

**BİYODİZEL ÜRETİMİNDE HETEROJEN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Ayfer BARTAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2009
ANKARA**

Ayfer BARTAN tarafından hazırlanan BİYODİZEL ÜRETİMİNDE HETEROJEN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof.Dr. İrfan AR

Ortak Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof.Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Yakup İÇİNGÜR

Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 13/03/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ayfer BARTAN

BIYODİZEL ÜRETİMİNDE HETEROJEN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Ayfer BARTAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2009

ÖZET

Biyodizel, bitkisel, hayvansal ve kullanılmış yemek yağlarının katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkolle (metanol veya etanol) ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Reaksiyon esnasında yan ürün olarak gliserin oluşmaktadır. Transesterifikasyon sürecinde biyodizelin üretim verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri kullanılan katalizörlerdir. Biyodizel üretiminde homojen ve heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Homojen katalizörlerde verim yüksek olmasına rağmen sabunlaşma, fazla reaktif harcanması ve ekstra ayırma maliyeti gibi pek çok faktör üretim maliyetini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden sabunlaşmayı önleyen, yüksek verimli ve tekrar kullanılabilirliği yüksek heterojen katalizör geliştirme çabaları günümüzde büyük bir hız ve önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, doğal zeolit, volkanik tüf, CaO, MCM-41 ile ticari zeolitler (Z-700, Z-400) ise sentetik destek maddeleri olarak kullanılmıştır. Destek maddeleri üzerine KOH, KI, NaOH, ve $Mg(NO_3)_2$ gibi aktif maddeler ıslak emdirme yöntemine göre yüklenerek hazırlanan katalizörler kullanılmıştır. Doğal destek maddelerinin üzerine yükleme yapılmaksızın katalitik olarak aktif olup olmadıkları araştırılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon, metanol/yağ oranı, reaksiyon süresi, kullanılan katalizör tipi, yağ cinsi, destek maddesi ve boyut

dağılımının ester dönüşüm verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık, katalizör miktarı, aktif madde konsantrasyonu artışı, metanol/yağ oranı ve reaksiyonun süresinin optimum şartlara ulaşana kadar arttırılması ile verimin arttığı, katalizör tipine bağlı verimin değiştiği ve en iyi dönüşüm verimi ise KI yüklü doğal (zeolit A kodlu) destek maddesi kullanılarak yapılan çalışmalarda ulaşılmıştır. Ayrıca tanecik boyutunun artması ile verimin azaldığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Biyodizel, biyodizel üretimi, heterojen katalizör, iç ester değişimi, transesterifikasyon, zeolit
Sayfa Adedi : 132
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI
Prof. Dr. İrfan AR

DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION

(M.Sc. Thesis)

Ayfer BARTAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

March 2009

ABSTRACT

Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oils, fats and waste oils with short-chain alcohols (i.e.,methanol, ethanol, etc.) in the presence of a catalyst and it is used as a fuel. Glycerine is the byproduct of this reaction. One of the most important parameter that effects the biodiesel production efficiency is the type of the catalyst. In biodiesel production reaction both homogeneous or heterogeneous catalyst can be used. Although homogeneous catalysts provide high yield, the factors such as soap formation, high reactants consumption and extra separation cost have the negative effect on production cost. Therefore the studies for development of regenerable heterogeneous catalyst that prevents the soap formation, and having high yield, gain big importance in recent years.

In this study naturel zeolite, volcanic tufa and CaO were used as naturel support material where as MCM-41 and commercial zeolite (Z-700 and Z-400) were used as synthetic ones. Active materials such as KOH, KI, NaOH and $Mg(NO_3)_2$ were loaded on the support materials by wet impregnation method and they used as catalyst. Activity of naturel supports were also investigated by performing a set of experiments in which these materials were used as catalyst without active material loading. Effects of the temperature, catalyst concentration, methanol/oil ratio, reaction time, type of the catalyst, kind of oil,

supporting material and size distribution on ester conversion efficiency were investigated. It was found that yield is increase with the increasing temperature, amount of catalyst, increasing active material concentration, methanol to oil ratio and with increasing reaction time up to optimum condition. On the other hand, it was observed that yield was change with type of the catalyst and the best conversion efficiency was obtained when KI loaded naturel zeolite A was used as the catalyst. It was also observed that the efficiency decreases with increasing particle size.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Biodiesel, biodiesel production, heterogeneous catalyst, zeolite, transesterification

Page Number : 132

**Adviser : Assist.Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI
Prof. Dr. İrfan AR**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen, değerli katkılarıyla beni yönlendiren tez danışman hocalarım Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI ve Prof. Dr. İrfan AR'a ayrıca laboratuvar cihazlarının kullanımında kolaylık sağlayan Doç. Dr. Göksel ÖZKAN hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Maden Teknik Arama Enstitüsü'nde çalışan Dr. Mustafa ALBAYRAK'a doğal zeolitlerin ve analizlerinin temininde yardımcı olduğu için teşekkürü bir borç bilirim.

Biyodizel analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bölüm hocalarından Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT'e, Doç.Dr. Hidayet OĞUZ'a ve Arş.Gör. Tanzer ERYILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Tez yazımı esnasında bana yardımcı olan arkadaşım Tolga DEPCİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana destek veren aileme de çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	İV
ABSTRACT	Vİ
TEŞEKKÜR	Vİİİ
İÇİNDEKİLER	İX
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	Xİİİ
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	XIV
RESİMLERİN LİSTESİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVİ
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Biyodizelin Tanımı	4
2.2. Biyodizelin Tarihsel Gelişimi	4
2.3. Neden Biyodizel?	6
2.4. Biyodizelin Sakıncalı Yönleri	7
2.5. Biyodizel Standartları	8
3. BİYODİZEL ÜRETİMİ	10
3.1. Biyodizel Üretiminde Katalizör Kullanımı	13
4. BİYODİZEL ÜRETİMİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	19
4.1. Biyodizel Üretiminde Reaktif Oranlarının Etkisi	19
4.2. Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Süresinin Etkisi	19
4.3. Biyodizel Üretiminde Sıcaklığın Etkisi	19

Sayfa

4.4. Biyodizel Üretiminde Katalizör Etkisi	20
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
6. MATERYAL VE METOT	25
6.1. Materyal.....	25
6.1.1 Katalizör destek maddeleri ve reaktifler	25
6.1.2. Destek maddesi üzerine uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemler	26
6.1.3. Katalizör hazırlanması	26
6.1.4. Deneysel işlemler	27
6.1.5. Deney Sistemi:	31
6.2. Metot	32
6.2.1.Biyodizel analizleri.....	33
6.2.2. Kullanılan cihaz ve aletler:.....	35
6.2.3. Analiz için numunelerinin hazırlanması	36
6.2.4. Biyodizel analizleri.....	36
7. DENEY SONUÇLARI	41
7.1. Biyodizel Deneyleri.....	41
7.1.1. Metil ester içeriğinin belirlenmesi.....	41
7.1.2. Deneysel sonuçların yorumlanması.....	48
7.2. Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	68
7.2.1. Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yorumlanması	69
7.3. Gliserin içeriğinin belirlenmesi.....	70
7.3.1. Gliserin içeriğinin belirlenmesinin yorumlanması	70

Sayfa

8. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	76
EKLER.....	84
EK-1. Doğal zeolit A'ya ait özellikler.....	85
EK-2. Doğal zeolit B'ye ait özellikler.....	86
EK-2. (Devam).....	87
EK-3. Doğal zeolit C'ye ait özellikler.....	88
EK-4. Niğde yöresine ait volkanik tüfün özellikleri.....	89
EK-5. Ticari zeolit Z-400'e ait özellikler.....	90
EK-6 .Ticari zeolit Z-700'e ait özellikler.....	91
EK-7. MCM-41 (F) maddesinin XRD sonucu.....	92
EK-8. MCM-41 (F) maddesinin IR sonucu.....	93
EK-9. MCM-41'in yüzey alanı.....	94
EK-10. MCM-41'in yüzey alanı.....	95
EK-11. Deneylerde kullanılan ayçiçek ve kanolayağlarının özellikleri.....	96
EK-12. Gaz kromatografi çıktısı (Verim %83,3).....	97
EK-13. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 83,8).....	98
EK-14. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 78)	99
EK-15. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 81).....	100
EK-16. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 76,5).....	101
EK-17. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 84,5).....	102
EK-18. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79).....	103
EK-19. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 73).....	104
EK-20. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,7).....	105
EK-21. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 84,3).....	106
EK-22. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 73,3).....	107
EK-23. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,8).....	108
EK-24. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,3).....	109
EK-25. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 71,9).....	110
EK-26. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 76,2).....	111
EK-27. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79,8).....	112
EK-28. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 43,6).....	113
EK-29. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 40,6).....	114
EK-30. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 69,1).....	115
EK-31. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 72,1).....	116
EK-32. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 56).....	117
EK-33. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 61,9).....	118
EK-34. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 68,7).....	119
EK-35. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79,6).....	120
EK-36. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 81,7).....	121
EK-37. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 77,4).....	122
EK-38. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 61,6).....	123

Sayfa

EK-39. Gaz kromotografi çıktısı (Verim % 35,6).....	124
EK-40. Gaz kromotografi çıktısı (Verim % 49,2).....	125
EK-41. Gaz kromotografi çıktısı (Verim % 41,9).....	126
EK-42. Gaz kromotografi çıktısı (Verim % 52,1).....	127
EK-43. Gaz kromotografi çıktısı (Verim %47,1).....	128
EK-44. Saf gliserin IR sonuçları.....	129
EK-45. Saf olmayan gliserin (Gliserin+üretilen biyodizel+metanol-saf metanol ile yıkama) IR grafiği.....	130
EK-46. Gliserolün IR grafiği.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	132

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1 Biyodizel ve petrol türevi dizelin karşılaştırılması	7
Çizelge 2. 2. Dizel yakıtı ve biyodizelin yakıt özellikleri.....	9
Çizelge 6.1. Katalizörlerin hazırlamasındaki deneysel işlemler	28
Çizelge 6.1. (Devam) Katalizörlerin hazırlamasındaki deneysel işlemler	29
Çizelge 6.2. Biyodizel analizleri.....	33
Çizelge 6.3. GC cihazında kullanılan kolonunun özellikleri ve çalışma şartları.....	37
Çizelge 7.1. Destek maddelerinin belirtilmesi.....	41
Çizelge 7.2. Destek maddesi A kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	43
Çizelge 7.3. Destek maddesi B kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	44
Çizelge 7.4. Destek maddesi C kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	44
Çizelge 7.5. Destek maddesi D kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	45
Çizelge 7.6. Destek maddesi E ve F kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri.....	46
Çizelge 7.7. Destek maddesi G ve H kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	46
Çizelge 7.8. Destek maddesi K kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri	47
Çizelge 7.9. Biyodizel numunelerine ait analiz sonuçları.....	69
Çizelge 8.1. Çalışma parametreleri.....	72
Çizelge 8.2. Optimum çalışma koşullarında en yüksek dönüşüm oranlarının elde edildiği parametre değerleri.....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması.....	15
Şekil 6.1. Katalizör hazırlama akış şeması.....	27
Şekil 6.2. Biyodizel üretim akış şeması.....	31
Şekil 7.1. Tanecik boyutunun verim üzerindeki etkisi.....	48
Şekil 7.2. Sıcaklığın verim üzerindeki etkisi.....	49
Şekil 7.3. Reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisi.....	51
Şekil 7.4. Ön yıkama işleminde I (saf su) ve II (0,1 M HCl çözeltisi) kullanmanın verim üzerindeki etkisi.....	52
Şekil 7.5. Alkol miktarının verim üzerindeki etkisi.....	53
Şekil 7.6. Destek maddesinin verim üzerindeki etkisi.....	55
Şekil 7.7. Farklı bitkisel yağ kullanımının verim üzerindeki etkisi.....	56
Şekil 7.8. Farklı içerikli yağ kullanımının verim üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 7.9. Farklı destek maddesinin verim üzerindeki etkisi.....	60
Şekil 7.10. Destek Maddesinin verim üzerindeki etkisi.....	60
Şekil 7.11. Destek maddesinin verim üzerindeki etkisi.....	61
Şekil 7.12. Katalizör miktarının verim üzerindeki etkisi.....	62
Şekil 7.13. Ağırlıkça yüklenen aktif madde miktarının verim üzerindeki etkisi.....	64
Şekil 7.14. Destek maddesi üzerine KI (1), KOH (2) ve NaOH (3) verim üzerine etkisi.....	65
Şekil 7.15. Aynı destek maddesi üzerine farklı aktif madde yüklemenin verim üzerindeki etkisi.....	67
Şekil 7.16. Reaktörün verim üzerindeki etkisi.....	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Deney düzeneği.....	32
Resim 6.2 İyot sayısı ölçüm cihazı	38
Resim 6.3. Viskozite ölçüm cihazı	39
Resim 6.4. Yoğunluk ölçüm cihazı.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

Å

angstrom

d_p

partikül boyutu, μm

h

süre, saat

T

sıcaklık, $^{\circ}C$

Kısaltmalar

Açıklamalar

CTAB

Cetyrimethylammonium bromide

EA

Etilamin çözeltisi

GC

Gaz kromatografi

IR

Infrared

OPEC

Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü

SYA

Serbest yağ asidi

TEOS

Tetraetilortosilikat

XRD

X- ray diffraction

YAME

Yağ asidi metil esterleri

1. GİRİŞ

Yaşam kalitesini belli bir düzeyde sürdürmek için gerekli enerji tüketimi sürekli olarak artmaktadır. Maalesef enerji kaynakları aynı oranda artmamakta hatta azalmaktadır. Fosil yakıtların tükenmesi, ülkelerin ithal petrole olan bağımlılıklarını azaltma hedefleri yanında yaşanan global iklim değişikliği sorunu, hava ve su kalitesindeki düşüş ve insan sağlığı sorunları, yasal düzenlemeler bilim adamlarını yeni enerji kaynaklarının keşfi için zorlamaktadır. Dünya genelinde yoğun olarak araştırılan alternatif yakıtlardan biri de biyodizeldir.

Ülkemiz de 2007 yılı verilerine göre yıllık 176 000 000 varil petrol ithal edilmektedir. Her varil başına 1 \$ artış ülke ekonomisine 176 000 000 \$'lık ek yük getirecektir. Ayrıca dışa bağımlılığın negatif etkilerinden kurtulmak ve dolayısıyla güçlü istikrarlı bir yönetim ve savunma politikası için yerel enerji kaynaklarımıza yönelmemiz gerektiği gerçeği kaçınılmazdır. Bu nedenle yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyodizel üretimi bu çalışmaya konu olarak seçilmiştir.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammadde kaynağı ülkemizde karşılanabilmektedir. Bu nedenle tarım ve yerli sanayinin gelişmesi, kırsal kesimde sosyo-ekonomik yapının geliştirilmesi, istihdamın sağlanması, dışa bağımlılık ve en önemlilerinden biri de petrol türevli dizele göre daha düşük emisyon değerlerine sahip olması nedeniyle temiz bir çevre için biyodizel çalışmaları üzerinde durulmalıdır.

Petrol türevli dizel yakıta, alternatif yakıt olarak geliştirilen biyodizelin üretim hammaddesi yağlardır. Bitkisel/hayvansal veya kullanılmış yemek yağları katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile transesterifikasyon işlemi sonucu biyodizel üretilmektedir. Yan ürün olarak gliserin oluşmaktadır. Transesterifikasyon işlemi, stokiyometrik olarak üç mol alkol ve bir mol trigliseridin (yağın) katalizör eşliğinde reaksiyonu sonucu bir mol gliserin ve bir mol biyodizel üretimine dayanmaktadır.

Transesterifikasyon işleminin gerçekleştirildiği proseslerde, biyodizelin üretim verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri kullanılan katalizörlerdir. Günümüzde biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan katalizörler, homojen yapıdaki bazik ve asidik katalizörlerdir. Ticari proseslerde yüksek dönüşüm verimi ve reaksiyon süresinin kısa olması nedeniyle bazik katalizörler tercih edilmektedir. En çok kullanılan bazik katalizörlere örnek olarak sodyum hidroksit, sodyum metoksit ve potasyum hidroksit verilebilir. Hayvansal atık yağlar gibi serbest yağ asidi (SYA) oranı yüksek ve su içeriği fazla olan yağların transesterifikasyonunda ise bazik homojen katalizör yerine asidik homojen katalizörler kullanılmaktadır. Veya iki proses kullanarak ön nötralizasyon işlemi asidik katalizörle yapıp ikinci proseste bazik homojen katalizör kullanılmaktadır. Veriminin çok yüksek olması nedeniyle tercih edilen bazik homojen katalizörlerin en önemli dezavantajı biyodizel üretimi esnasında SYA ve su içeriği fazla olmasından kaynaklanan sabunlaşma yan reaksiyonları ve çok yüksek maliyete sahip ürün saflaştırma işlemleridir. Sabunlaşma reaksiyonu hem biyodizel verimini düşürmekte hem de reaksiyon sonrası ayırma işlemlerini zorlaştırmaktadır. Bu faktörler göz önünde bulundurularak sabunlaşmayı önleyen, yüksek verimli ve tekrar kullanılabilirliği yüksek heterojen katalizörler geliştirme çabaları bilimsel araştırmalara konu olmuştur

Yukarıda belirtilen özelliklere sahip bir katalizör geliştirebilmek amacıyla destek maddesi üzerine katalitik aktif madde yüklenerek hazırlanan katalizörler geliştirilmeye çalışıldı. Deneysel çalışmada destek maddesi olarak doğal zeolit, volkanik tüf, kireç taşından elde edilen CaO ve ticari zeolitler Z400-Z700'le birlikte sentezi bu çalışma içinde gerçekleştirilen mezo gözenekli yapıdaki MCM-41 seçildi. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında NaX, H β -Zeolit, H-ZSM-5, ETS-10 gibi sentetik zeolitlerin bu amaçla kullanılmış olduğunu görmekteyiz. Ticari amaçla kullanılan zeolitler dışında doğal zeolitlerin kullanımı ile ilgili bilgi içermemektedir. Transesterifikasyon deneylerinde özellikle doğal destek maddesinin seçilmesinin nedeni; biyodizel üretimini ekonomik hale getirmek içindir. Zira üretilen biyodizelin petrol bazlı dizelle rekabet edebilmesi için daha ucuza elde edilebilmesi gerekir.

