği nedeniyle metanol tercih edilmektedir. Aynı zamanda yine biyodizel olarak bilinen etil ester üretiminde transesterifikasyonda alkol olarak etanol de kullanılabilir. Çünkü tarımsal ürünlerden elde edilmektedir, yenilenebilirdir ve çevre dostu olarak üretilebilir [44].

Şekil 5.12'de gösterildiği gibi, etanol ile elde edilen dönüşüm değeri (kullanılan besleme oranı, alkol/yağ:6/1) %80,9 olup, metanolün karşılığı olan değerden %97,7 daha düşük olarak bulunmuştur. IPA (izopropil alkol) ise çinko oksit destekli heterojen kataliz sistemi ve kanola yağı ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda %1,5 gibi çok minimum düzeyde bir dönüşüm vermiştir ve bu yüzden

bu çalışmada yapılan biyodizel reaksiyonu için kesinlikle uygun olmadığı söylenebilmektedir. Bu sonuç, bu tip bazik reaksiyonlarda metanolün daha reaktif olduğunu göstermektedir.

Bu parametre incelenirken, her reaksiyonda o reaksiyonda kullanılan alkolün kendi geri akış sıcaklığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

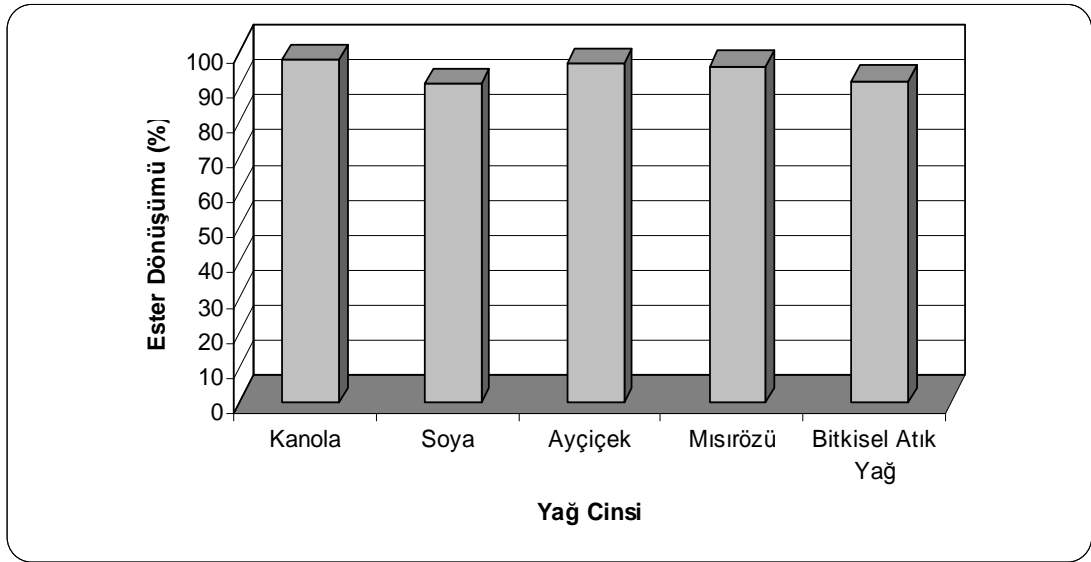


Şekil 5.12: Alkol cinsinin ester dönüşümüne etkisi
(%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:alkol/yağ, 9 saat, reaksiyon sıcaklığı metanol için: 65°C, etanol için: 78°C, IPA için 82,5°C, 600rpm, %3 ağırlık katalizör miktarı)

5.2.8. Yağ cinsi etkisi

Yağlar farklı yağ asitlerini farklı konsantrasyonlarda içerirler. Yağlar arasında farkı yaratan nokta burada ortaya çıkmaktadır. Örneğin; kanola yağında oleik asit miktarı fazladır ve oleik asit 18:1 şeklinde tanımlanmıştır. Bu bize oleik asitte 18 tane C atomu bulunduğunu ve bu zincirde 1 tane oksijen ile çift bağ yapan C atomu olduğunu göstermektedir. Oksijen ile çift bağ yapan C atomu, zincirin sonunda bulunan ve alkolün bağlanarak yağ asidi metil esteri (biyodizel) oluşturduğu noktadır.

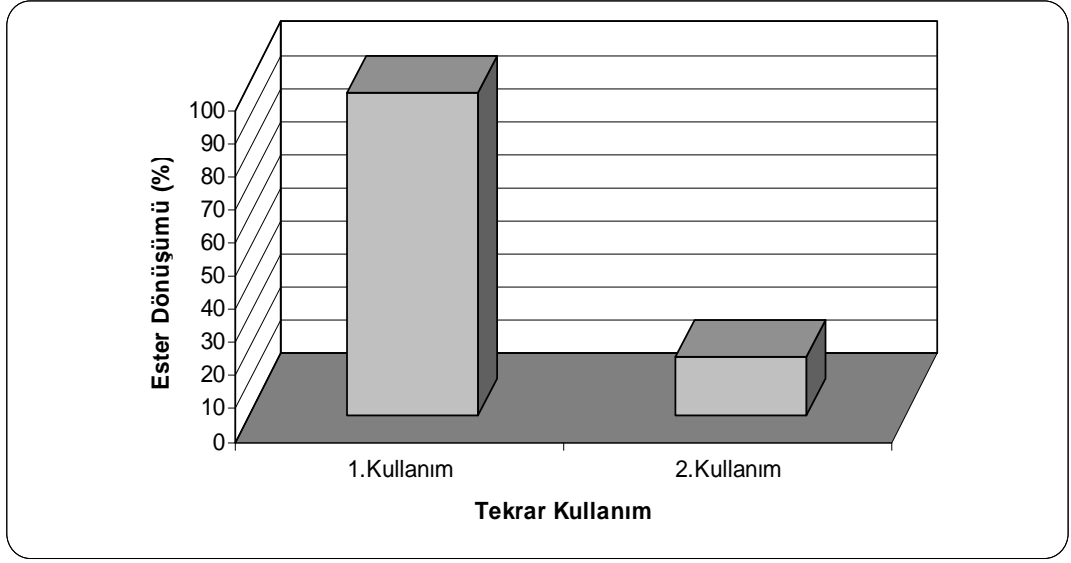
Transesterifikasyon reaksiyonu için kanola, soya, ayçiçeği, mısırözü ve bitkisel atık yağ olmak üzere beş farklı bitkisel yağ cinsi ile reaksiyonlar yapılmıştır. 65°C sıcaklıkta, 600rpm, %3 ağırlıkta katalizör miktarı, 6/1:alkol/yağ oranı, %25 K₂CO₃/ZnO katalizörü ile 9 saat boyunca gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırası ile elde edilen metil ester dönüşümleri; %97,7, %90,6, %96,7, %95,7 ve bitkisel atık yağ ile yapılan reaksiyonda %91,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bakılarak, çinko oksit destekli katalizör kullanılarak çalışılan reaksiyon için en uygun bitkisel yağ, kanola yağı olarak seçilmiştir. En düşük verimin de soya yağı ile elde edilmesi dikkat çekmiştir.



Şekil 5.13: Yağ cinsinin ester dönüşümüne etkisi
(%25 K₂CO₃/ZnO, 6/1:alkol/yağ, 9 saat, 65°C, 600rpm, %3 ağırlıkta katalizör miktarı)

5.2.9. Katalizörün tekrar kullanımı ve ZnO & K₂CO₃ ile yapılan reaksiyonlar

Biyodizel reaksiyonu ile ilgili tüm parametrelerin denenmesinin ve en iyi reaksiyon koşullarının tespit edilmesinin ardından son olarak; üretilen en iyi çinko oksit destekli %25 K₂CO₃/ZnO heterojen katı bazik katalizörünün transesterifikasyon reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile belirlenen en iyi koşullarda, hiçbir ek işleme tabi tutulmadan ikinci kez reaksiyona tabi tutulmuştur.



Şekil 5.14: Katalizörün tekrar kullanımının ester dönüşümüne etkisi (%25 K_2CO_3/ZnO , 6/1:alkol/yağ, 2 saat, 65°C, 600rpm, %3 ağırlıkta katalizör miktarı)

Şekil 5.14'te de görüldüğü gibi katalizörün transesterifikasyon reaksiyonunda ilk kullanımı sonucu elde edilen %97,7'lik yüksek metil ester verimi, 2. kez kullanımının sonrasında %17,9 gibi çok düşük bir değere düşmüştür.

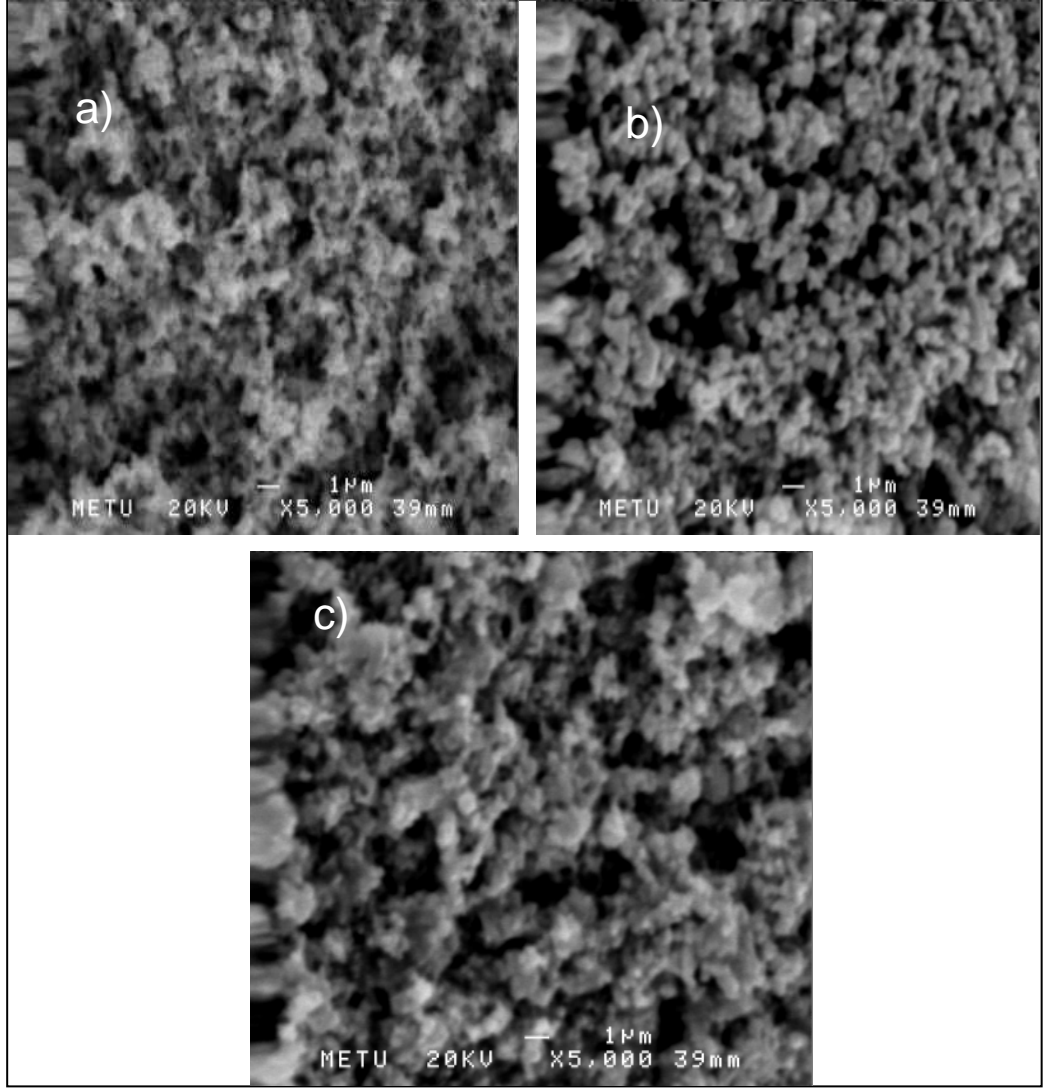
Katalizörün tekrar kullanımında ortaya bu kadar farklı bir ester verimi çıkmasının nedeninin daha iyi anlaşılması amacıyla, katalizörün partikül boyutunda yapısında reaksiyonda bir kez kullanımından sonra nasıl bir değişiklik olduğu incelenmiştir.

EDS analizi ile Zn/K oranı K_2CO_3/ZnO katalizörü için transesterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası olarak belirlenmiştir. Zn/K oranı sentezleme sırasında teorik olarak ağırlıkça 8,14 olarak sabit tutulmuştur. Buna rağmen Zn/K konsantrasyon değişimini belirlemek için katalizör hazırlandıktan sonra (emdirme ve kalsinasyon işlemlerinden sonra) hem reaksiyon öncesi hem de birinci kullanım sonunda EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizlerinin sonucuna göre; Zn/K oranı reaksiyon öncesi 11,9 ve sonrası ise 7,2 olarak bulunmuştur. Katalizör sentezleme sırasında sabit tutulan Zn/K oranı (ağırlıkça 8,14) destek malzemesi olarak kullanılan ZnO'nun su tutma kapasitesine göre belirlenmiştir ve idealde ZnO yapısında homojen bir dağılım sağlanması hedeflenmiştir. Fakat emdirme ve kalsinasyon sırasında Zn/K oranının yüksek çıkması (ağırlıkça 11,9) K_2CO_3 'ün daha çok ZnO destek malzemesinin

yüzeyinde ve yüzeyine yakın bölgelerde yoğun bir şekilde tutunduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca reaksiyon sonrası ZnO/K₂CO₃ katalizörünün yapısındaki Zn/K oranının düşmesi de (ağırlıkça 7,2) transesterifikasyon reaksiyonu sonunda katalizör yüzeyinde ki alkali K metalinin alkol içerisinde çözüldüğünü ve reaksiyonun hem homojen hem de heterojen olarak katalizlendiğini göstermektedir [44].