Biyodizelin daha ucuza üretilmesi, kullanılan ham maddenin daha ucuz olması veya üretim teknolojisinin geliştirilmesi ile mümkündür. Hammaddenin daha ucuz olması ise serbest yağ asidi oranı yüksek atık yağların hammadde olarak kullanılması ile sağlanabilir. Bu çalışmada yenilenebilir doğal zeolitler ve volkanik tüfün kullanılmasıyla atık yağları da değerlendirebilmek amacıyla; ön nötralizasyon işlemini gereksiz kılacak, sabunlaşmanın oluşmayacağı ve reaksiyon sonrası ek bir ayırma maliyeti getirmeyen, rejenere edilebilir yüksek dönüşüm verimine sahip katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Destek maddesi olarak doğal zeolitlerin kullanılması ülkemizin özellikle batı bölgelerinde bol bulunan zeolit kaynaklarına yeni kullanım alanlarının açılmasını sağlayacaktır.

Biyodizel üretimi farklı yöntemler kullanılarak da yapılmaktadır. Bu çalışmada biyodizel üretimi yağ, alkol ve katalizör kullanılarak transesterifikasyon yöntemine göre yapıldı. Geliştirilen katalizörler, farklı sıcaklık, alkol/yağ oranları ve farklı katalizör ağırlık oranlarında (değişik aktif madde kütlesi oranları) kullanılarak en iyi çalışma şartları belirlenmeye çalışıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyodizelin Tanımı

Biyodizel, bitkisel yağlı tohumlardan elde edilen yağların, kullanılmış atık kızartma yağlarının, hayvansal yağların ve her türlü biyolojik kökenli yağın bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda oluşan ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil/etil esterleridir. Diğer bir ifade ile biyodizel, bitkisel yağ asidi esterlerinin metanol veya etanol gibi basit alkollerle belirli koşullar altında reaksiyona girmesi ile elde edilen mono alkil esterlerdir.

2.2. Biyodizelin Tarihsel Gelişimi

Biyolojik yakıtların gelişimi teknolojiye çok politik ve ekonomik değişime dayanmaktadır.

1800'lü yıllarda bitkisel yağlardan gliserin elde etme işlemi amaçlanmaktaydı. O dönemlerde biyodizel yan ürün olarak elde edilmekteydi.

Bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıtı yerine kullanılması 1900'lerde dizel aracın icadı ile başlayıp, Alman mühendisi Rudolf Diesel'in 10 Ağustos 1900 yılında Paris Fuarında sergilediği ve motor yakıtı olarak da bitkisel (yerfıstığı) yağ kullandığı teste kadar uzanmaktadır [1].

O yıllarda St. Petersburg'da dizel yakıtla çalışan motorlarda bitkisel ve hayvansal yağlarla benzer çalışmalar devam etmiştir. Yağın hammadde kaynağı özellikle Afrika'daki kolonilerden sağlanmıştır.

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı 1920’li yıllara kadar sürmüştür. Ancak petrol türevli dizelin uygun fiyatı, kolay bulunabilirliği ve devlet desteğinin olması nedeniyle tercih edilmeye başlanması biyodizelin gözden düşmesine neden olmuştur. II. dünya savaşı sırasında Almanya ve müteffikleri araçlarında biyo yakıtları kullanmalarına rağmen beklenen gelişimi göstermemiştir.

Biyo yakıtların ulaşım sektörü için önemli olacağını sadece Rudolf Dizel değil Henry Ford’ta ön görmüş ve 1908’de otomobillerini tasarlarken etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde bulundurmıştır. Ancak yıllar önce ikisi de yenilenebilir enerji kaynaklarından, yakıt sağlanabileceğini göstermiş olsalar da ülkelerinin politik ve ekonomik savaşlarının gölgesinde kalması nedeniyle bu konuda herhangi bir gelişme sağlanamamıştır.

1970’lerde yaşanan iki ekonomik krizden birincisi 1973 yıllarında OPEC (Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü)’nün dünya petrol durumunu kontrol ederek, petrolün piyasada temin edilmesini güçleştirilmesi ve akabinde petrol fiyatlarının artmasıdır. 1978’de yaşanan ikinci kriz ile otomobil kullanıcıları dizel yakıtlı araçları seçmeye başlamış olmalarıdır. Bu gelişmeler biyo yakıtlar ile ilgili çalışmaları tekrar önemli hale getirmiştir [2].

Biyodizelin (sürdürülebilir biyoyakıtın) fosil yakıtlara göre iki önemli özelliği, yenilenebilir ham maddelerden elde edilmesi ve fosil yakıtlara göre daha az çevresel negatif etkiye sahip olmasıdır [3]. Bu nedenle biyodizel petrol dizelinin yerine geçebilecek önemli bir alternatif yakıt olarak dünyada kabul görmektedir.

EN 590 Mevzuatına uymak kaydı ile %5 oranında katılım ile elde edilen biyodizel tüm araçlarda kullanılabilir. Özel yakıt sistemleri ile bu oran %100’e kadar artırılabilir. Üretim ve pazarlaması ve kullanılması 5015 sayılı petrol piyasası mevzuatına tabidir [4].

2.3. Neden Biyodizel?

Biyodizel alternatif enerji kaynağı olarak dünya çapında önem kazanmaktadır. Çünkü toksik olmaması, biyolojik olarak ayrışabilmesi, kolay tutuşmaması (alevlenme noktasının yüksek olması), temel olarak sülfürsüz olduğundan asit yağmurlarına neden olmaması [5], hammaddesi olan yağlı tohum bitkilerinin oluşumları sırasında CO₂ döngüsünden dolayı dünyanın toplam CO₂ emisyonu miktarını artırmaması ve dolayısıyla küresel ısınmaya yol açmaması [6], yenilenebilir olması, tarımın gelişmesine destek vermesi, lokal olarak küçük işletmelerde üretilmesi, bütün konvansiyonel dizel motorlarda güvenle kullanılabilmesi, motorda herhangi bir değişiklik gerektirmemesi [7] ve en önemlisi yandığında petrol temelli dizelden daha az emisyonla sahip olması gibi avantajları içermesi nedeniyle tercih edilmektedir. Son yıllarda daha az egzoz emisyonuna sahip alternatif yakıtlar üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Biyodizel çevre dostu alternatif bir yakıttır. Saf biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri Çizelge 2.1'de verilmektedir [8]. Petrol türevli dizel yakıtla oranla biyodizel emisyonundaki NO_x oranı yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüksek NO_x miktarı, enjeksiyon başlangıcı motor pompa ayarı ile birkaç derece geriye alındığında petrol türevli dizel yakıtın NO_x değerine düşmektedir [4].

Çizelge 2. 1. Biyodizel ve petrol türevi dizelin karşılaştırılması

Emisyon Tipi	B20	B100
Toplam Yanmamış Hidrokarbonlar	-20%	-67%
CO	-12%	-48%
CO ₂	-16%	-79%
Partiküler Madde	-12%	-47%
NO _x	+2%	+10%
SO _x	-20%	-100%
Polisiklik (Çok Halkalı) Aromatik Hidrokarbonlar (PAHs)	-13%	-80%
Nitratlı PAHs	-50%	-90%

2.4. Biyodizelin Sakıncalı Yönleri

Motorda saf biyodizel (%100) kullanıldığı takdirde motor malzemelerinden özellikle araçların yakıt donanımındaki hortum, bağlantı elemanı ve contalara zarar vermektedir. Bu nedenle söz konusu elemanların uygun malzemeler ile değiştirilmesi gerekmektedir.

Biyodizelin bakır alaşımları, çinko, kurşun, döküm demir, mangan üzerinde aşındırma etkisi vardır.

Çözücü etkisi ile yakıt depolarındaki çökeltileri çözerek sistemde tıkanmaya yol açar.

Nem çekmesi nedeniyle suyun aşındırma etkisi ve mikroorganizma oluşumuna yol açması için uygun ortam sağlar. Ayrıca oksidasyon reaksiyonu sonucu sakız oluşumu, depoda çökelme gibi istenmeyen sonuçlara yol açar. Düşük sıcaklıklarda viskozite artışı nedeniyle akışkanlığın azalmasına yol açar [4].

Biyodizelin ısı değeri petrol dizeline kıyasla daha düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açmaktadır.

Biyodizel soğuk havadan daha çabuk etkilenmektedir. Bu durum soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandıran bir faktördür. Bu sorunu aşmak için %20

biyodizel karışımı olan B20 formu tercih edilmektedir. Ancak yeni prosesler ile -20 °C'a kadar sorunsuz kullanılabilen biyodizel elde edilmektedir.

Biyodizelin azot oksit NO_x emisyonları petrol dizeline göre biraz daha yüksektir. Ancak bu sorun yanma sıcaklığının 1-3°C düşürülmesi ile ya da bileşiminde kükürt olmadığı için katalitik konvertör kullanılarak aşılabilmektedir [9].

2.5. Biyodizel Standartları

Biyodizel, dizel ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:

- B5 : % 5 Biyodizel + %95 Dizel
- B20 : % 20 Biyodizel + %80 Dizel
- B50 : % 50 Biyodizel + %50 Dizel
- B100 : %100 Biyodizel

Biyodizel için EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlükte. Türkiye'de "OTO-BİYODİZEL" EN 14214 Standardı temel alınarak TSE Standardı hazırlanmıştır. YAKIT-BİYODİZEL olarak da EN 14213 Avrupa Birliği Standardını TSE'de bu standardı baz almıştır [10,11]. Burda bahsedilen yakıt biyodizeli ısınma ve enerji üretiminde kullanılmaktadır.

Biyodizelin kimyasal yapısı dizel yakıttan farklıdır. Çizelge 2.2'de dizel ile biyodizel yakıtın kimyasal ve fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 2.2 değerleri incelendiğinde her iki yakıt arasında büyük farklılıklar olmadığı görülür [11].

Çizelge 2.2. Dizel yakıtı ve biyodizelin yakıt özellikleri

Yakıt Özellikleri	Birim	Sınır Değeri	Biyodizel	Dizel
		Min-Max		
Kapalı Formül			$C_{19}H_{35,2}O_2$	$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$
Molekül Ağırlığı	g/mol		296	120-320
Alt Isıl Değeri	MJ/kg		37,1	42,7
Kütleli				
Hacimsel	MJ/L		32,6	35,5
Özgül Ağırlığı 15°C	kg/L	0,875-0,90	0,87-0,88	0,82-0,86
Kinematik Viskosite (40°C)	mm ² /s	2-4,5	4,3	2,5-3,5
Tutuşma Noktası	°C	55-..	>100	>55
Kükürt İçeriği	% Kütleli	..-0,05	<0.01	<0.05
Tutuşma Katsayısı	Setan Sayısı	49-..	>55	49-55
Kül	% Kütleli	..-0,01	<0.01	<0.01
Su Miktarı	mg/kg	..-200	<300	<200

3. BİYODİZEL ÜRETİMİ

Biyodizel üretiminin farklı metotları olmakla birlikte en çok kullanılan yöntemler [12-19]: Seyreltme, mikroemülsiyon, piroliz, süperkritik, ve transesterifikasyondur.

Seyreltme; Bitkisel yağ viskozitesinin belli oranda düşürmesi amacıyla yağ dizel yakıt ile belli oranlarda karıştırılarak kullanılır.

Mikroemülsiyon; Yağın viskozitesini düşürmek için metanol, etanol gibi kısa zincirli alkollerle yağ mikro emülsiyon hale getirilir. Mikroemülsiyon, normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilinin¹ bir araya gelmesiyle oluşur. Bu şekilde petrolden tamamen bağımsız alternatif yakıt elde etmek mümkündür.

Bu yöntemle yağın viskozitesi düşürülmüş olsa da alkollerin setan sayısının düşük olması nedeniyle oluşturulan emülsiyonun setan sayısı düşük olacak ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesi bir dezavantaj oluşturacaktır.

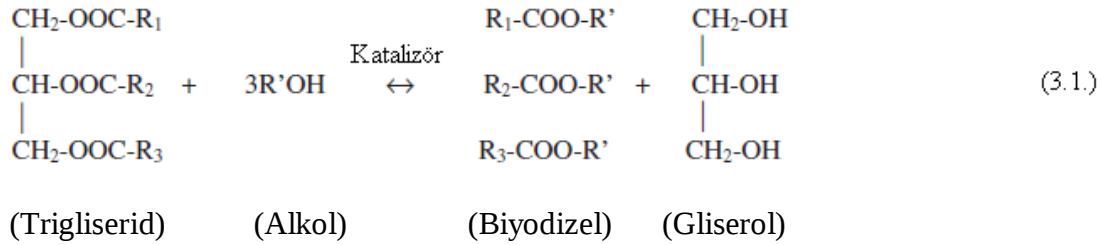
Piroliz; Kimyasal bağların daha küçük molekül oluşturması için yüksek sıcaklıkta kırılması işlemidir. Bu şekilde viskozitesi düşürülmüş olur. Bu yöntemin dezavantajı çok fazla masraflı olmasıdır.

Süperkritik; Transesterifikasyon işlemine benzemekle birlikte ancak katalizör kullanmadan alkol ve yağ karışımının 350 °C gibi yüksek sıcaklıklarda 4 dakika gibi kısa süre içerisinde tutulması işlemidir.

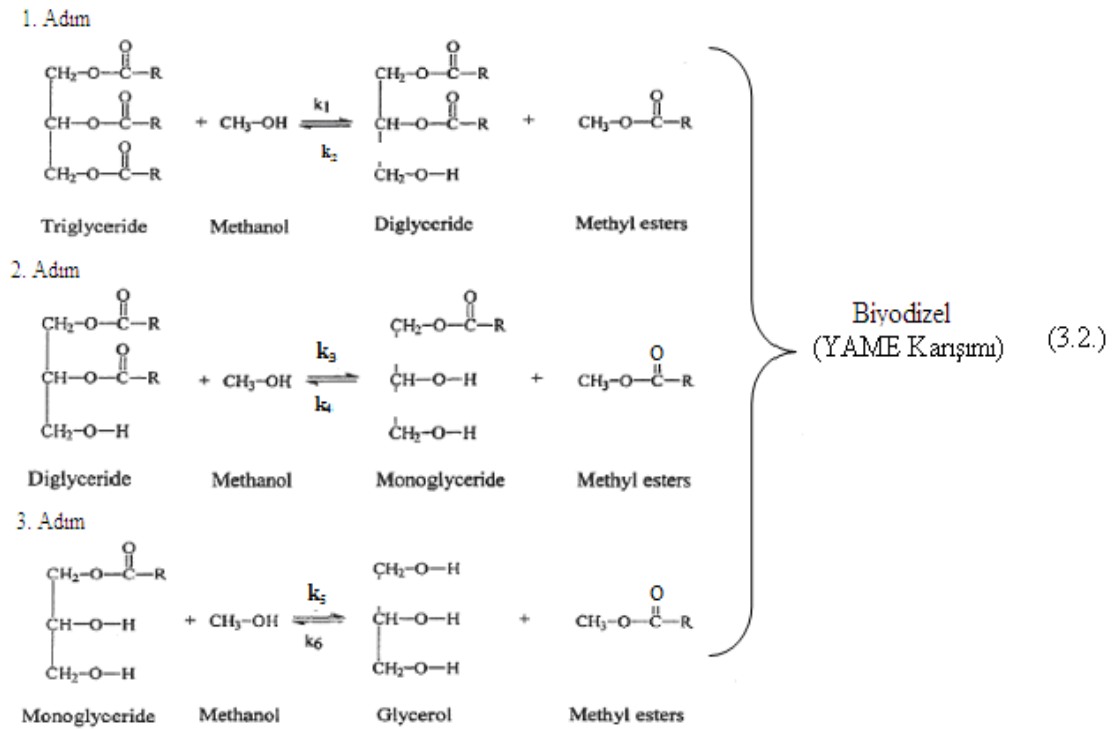
Transesterifikasyon (iç ester değişim); Yağ asitlerinin (hayvansal yağlar, bitkisel yağlar, evsel atık yağlar) homojen/heterojen katalizör eşliğinde alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme reaksiyonudur. Yani; transesterifikasyon, esterin bir tipinin başka

¹ Amfifilin ; hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikler taşıyan bir kimyasal bileşiği ifade eder.

bir tipine dönüşümünü ifade eder. Eş.3.1’de stokiyometrik bir transesterifikasyon işlemi [14] görülmektedir.



Eş.1.’ de verilen reaksiyon sırasıyla Eş.3.2’de gösterildiği gibi üç ardışık denge reaksiyonunu (R₁, R₂, R₃ ve R’ alkil gruplarını temsil etmektedir) içermektedir.



Üç ardışık denklem sonucu oluşan trigliserid oluşumuna ait kinetik mekanizmayı ¹ Marchetti J.M. ve arkadaşlarının [21] yapmış olduğu çalışma Eş.3.3.’te verilmiştir.

¹ Kimyasal kinetik, reaksiyonun başladığı andan itibaren dengeye ulaşana kadar geçen süredeki yürüyüşüne ilişkin zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışır. Diğer bir ifade ile

$$\begin{aligned}
\frac{d[TG]}{dt} &= -k_1[TG][A] + k_2[DG][A] - k_7[TG][A]^3 + k_8[A][GL]^3, \\
\frac{d[DG]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E], \\
\frac{d[MG]}{dt} &= k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[E][GL], \\
\frac{d[TG]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] \\
&\quad + k_5[MG][A] - k_6[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[E]^3[GL], \\
\frac{d[TG]}{dt} &= k_5[ML][A] - k_6[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E]^3, \\
\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[E]}{dt}.
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Burada k_7 ve k_8 Eş.1’de verilen toplam reaksiyona ait kinetik parametreler olup eşitlikte sıfır kabul edilmiştir. Ayrıca A alkol konsantrasyonunu E ise ester konsantrasyonunu göstermektedir.

Reaksiyon aktivasyon enerjisi¹ Arrhenius eşitliğine benzer şekilde modifiye edilerek Eş.3.4’de görüldüğü gibi tahminen yazılır.

$$k(T) = AT^n \exp^{-E/RT} \tag{3.4}$$

Eş.2’de verilen mekanizmaya göre trigliseridten ilk digliserid sonra digliseridten monogliserid oluşur ve en son adımda monogliserid gliserine dönüşür. Bütün bu adımlarda aynı zamanda ester oluşmaktadır. Özetle: Ürünler; Yağ asidi metil esterleri karışımı (YAME), gliserin. Yan ürünler; Mono-, di-gliseridler, reaktan fazlası (trigliserid, metanol, serbest yağ asitleri (SYA) [4, 14]. Stokiyometrik (teorik) bir iç

kimyasal kinetik, reaksiyonun ne kadar hızlı yürüdüğünü, hangi mekanizma ile açıklandığını ve hızına hangi faktörlerin etkilediği hakkında bilgi verir [22].