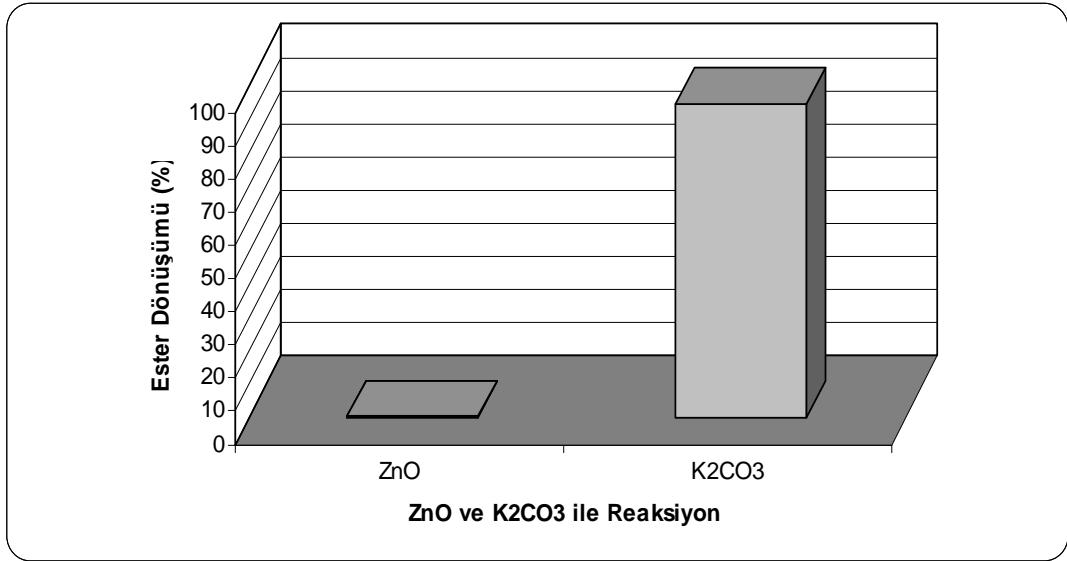
K₂CO₃/ZnO katalizörünün tekrar kullanılabilirliği kanola yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda iki kez denenmiştir. Elde edilen sonuçlar, EDS tekniği ile bulunan Zn/K oranının transesterifikasyon sonrası azalma sonuçları ile uyum içindedir. Bu da katalizör yapısındaki özellikle yüzeyde yoğun olarak biriken potasyumun birinci reaksiyon sırasında çözüldüğünü ve ikinci kullanımdan sonra ise yüzeyde potasyum çok kalmadığı için dönüşümün değişmediğini göstermiştir. Bu katalizörün çevre dostu bir katalizör olarak kullanılabilmesi için K miktarının çözünmesi problemi üzerine araştırmalar yapılmalıdır. Ek olarak katalizörün ikinci kullanım sonu tekrar potasyumca zenginleştirilmesi gibi yeniden yapılandırılması önerilebilir [44].

ZnO ve K₂CO₃/ZnO katalizörlerinin SEM fotoğrafları transesterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası Şekil 5.15’de verilmiştir. Katalizör yapısındaki partikül çapına bakıldığında, reaksiyon sonrası gözeneklerin daha büyüdüğü ve yaklaşık 2-5 µm aralığında olduğu gözlemlenmiştir [44]. Bu durum katalizör yüzeyinden aktif merkezlerin çözünerek tekrar kullanımda verim kaybına uğramasını destekleyen bir sonuçtur.



Şekil 5.15: ZnO ve K_2CO_3/ZnO katalizörünün SEM fotoğrafları: (a) ZnO, (b) K_2CO_3/ZnO reaksiyon öncesi, (c) K_2CO_3/ZnO reaksiyon sonrası [44].

Ayrıca, bu çalışmada kullanılan heterojen katalizörün sentezinde yer alan iki kimyasal madde olan çinko oksit ve potasyum karbonat ile de ayrı ayrı biyodizel reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Çinko oksitin tek başına transesterifikasyon reaksiyonunda hiçbir etkinliği olmadığı görülmüş olup, bir potasyum bileşiği olan ve daha yüksek bazik özellikler ihtiva eden K_2CO_3 'ün transesterifikasyonu sonucu ise %95'lik bir ester verimine ulaşılabilmektedir.



Şekil 5.16: ZnO ve K_2CO_3 ile yapılan reaksiyonlar
(6/1:alkol/yağ, 9 saat, 65°C, 600rpm, %3 ağ. katalizör miktarı)

Tablo 5.6'da ise Bölüm 5.2.9.'da ele alınan kimyasalların Hammett yöntemi ile karakterizasyonu verilmekte ve bu çalışmanın en iyi katalizörü olarak belirlenen %25 K_2CO_3 /ZnO katalizörü ile aralarındaki fark gösterilmektedir.

Tablo 5.7: Tekrar kullanım katalizörü ve ZnO & K₂CO₃ 'ün Hammett karakterizasyonu

Katalizör	Bazik kuvvet (H ₋)	Toplam baziklik (mmol/gr.)
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO(600°C Kalsinasyon)	15 < H ₋ < 18,4	3,1
%25 K ₂ CO ₃ /ZnO(1.Kullanım)	9,8 < H ₋ < 15	0,5
K ₂ CO ₃	15 < H ₋ < 18,4	13,2
ZnO	H ₋ < 7,2	--

5.3. Yakıt Özellikleri

Üretilen biyodizelin, yakıt olarak kullanılabilirliğinden emin olmak için, temel yakıt özelliklerini incelemek gerekmektedir. Şimdiye kadar yapılan deneylerde esas alınan parametre metil ester dönüşümü olmuştur fakat transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün gerçek anlamda araç motorlarında ya da evsel kullanımda enerji ihtiyacını karşılayan bir yakıt niteliği taşıyabilmesi için ester içeriğinin istenen düzeyde olmasının yanı sıra standartlara uygun diğer yakıt değerlerini de taşıyor olması gerekir.

5.3.1. Kinematik viskozite

Kinematik viskozite (mm²/s), bir sıvının dinamik viskozitesinin yoğunluğuna oranı olarak tanımlanan bir katsayıdır [45]. Biyodizel, türetildiği yağdan daha az viskozdur. Transesterifikasyon reaksiyonun temel amaçlarından biri de zaten bitkisel yağların viskozitesini düşürmektir. Dizel araçlarda viskozite, enjektör yağlama sistemini ve yakıt atomizasyonunu etkileyen temel bir parametredir. Eğer biyodizelin viskozitesi yüksek ise, zayıf bir yanma (tutuşma) oluşur ve bu durumda araç zarar görebilir. Özetle; yüksek viskozite; zayıf otomizasyona, yakıt buharlaşmasına, eksik yanmaya ve yakıtı yağlandırarak yakıt birikimine neden olur [46]. Tam tersi, düşük viskozite de yakıt enjektör pompaları için yeterli yağlanmayı sağlayamaz. Yapılan bu çalışmada K₂CO₃/ZnO biyodizelinin viskozitesi ölçülmüş ve 4,31 mm²/s olarak hesaplanmıştır.

5.3.2. Yoğunluk

Yoğunluk, dizel yakıtı enjektör sistemleri için önemli bir parametredir. Setan numarası, ısınma değeri gibi birçok performans karakteristikleri, yoğunluk ile ilişkilidir. Bu özellik yakıt atomizasyonunun verimliliğini etkiler [47].

Dizel motorlarının enjeksiyon sistemleri için önemli bir parametre olan yoğunluk, birim madde hacmi başına olan küttedir. Bu çalışmada üretilen biyodizelin yoğunluğu $0,882 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür.

5.3.3. Parlama noktası

Dizel yakıtın parlama noktası sıcaklığı, yakıtın bir tutuşma kaynağıyla karşılaştığında tutuşacağı en düşük (minimum) sıcaklık olarak tanımlanır. Biyodizelin en önemli avantajlarından biri, parlama noktasının dizel yakıttan daha yüksek olmasıdır. Biyodizelin parlama noktası EN 14214 ve ASTM 6751 standartlarına göre sırasıyla minimum 120°C ve 130°C olmalıdır. Bu test biyodizelin içinde kalan alkolün bir ölçümüdür. Bütün metanol üretim ve biyodizelin saflaştırılması sırasında giderilmelidir. Eğer parlama noktası 130°C 'nin altına düşerse, bu yakıtı daha yanıcı ve dolayısıyla taşıma ve depolama halinde daha tehlikeli hale getirir [48]. Bu çalışmada elde edilen biyodizelin parlama noktası $169,7^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

5.3.4. Bakır şerit korozyon

Korozyon, oksidasyon veya kimyasal birleşme ile meydana gelen ve metal yüzeyinde tahribata neden olan kimyasal bir olaydır. Bu nedenle, yakıtların taşınma ve depolanma koşullarının belirlenmesi için ölçülmesi gereken önemli bir parametredir. Biyodizel içinde var olan serbest yağ asitleri ve sülfür bileşikleri korozyona sebep olabilir. Bakır şerit korozyonu, pirinç ve bronz metal alaşımlarından yapılan yakıt sistemi bileşenlerinde oluşabilecek potansiyel uyum problemlerini tespit etmek amacıyla ölçülen bir özelliktir.

5.3.5. Ester içeriği

Biyodizel, mono alkil ester olarak tarif edilen, bitkisel ve hayvansal yağlardan transesterifikasyon süreci ile turetilen esterdir. Yuksek biyodizel içeriği transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlandiğının gostergesidir. Yapılan bu calışmada %97,7 değerinde yuksek bir metil ester verimi elde edilmiştir.

5.3.6. Toplam ve serbest gliserol

Gliserin (gliserol) transesterifikasyon reaksiyonunun bir urunudur. Toplam gliserol, yağ asidi metil esteri icindeki serbest ve bağlı halde bulunan gliserolun (mono-, di-, ve tri- gliserol) toplamıdır. Serbest gliserol ise transesterifikasyon reaksiyonu sonrasında, ester ve gliserol urunleri arasında tamamlanmamış bir ayırım olduğunu gosteren, molekuler gliserolun miktarıdır [49].

Reaksiyondan sonra, eğer bir miktar gliserin biyodizel icerisine karışırsa bu durum teğizat uyuşmazlığına, araçta tortuya ve aracın omründe kısalmaya neden olur. Bu nedenlerden dolayı, toplam ve serbest gliserolun olcülmesi ve değerlerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Yapılan calışmada biyodizel numunesinin toplam ve serbest gliserol değerleri sırası ile, 0,238 ve 0,022 olarak olcölmüştur.

5.3.7. Asit değer

Asit değer, 1 gram örnek icindeki miligram cinsinden, serbest asidi nötralize etmek icin gerekli olan potasyum hidroksit miktarıdır. Biyodizeldeki korozyona yol açabilecek serbest yağ asitlerinin bir olcümüdür. Yuksek asit değer yakıt pompasına ve filtresine zarar verir [49]. Yapılan calışmada uretilen biyodizelin asit değer, 0,65 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

5.3.8. Distilasyon sıcaklıkları

Distilasyon, yakıtın kaynama noktalarının aralıklarının belirlenmesini içerir ve yakıt bileşiklerinin kaynama noktalarına göre, yakıtın karakterize edilmesi için kullanılır [45,50,51]. Yakıtın distilasyon karakteristikleri, aracın performansı ve güvenliği hakkında bilgi edinmemiz için gereklidir.

5.3.9. Setan indeksi

Dizel yakıtların tutuşma kalitesinin bir göstergesi olan setan indeksi, kalitesi düşük biyodizel örneklerinden veya örnek miktarı azlığı nedeni ile test motorunun setan sayısının hesaplanmasına elverişli olmadığı durumlarda, setan sayısına çok yakın değer gösteren alternatif hesaplanmış bir değeridir. Aynı zamanda, yakıtın motorda ateşlenme kolaylığına etki eden, yakıtın ateşleme ve yanma özellik karakteristiklerin bir ölçümüdür [48]. Setan indeksinin hesabında yakıtın özgül ağırlığı ve 10, 50 ve 90%’daki distilasyon sıcaklıkları temel alınır [50]. Bu çalışmada üretilen biyodizelin setan içeriği 62,7 olarak hesaplanmıştır.

5.3.10. Akma noktası ve donma noktası

Sıvıların katıya döndükleri karakteristik sıcaklık, donma noktası olarak bilinir. Diğer taraftan akma noktası ise yakıtın jelleşmeden akabildiği, hareket edebildiği en düşük sıcaklığı tarif eder. Yakıtın soğuk akış özellikleri olarak bilinen akma noktası ve donma noktası, yakıtın soğuk hava koşullarındaki performansının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada elde edilen esterın akma ve donma noktaları sırası ile -10°C ve -12,8°C’dir.