¹ Aktivasyon enerjisi; kimyasal bir reaksiyonun başlaması için aşılması gereken enerji değeridir. Her kimyasal tepkimenin kendine özgü aktivasyon enerjisi vardır. Oda koşullarında geçekleşmeyen tepkimeleri ısıtarak aktivasyon enerjisine ulaşması sağlanır. Kataliz sadece aktivasyon enerjisini düşürebilir [22].

ester değişiminde bir mol yağ için üç mol mono alkol kullanılır. Ürünler ise üç mol yağ asidi mono alkil esteri (biyodizel) ve yan ürün olan bir mol gliserindir. Metanol, etanol ve bütanol gibi alkoller transesterifikasyonda kullanılabilir ve elde edilen ürün sırasıyla metil ester, etil ester ve bütül ester adını alır. Bununla birlikte reaksiyonlarda metanol tercih edilmektedir. Bunun temel sebebi ise metanolün daha kolay reaksiyona girmesi ve ucuz olmasıdır. [6]. Bu nedenle bu çalışmada da metanol tercih edilmiştir.

Fakat genellikle istenen yönelik reaksiyonu iyileştirmek için daha fazla alkol kullanmak uygun olduğu belirtilmektedir [5, 15-17].

Bitkisel yağın viskozitesini gliserin arttırmaktadır. Biyodizel kullanımında karşılaşılan en önemli problem karışımın viskozitesidir. Biyodizel üretiminin esası aslında bitkisel yağın içerisindeki esterle gliserini ayırma işlemidir. İç ester değişim işleminde yağdaki gliserin bileşimleri alkolle yer değiştirir. Katalizör trigliseridi parçalamak için de kullanılır.

3.1. Biyodizel Üretiminde Katalizör Kullanımı

Katalizör, kimyasal reaksiyonlarda aktivasyon enerjisini düşürerek, reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini ve reaktiflerin ürünler tarafına dönüşümünü sağlayarak reaksiyonun kısa sürede dengeye ulaşmasına yardımcı olan maddelere denir. Katalizörler her reaksiyon için özeldirler. Bir reaksiyonu iyi katalizleyen bir katalizör, benzer reaktifleri içeren başka reaksiyon için iyi bir katalizör olmayabilir. Özellikle katalitik tepkimeler farklı özellikler gösterdiğinden yalnız belirli maddeler reaksiyona katalitik etki yapabilir.

Katalizör yürümeyen bir reaksiyonu yürür hale getiremez ve reaksiyonun denge durumunu değiştirmez. Sadece katalizlenmemiş reaksiyona göre gerekli aktivasyon

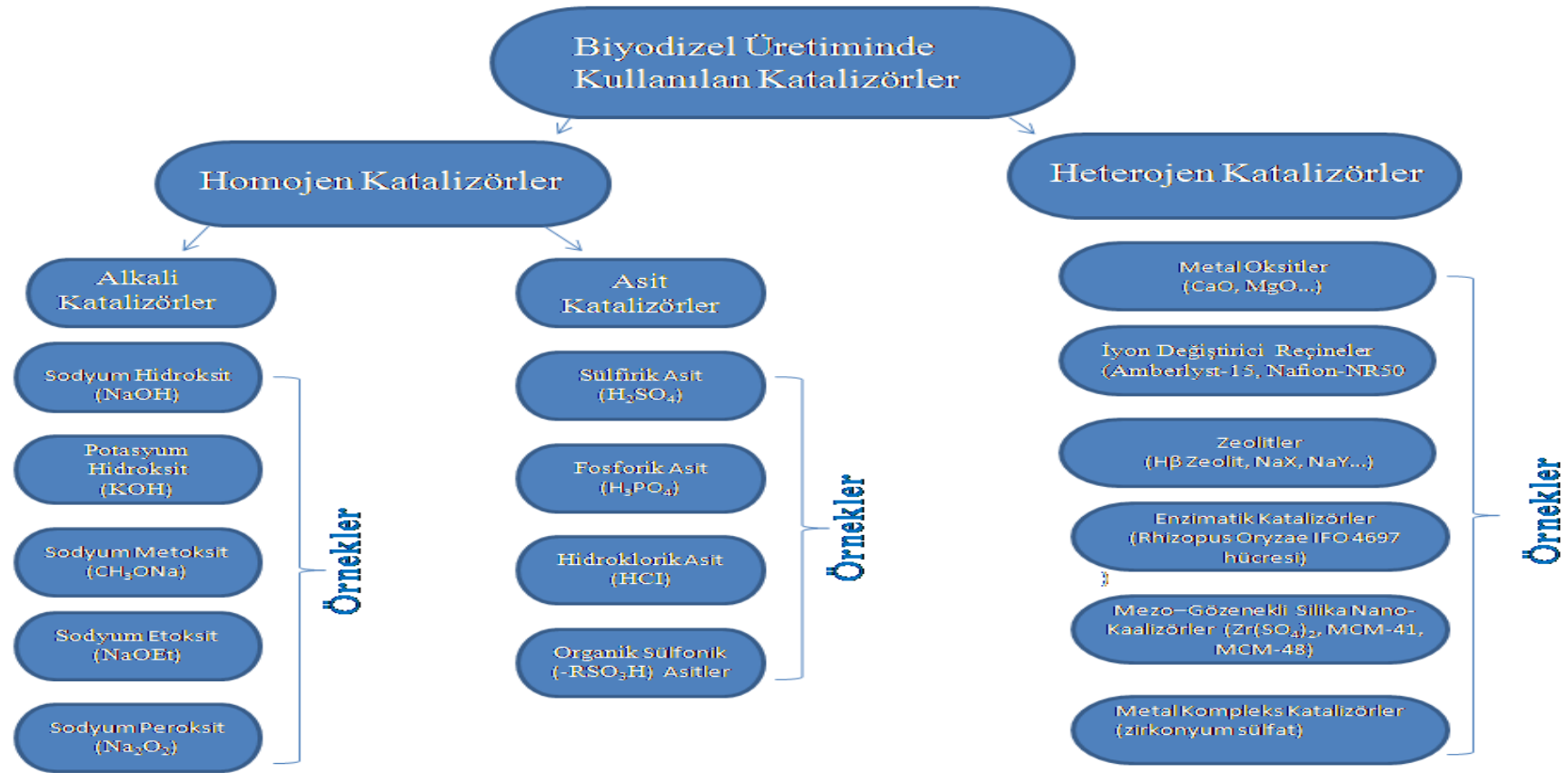
enerjisini düşürerek farklı yoldan yürümesini sağlar. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlar farklı iki yoldan yürürler.

Katalizörler genelde homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Homojen katalizörler reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Aynı fazda olması nedeni ile her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır.

Heterojen katalizörlerde ise, reaktif ve ürünlerle farklı fazda olabilir ve genellikle katıdır. Bu farklılık reaksiyon hızını sınırlandırmakta ve reaktiflerin birbiri ile etkileşme sayısına ve bu sayı, etkileşmesinin gerçekleştiği temas yüzeyine bağlıdır. Reaksiyon katalizörün yüzeyinde, yürüdüğünden dolayı birim kütlelerindeki yüzeyi artırmak için küçük boyutlara getirilmesi daha uygundur .

Katalitik tepkimelerde reaksiyona giren maddeler katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde emildiği (absorplandığı) ve yüzey difüzyonu ile aktif sitelere ulaşp kararlı halden yarı kararlı hale geçerek reaksiyonun kısa sürede oluşumu katalizör ile sağlanmaktadır [22].

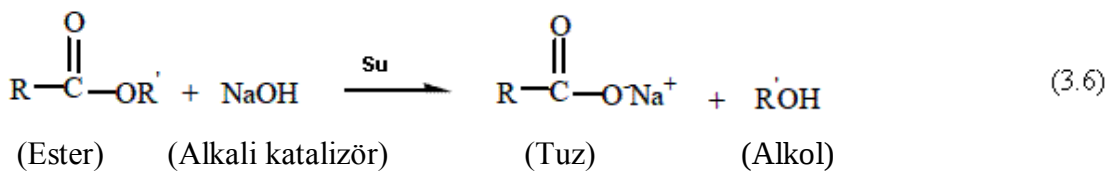
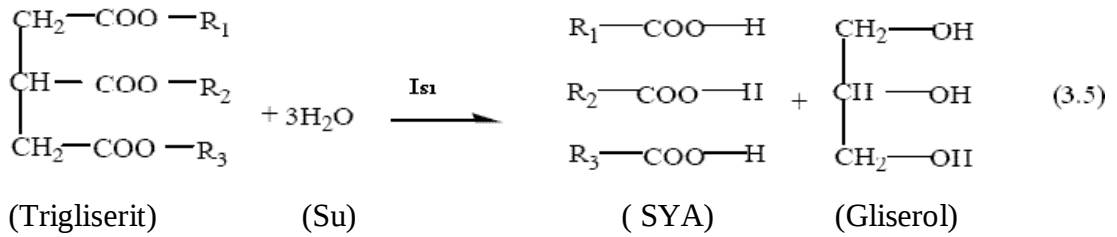
Biyodizel üretiminde katalizör kullanmadan da üretim yapılabilir. Ancak reaksiyon süresi çok artmakta ve verim düşük olmaktadır. Üretim işlemini hızlandırmak ve verimi yükseltmek için Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi homojen (alkali ve asidik) ve heterojen (inorganik ve enzimatik) katalizörler kullanılmaktadır [1-21].



Şekil 3.1. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması

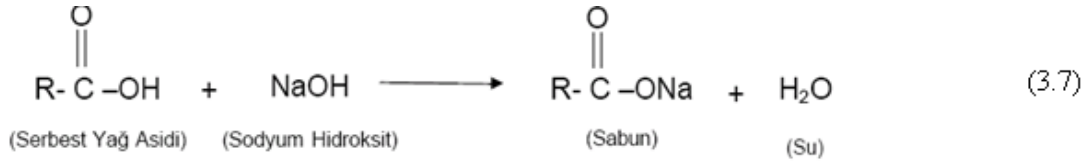
Homojen katalizörler;

Biyodizel üretiminde kullanılan homojen katalizörler Şekil 3.1.'de görülmektedir. Homojen alkali katalizörlerde ester dönüşüm hızı, homojen asidik katalizör kullanılan prosese oranla 4000 kez daha hızlıdır ve ürün verimleri yüksek olduğundan, ticari proseslerde genellikle alkali katalizörler kullanılmaktadır. Alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonlarında su ve SYA oranının kontrolü çok önemlidir. Çünkü ortamda bulunan su, Eş.3.5'de görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonuna neden olmaktadır. Akabinde ortamdaki su Eş.3.6'da verildiği gibi sabunlaşma reaksiyonuna neden olmakta ve bu istenmeyen oluşumlar dolayısıyla verimi düşmekte ve oluşan sabunu uzaklaştırmak ek bir maliyet gerekmektedir [23,24].

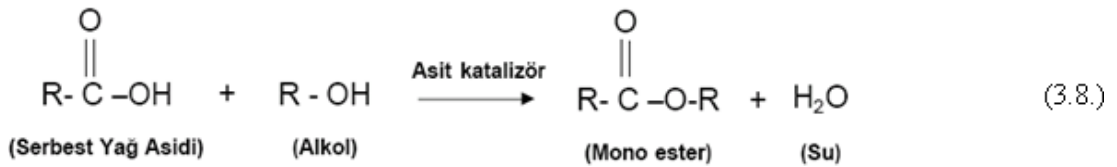


Kullanılan yağın SYA oranı yüksek ise alkali katalizörler kullanılmamalıdır. Eş.3.7.'de sabunlaşma tepkimesinden de görüleceği üzere bazik katalizörlerin kullanımı ile serbest yağ asitlerinin nötralizasyonu esnasında da sabunlaşmanın olduğu görülmektedir. Bunun sonucu katalizör tüketiminin artmasına yol açmaktadır. Reaksiyon esnasında sadece sabunlaşma değil aynı zamanda su, yağ asitleri, sodyum-kalsiyum tuzlarının oluşumu gözlemlenmekte ve ortamda sulu HCl

olması ve bütün bunların sonucu son üründe ayırma problemleri ve düşük verimle sonuçlanmaktadır [25].



Asit karakterli katalizör sisteminin verimi düşük olması ve zorlu reaksiyon şartları gerektirmesine rağmen, kullanılan yağın içerisinde serbest yağ asidi ve su oranı yüksek ise asidik ortam içinde esterifikasyon reaksiyonunu uygulamak gereklidir. Böylece sabun oluşumu asit katalizör kullanılarak engellenebilmektedir. Bununla beraber, asit katalizörler serbest yağ asitlerini de katalizleyerek Eş.3.8.'de görüldüğü gibi yağ asidi metil esteri oluşturabilirler ve bu durum verim artmasını sağlamaktadır [19]. Asit katalizörlerin dezavantajı alkali katalizörlere göre reaksiyon süresinin çok yavaş olması ve korozyon etkiye sahip olmalarıdır.



Özet olarak, biyodizel üretiminde kullanılan yağın içerisinde serbest yağ asidi oranı %4'den fazla ise önce asit katalizörler kullanılarak serbest yağ asitleri nötrleştirilir ve oluşan ürün alkali katalizör kullanılarak esterleştirme işlemi yapılmaktadır. Bu işlem daha çok atık yağ ve hayvansal yağlar için yapılır. Çünkü bu tür yağlarda SYA oranları yüksektir.

Heterojen katalizörler;

Biyodizel üretiminde kullanılan heterojen katalizörler Şekil 3.1.'de görülmektedir. Son yıllarda biyodizel üretiminde kullanmak üzere heterojen katalizör geliştirme

abaları hız kazanmıştır. Proses sonrası ayırma, saflaştırma işlemlerinin olmaması, serbest yağ asitlerinin nötralizasyon adımıını elimine etmesi, trigliseritlerin sabunlaşmasının görülmemesi, metil ester ve gliserinde katalitik artık bırakmaması ve üretim daha ekonomik hale getiriyor olması, bunun artışın en önemli sebepleridir. Aynı zamanda heterojen katalizörlerde yüksek ürün dönüşümü elde edilebilir ve evre dostu bu katalizörler rejenere edilebilir özelliklere sahip katalizörlerdir.

Heterojen katalizörlerin en büyük dezavantajı yüksek maliyet ve kompleks hazırlanma metotlarıdır. Bu nedenle yapılan çalışmada, daha ucuz doğal destek maddesi kullanarak katalizörün maliyeti düşürülmeye çalışılmıştır. Yağ moleküllerinin hacmi büyük olduğu için kullanılacak destek maddesinin en az mezo gözenekli olması gerekir. Çünkü yağ molekülleri gözeneklerden difzlenerek katalizör içerisindeki aktif sitelere ulaşamazsa istenilen maksimum verim elde edilmez.

Biyodizel retiminde biyolojik (enzimatik/lipaz) katalizör de kullanılmaktadır. Lipazların kullanımında yüksek dönüşümler elde edilebilir ve bu katalizörlerin üründen ayırma işlemi de kolaydır. Ancak yağ molekül hacminin büyük olmasından dolayı lipazların ilk aktiviteleri biraz daha düşüktür. Katalizör olarak kullanılan pek çok enzim üniform halde olmaması ve doğal katalizörlere göre daha pahalı olmaları nedeniyle ticari proseslerde tercih edilmemektedir [19-21]

4. BİYODİZEL ÜRETİMİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

4.1. Biyodizel Üretiminde Reaktif Oranlarının Etkisi

Ester oluşumunda verime etki eden en önemli parametrelerden birisi trigliseridin alkole mol olarak oranıdır. Stokiyometrik olarak üç mol alkol ve bir mol gliserid transesterifikasyon işlemi sonucu üç mol yağ asiti esteri ve bir mol gliserin oluşmaktadır. Bu molar oran kullanılan katalizörle de ilişkidir. Literatürdeki çalışmaları incelendiğinde metanol/yağ oranı artırıldığında verimin de arttığı görülebilir. Ancak alkol oranı aşırı artırıldığında verimin düştüğü gözlemlenmiştir [21].

4.2. Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Süresinin Etkisi

Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm verimi de artmaktadır [17]. Reaksiyon süresi kullanılan katalizöre göre değişmektedir. Bu konu ile ilgili ayrıntı Bölüm 3.1.'de bahsedilmiştir.

4.3. Biyodizel Üretiminde Sıcaklığın Etkisi

Transesterifikasyon işlemi farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Ancak çalışılan sıcaklık aralıkları kullanılan katalizöre göre de değişmektedir. Homojen katalizörler düşük sıcaklıkta (genellikle metanolün kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıkta) çalışılmaktadır. Heterojen katalizörlerde ise daha yüksek sıcaklıkta çalışılmaktadır [17, 19, 20].

4.4. Biyodizel Üretiminde Katalizör Etkisi

Bölüm 3.1.'de kimyasal reaksiyonlarda katalizörün işlevsel anlamı ve öneminden bahsedilmişti. Kısaca, kullanılacak katalizör biyodizel verimi ve ekonomikliğı üzerinde son derece önemlidir. Homojen katalizör: Bazik katalizörlerde verim yüksek ancak istenmeyen oluşumlar (sabunlaşma, nötralizasyon, ayırma zorluklarının, vb.) olması, asit katalizörlerde reaksiyon süresinin uzun olması ve bazik katalizörlere oranla verimin düşük olması nedeniyle son yıllarda heterojen katalizör geliştirme çalışmaları bilimsel araştırmalara konu olmuştur. Heterojen katalizörde homojen katalizörlerde istenmeyen oluşumlar görülmemekte ve verim % 95'lerin üstüne çıkabilmektedir [17-19, 21].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

Halen uygulamada kullanım alanı bulan homojen katalizörler bu çalışmanın konu kapsamında yer almadığından sınırlı konuyla ilgili bilgi verilmiştir. Literatürde baz temelli örneğin; NaOH, KOH, asit temelli H_2SO_4 ve süper kritik sıvılar kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda yaklaşık %100 ester dönüşüm verimine ulaşılmış fakat daha önce bahsedildiği gibi istenmeyen oluşumların neticesinde pahalı ayırma prosesleri gerektirmesi nedeniyle, bilimsel çalışmalar heterojen katalizörler üzerine daha fazla yoğunlaşmıştır [22-37].

Güncelliğini koruyan heterojen katalizörler ile ilgili yapılan çalışmalar, aşağıda özetlenmiştir.

Kiss ve arkadaşları birlikte araştırmalarında farklı asitleri örneğin; zeolitleri (H-ZSM-5, Y ve beta), iyon değiştirici reçineleri (Amberlyst-15 ve Nafion-NR50) ve metal oksit karışımları (Zirkonyum sülfatı) katalizör olarak kullanmışlardır. Küçük gözenekli katalizörlerin örneğin zeolitlerin mikro gözenekliliği nedeniyle büyük yağ asit moleküllerinin difüzyonunu sınırladığı dolayısıyla biyodizel üretiminde kullanmanın uygun olmadığını belirtmişlerdir. Güçlü asit olan iyon değiştirici reçinelerde ise düşük termal kararlılığına sahip olmaları nedeniyle yüksek sıcaklıkta reaksiyonu uygulamak gerektiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar en iyi sonucu zirkonyum sülfat kullanılan deneylerden elde etmişlerdir. Proses koşulları altında kararlı olması nedeniyle zirkonyum sülfatın biyodizel üretiminde kullanılabilecek iyi bir aday olabileceğini belirtmişlerdir. Çalışma 60-100-140-160-180 °C sıcaklık aralığında, farklı alkol oranlarında ve değişen ağırlıkça % 0-5 katalizör miktarını

kullanarak yağ ester dönüşüm oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Katalizör, alkol ve sıcaklık artırımında dönüşümün arttığı gözlenmiştir [8].

Brito ve arkadaşları ticari zeolit kullanmış ve zeolitin bazlılığını artırmak için zeolit alkali (CsCl ve KOH) katyon değişimi yaparak modifiye etmişlerdir. Zeolitin katalitik etkisi 60-476 °C sıcaklık aralığında, % (2,5-5) katalizör/atık yağ oranı ve 6:1-100:1 metanol/yağ molar oranı kullanılarak belirlemeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada CsCl yüklü katalizörden daha iyi sonuç alınmış ve metanol/atık yağ molar oranının artırılması ile dönüşümün arttığı gözlenmiştir [17].

Kim ve arkadaşları; biyodizel üretimi için Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ katalizörlerini kullanarak konvansiyonel homojen NaOH katalizörü ile optimize edilmiş reaksiyon koşullarıyla karşılaştırmışlar ve hemen hemen aynı aktiviteyi gösterdiğini gözlemlemişlerdir [33].

Xie ve arkadaşları katı baz katalizör olarak KOH'in (sulu çözeltisi ile) ıslak emdirme yöntemi ile yükleme yapılan NaX zeolitini kullanarak alkol/yağ oranı 10/1, katalizör miktarı ağırlıkça % 3 ve 65 °C de 8 saatlik reaksiyon sonucunda % 85,6 verim elde etmişlerdir [32].

Li ve Rudolph yapmış oldukları çalışmada biyodizel üretmek için katı baz katalizör olarak MgO ile farklı mezogözenekli silika (örneğin, MCM-41, KIT-6 ve SBA-15) üzerine emdirme yöntemiyle (impregnation veya in situ coating) yüklenen katalizörlerin katalitik aktivitelerini ve biyodizel verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Kullanılan silikalar arasında SBA-15 ile yapılan 5 saatlik bir reaksiyon sonucunda % 96'nın üzerinde en yüksek dönüşüm verimi elde etmişlerdir [34].

Xie ve Haitao transesterifikasyon reaksiyonu için en yüksek bazlığa ve en iyi katalitik aktiviteye sahip katalizör elde etme çalışmalarında; 773 K sıcaklıkta 3 saat

süren kalsinasyon işleminin akabinde ağırlıkça % 35 KI'yı ıslak emdirme yöntemi ile alümina (Al_2O_3) üzerine yükleyerek hazırladıkları katalizörlerle % 96'lara varan metil ester dönüşümü elde etmişlerdir. Metanol/yağ oranı 15:1, reaksiyon süresi 8 saat ve katalizör miktarı % 2,5 kullanarak en yüksek dönüşüm oranını elde etmişlerdir [35].

Leclercq ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada farklı metanol oranlarında baryum hidroksit, magnezyum oksit ve magnezyum alüminyum oksit karışımları kullanarak % 80 ester dönüşüm oranı elde etmişlerdir [36].

Trakarnpruk ve Porntangjitlikit yapmış oldukları çalışmada kalsine edilmiş magnezyum alüminyum (Mg-Al) hidrotalsit üzerine potasyum bileşikleri yükleyerek ester dönüşüm verimini araştırmışlar ve deneylerde % 96,5 dönüşüm oranı elde etmişlerdir [37].

Kawashima ve arkadaşları; heterojen katalizör olarak CaO kullanmışlar ve 60 °C de 3 saatlik reaksiyon süresi sonucunda yaklaşık % 90 metil ester dönüşüm oranını yakalamışlardır [38].

Marchetti ve arkadaşları; farklı heterojen katalizör (örneğin; katı reçineler, zeolit ve enzim) ve farklı alkollerle (örneğin; susuz etanol, etanol 96°, 1-proponal ve bütanol) çalışarak buldukları sonuçları karşılaştırmışlardır. En iyi sonucu 3 günlük reaksiyondan sonra %98'lik verimi enzimatik katalizörle yapılan çalışmada elde etmişlerdir [39].

Noiroj ve arkadaşları heterojen katalizör olarak Al_2O_3 ve NaY zeoliti üzerine KOH yükleyerek yapmış oldukları çalışmada; KOH/ Al_2O_3 (ağırlıkça % 25 KOH) şartlarında 3g katalizör, 1:15 oranında yağ/alkol ve 60 °C üzerindeki sıcaklıkta 2 saatlik süre içerisinde % 91,07 dönüşüm verimi elde etmişlerdir. KOH/NaY katalizöründe ise aynı verimi elde etmek için; ağırlıkça % 10 KOH yüklemesi, 3

saatlik süre, 6g katalizör ve yağ/alkol oranı 15:1 olacak şekilde 60 °C’da transesterifikasyon işlemi yapılırsa verim % 91,07 elde edilebilir [40].

Ramos ve arkadaşları; biyodizel üretiminde üç farklı zeolit mordenit (NaM), beta (NH₄β) ve X (NaX) üzerine farklı metalleri (KOH, KI) hem ıslak emdirme yöntemi ile hem de iyon değişim metodu ile yükleme yaparak katalizör hazırladılar. İyon değişim yöntemi ile yapılan yüklemelerde katalizör daha düşük aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Zeolit X ve/veya sodyum bentonit karışımında benzer verim elde edilmemiştir. Zeolit X kullanımı (NaX) ve sodyum bentonit (NaXβ) birleşimi ile 60 °C sıcaklıkta yapılan çalışmada sırasıyla metil ester içeriği % 93,5 ve % 95,1 oranında elde etmişlerdir [41].

Hanh ve arkadaşları [42] farklı alkol (örneğin, metanol, etanol, bütanol, propanol, hekzanol, oktanol, dekanol) molar oran olarak 6:1 (alkol/triolin) ve baz katalizör (NaOH ve KOH), ultrasonik irradyasyon altında yapmış oldukları deneysel çalışma sonucunda alkol içeriğindeki karbon sayısı arttıkça ester dönüşüm oranının azaldığını ifade etmişlerdir.

Zeng ve arkadaşları transesterifikasyon işleminde biyokatalist olarak *Rhizopus oryzae* IFO 4697 hücrelerini kullanmışlardır. Hücre kültürü (büyüme) üzerine karbon etkisini incelemek amacıyla farklı içerikli yağlarla çalışmışlardır. Optimum koşullar altında maksimum metil ester verimi % 86 olarak bulmuşlardır [43].

6. MATERYAL ve METOT

6.1. Materyal

6.1.1 Katalizör destek maddeleri ve reaktifler

Deneylerde katalizör destek maddesi olarak; doğal zeolit, volkanik tuf ve kireç taşından elde edilen CaO, ticari zeolitler Z-700-, Z-400 (ZeoChem) ve sentetik zeolit MCM-41 kullanıldı. Doğal zeolitlerin özellikleriyle ilgili bütün analizler önceden Maden Teknik Arama Enstitüsü tarafından yapılmış ve analizler topluca EK-1, EK-2 ve EK-3’de verilmiştir [44]. Niğde yöresinden alınan volkanik tüfe ait kimyasal analiz sonuçları ise EK-4.’de verilmiştir [45]. ZeoChem firmasından temin edilen Z-400 ve Z-700 zeolitlerinin üretici firma spesifikasyonları sırasıyla EK-5 ve EK-6’ da verilmiştir. Sentetik MCM-41 zeoliti laboratuvar koşullarında hazırlanmış [46,47] ve bu zeolite ait karakterizasyon sonuçlarından bazıları ise EK-7,EK-8, EK-9, EK-10’da sunulmuştur.

Destek maddesi üzerine katalitik aktif madde olarak potasyum iyodür (KI, Aldrich, % 99,9 saflıkta), potasyum hidroksit (KOH, Aklar Kimya firması, % 99,9 saflıkta, sodyum hidroksit (NaOH, Aklar kimya), metanol içinde magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ Bismey kimya) çözeltisi ıslak emdirme (wet impregnation) yöntemiyle yüklendi. Transesterifikasyon reaksiyonunda alkol olarak metil alkol (CH_3OH , Merck, % 99,9) ve analizlerde Heptan (C_7H_{16} , Riedel –de Haën, %99,00) ve Metilheptadekonat ($C_{18}H_{36}O_2$, Fluka, % 99,00 saflıkta) çözeltileri kullanıldı.

Hammadde olarak piyasada temin edilen bitkisel yağlar kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan yağların üretici firmalar tarafından belirlenen özellikleri EK-11’de sunulmuştur.

6.1.2. Destek maddesi üzerine uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemler

Destek maddesinin hazırlanması:

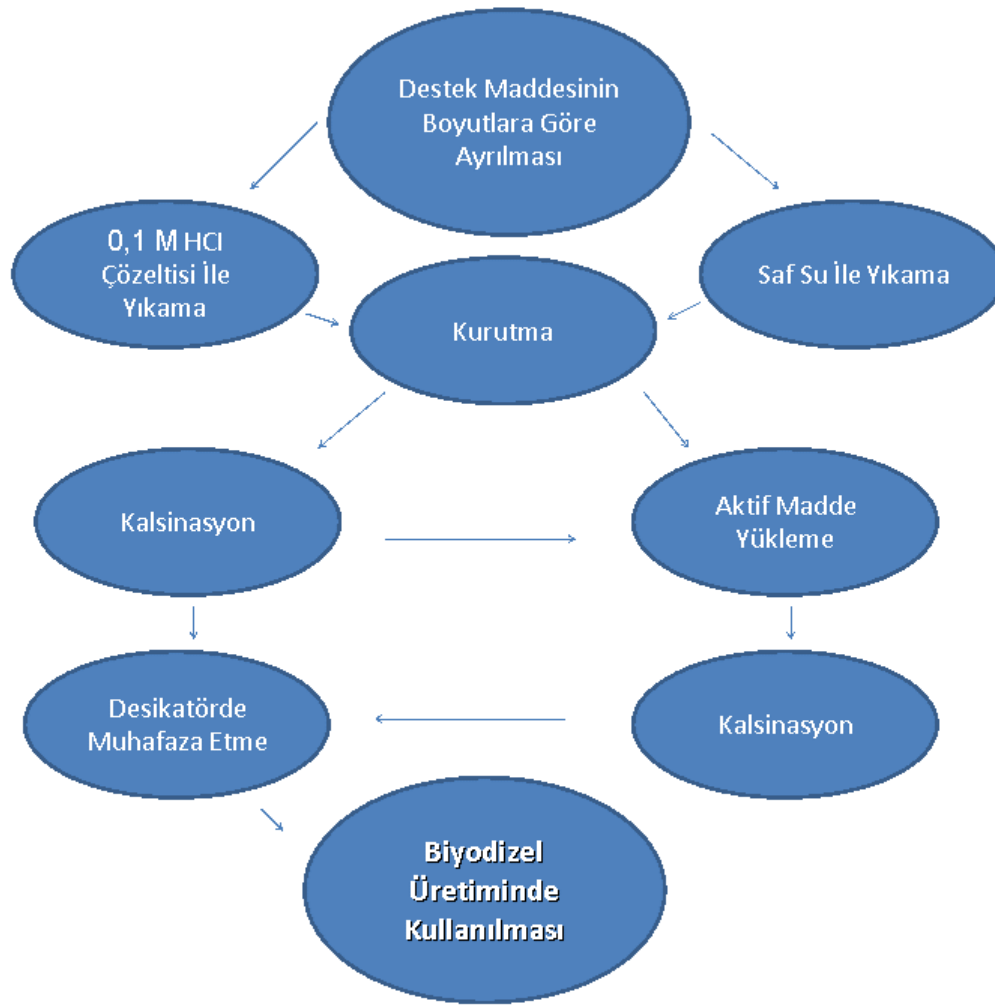
Öncelikle destek maddesi olarak doğal zeolitler ve Niğde yöresine ait volkanik tüf seçildi. Örnekler belirli boyutlardaki elekler yardımıyla uygun partikül boyutlarına getirildi. Boyut analizinden çıkan sonuçlara göre deneylerde 250 ve 850 mikrometre partikül boyut aralığındaki destek maddelerinin kullanılması uygun görüldü. Seçilen örnekler saf su ve (0,1 M HCl) asit çözeltisi ile yıkama işleminden geçirildi ve bunu takiben 110 °C’de kurutma işlemi yapıldı.

Katalizör destek maddesi olarak kullanılan ticari zeolitler, MCM-41 ve kireç taşından elde edilen CaO ile ilgili boyut küçültme ve yıkama işlemleri gerçekleştirilmedi. Kullanılan destek maddeleri 550 °C’de kül fırınında 3 saat süre ile kalsinasyon işleminden geçirildi. Şekil 6.1.’de destek maddesinin hazırlanma basamakları verildi.

6.1.3. Katalizör hazırlanması

Ön işlemlerden geçirilen destek maddeleri üzerine Şekil 6.1.’de verilen prosedüre göre farklı konsantrasyonlarda katalitik aktif maddeler yüklendi.

Bütün katalizör numuneleri havanın nemini çekmemesi için desikatör içerisinde muhafaza edildi. Katalizör hazırlama ile ilgili yapılan ayrıntılı işlemler Çizelge 6.1.’de sunulmuştur.



Şekil 6.1. Katalizör hazırlama akış şeması

6.1.4. Deneysel işlemler

Ayrıntılı olarak Çizelge 6.1.'de görüldüğü gibi toplam 22 farklı yöntemle katalizör hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1.Katalizörlerin hazırlamasındaki deneysel işlemler

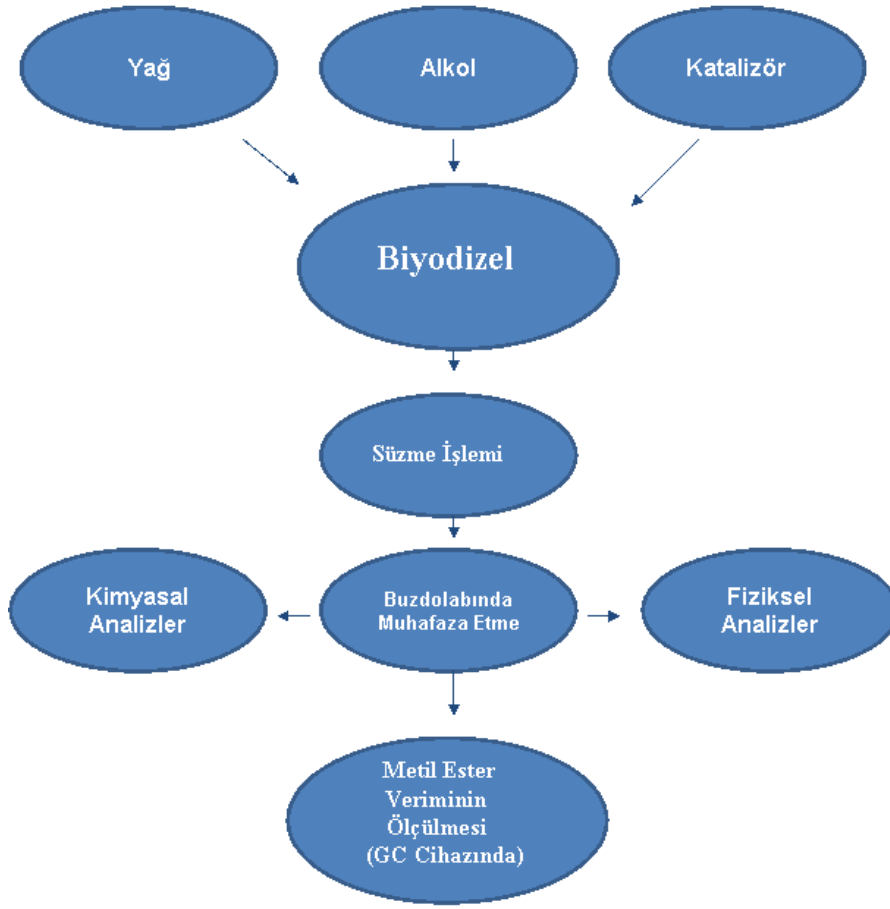
Yöntem	Destek Maddesi		D.M. Ön İşlem Uygulaması				Destek Maddesi Üzerine Yüklenen Katalizör				D.M. Üzerine Yükleme Yapılan Sıcaklık (°C)	Yükleme süresi (saat)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (Saat)
	Doğal Destek Maddesi	Sentetik Destek Maddesi	Boyut Büyüküğü (µm)	Saf Su İle Yıkama	0.1 M HCl Çözeltisi ile Yıkama	Kurutma Sıcaklığı °C	KI (Derişimi)	KOH (Derişimi)	MgNO ₃ (Si/Mg ⁺² oranı)	NaOH (Derişimi)				
1	A		250	Yapıldı.	-	100	0,35	-	-	-	150	5	550	3
2	A		250	-	Yapıldı.	100	0,35	-	-	-	150	5	550	3
3	A		250	Yapıldı.	-	100	-	0,35	-	-	150	5	550	3
4	A		250	Yapıldı.	-	100	-	-	-	0,35	150	5	550	3
5	A		500	Yapıldı.	-	100	0,35	-	-	-	150	5	550	3
6	A		500	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3
7	B		500	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3
8	C		250	Yapıldı.	-	100	0,35	-	-	-	150	5	550	3
9	C		250	Yapıldı.	-	100	-	0,35	-	-	150	5	550	3
10	C		250	Yapıldı.	-	100	-	-	-	0,35	150	5	550	3
11	C		500	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3