Tablo 5.8’de bu çalışmada kullanılan %25 K₂CO₃/ZnO katalizörü, metanol ve kanola yağı ile saptanan en iyi reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel örneğinin yakıt analizi sonuçları görülmektedir.

Tablo 5.8: Kanola yağı biyodizelinin yakıt özellikleri

Özellik	K ₂ CO ₃ / ZnO Biyodizeli	EN 14214	ASTM D-6751
Yoğunluk (g/cm ³)	0,88	0,86 – 0,90	-
Viskozite (mm ² /s)	4,31	3,50 – 5,00	1,90-6,00
Akma Noktası (°C)	-10,0	-	-
Donma Noktası (°C)	-12,8	-	-
Ester İçeriği (%)	97,7	96,5	-
Parlama Noktası (°C)	169,7	min. 120	min.130
Asit Değeri (mg KOH/g)	0,65	maks. 0,50	maks. 0,80
Bakır Şerit Korozyonu (3 Saat 50°C)	No 1A	maks. No 1	maks. No 3
Toplam Gliserol (%)	0,23	maks. 0.25	maks. 0,24
Serbest Gliserol (%)	0,02	maks. 0.02	maks. 0,02
Setan İçeriği	62,7	-	-
Distilasyon (%)			
İKN	348		
%10	352		
%50	353		
%90	367	-	%90
SKN	381		maks. 360
Geri Kazanım	97,7		
Artık	0,6		
Kayıp	1,7		

İKN: İlk kaynama noktası, SKN: Son kaynama noktası

Tabloda üretilen biyodizelin yakıt özellikleri, EN 14214 ve ASTM D-6751 standart değerleri ile birlikte verilmiş olup, çinko oksit destekli heterojen katalizör ile yapılan biyodizel üretim sürecinden çok iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Üretilen biyodizelin, hemen hemen bütün yakıt özelliklerinin standart değer aralıklarında veya standartlara çok yakın olması sebebiyle, bu ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi söylenebilmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaşanan ve etkileri ileride daha net bir şekilde ortaya çıkacak olan enerji ihtiyacını karşılamak için aranan verimli ve temiz alternatif yöntemler arasında biyodizel, özetlenen türlü avantajlarıyla dikkat çekici bir yer almaktadır.

Biyodizelin daha temiz yanma ürünleri vermesi nedeniyle, sürdürülebilir gelecek ve sağlıklı bir kalkınma için katkıları büyük olacaktır. Yabancı kaynaklı petrol bağımlılığımızı azaltarak ekonomik ve stratejik katkı sağlar. Biyodizel ile petrol tüketimi engellenip, egzoz gazı kirliliğinde azalma görüleceği kesindir. Bitkisel yağlardan üretimi yanında evsel atık yağların toplanarak biyodizel üretiminde kullanılması gerçekleştirilerek çevre kirliliğini tetikleyici faktörlerden biri daha ortadan kaldırılmış olacaktır.

Bu çalışmada üretilen K_2CO_3/ZnO katı bazik heterojen katalizörü biyodizel üretiminde verimli sonuç veren bir katalizör olmakla birlikte; büyük ölçekte yapılacak çalışmalarda maliyeti düşürebilmek ve katalizörden en yüksek verimi alabilmek için, optimum bir karıştırma hızında uygun alkol ve yağ kullanımı ile katalizörün çözünürlüğünün minimum seviyeye düşürülüp, etkinliğinin ve tekrar kullanılabilirliğinin sağlanabilmesine çalışılmalıdır.

Yapılan deneylerde; en yüksek ester verimi, $65^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı, 6/1:alkol/yağ oranı, ZnO üzerine %25 K_2CO_3 emdirme oranı, yağa göre ağırlıkça %3 katalizör miktarı ile 9 saat süresince metanol ve kanola sıvı bitkisel yağı kullanılarak, çözücüsüz reaksiyon ortamında elde edildi.

Hazırlanan çinko oksit destekli katalizörlerin bazik kuvvetleri, yüksek bazlıkta diyebileceğimiz bir düzeyde olan 15.0-18.4 aralığında bulundu. Sentezlenen katalizörlerin baziklikleri ile aktiviteleri arasında doğrudan bir ilişki olduğu da deney sonuçlarında gözlemlendi. Bu konuda elde edilen sonuçların derinleştirilmesi ve daha detaylandırılması için elde edilen katalizörlerin yapısal özelliklerinin tam olarak belirlenmesi gereklidir. Bu doğrultuda yapılan incelemelerde, EDS tekniği ile

bulunan Zn/K oranının transesterifikasyon sonrası azalması, reaksiyon sonuçları ile uyum içindedir. Ayrıca reaksiyon sonrası ZnO/K₂CO₃ katalizörünün yapısındaki Zn/K oranının düşmesi de transesterifikasyon reaksiyonu sonunda katalizör yüzeyindeki alkali K metalinin alkol içerisinde çözündüğünü ve reaksiyonun hem homojen hem de heterojen olarak katalizlendiğini göstermektedir.

Reaksiyon parametreleri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları özetlenecek olursa;

- Sıcaklık arttıkça tepkime hızı artmıştır.
- Denge dönüşümüne ulaşıldıktan sonra alkol/yağ oranının artışının dönüşümü pek etkilemediği görülmüştür.
- Katalizör miktarı arttıkça metil ester dönüşümü genel olarak artmaktadır.
- Reaksiyon ortamında ortak çözücü kullanımı verimi düşürmüştür.

Ayrıca deneyler sonucu elde edilen optimum reaksiyon koşullarında ki metil esterinin ölçülen yakıt özelliklerinin de standart değer aralıklarında oluşu, bu ürünün biyodizel yakıtı olarak kullanılabilmesinin bir göstergesi olmuştur.