Çizelge 6.1. (Devam) Katalizörlerin hazırlamasındaki deneysel işlemler

Yöntem	Destek Maddesi		D.M. Ön İşlem Uygulaması				Destek Maddesi Üzerine Yüklenen Katalizör				D.M. Üzerine Yükleme Yapılan Sıcaklık (°C)	Yükleme süresi (saat)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (Saat)
	Doğal Destek Maddesi	Sentetik Destek Maddesi	Boyut Büyüklüğü (µm)	Saf Su İle Yıkama	0.1 M HCl Çözeltisi ile Yıkama	Kurutma Sıcaklığı °C	KI Derişimi	KOH Derişimi	MgNO ₃ (Si/Mg ⁺² oranı)	NaOH Derişimi				
12	D		500	Yapıldı.	-	100	0,35	-	-	-	150	5	550	3
13	D		500	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3
14	D		600	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3
15	D		850	Yapıldı.	-	100	1	-	-	-	150	5	550	3
16	D		500	Yapıldı.	-	100	-	-	1/1	-	50	3	450	6
17	D		500	Yapıldı.	-	100	-	-	-	-	-	-	550	3
18		E	-	-	-	-	1	-	-	-	150	5	550	3
19		F	-	-	-	-	1	-	-	-	150	5	550	3
20		G	-	-	-	-	-	-	1/1	-	50	3	450	6
21		H	-	-	-	-	-	-	1/1	-	50	3	450	6
22	K		-	-	-	-	1	-	-	-	150	3	550	3

Bölüm 6.1.2.'de ifade edilen şekilde hazırlanan katalizörler, birim katalizör başına alkol/yağ oranı 1,1 ile 5,4 arasında değişen miktarlarda ve 180 ile 220 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deneylerde kullanıldı. Şekil 6.2.'de gösterilen transesterifikasyon yöntemine göre, yağ, katalizör ve alkol Resim 6.1.'de görülen çelik reaktör içerisine bir arada konulup hava almayacak şekilde ağzı kapatıldı. Karıştırma hızı 6500 rpm olarak ayarlanan manyetik karıştırıcı üzerine reaktör yerleştirilerek deneyler yapıldı. Reaksiyonu etkileyebileceği düşünülen katalizör, alkol, yağ, katalizör tanecik boyutu, sıcaklık, süre vb. parametrelerin metil ester dönüşüm verimi üzerinde etkileri belirlemek amacıyla deneyler yürütüldü.

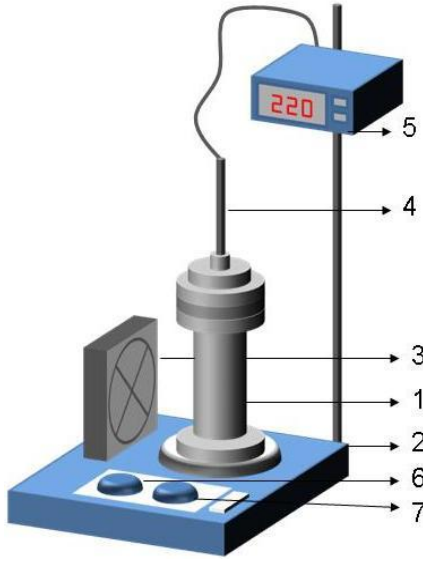
Transesterifikasyon ürünleri süzgeç kağıdında süzülerek katalizörden, çöktürme hunisinde ise fazlarına ayrıldı. Ancak belirgin faz ayrımı oluşmadığından süzme işleminden sonra faz ayırma işlemi yapılmadan ağzı kapalı şişelerde +4 °C sıcaklıkta sonradan yapılacak analiz işlemleri için muhafaza edildi.



Şekil 6.2. Biyodizel üretim akış şeması

6.1.5. Deney Sistemi:

Transesterifikasyon reaksiyonu kesikli sistemle kapalı bir çelik reaktör içerisinde sıcaklık kontrolü yapılarak gerçekleştirildi. Resim-6.1.'de deney düzeneği görülmektedir.



Resim 6.1. Deney düzeneği

1- Reaktör

2- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

3- Vantilatör

4- Reaktör içerisinde ısı ölçümünü sağlayan çubuk

5- Sıcaklığı gösteren dijital ekran

6- Sıcaklık ayarlayıcı düğme

7- Karıştırma hızını ayarlayan düğme

6.2. Metot

Bu bölümde yapılan biyodizel analizleri, kullanılan cihaz ve aletler hakkında bilgi verildi.

6.2.1.Biyodizel analizleri

Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi yakıtın kalitesini belirlemek açısından önem taşımaktadır. Genel olarak yapılan analizler Çizelge 6.2.'de verildi [45].

Çizelge 6.2. Biyodizel analizleri

BİYODİZEL ANALİZLERİ	
Kimyasal Analizler	Fiziksel Analizler
<i>Ester İçeriği</i>	<i>Kinematik viskozite</i>
Gliseritler	<i>Yoğunluk</i>
Metanol	Parlama noktası
Asit değeri	Karbon kalıntısı
<i>İyot değeri</i>	Su içeriği
Kükürt	Oksidasyon kararlılığı
Sodyum	
Potasyum	
Fosfor	

Çizelge 6.2.'de metil ester içeriğinin tayini ile biyodizel üretiminin ne oranda gerçekleştiği ve diğer analizler ise yakıtın kalitesini belirlemeye yarayan fiziksel ve kimyasal analizleri göstermektedir. Bu çalışmada öncelikle yakıt değerini belirlemek için önemli olan metil ester içeriğinin tayini, iyot değeri, kinematik viskozite ve yoğunluk ile ilgili analizler yapıldı.

Yoğunluk: Biyodizel için en önemli fiziksel parametrelerden birisidir. Yakıtların viskoziteleri yoğunlukları ile doğru orantılıdır. Yoğunluğun artması yakıtın kalitesini düşürür. Yoğunluk ölçümü belli bir sıcaklıkta (15 °C) de yapılır veya bu sıcaklığa

göre düzeltme verilir. Biyodizel için yoğunluk, ASTM (Amerikan Standard Test Metodları) D6751 standartlarında $860-900 \text{ kg/m}^3$ 'tür.

Kinematik Viskozite: Viskozite akmaya karşı gösterilen dirençtir. Transesterifikasyon işleminde viskozitenin düşük çıkması başarı ile reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek viskoziteler de enjektörlerde tıkanma, yetersiz püskürtme ve silindir içinde kurumlaşmayla sonuçlanan bir dizi sorun çıkarmaktadır. Kinematik Viskozite, ASTM D6751 standartlarında $1,9-6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 'dir.

İyot Sayısı: Hammaddeye göre farklılık gösterir. Doymuş veya doymamış yağ asitleri içeriğine göre değişir. Esterde yüksek orandaki doymamış asit miktarı yüksek iyot sayısı ile açıklanır. Esterin doymamışlığı oksidasyon ve polimerizasyona neden olmakta ve yakıtın incelmeye dolayısıyla bozulmasına neden olmaktadır. Bu durum tortu oluşumu, aşırı karbon oluşumu ve depolanma kararlılığının düşmesine de neden olmaktadır. İyot Sayısı, TSE EN 14214 standartlarında en çok 120 olarak sınırlandırılmıştır.

Setan Sayısı: Dizelin yanmasını ve ateşlenme kolaylığını setan sayısı belirler. Düşük setan numarasına sahip yakıtların kullanımı yanma hücrelerinde doğru noktada tutuşmamaya ve bunun sonucunda kontrolsüz biçimde yanan karışımın gürültü ve motor içerisinde hasarlara sebebiyet vermesiyle sonuçlanır. Yüksek setan sayısında bu tür sorunlar yaşanmamaktadır. Setan indeksi, ASTM D 6751 standartlarında en az 47,0 olarak verilmiştir.

Parlama noktası: Sıvı buharının parlayabilir bir atmosferde oluşan en düşük sıcaklığı olarak tanımlanır. Depolama ve taşımada biyodizelin parlama noktasının yüksek olması güvenlik açısından önemlidir.

Akma ve bulutlanma noktası: Akma noktası standart şartlar altında soğutularak akıcılığının devam ettiği en düşük sıcaklık belirlenir. Bulutlanma noktası standart şartlar altında soğutulduğunda parafin kristallerinden dolayı sis (veya bulut)'in gözlemlendiği sıcaklıktır.

Karbon kalıntısı: Biyodizelin buharlaşması veya termal bozunması sonucu oluşan kalıntı olarak tanımlanır.

Bakır şerit korozyon testi: Yakıtın metal üzerindeki korozyon etkisini belirlemek için yapılır.

Su-sediment: Yakıtın su ve sediment tayini için yapılır. Bu değerlerin uygun standartlarda olmaması , motorun bazı parçalarının işlevini bozmaktadır.

Kükürt: Yakıtın kükürt içeriğinin bilinmesi çevre açısından önemlidir.

6.2.2. Kullanılan cihaz ve aletler:

- Metil ester verimi ölçümlerinde Carbowax/20M kapiler kolonu ile donanımlandırılmış THERMO FINNIGAN marka Trace Ultra model GC cihazı kullanıldı. Kapiler kolona ait özellikler Çizelge 4.'te verilmiştir.
- Destek maddesinin KI yüklü ve yüklü değil iken yüzey alanını BET tekniği ile ölçmek için Nova marka 2200e model-yüzey alanı ölçüm cihazı kullanıldı.
- Yoğunluk, kinematik viskozite ve iyot sayısı ölçümleri Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesinin Biyodizel Laboratuvarında gerçekleştirildi. Yoğunluk ölçümlerinde KEM Kyoto Electronics DA-130N marka cihaz, kinematik viskozite ölçümlerinde ASTM Kinematik Viskozimeter, Koehler Instrument Company Inc. marka cihaz ve iyot sayısı ölçümünde KEM APB 510-20B marka cihaz kullanıldı.

- +4 °C’da bekleyen numunelerin alt bölgelerinde zamanla oluşan çökeleğin belirlenmesi için Jasco FT/IR 480 plus marka spektroskopi cihazı kullanıldı

6.2.3. Analiz için numunelerinin hazırlanması

Reaksiyon ürünü içindeki metil ester dağılımı TS EN 14103 standardına uygun olarak belirlendi. Bu amaçla, 10 mg/mL’konsantrasyonunda metil heptadekanoat çözeltisi hazırlamak için miktarı tam olarak bilinen yaklaşık 500 mg’lık, 50 mL’lik ölçülü balon içerisine konuldu ve hacim işaret çizgisine kadar heptan ile tamamlandı.

10 mL’lik küçük şişe içerisine yaklaşık 250 mg biyodizel numunesi tartıldı ve pipet yardımıyla üzerine hazırlanan metil heptadekanoat çözeltisinden 5 mL ilave edildi.

6.2.4. Biyodizel analizleri

Metil ester içeriğinin ölçülmesi;

Metil ester içeriğinin ölçülmesinde Bölüm 6.2.2. ve Bölüm 6.2.3.’de verildiği gibi TS 14103 standardına göre GC analizi yapıldı. Çizelge 6.2.’de kullanılan kolunun özellikleri, çalışma sıcaklık aralığı ve metil ester içeriğinin hesaplanabilmesi için uygun deney koşulları sağlandı. Taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı kullanıldı.

Çizelge 6.3. GC cihazında kullanılan kolonunun özellikleri ve çalışma şartları

Kullanılan Kolonun Özellikleri			Deney Koşulları		
<i>Uzunluk</i>	30	m	FID	250	°C
<i>I.D.</i>	0,32	mm	Kolon Sıcaklığı	200	°C
<i>Film</i>	0,25	µm	Enjeksiyon Portu	200	°C
Sıcaklık Limitleri: 60-220 °C (240°C ye kadar çıkılabilir.)			Puls Miktarı	0,5	µL
			Pik alınan aralık süresi:	0-12 dakika	

FID dedektörü Çizelge 6.3.'de verilen koşulları sağlandığında ölçümlere geçildi. Hazırlanan çözeltiden 1 mL numune alınıp kolonun içine bir enjektörle 0,5 µL püskürtülerek 0-12 dakika süre içerisinde (C₁₄) ve C₂₄ arasındaki metil ester eğrileri alındı. Eğrilerin alanından Eş.6.1.'de verilen bağıntıya göre metil ester içeriği (C), kütlece yüzde olarak hesaplandı.

$$C: \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100 \quad (6.1)$$

Eş.6.1. deki metil ester içeriğinin hesaplanmasında;

ΣA: C₁₄ ila C_{24:1} metil esterlerinin verdiği eğrilerin toplam alanı,

A_{EI}: Metil heptadekanoata ait pikin alanı,

C_{EI}: Metil heptadekanoat çözeltisinin derişimi mg/mL,

V_{EI}: Metil heptadekanoat çözeltisinin hacmi, mL,

M : Numunenin kütlesi, mg'dır.

EK-15'ten EK-46'ya kadar GC cihazından alınan eğrilere ilişkin bilgisayar çıktıları verildi. Bölüm 7.'de metil ester verimlerine ilişkin sonuçlar verildi.

Yapılan diğer analizler;

Deneysel çalışmada iyot değeri, kinematik viskozite ve yoğunluk ile ilgili analizler yapıldı. Ayrıca biyodizel numunelerinin bulunduğu kapalı şişelerin alt fazının gliserin olup olmadığı araştırıldı.

İyot değerinin tayini;

İyot sayılarının tayini için, 250 mL'lik beher teraziye konularak darası alındıktan sonra içerisine 0.3 gram yakıt konuldu. Üzerine 10 mL sikloheksan eklendi. Üzerine asetik asit karışımından (7,9 gram iyot triklorit ve 8,9 gram iyot, asetik asit ile 1 litreye tamamlandı) 25 mL eklenerek karıştırıldı. Oda sıcaklığında, karanlık ortamda, ağzı kapalı olarak 1 saat bekletildi. Sonra üzerine 20 mL 100g/L'lik potasyum iyodür çözeltisi eklendi ve üzerine 100 mL saf su eklenerek, cihazda 0.1 mol/L sodyum tiyosülfat ile titre edildi ve harcanan sodyum tiyosülfat miktarı ölçüldü. Eş.6.2. kullanılarak iyot sayıları belirlendi. Resim 6.2'de iyot sayısı ölçüm cihazı görülmektedir.

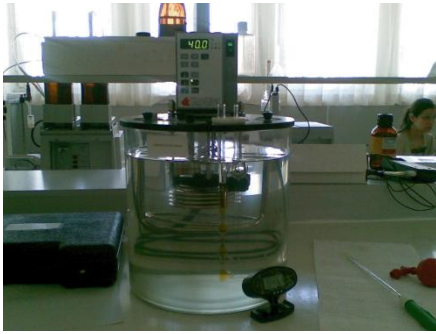
$$I.S = [(25 - \text{Harcanan miktar}) * (0.9931 * 1.269)] / (\text{Numune ağırlığı}) \quad (6.2)$$



Resim 6.2 İyot sayısı ölçüm cihazı

Kinematik viskozite tayini;

Cihaz ölçüm yapılmadan önce, ölçüm yapılacak sıcaklığa ayarlanıp ısıtma işlemi yapıldı. Viskozitesi ölçülecek yakıt, cihazın içerisinde daldırılmış durumda olan cam ölçüm tüpüne dolduruldu. Cam ölçüm tüpü içerisindeki yakıtın sıcaklığının ölçüm sıcaklığına gelmesi için 10 dakika beklendi. Cam ölçüm tüpü ters akış özelliğine göre çalışmaktadır. Cam ölçüm tüpü üzerinde geniş bir hacim (balon) bulunmaktadır. Puar yardımıyla balon doldurulup ters akışa bırakılıp ölçüm çizgisi aralıklarından akma süresi bir kronometre ile ölçüldükten sonra cam ölçüm tüpünün belli sıcaklıklara ait katsayıları ile çarpılıp viskoziteleri belirlendi. Resim 6.3.'te kinematik viskozite ölçüm cihazı görülmektedir.



Resim 6.3. Viskozite ölçüm cihazı

Yoğunluk tayini;

Yakıtlar oda sıcaklığından alınarak önce yoğunluğu ölçülecek yakıtla cihazın içerisi temizlendi. Daha sonra ölçümlere geçildi. Cihaz direkt olarak 15 °C sıcaklıkta ölçülen sonucu g/cm^3 olarak vermektedir. Resim 6.4.'te yoğunluk tayin cihazı görülmektedir.



Resim 6.4. Yoğunluk ölçüm cihazı

Gliserin tayini;

Çökelti süzülerek metanol ile yıkandı ve kalan madde alüminyum folyo üzerinde eritilerek 1 damla iki adet KBr disk üzerine yayılarak IR analizi yapıldı. Aynı analiz saf gliserinle yapıldı.

7. DENEY SONUÇLARI

7.1. Biyodizel Deneyleri

7.1.1. Metil ester içeriğinin belirlenmesi

Metil ester içeriği daha önce bahsedildiği gibi TS EN 14103 göre yapıldı. Burada yer alan birim hesabı kütlece metil ester içeriğine dayanmaktadır.

Çizelge 6.1.'de verilen şartlarda gerçekleştirilen katalizör hazırlama çalışmaları Bölüm 6.'da ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen metil ester dönüşüm verimleri ve biyodizelin iyot sayısı, yoğunluk ve kinematik viskozite özellikleri belirlenmiştir.

Farklı katalitik aktif madde yüklenmek suretiyle birim katalizör başına g alkol/g yağ oranı değiştirilerek veya aynı katalitik aktif maddeyi farklı destek maddesinde kullanılarak en yüksek metil ester dönüşüm oranı elde etmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca optimum deneysel şartların belirlenmesi için parametrik çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 7.1.'de kullanılan destek maddelerinin isimleri ve yazım esnasında kullanılan kod isimleri verilmiştir.