Sonuç olarak farklı birçok katalizör sentezi ve transesterifikasyon reaksiyonu parametrelerinin incelendiği bu çalışmada; biyodizel üretimi için kullanılan katalizörler arasından, bundan sonra yapılacak heterojen katalizörlü çalışmalara da büyük ölçüde ışık tutacak olan çinko oksit destekli katı bazik katalizörlerden literatüre geçmiş en etkin K₂CO₃/ZnO katalizörü geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Alptekin, E., Çanakçı, M., “Biyodizel ve Türkiye’deki Durumu”, *Mühendis ve Makine*, 47-561, 61, (2006).
- [2] Freedman, B., Pyrd, E.H., Mounts, T.L., “Variables Affecting The Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638-1643, (1984).
- [3] Çanakçı, M., Van Gerpen, J., “Biodiesel Production via Acid Catalysis”, *Trans. of the ASAE.*, 42(5), 1203-1210, (1999).
- [4] Ma, F., A. Hana, M., “Biodiesel Production:a review”, *Bioresource Technology*, 70, 1-15, (1999).
- [5] Antol, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I., “Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification”, *Bioresource Technology*, 83, 113, (2002).
- [6] Usta, N., “Use of Tobacco Seed Oil Methyl Ester in a Turbocharged Indirect Injection Diesel Engine”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 82, (2005).
- [7] Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., “Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst”, *Catalysis Today*, 93-95, 319, (2004).
- [8] Xie, W., Yang, Z., Chun, H., “Catalytic Properties of Lithium-Doped ZnO Catalysts Used for Biodiesel Preparations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(24), 7946, (2007).
- [9] Yang, Z., Xie, W., “Soybean Oil Transesterification Over Zinc Oxide Modified with Alkali Earth Metals”, *Fuel Processing Technology*, doi:10.1016/j.fuproc.2007.02.006 (Article in Press), (2007).
- [10] Xie, W., Huang, X., “Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst”, *Catalysis Letters*, 107(1-2), 57, (2006).
- [11] Li, H., Xie, W., “Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I₂ Catalyst”, *Catalysis Letters*, 107, 27, (2005).
- [12] Fangrui, M., Milford, A.H., “Biodiesel Production: a review”, *Bioresource Technology*, 70, 1-15, (1999).
- [13] Graboski, M.S., McCormick, R.L., “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines”, *Prog.Energy Combust. Sci.*, 24, 125-164, (1998).

- [14] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., "Review Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", *Journal of Biosci. and Bioeng.*, 92(5), 405-416, (2001).
- [15] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tejedor, A., "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara Cardunculus* 1. Oils with Ethanol", *Energy and Fuels*, 16, 446, (2001).
- [16] Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G., "Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Heterogeneous Base Catalyst", *Energy Fuels*, 21(6), 3111, (2007).
- [17] Ebuiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., "Selective Transesterification of Triolein with Methanol to Methyl Oleate and Glycerol Using Alumina Loaded with Alkali Metal Salt as a Solid-Base Catalyst", *Applied Catal A: Gen.*, 283, 111-116, (2005).
- [18] Li, X., Lu, G.Z., Guo, Y.L., Guo, Y., Wang, Y.Q., Zhang, Z.G., Liu, X.H., Wang, Y.S., "A novel Solid Superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Its Catalytic Performance for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel", *Catal. Commun.*, 8(12), 1971, (2007).
- [19] Çanakçı, M., Van Gerpen, J., "A Pilot Plant to Produce Biodiesel From High Free Fatty Acid Feedstocks", *Trans. of the ASAE.*, 46(4), 945-955, (2003).
- [20] Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-a Review", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, (2004).
- [21] Edgar, L., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.R., Goodwin, J.G., "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 44, 5353-5363, (2005).
- [22] Karmee, S.K., Chadha, A., "Preparation of Biodiesel from Crude Oil of *Pongamia pinnata*", 96, 1425-1429, (2005).
- [23] Gryglewicz, S., "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts", *Bioresour. Technol.*, 70, 249-253, (1999).
- [24] Kang, S.G., Kang, S.Y., Ryu, K.S., Chang, S.H., "Electrochemical and Structural Properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 Prepared by the Citrate Sol-Gel Method", *Solid State Ionics*, 120, 155, (1999).
- [25] Peter, S.K.F., Ganswindt, R., Neuner, H.P., Weidner, E., "Alcoholysis of Triacylglycerols by Heterogeneous Catalysis", *Eur J Lipid Sci Technol.*, 104:324-330, (2002).

- [26] Serio, M.D., Ledda, M., Cozzolina, M., Minutillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3009-3014, (2006).
- [27] Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K., "Li-CaO Catalyzed Tri-glyceride Transesterification for Biodiesel Applications", *Green Chem.*, 6, 335-340, (2004).
- [28] Meher, L.C., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Naik, S.N., "Transesterification of Karanja (*Pongamia pinnata*) Oil by Solid Basic Catalysts", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 389-397, (2006).
- [29] Huaping, Z.H.U., Zongbin, W.U., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L.I.U., Zongqiang, M.A.O., "Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process", *Chin J Catal.*, 27(5), 319-396, (2006).
- [30] MERCK Güvenlik Bilgi Formu, Yönetmelik (EC)No.1907/2006 (REACH)'e göre. Düzenleme tarihi: 08.2008.
- [31] Ert, G., Knözinger, H., Weitkamo, J., "Preparation of Solid Catalysts", *Wiley-Vch, Weinheim*, (1999).
- [32] Xie, W., Li, H., "Alumina-Supported Potassium Iodide as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 255, 1-9, (2006).
- [33] Boz, N., Kara, M., "Solid Base Catalyzed Transesterification of Canola Oil", *Chemical Engineering Communications*, 196, 80-92, Issue 1 & 2 January (2009).
- [34] Xie, W., Peng, H., Cheng, L., "Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as a Solid-Base Catalyst", *Appl. Catal. A Gen.*, 300, 67-74, (2006).
- [35] AOCS Ca 14-56 Standard Method for determining Total, Free and Combined Glycerol.
- [36] AOCS Cd 3a-63 Standard Method for determining Acid Value.
- [37] EN 14103 European Standard Method for determining the FAME (fatty acid methyl ester) content and linolenic acid methyl ester content.
- [38] ASTM D97-07 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA. Vol. 05.01.
- [39] ASTM D86 - 07b Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA. Vol. 05.01.

- [40] ASTM D93 - 07 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA. Vol. 05.01.
- [41] ASTM D2386-06 Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels, In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA. Vol. 05.01.
- [42] ASTM D4737 - 04 Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equations, In Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA. Vol. 05.02.
- [43] Yıldız M., “Kobalt Alümina Katalizörünün Etkinlik Kaybı ve Etkinliğini Kaybetmiş Katalizörlerden Kobalt Metalinin Geri Kazanım Koşullarının İncelenmesi”, (2002).
- [44] Boz, N., Sunal, O., “Kanola Yağından Çinko Oksit Destekli Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi”, *GÜMMF Dergisi*, 155/2007 (3. Sayı, Eylül 2009).
- [45] Yoon, S.H., Park, S.H., Lee, C.S., “Experimental Investigation of the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures”, *Energy & Fuels*, 22, 652-656, (2008).
- [46] Srivastava, P.K., Verma, M., “Methyl Ester of Karanja Oil as an Alternative Renewable Source Energy”, *Fuel*, 87, 1673-1677, (2008).
- [47] Ryan, T.W., Dodge, L.G., Callahan, T.J., “The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 61, 1610-1619, (1984).
- [48] Tyson, S.K., “Biodiesel Handling and Use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory”, *NREL Report*, Golden (2001).
- [49] Tang, H., Salley, S.O., Simon, Ng.K.Y., “Fuel Properties and Precipitate Formation at Low Temperature in So-, Cottonseed-, and Poultry Fat-Based Biodiesel Blends Fuel”, doi:10.1016/j.fuel.2008.04.030 (Article in press).
- [50] Knothe, G., “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties”, *Energy & Fuels*, 22, 1358-1364, (2008).
- [51] Ali, Y., Hana, M.A., Cuppett, S.L., “Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 72(12), 1557-1564, (1995).