Çizelge 7.1. Destek maddelerinin belirtilmesi

Kullanılan Destek Maddesi	Kod Adı	Deneysel Sonucun Verildiği Çizelge
Doğal zeolit	A	Çizelge 7.2.
Doğal zeolit	B	Çizelge 7.3.
Doğal zeolit	C	Çizelge 7.4.
Volkanik tuf	D	Çizelge 7.5.
MCM-41	E ve F	Çizelge 7.6.
Ticari zeolitler (Z-400 ve Z-700)	G ve H	Çizelge 7.7.
Kalsiyum oksit	K	Çizelge 7.8.

Çizelge 7.2’de farklı katalitik aktif madde yüklemesi, katalizör miktarı, alkol miktarı, reaktör içerisinde reaktifler ve farklı saflıkta yağ kullanımı (kullanılmış/taze yağ), reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisinin araştırılmasıyla ilişkili deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.3’te destek maddesi olarak doğal zeolit B’nin kullanılmasının verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.4’te alkol miktarı ve birim katalizör başına yüklenen KI miktarının artırılmasının verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.5’de farklı katalitik aktif madde yüklemesi, tanecik boyutu, sıcaklık parametresi, farklı yağ kullanımı (kanola-ayçiçek yağı) ve katalizör miktarının verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.6’da alkol miktarının ve destek maddesi olarak farklı yöntemlerle sentezlenen MCM-41 maddesinin verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.7’de ticari zeolitin destek maddesi olarak kullanımının verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.8’de CaO’in destek maddesi olarak kullanımının verim üzerindeki etkisinin araştırılmasına ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 7.2. Destek maddesi A kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Yüklenen Katalizör	Birim Katalizör Başına g Alkol/g Yağ Oranı	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Ester Verimi (%)
1	A	KI	3,0	3	3	220	76,9
2	A	KI	3,0	3	3	220	66,2
3	A	KOH	3,0	3	3	220	54,6
4	A	NAOH	3,0	3	3	220	56,0
5	A	KI	1,8	3	3	220	81,7
6	A	KI	5,4	3	1	220	78,0
6	A	KI	2,2	3	2,5	220	80,8
6	A	KI	1,1	3	5	220	84,5
6	A	KI	3,0	3	3	220	68,7
6	A	KI	2,3	3	3	220	79,7
6	A	KI	1,4	3	3	220	61,9
6	A	KI	2,3	10	3	220	77,5
6	A	KI	2,3	13	3	220	76,5
6	A	KI	1,8	3	3	220	83,8
6	A	KI	2,2	3	2,5	220	80,3 ¹
6	A	KI	2,3	10	3	220	61,6 ²

¹ Kanola yağı kullanıldı.

² Kullanılmış yağa ait verim

Çizelge 7.3. Destek maddesi B kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Yüklenen Katalizör	Birim Katalizör Başına g Alkol/g Yağ Oranı	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (⁰ C)	Ester Verimi (%)
7	B	KI	3	3	3	220	69,1

Çizelge 7.4. Destek maddesi C kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Yüklenen Katalizör	Birim Katalizör Başına g Alkol/g Yağ Oranı	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (⁰ C)	Ester Verimi (%)
8	C	KI	3	3	3	220	66,7
9	C	KOH	3	3	3	220	54,7
10	C	NaOH	3	3	3	220	57,1
11	C	KI	3,0	3	3	220	72,1
11	C	KI	2,3	3	3	220	79,9
11	C	KI	1,8	13	3	220	56,0
11	C	KI	3,0	3	3	220	47,1 ¹
11	C	KI	1,4	3	3	220	79,0

¹ Prinçten yapılmış reaktör kullanıldı.

Çizelge 7.5. Destek maddesi D kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Katalizörün Adı	Birim Katalizör Başına (g Alkol/g Yağ Oranı)	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ester Verimi (%)
12	D	KI	2,2	3	2,5	220	80,3
13	D	KI	1,8	3	3	200	80,7
13	D	KI	1,8	3	3	180	54,8
13	D	KI	1,8	3	3	220	84,3
14	D	KI	1,8	3	3	220	81,0
15	D	KI	1,8	3	3	220	73,0
16	D	Mg(NO ₃) ₂	1,8	3	3	220	76,2
17	D	-	1,8	3	3	220	41,9

Çizelge 7.6. Destek maddesi E ve F kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Katalizörün Adı	Birim Katalizör Başına (g Alkol/g Yağ Oranı)	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ester Verimi
18	E	KI	2,3	4	3	220	35,6
19	F	KI	3,0	4	3	220	43,7
19	F	KI	2,3	4	3	220	40,6

Çizelge 7.7. Destek maddesi G ve H kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Katalizörün Adı	Birim Katalizör Başına (g Alkol/g Yağ Oranı)	Reaksiyon Süresi (Saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ester Verimi
20	G	Mg(NO ₃) ₂	1,8	3	3	220	71,9
21	H	Mg(NO ₃) ₂	1,8	3	3	220	73,3

Çizelge 7.8. Destek maddesi K kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ester verimleri

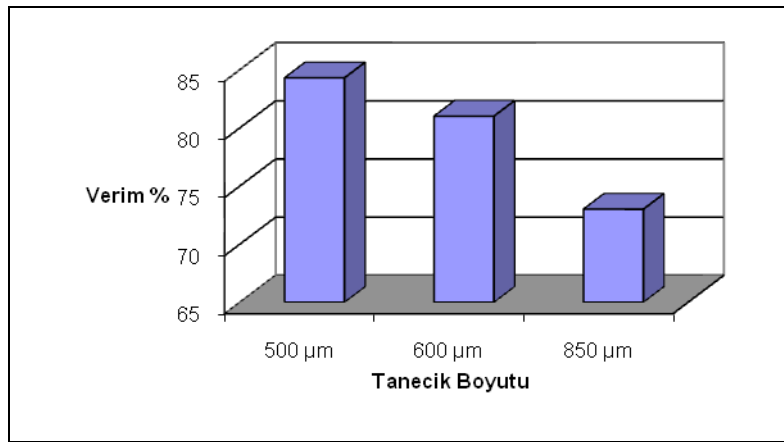
Katalizör Hazırlama Yöntemi	Destek Maddesinin Adı	Katalizörün Adı	Birim Katalizör Başına (g Alkol/g Yağ Oranı)	Reaksiyon Süresi (saat)	Kullanılan Katalizör Miktarı (gr)	Reaksiyon Sıcaklığı (⁰ C)	Ester Verimi
22	K	KI	3	3	3	220	52,1

7.1.2. Deneysel sonuçların yorumlanması

Transesterifikasyon yöntemine göre yapılan biyodizel üretiminde, heterojen katalizör kullanılmıştır. Deneysel çalışmada metil ester verimi (biyodizel üretimi) üzerinde etkili olabileceği düşünülen g alkol/g yağ oranı, sıcaklık, katalizör, süre, vb. parametrelerin verime etkisi ve verimi artırıcı çalışmalar üzerinde durulmuştur.

Metil ester dönüşümünün incelenmesi:

- Deneysel çalışmalarda kullanılacak destek maddesinin boyutunu belirlemek amacıyla ilk deneysel çalışma tanecik boyutu üzerine yapıldı. Şekil 7.1’de görüleceği üzere kullanılan destek maddesinin boyut büyüklüğü dönüşüm üzerinde etkili olduğu ve boyut büyüklüğünün artması ile verimin düştüğü tespit edilmiştir.

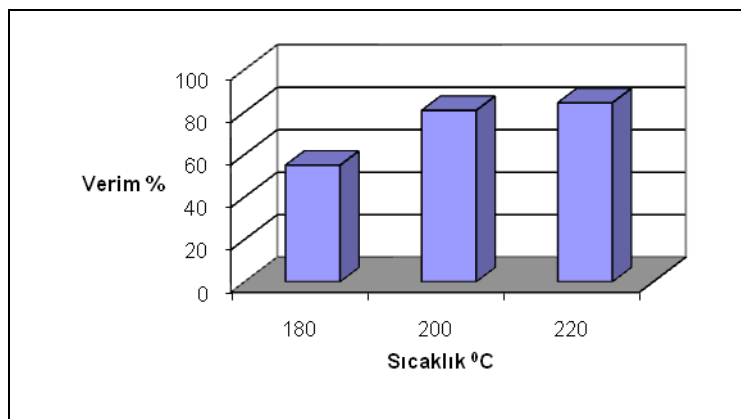


Şekil 7.1. Tanecik boyutunun verim üzerindeki etkisi (1,8 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü D destek maddesi)

Bu düşüş, tane boyutu artışı ile yağ molekülerinin aktif yüzeylere ulaşabilmesi için katetmeleri gereken mesafenin artması ve bu nedenle difüzyon direncinin artması ile açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar İlgen ve arkadaşları [49] tarafından rapor edilen

sonuçlarla uyum içindedir. Araştırmacılar tane boyutunun etkisini incelemek amacıyla üç farklı tane boyutunda (150-177, 125-150, <125 μm) deneyler yapmışlardır. 125-150 μm partikül boyutunu kullandıkları zaman en yüksek dönüşüm oranına (% 71,9) ulaşmışlar ve diğer partikül boyutlarında daha düşük verim değerleri elde etmişlerdir.

- Optimum sıcaklık aralığının belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 7.2’de sunulmuştur. Şekilden de görüleceği üzere beklendiği gibi sıcaklık artışı ile reaksiyon verimi artmıştır. Reaksiyon veriminin sıcaklık artışı ile artışı Eş.3.4’te reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini veren ifade ile açıklanabilir. Başlangıçta sıcaklık artışı ile reaksiyon verimindeki hızlı artış, kinetik kontrollü mekanizmanın reaksiyon verimi üzerinde etkili olduğunu ifade etmektedir. Özetle sıcaklığın artması ile verimin artması olayı endotermik reaksiyonun karakteristik davranışı ile açıklanabilir. Bu sonuçlar Marchetti ve arkadaşlarının [30] yapmış oldukları çalışmada, sıcaklığın artırılması ile verimin arttığını gözlemledikleri sonuçlar ile de uyumludur.

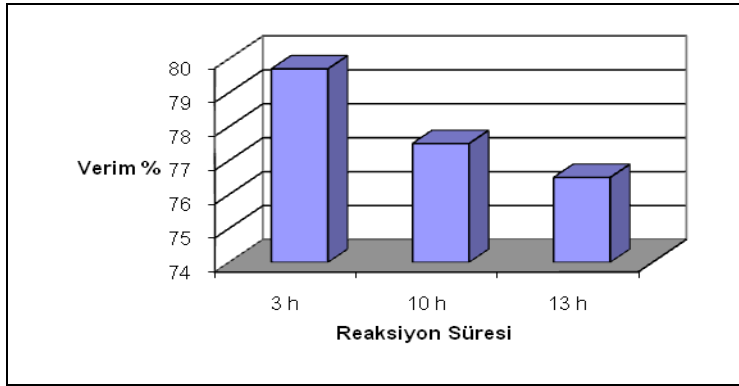


Şekil 7.2. Sıcaklığın verim üzerindeki etkisi (1,8 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü D destek maddesi)

Ancak reaksiyon sıcaklığının daha fazla artırılması ile verimdeki artış hızının azaldığı görülmektedir. Bu olay iki şekilde açıklanmıştır. Ele alınan transesterifikasyon reaksiyonu Eş. 3.1'den de görülebileceği üzere tersinir bir reaksiyondur. Artan verim ile ürün derişiminin artması sonucu geri yöndeki reaksiyon hızının arttığı ve bu nedenle verimin düştüğü ileri sürülebilir. Diğer bir açıklama ise reaksiyon sıcaklığının daha fazla artırılması ile metanolün yanı sıra kaynama sıcaklığı 290 °C olan reaksiyon ürünü gliserinin de buharlaşmaya başlaması ve dolayısıyla reaksiyon ortamında üç fazlı bir sistemin oluşmasıdır. Oluşan buhar fazı ek bir direnç davranışı sergileyebilir. Bu nedenle çalışmada 220 °C sıcaklığın üzerine çıkılmamıştır. Her ne kadar eldeki veriler kesin bir şey söylemek için yeterli değilse de bu çalışmada denenen sıcaklık aralığı göz önüne alındığında verim artışıdaki hızlı azalma için birinci olasılık daha gerçekçi görünmektedir. Bu kanıyı güçlendirmek için çok sayıda deney yapılarak sistemin endotermik reaksiyonlar için verilen genel dönüşüm oranı-sıcaklık eğrisinin çizilmesi gerekir.

Nitekim İlgen ve arkadaşları [49] yapmış oldukları çalışmada transesterifikasyon reaksiyonunun sıcaklığa çok fazla bağlı olmadığını belirtmişlerdir. Metanolün kaynama sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta çalışılırsa çok sayıda kabarcık oluşacağı bu kabarcıkların hızlı bir şekilde buharlaşacağı ve böylece ara yüzeyde oluşacak üçüncü fazın reaksiyonu engelleyeceğini ifade etmişlerdir.

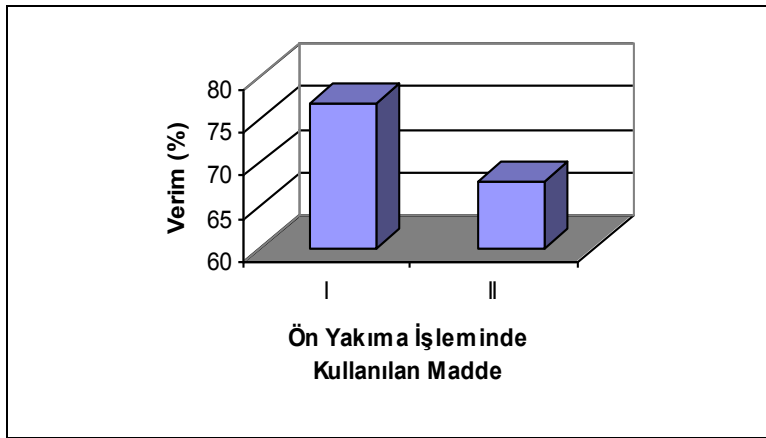
- Önemli bir çalışma parametresi olan reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisi de bir grup deney yapılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 7.3'de sunulmuştur.



Şekil 7.3. Reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisi (2,3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

Reaksiyon süresinin 1 ve 2 saat olarak alınmasıyla gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünlerin koku, renk ve faz ayırımında dikkate değer bir farklılık gözlenmediğinden metil ester içeriği ölçülmeye değer bulunmadığı için sonuçlara burada yer verilmemiştir. Veriler incelendiğinde, reaksiyon süresinin dönüşüm oranı üzerinde etkili olduğu ancak belli bir süreden sonra reaksiyon süresinin artırılmasının verimi düşürdüğü gözlenmiştir. Bu sonuç ilk başta her ne kadar deneysel hatalardan kaynaklandığını düşündürse de, bu bulguyu destekler nitelikte sonuç bulunamadığından polimerizasyon reaksiyonunun oluştuğu konusunda da kesin bir yargıya varamıyoruz. Fakat biyodizelin depolanma ömrünün düşük olması, uzun süre kararlı yapının sürmemesi ve bozunmaya neden olan polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonlarının oluştuğuda bilinen bir gerçektir. Literatürde rapor edilen çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin, Marchetti J.M. ve arkadaşları [30] çalışmaları diğer parametreleri (sıcaklık, alkol, katalizör miktarı, farklı SYA oranlarında) sabit tutarak yaptıkları çalışmada reaksiyon süresinin artırılması ile verimin azaldığını gözlemlemişlerdir. Diğer taraftan Xie ve arkadaşları [50] yaptıkları çalışmada 1 ile 9 saatleri arasında reaksiyon süresinin artması ile verimin artmış olduğunu gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar sıcaklığın daha fazla artışı ile verimin çok değişmediğini ve biyodizel üretiminde kendi çalışma koşulları için optimum reaksiyon süresini yaklaşık 9 saat olarak düşünmüşlerdir.

- Biyodizel üretimindeki en önemli malzemelerden biri katalizörlerdir. Katalizörler fiyatları, çalışma şartlarına ve verime etkileri ile maliyeti belirleyen en önemli unsurlardan birisidir. Bu çalışmada kullanılan katalizörler, destek maddesi ve üzerine yüklenen katalitik aktif maddeden oluşmaktadır. Destek maddeleri sadece katalizörlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla değil, aynı zamanda reaktifler için daha geniş temas alanı sağlamaları nedeniyle de önemli bir yere sahiptirler. Bu çalışmada kullanılan destek maddeleri, üzerlerine yükleme yapılmadan önce barındırdıkları safsızlıkları ve çamurlaşmaya neden olan küçük toz halindeki parçaları uzaklaştırmak için ön yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde kullanılan yıkama maddesinin de önemli olduğu deneysel sonuçların sunulduğu Şekil 7.4’de görülmektedir.

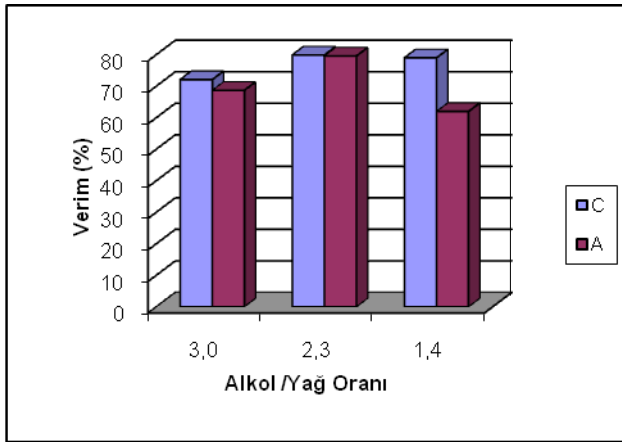


Şekil 7.4. Ön yıkama işleminde I (saf su) ve II (0,1 M HCl çözeltisi) kullanmanın verim üzerindeki etkisi (3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

HCl çözeltisi ile yıkama işlemine tabii tutulan destek maddesi kullanılarak üretilen katalizörle yapılan deneylerde verimin düştüğü görülmüştür. Ön işlem dışında aynı şartlarda yükleme ve transesterifikasyon deneyleri yapılan katalizöre ilişkin bu sonuç, destek maddesinin üzerinde ve gözenekli bölgelerinde toplanan H^+ iyonlarının aktif madde yüklenirken ortamdaki OH^- iyonlarını nötralize etmesi ve

bunun sonucu olarak bazik sitelerin azalması ile açıklanabilir. Bu nedenle ön işlemlerde sadece saf su ile yıkama işlemi tercih edilmiştir.

- Optimum çalışma şartları belirlenme işleminden sonraki deneylerde metil ester dönüşüm oranını etkileyen diğer parametrelerin etkileri incelenmiştir. En önemli parametrelerden biri olduğu için ilk aşamada alkol miktarının etkisi araştırılmıştır. Stokiyometrik olarak her mol trigliserid için üç mol metanol gereklidir. Fakat uygulamada Şekil 7.5’de görüldüğü gibi alkol miktarının artırılması ile hem C hem de A destek maddesinin kullanıldığı durumlarda biyodizel veriminin arttığı görülmektedir. Eş.3.4’teki reaksiyon hız ifadesinden de görüleceği üzere girenler tarafındaki reaktiflerden birinin artması ile dönüşüm veriminin artması zaten beklenen bir sonuçtur.



Şekil 7.5. Alkol/yağ oranının verim üzerindeki etkisi (3,0-2,3-1,4 g alkol/g yağ, 220 °C, KI yüklü Ave C destek maddeleri)

Diğer taraftan bu artışın nedeni ortamın bazik karakteri $[OH^-]$ ile açıklanabilir. Çünkü ortamdaki alkol derişiminin artması ile OH^- iyon derişimi de artmış ve yüzeydeki pozitif yüke sahip aktif siteler daha büyük oranda işgal edilmişlerdir. Böylece yüzey reaksiyonu (transesterifikasyon reaksiyonunda yüzey adsorpsiyonundan sonraki basamak) için elverişli bir ortam sağlanmış olacak ve

dolayısıyla verim de önemli oranda artmıştır. Kawashima ve arkadaşları da [38] yaptıkları çalışmada biyodizel veriminin artan metanol/yağ oranı ile arttığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar bu sonucu reaksiyonun tersinir olmasından yola çıkarak artan metanol miktarının reaksiyon dengesini ürünler lehine kaydırması ile açıklamışlardır. İlgen ve arkadaşları [48] alkol miktarı optimum şartların üstüne çıkıldığında verimin azaldığını gözlemlemişlerdir. Diğer taraftan Xie ve arkadaşlarının [50] yapmış olduğu çalışmada ise araştırmacılar aşırı alkol artırımının verimi çok etkilemediğini belirtmişlerdir. Yine literatürde yapılan bir çalışmada Vyas ve arkadaşları [51] tarafından benzer bulgular rapor edilmiştir. Alkol/yağ oranını artırmanın daha fazla artırmanın dönüşüme etkisinin olmadığını bu nedenle alkol/yağ oranının dönüşüm üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu ileri sürmüşlerdir.

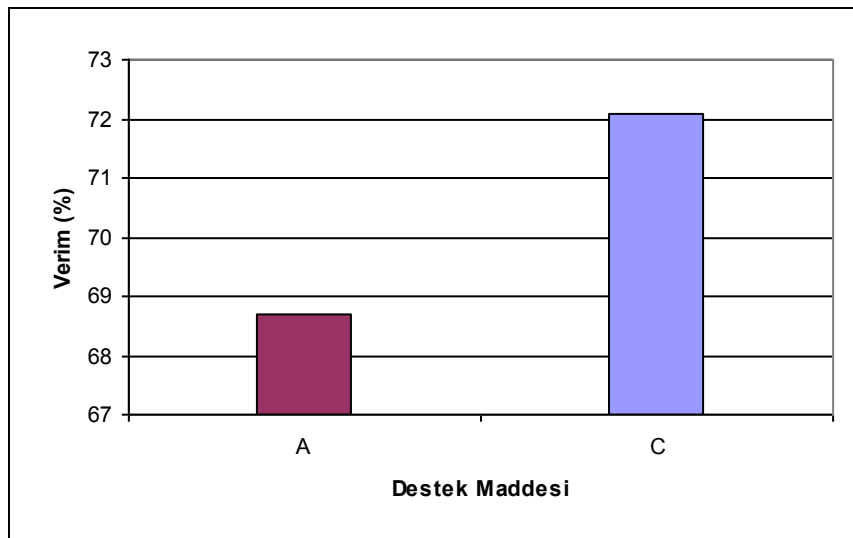
İlk deneylerde dönüşüm oranındaki artış ortamda yer alan OH^- iyonları ile açıklanabilir. Ancak alkol miktarının daha fazla artırılması ile Şekil 7.5’de görüldüğü gibi, C destek maddesi kullanılması durumunda verimde dikkate değer bir düşüş görülmezken A destek maddesi kullanılması durumunda verimin azaldığı gözlenmiştir. Farklı destek maddelerinin aynı deneysel şartlarda farklı davranış göstermesi, destek maddelerinin yapısal özelliklerindeki farklılıklar ile de açıklanabilir. Çünkü zeolitlerin iskeletini silikon, alüminyum ve oksijen oluşturmaktadır. Gözenek yapılarının içinde katyon, su ve diğer moleküller bulunmaktadır. EK-1 ve EK-3’te verilen sonuçlardan görüleceği üzere kullanılan zeolit destek maddelerinin yapılarında da önemli farklılıklar olduğu görülecektir. Ayrıca deneysel sonuçlardan destek maddelerinin özellikle yüzey yük dağılımlarının farklı olduğu şeklinde de yorumlanmıştır.

Bu düşüncelerimizi doğrular şekilde Kiss ve arkadaşları [8] yapmış oldukları çalışmada zeolit gözeneğinin boyut büyüklüğünün reaktiflerin iç bölümlere difüzyonunu sınırlandırdığını ve bu nedenle düşük hacimli gözeneğe sahip destek maddelerinde reaksiyonun sadece dış yüzeyle sınırlı kaldığını belirtmişlerdir. Yağ moleküllerinin hacminin büyük olması nedeniyle moleküllerin yeterli aktif sitelere

ulaşabilmesi için kullanılan destek maddesinin en az mezo gözenekli (gözenek çapının 2-50 nm arasında) olması gerektiği vurgulanmıştır.

Alkol/yağ oranının artırımı ile verimin artışı beklenen bir sonuçtur. Ancak aşırı artımda verimin düşmesi ortamda suyun ve sabunlaşmanın oluştuğunu ve buna bağlı olarak verimin azaldığını düşündürmektedir.

- A ve C destek maddesi kullanımının verim üzerindeki etkisini daha net görmek için aynı şartlarda yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.6'da sunulmuştur.

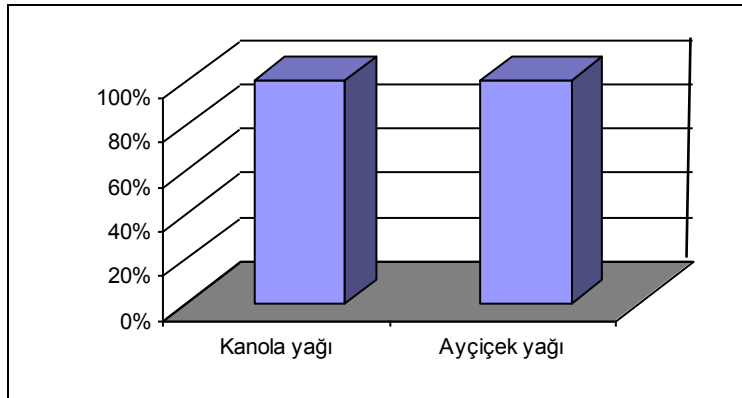


Şekil 7.6. Destek maddesinin verim üzerindeki etkisi 3,0 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A ve C destek maddeleri)

Şekilden de görüleceği üzere bir önceki çalışmada bahsedildiği gibi her iki zeolitin verim üzerinde farklı etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Destek maddelerinin etkisi konusunda daha detaylı bir tartışma Georgogianni tarafından [52] yapılan çalışmada bulunabilir. Kısaca özetlenecek olursa araştırmacılar farklı destek maddelerinin dönüşüm üzerine etkisini, bazik siteler oluşumuna yol açan destek maddeleri kullanıldığında biyodizel dönüşümünün arttığı şeklinde belirlemişlerdir.

Elde ettiğimiz sonuçlar Noiroj ve arkadaşlarının [40] yapmış oldukları çalışma uyum içindedir.

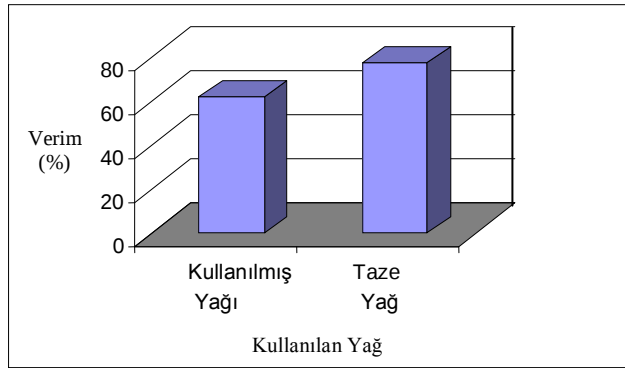
- Ülkemizde üretimi yapılan iki farklı bitkisel yağ türünün verim üzerindeki etkisi incelendiği deneysel çalışma sonuçları Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.7. Farklı bitkisel yağ kullanımının verim üzerindeki etkisi (3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

Sonuçlardan her iki yağ için birbirine yakın dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Bunun seçilen iki yağın taze bitkisel yağ olması ve bu gruptaki yağlarda serbest yağ asit oranının düşük olmasından ve heterojen katalizör kullanımında ön nötralizasyona gerek kalmadan transesterifikasyon işleminin direk yapılabilmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. SYA oranının verim üzerindeki etkisini hatırlayacak olursak; SYA oranı yüksek olursa Eş.3.5, Eş.3.7 ve Eş.3.8’ de verilen sırasıyla hidroliz, sabunlaşma ve esterifikasyon reaksiyonları önem kazanarak cereyan edecek ve ortamda sabun ve su oluşumu meydana gelmesi ile verim düşmesine neden olacağı Bölüm 3.’te belirtilmişti. Bu safsızlıkların oluşumu nedeniyle elde edilen biyodizel ürününün saflaştırılması gerekecek ve yapılacak ayırma işlemleri de ek bir maliyete neden olacaktır. Bu nedenle kullanılacak yağın SYA oranının yüksek olmaması tercih edilmektedir [52-53].

- Üretilen biyodizelin petrol bazlı dizelle rekabet edebilmesi için daha ucuza elde edilebilmesi gerekir. Biyodizelin daha ucuza üretilmesi, kullanılan ham maddenin daha ucuz olması veya üretim teknolojisinin geliştirilmesi ile mümkündür. Hammaddenin daha ucuz olması ise serbest yağ asidi oranı yüksek kullanılmış yağların hammadde olarak kullanılması ile sağlanabilir. Bu nedenle kullanılmış yağın verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların verildiği Şekil 7.8. incelendiğinde, taze ve kullanılmış yağ metil ester dönüşüm oranları arasında çok büyük farklılıklar oluşmadığı görülmüştür. Bu oluşan farklılık SYA oranından çok kullanılmış yağ içerisinde farklı maddeleride örneğin farklı minareleri bulundurması bakımından iki yağ arasında verim farklılığı oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 7.8. Farklı içerikli yağ kullanımının verim üzerindeki etkisi (2,3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

Bu elde edilen sonucu literatürde homojen katalizör kullanımı ile kıyasladığımız zaman beklenen bir sonuç olmadığını görürüz. Literatürde yer alan raporlar incelendiğinde SYA oranı yüksek atık yağ kullanıldığında verimin düşük çıktığını ve transesterifikasyon işlemine geçmeden önce SYA oranını azaltmak için önce asit katalizörle muamele edip sonra alkali katalizör kullanılması gerektiği vurgulanmıştır. Örneğin; Marchetti ve arkadaşları [21] yaptıkları çalışmada atık yağ içerisinde yer alan SYA oranının yaklaşık % 2 olacağını ve eğer bunun üzerinde olursa Lepper ve

Friesenhagen'nin alkol ile esterifikasyon işleminin uygulanmasını fakat sülfürik asidin olduğu ortamda yapılmasını ayrıca daha sonra alkali prosesle transesterifikasyon işlemine devam edilmesini önermişlerdir. Çanakçı [54] yapmış olduğu çalışmada SYA oranı %5'ten % 33'e değiştiği zaman metil ester dönüşüm oranının da buna bağlı olarak % 58,77'den % 90,54'e kadar değiştiğini ifade etmiştir. Ayrıca atık yağın içeriğindeki SYA oranı çok büyük miktarlarda ise yağ asit tuzlarının oluşumu nedeniyle alkali katalizör kullanarak tek prosesle biyodizel dönüşümünün sağlanamayabileceğini belirtmiştir. Atık ve hayvansal yağların SYA oranı yüksek olacağından doğrudan transesterifikasyon uygulanamayacağını ve önce asit katalizör prosesi kullanarak SYA oranının düşürülmesinin gerekli olduğunu belirtmiştir.

Yine benzer şekilde Kusdiana ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada SYA ve su içeriğinin verimi düşürdüğünü göstermişlerdir [55].

Aynı deneysel şartlarda ve asit katalizörle muamele etmeden yapılan deneysel çalışmada metil ester dönüşüm oranları arasında yakın değerler elde edilmesi, kullanılan destek maddesinin morfolojik özelliklerinden kaynaklandığını düşündürmektedir. Kiss ve arkadaşları [8] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının destek maddesinin asitliğinin ve hidrofobitesinin kontrolünde kullanılabileceğini ve düşük $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının asitlik özelliğini artırırken yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının hidrofobitesini artıracığını belirtmişlerdir. EK-1'de kullanılan destek maddesinin morfolojik özellikleri incelendiğinde asitlik özelliği bulundurduğu ayrıca üzerine yüklemde kullanılan katalitik aktif madde KI de asitlik özelliğine sahip olduğundan dolayı ön nötralizasyon işlemine gerek kalmadan aynı şartlarda transesterifikasyon işleminin yapılabilmesini düşündürmektedir. Sabunlaşma, esterifikasyon ve hidroliz reaksiyonları meydana geliyorsa da ihmal edilecek düzeyde olduğunu deneysel sonuçlardan görebiliriz. Literatürde bu konu ile ilgili rapor edilen çalışmalara yer verirse;

Marchetti ve arkadaşları [30] çalışmalarında ağırlıkça %10,684 oranında SYA içeren kızartma yağını kullanmış ve katalizör olarak heterojen katalizörü seçmişlerdir. Ön nötralizasyon işlemini uygulamadan yapmış oldukları deneyde yaklaşık % 80'ne varan dönüşüm oranını elde etmişlerdir. Çalışmalarında katı katalizör (heterojen) kullanımı ile sadece ürünlerin saflığı (temizliği) değil aynı zamanda ürün ayırma işleminin, basit ek ayırma prosesi ile yapılabileceğini ve herhangi bir yıkama ve ön nötralizasyon donanımına ihtiyaç olmayacağını belirtmişlerdir.

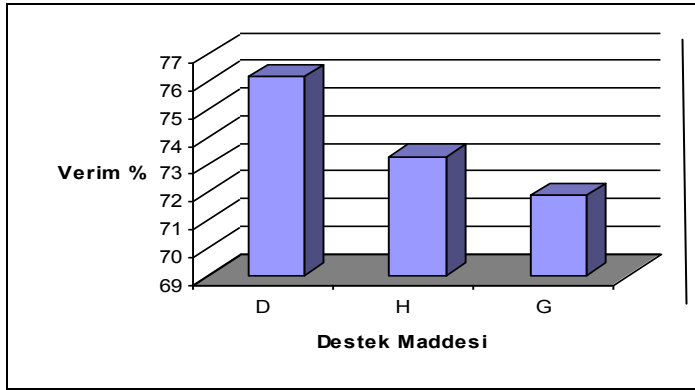
Yan ve arkadaşları [56] yapmış oldukları çalışmada rafine edilmemiş ve atık yağ kullanarak yapmış oldukları deneylerde $ZnO-La_2O_3$ katalizör olarak kullanmışlardır. % 3 su içeriği ve %5 oleik asit içeren yağ kullanılarak 3 h süreli reaksiyon sonucu verim %96 olarak bulmuşlardır. Yaklaşık 200 °C sıcaklıkta katalizör olarak Zn_3La_1 kullanıldığında yüksek SYA oranını ve su içeriğini tolere ederek hiç hidroliz aktivitesi oluşmadan hem transesterifikasyon hemde de esterifikasyon reaksiyonunu aktiflemektedir. Ayrıca saf metal oksitlere karşı birbiri ile karıştırılarak hazırlanan (mix) metal oksitlerde daha güçlü aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Lou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ağırlıkça %27,8 SYA içerikli atık yemek yağını kullanarak yaptıkları deneyde nişasta kaynaklı katalizörü kullanmışlar ve metil ester dönüşüm verimini 8 saatlik reaksiyon süresi sonucu % 92 elde etmişlerdir [57].

- Destek maddesinin verim üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda doğal volkanik tüf (D) ile ticari zeolitler olan H ve G kullanıldı. Destek maddeleri dışında transesterifikasyon reaksiyonları aynı şartlarda gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.9'da verilmiştir. Doğal volkanik tüfün kullanılması durumunda verimin yüksek çıktığı görülmüştür.

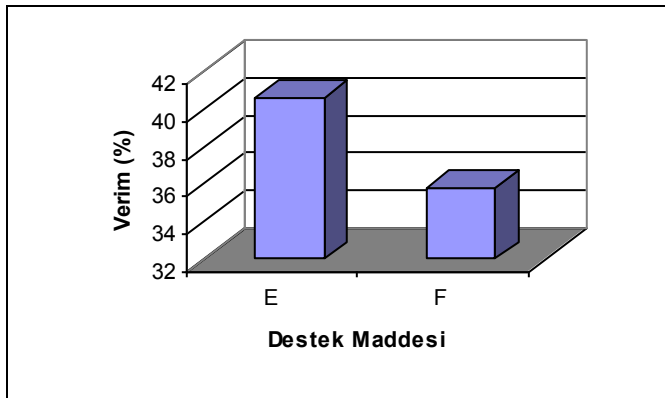
Aynı sıcaklık, basınç, katalizör ve bileşime sahip reaksiyon ortamında yürütülen deneylerde elde edilen verim arasındaki bu farklılık destek maddelerinin gözenek

boyutu, yüzey alanı gibi morfolojik özellikleri ve yüzey yük dağılımları (aktif site sayısı) arasındaki farklılıklar ile açıklanmıştır.