EKLER

EK-A

ZnO Destekli Heterojen Katalizör Sentezi:

Cinko Oksitin Su Tutma Kapasitesi;

- Bu işlemde ilk olarak, bir santrifüj tüpü içerisine 0.277 gr. çinko oksit konuldu.
- Bunun üzerine yaklaşık 1 ml. kadar saf su ilave edildi.
- Daha sonra bu karışım, santrifüj cihazında 1000 rpm devirde, 2 dakika süre ile santrifüj edildi.
- Santrifüj sonunda, tüpün içinden bir pipet ve puar yardımıyla üstte kalan saf su çekildi.
- Son olarak; tüpte kalan ıslak çinko oksitin tartımı alınıp (0.643 gr.), kuru haldeki ilk tartımıyla arasındaki farka bakılarak (0.366 gr.), tuttuğu su miktarı belirlenmiş oldu.

Empregnasyon İşlemi;

➤ Yapılan deneyler sonucunda, çinko oksit destekli katalizörler arasında, ağırlıkça %25 K_2CO_3/ZnO katalizörü en yüksek dönüşümü vermiştir. Bu katalizörün hazırlanmasında şu işlemler takip edilmiştir.

5 gr. Katalizör için,

- $5 \text{ gr.} \times 0.25 = 1.25 \text{ gr. } K_2CO_3$
- $5 \text{ gr.} - 1.25 \text{ gr.} = 3.75 \text{ gr. } ZnO$
- $(3.75 \text{ gr.} \times 0.366 \text{ gr.}) \div 0.277 \text{ gr.} = 4.95 \text{ gr.}$ Su, hesaplamalarına dayanarak, 250 ml.'lik nüçhe erleni içerisinde, 3.75 gr. çinko oksit tartıldı. Daha sonra, erlenin vakum pompası ve peristaltik pompa bağlantıları yapılarak, belli bir seviyeye kadar saf su ile doldurulmuş ultrasonik banyo içinde, erlenin sadece tabanı suya temas edecek şekilde, 15 dak. süre ile titreşime bırakıldı. Bu esnada, 50 ml.lik bir beher içerisinde, 1.25 gr. K_2CO_3 ve 4.95 gr. saf su ile çinko oksite empegre edilecek çözelti hazırlandı. 15 dak.'lık titreşim süresi sonunda, hazırlanan çözelti 0.5 ml./dak.'lık bir hızla, empegre edildi. Çözeltinin tamamı emdirildikten sonra sadece peristaltik pompa kapatılarak; erlen, 45 dak. boyunca titreşime bırakıldı.

- **Kurutma:** Hazırlanan katalizör; etüvde, 120°C’de 24 saat süre ile kurutuldu.
- **Kalsinasyon:** Kurumuş katalizör, nüçe erleninin tabanından kazınarak porselen krozeyle alındı ve kül fırınında, 600°C’de 5 saat boyunca kalsine edildi.

Tablo A.1: Katalizörlerin empregnasyon oranları

Yükleme Miktarı (%)	K₂CO₃ (gr.)	ZnO (gr.)	Saf Su (gr.)
5	0,25	4,75	6,27
10	0,50	4,50	5,94
15	0,75	4,25	5,62
20	1	4	5,28
25	1,25	3,75	4,95
30	1,50	3,50	4,62

EK-B

TOPLAM GLİSERİD ANALİZİ:

1.Analiz İçin Gerekli Kimyasallar;

- ✚ Asetik Asit
- ✚ Kloroform
- ✚ Periyodik Asit
- ✚ Potasyum İyodür
- ✚ Potasyum Hidroksit
- ✚ Etil Alkol (Etanol)
- ✚ Sodyum Tiyosülfat Penta Hidrat
- ✚ Nişasta
- ✚ Saf Su

2.Toplam Gliserid Ölçümü İçin Gerekli Kimyasalların Hazırlanması;

- ✚ 2,7 gr. periyodik asit 50 ml. saf su içinde çözülür. Elde edilen çözeltiliye 950 ml. asetik asit eklenir ve iyice karıştırılır.
- ✚ 24.8 gr. sodyum tiyosülfat bir miktar saf su içinde çözülür ve saf su ile 1000 ml.'ye tamamlanır ve 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi elde edilir.
- ✚ 75 gr. potasyum iyodür (KI) bir miktar saf su içinde çözülür ve saf su ile 500 ml.'ye tamamlanır. Hazırlanan çözeltili ışıktan korunmalıdır.
- ✚ 5 gr. nişasta çok az miktardaki soğuk saf içinde macun kıvamına getirilir. Elde edilen macun kaynamakta olan 500 ml. suya ilave edilir. Birkaç saniye hızla karıştırılır ve soğumaya bırakılır. Elde edilen solüsyon buzdolabında 4 °C ile 10°C arasında muhafaza edilmelidir ve uzun süre (5-6 gün) kullanılmadığında tekrar hazırlanmalıdır.
- ✚ 20 gr. potasyum hidroksit (KOH) %95 saflıktaki etil alkol içinde çözünür. Eğer solüsyon uzun süre kullanılmadıktan sonra bulutlanırsa kullanmadan önce filtre edilmelidir. Uzun süre kullanılmadan bekletildiğinde çözeltilide sararma meydana gelebilir. Bu durumda çözeltili tekrar hazırlanmalıdır.

3.Analiz Prosedürü:

✚ Gliserin miktarı ölçülecek numuneden (esterden veya yağdan) tabloda verilen değerlere göre tartım yapılır. Tartılan numune üzerine 100 ml. potasyum hidroksit-etil alkol karışımı eklenir. Bu karışım erlen içine dökülerek 30 dakika boyunca kaynatılır. Kaynatma esnasında kondenser kullanılmalıdır.

Tablo B.1: Numunenin asit değerine göre toplam gliserin tayininde kullanılması gereken miktar

Asit Değeri	Numune Ağırlığı (gr.)	Tartım doğruluğu (gr.)
0-1	20	± 0,05
1-4	10	± 0,02
4-15	2,5	± 0,01
15-75	0,5	± 0,001
>75	0,1	± 0,0002

✚ 95 ml. kloroform ve 25 ml. asetik asit 1 lt.'lik balon joje içinde karıştırılır. Bir önceki adımda elde edilen kaynatılmış karışım balon joje içindeki karışım üzerine eklenir ve karıştırılır.

✚ Elde edilen karışım içine balon jogenin yarısına gelecek kadar saf su eklenir ve karıştırılır ardından karışım saf su ile 1 lt.'ye tamamlanır.

✚ Balon joje içinde iki tabaka oluşacaktır. Tayini yapılacak olan gliserin üst tabakada bulunur. Örnek bu kısımdan alınmalıdır.

✚ İki beher içine ayrı ayrı 50'şer ml. asetik asit-periyodik asit-su karışımı eklenir.

✚ Beherlerden bir tanesine 50 ml. saf su eklenir ve karışımın üstü kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen bu karışım bizim referansımız (blank değeri) olacaktır.

✚ Diğer beher içine de, balon jogenin üst tabakasında bulunan çözültiden 50 ml. eklenir ve ağzı kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen karışım toplam gliserin miktarı tayin edilecek karışımdır.

Blank Değerinin Ölçülmesi:

✚ Bir önceki prosedürde elde edilen referans karışım içine 20 ml. potasyum iyodit solüsyonu eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.

✚ 1 dakika bekletilen karışım üzerine 200 ml. saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidene kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur.

✚ Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden karışım üzerine 2 ml. eklenir. Nişasta çözeltisi kullanılmadan önce iyice çalkalanmalıdır. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alır.

✚ Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.

✚ Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer blank (B) değerini verecektir.

Toplam Gliseridin Ölçülmesi:

✚ Beher içinde bekletilen gliserini ölçülecek karışım içine 20 ml potasyum iyodit solüsyonu eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.

✚ 1 dakika bekletilen karışım üzerine 200 ml. saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidene kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Elde edilen açık sarı renk blank değerinin tayininde elde edilen açık sarı renkle aynı olmalıdır.

✚ Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden karışım üzerine 2 ml. eklenir. Nişasta çözeltisi kullanılmadan önce iyice çalkalanmalıdır. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alır.

✚ Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.

✚ Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer toplam gliserin miktarının hesaplanmasında kullanılacak olan sample (S) değerini verecektir.

Toplam Gliserid Miktarının Hesaplanması:

$$\text{Toplam Gliserid} = (B - S) \cdot N \cdot 2,302 / W$$

Buradan da %dönüşüm miktarları hesabına aşağıdaki formül yoluyla geçilir;

$$\% \text{ TG dönüşümü} = \frac{TG (ya \ddot{g}) - TG (ester)}{TG (ya \ddot{g})} \cdot 100$$

EK-C

ASİT DEĞERİ ÖLÇÜMÜ:

1.Gerekli Kimyasallar;

- Potasyum Hidroksit Solüsyonu
- İzopropil Alkol
- Toluen
- Fenolftalein İndikatörü

Asit Değeri Ölçümü İçin Gerekli Kimyasalların Hazırlanması:

- Çözücü karışımı, hacimce 1:1 oranında istenilen miktarda izopropil alkol ve toluenin karıştırılmasıyla oluşturulur. (Örneğin 50 ml izopropil alkol ve 50 ml toluen alınarak 100 ml lik çözücü karışımı hazırlanır).
- Fenolftalein İndikatör Solüsyonu, İzopropil alkol içerisine %1 fenolftalein katılarak hazırlanır.
- 1 N olarak satın alınan Potasyum hidroksit solüsyonu, su ile 0.1 N'e ve 0.01 N'e seyreltilir.

Prosedür:

1. 0.8 ml fenolftalein indikatörü çözeltisi, 50 ml çözücü karışıma (1:1 izopropil alkol-toluen) eklenir. Alkali ile net bir pembe renk elde edilinceye kadar nötralize edilir. (BLANK:B)

2. Örnek miktarı şu esasa göre belirlenir:

<u>Asit Değeri</u>	<u>Örnek Miktarı(gr)</u>
0-1	20
1-4	10
4-15	2.5
15-75	0.5
75 ve üzeri	0.1

3. Yukarıdaki tablodan yararlanılarak kullanılacak olan örnek miktarı tartılır.

4. 50 ml çözücü karışımı(1:1 izopropil alkol-toluen) örnek üzerine eklenir. Örneğin tamamıyla çözüldüğünden emin olunmalıdır.

5. Örnek 0.1 N veya 0.01 N alkali ile ilk pembe renk elde edilinceye kadar titre edilir. Elde edilen renk 30 dakika boyunca kalıcı olmalıdır.

Hesaplama:

$$\text{Asit Değeri} = (A-B) \cdot N \cdot 56.1 / W$$

A: Titrasyonda kullanılan standart alkalinin hacmi (ml)

B: Blank'in titrasyonunda kullanılan standart alkalinin hacmi (ml)

N: Standart alkalinin normalitesi

W: Örneğin miktarı (gr)

KİŞİSEL YAYINLAR

[1] Boz, N., Kara, M., Sunal, O., Alptekin, E., Değirmenbaşı, N., “Investigation of Fuel Properties of Biodiesel Produced over Alumina-based Solid Catalyst”, *Turk. J. Chem.*, 33, 433-442, (2009).

[2] Boz, N., Sunal, O., “Kanola Yağından Çinko Oksit-destekli Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi”, *GÜMMF Dergisi*, 155/2007 Basımda; 3. Sayı, Eylül (2009).

[3] Boz, N., Sunal, O., Kara, M., “Dünya’da ve Türkiye’de Atık Yemelik Yağ Potansiyeli”, *Biyoyakıt Dünyası*, Haziran Sayısı, 28-33, (2007).

[4] Boz, N., Sunal, O., “Transesterification Kinetics and Mechanism of Canola Oil with Methanol over Zinc Oxide-Supported Catalysis”, *Somer Symposium 1, Past Present Future Chemical Engineering*, SOMER-E-09, METU Congress Center, Ankara, Turkey, (Özet basılmıştır), May 14-15 (2007).

[5] Boz, N., Kara, M., Sunal, O., “Katı Katalizörler Varlığında Atık Yemelik Yağlardan Biyodizel Üretim Süreçleri”, *1. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Samsun, 86-90, 28-31 Mayıs (2007).

[6] Boz, N., Sunal, O., Kara, M., “Dünya’da ve Türkiye’de Atık Yemelik Yağ Potansiyeli”, *1. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Samsun, 460-466, 28-31 Mayıs (2007).

[7] Sunal, O., Kara, M., Arat, U., Sıkçalı, H., İlgen O., Boz, N., “Temiz Yakıt Biyodizelin Asidik Katalizör Varlığında Üretim Süreçleri”, *7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 5-8 Eylül (2006).

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kırklareli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırklareli’de tamamladı. 2002 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi’nin Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2006 yılında mezun oldu. 2006–2008 yılları arasında yüksek lisans öğrenimi ile birlikte, “Atık Yemelik Yağların ve Bitkisel Yağların Transesterifikasyon Reaksiyon İçin Uygun Katalizör Tasarımı ve Kinetik Çalışmalar” adlı Tübitak projesinde burslu yüksek lisans öğrencisi olarak, proje asistanlığı statüsünde çalıştı. 2006 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.