Şekil 7.9. Farklı destek maddelerinin verim üzerindeki etkisi (1,8 alkol/yağ, 220 °C, metanol magnezyum nitrat yüklü D, H ve G destek maddeleri)

- Diğer bir grup deneyde destek maddesi olarak MCM-41 kullanımının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 7.10'da verilen deneysel sonuçlar incelendiğinde verimin % 50'nin altında olduğu görülmektedir.

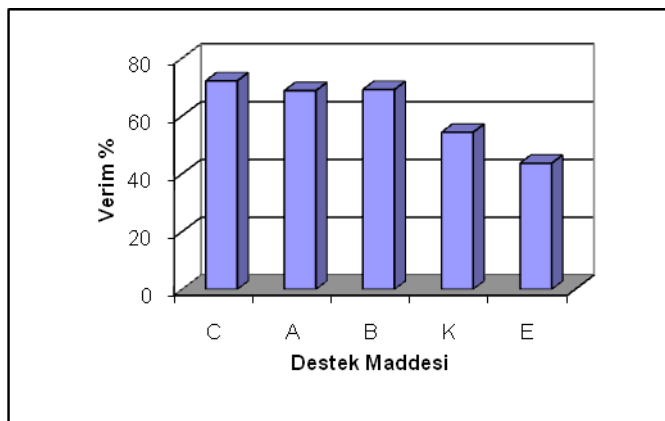


Şekil 7.10. Destek maddesinin verim üzerindeki etkisi (2,3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü E ve F destek maddeleri)

Reaktifler arasında transesterifikasyon işleminin başarı ile gerçekleşmemesinin, reaksiyonun katalizör yüzeyi ile sınırlı kaldığı dolayısıyla MCM-41'in küçük

gözenek boyutuna sahip olması nedeniyle aktif sitelere büyük yağ moleküllerinin ulaşamadığı şeklinde yorumlanmıştır. Kullanılan destek maddesi MCM-41'e ait yüzey alanları EK-9 ve EK-10'da verildiği gibi 1249,46 m²/g ve 1096,62 m²/g bulunmuştur. Yüzey alanı büyüklüğü ve deneysel sonuçlardan elde edilen verimler karşılaştırıldığında yüzey alanı büyük olan destek maddesinin veriminin düşük çıktığı görülmektedir. Her ne kadar yüzey alanının büyük olması ile verimin yüksek çıkması beklense de asıl verim üzerinde yüzey gözenek boyutunun daha etkili olduğu bu deneysel çalışmada görülmüştür. Literatürde rapor edilen çalışmalar incelendiğinde katalizör hazırlanırken destek maddesi yerine yüklemede kullanılan katalitik aktif madde olarak MCM-41'in tercih edildiği görülmektedir. Örneğin; Carmo ve arkadaşları mezo gözenekli alüminasilika Al-MCM-41'i katalizör olarak kullanmışlardır [58].

- Kullanılan destek maddesinin verim üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle yapılan bu çalışmada da farklı destek maddelerinin verim üzerindeki etkisi tekrar incelenmeye çalışıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.11'de verilmiştir.



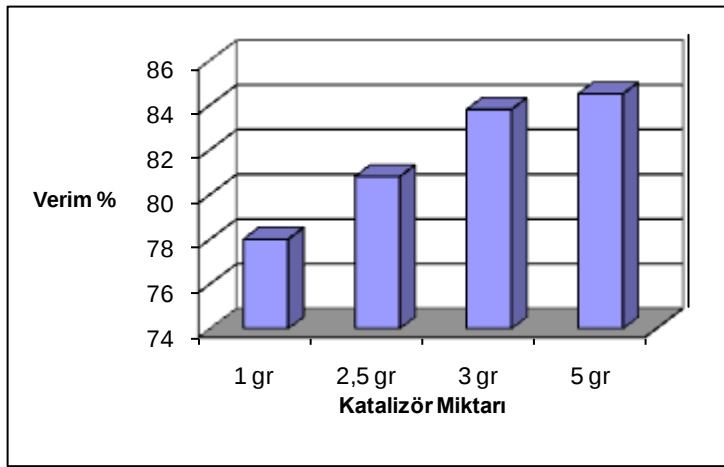
Şekil 7.11. Destek maddesinin verim üzerindeki etkisi (3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A, B, C, K ve E destek maddeleri)

Doğal zeolitler için aynı yükleme şartlarında ve aynı koşullarda deney yapıldığında elde edilen dönüşüm yüzdeleri birbirine yakın değer ve yüksek dönüşüm oranları elde edilirken aynı şartlarda kireç taşından elde edilen CaO (I) ve sentezlenen MCM-41 (E) destek maddeli katalizörde verimin düşük çıktığı görülmüştür. Bunun hem CaO hemde MCM-41 destek maddelerinin gözeneklerinin küçük olması buna karşın yağ moleküllerinin hacminin büyük olması nedeniyle aktif yüzeylere ulaşamadığından reaksiyonun sadece dış yüzeyle sınırlı kaldığı ve bu yüzden verimin düştüğü tahmin edilmiştir. Başarılı bir transesterifikasyon reaksiyonları için destek maddesinin en az mezo gözenekli olması tercih edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bizim çalışmaya benzer bir yöntem (ıslak emdirmeye) izlemiş olan Li ve arkadaşları [33] yapmış oldukları çalışmada $1172 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip mezo gözenekli ($36,7 \text{ Å}$) MCM-41 kullanarak yaptıkları deneyde verimi % 40-50 arasında bulmuşlardır. Katı baz katalizör olarak MgO ile mezo gözenekli silika MCM-41 ıslak emdirmeye yöntemi ile yüklenerek hazırlanan katalizörle yapılan çalışmada verim yaklaşık %70'lerde bulmuşlardır.

Yapılmış olan çalışmada CaO destek maddesi olarak kullanılarak üzerine KI yüklenmiştir. Fakat Kouzu ve arkadaşları [58] yapmış oldukları çalışmada direk katalizör olarak CaO kullanarak 2 saat süreli transesterifikasyon reaksiyonu sonucu % 47 YAME verimini elde etmişlerdir. Reaksiyonu sadece katalizörün yüzeyindeki bazik site gruplarının değil aynı zamanda çözücünün de katalizlediğini belirtmişlerdir. Fakat bazı çözücü maddelerin reaksiyon esnasında katı baz katalizörden uzaklaşmasına yol açtığını belirtmişlerdir. Oysa literatürde rapor edilen bir çalışmada ise katalizör olarak CaO kullanılmış ve yaklaşık olarak metil ester dönüşüm verimi %90 elde etmişlerdir [38]. CaO'in katalizör olarak kullanımı ile ilgili literatürdeki bu çalışmalar bize gözenek çapının büyüklüğü ve reaksiyon ortamının verim üzerinde etkili olduğunu düşündürmüştür.

Farklı destek maddesi kullanımının metil ester dönüşüm verimi üzerinde etkili olduğu konusu ile ilgili yapmış olduğumuz çalışma ile de paralellik gösteren benzer bir çalışma literatürde rapor edilmiştir [18].

- Katalizör miktarının verim üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları Şekil 7.12’de verilmiştir.

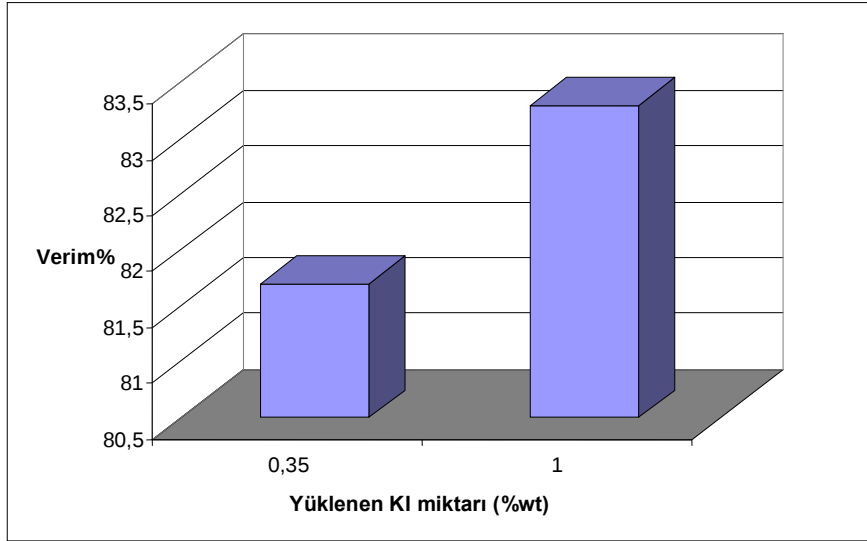


Şekil 7.12. Katalizör miktarının verim üzerindeki etkisi (5,4-2,2-1,8 ve 1,1 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

Deneyler sonucunda biyodizel üretiminde kullanılan katalizör tipinin büyük öneme sahip olduğu görülmüştür. Beklendiği gibi katalizör miktarının artırılması ile ester dönüşüm oranında (verim) artış gözlenmiştir. Bu artış reaksiyon için elverişli aktif alan artışı ile açıklanmıştır.

Ulaşılan verim artışı sonuçlarının literatürde oldukça paralel olduğu gözlemlenmiştir [35, 40, 61]. Ayrıca Jiputti ve arkadaşları da [60] yapmış oldukları çalışmada katalizör miktarının artması ile dönüşüm oranının düşmesini karıştırmanın tam olarak gerçekleşmediğine bağlamışlardır.

- Katalizör miktarının verim üzerindeki etkisi incelendikten sonra destek maddesi üzerine ağırlıkça yüklenen KI miktarının verim üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 7.13’de verilmiştir.



Şekil 7.13. Ağırlıkça yüklenen aktif madde miktarının verim üzerindeki etkisi (1,8 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü A destek maddesi)

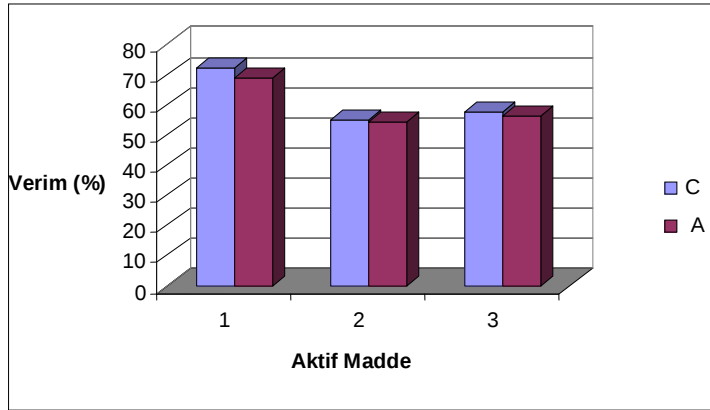
Şekilden de görüleceği üzere yüklenen katalitik aktif madde miktarının artması ile verimin artmış olduğu görülmüştür.

Yüklenen KI miktarındaki artış ile yaklaşık olarak doğrusal şekilde verimin artacağı ve asitlik özelliğine sahip KI miktarının daha fazla artırılmasıyla verimin azalması beklenilebilir. Bu beklenti KI miktarının artması ile ortamın pH’nın azalması diğer bir deyişle reaksiyon ortamının bazik özelliğinin azalması ile açıklanabilir. Xie ve arkadaşları [35] yapmış olduğu çalışmada bu beklentiye doğrulayacak sonuçlar bulmuşlardır. Onlarda yüklenen katalitik aktif madde (KI) miktarının artması ile verimdeki düşüşü kompozit üzerinde yer alan bazik sitelerin üstünün kapatılması nedeniyle azalan bazlık özelliğinin etkisi ile katalitik aktivitenin azalmasına bağlamışlardır. Yapmış olduğumuz çalışmaya benzer bir yöntem kullanarak Noiroj ve arkadaşları [40] Al_2O_3 üzerine yüklenen ağırlıkça KOH miktarı artıkça verimin

arttığını ve % 25 in üzerine çıktığında verimin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bunu yığılmadan dolayı bazik site gruplarının üzerinin kapanması ile yüzeyde katalitik aktiflik özeliğinin azalmasına bağlı olarak düştüğünü ifade etmişlerdir.

Ancak araştırmacıların kullandığı destek maddesi (Al_2O_3) ile bu çalışmada destek maddesinin (doğal zeolit) farklı yapıda olması nedeniyle optimum şartların her iki çalışma için benzer sonuçların alınmamasının sebebi olarak değerlendirilmiştir.

- Aktif madde tipinin incelendiği deneysel çalışmalarda A ve C destek maddesi üzerine, aynı deneysel şartlarda aktif madde olarak KI, KOH ve NaOH yüklenmiş ve verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 7.14’de görüldüğü gibi katalitik aktif madde olarak KI yüklü katalizörle yapılan deneylerde yüksek dönüşüm oranı elde edilmiştir.



Şekil 7.14. Destek maddesi üzerine KI (1), KOH (2) ve NaOH (3) verim üzerine etkisi (3 alkol/yağ, 220 °C, KI, KOH ve NaOH yüklü A ve C destek maddeleri)

Sadece destek maddesi etkili olsaydı önceki deneylerde olduğu gibi C destek maddesinin kullanıldığı deneylerden elde edilen verim değerlerinin daha yüksek olması beklenirdi. Ancak Şekil 7.14’de verilen her iki katalizör içinde verim değerlerinin birbirine yakın olduğunu ancak verimdeki belirgin farklılığın kullanılan

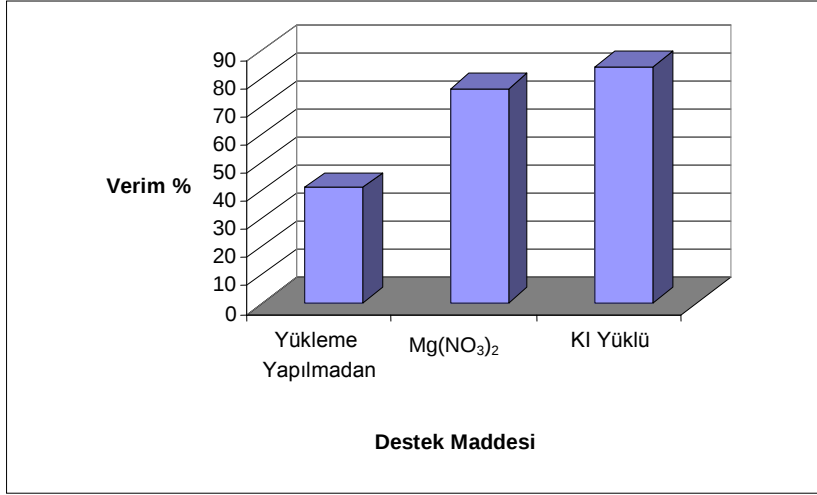
destek maddesi üzerine yüklenen aktif maddeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı destek maddesi üzerine farklı katalitik aktif madde yüklendiğinde farklı metil ester dönüşüm verimlerinin bulunduğu ilişkin bir çalışma Benjapornkulaphong ve arkadaşları [61] yapmış olup, aynı destek maddesi (Al_2O_3) üzerine farklı aktif madde yüklediklerinde, LiNO_3 % 91,6 - NaNO_3 % 24,7 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ % 10,4 ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ % 94,3 farklı metil ester dönüşüm oranını elde etmişlerdir.

Benzer bir çalışmada Georgogianni ve arkadaşları [52] yapmış olup, farklı heterojen (Mg MCM-41, Mg-Al hidrotalsit ve zirkonyum üzerine K^+ emdirilmesi ile hazırlanan) katalizör kullanarak metil ester dönüşüm verimini araştırmışlardır. En yüksek dönüşüm verimi Mg-Al hidrotalsit göstermiş olup verim % 97 bulmuşlardır. Katalizörün bu aktivitesinin güçlü bazik özelliği ile ilgili olduğu ifade edilmiştir.

Katalitik aktif maddeler arasında görülen farklılığın daha önce bahsedildiği gibi ortamın pH'lığındaki değişim ile açıklanmıştır.

Çalışma sonuçlarımızı destekleyen bir çalışmayı da Xie ve arkadaşı [35] yapmış olup KOH karşı KI aktif maddesi kullanımında daha yüksek verim elde etmişlerdir.

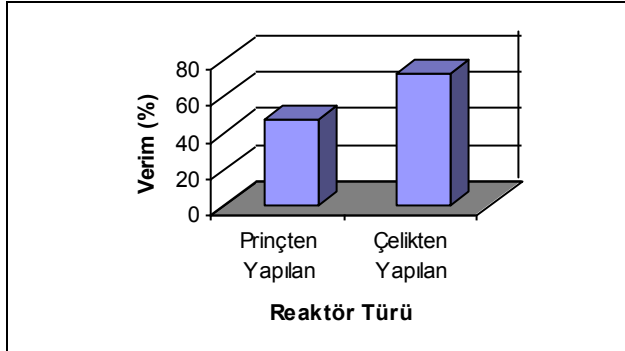
- Yüklü katalitik aktif maddenin verim üzerindeki etkisini incelemek için yapılan bir diğer grup deneyden elde edilen sonuçlar Şekil 7.15'de sunulmuştur.



Şekil 7.15. Aynı destek maddesi üzerine farklı aktif madde yüklemenin verim üzerindeki etkisi (1,8 alkol/yağ, 220 °C, KI ve magnezyum nitrat yüklü D destek maddesi)

Destek maddesi olarak volkanik tüf kullanılmıştır. Şekilden de görüleceği gibi yükleme yapılmadan destek maddesi direk kullanıldığında verimin düşük çıktığı ve Mg(NO₃)₂ yüklemesine karşı en iyi verimin KI yüklemesinden elde edildiği görülmüştür. Bundan da sadece destek maddesi değil üzerine yüklenen aktif maddenin verim üzerinde etkili olduğu sonucu çıkarılmıştır.

- Transesterifikasyon işleminin gerçekleştirildiği reaktör tipinin verim üzerindeki etkisi araştırıldığı çalışmaya ait deneysel sonuçlar ait veriler Şekil 7.16'da verilmiştir.



Şekil 7.16. Reaktörün verim üzerindeki etkisi (3 alkol/yağ, 220 °C, KI yüklü C destek maddesi)

Deneylerde pirinç ve çelikten yapılmış reaktör kullanılmış ve çelik reaktör kullanılan deneylerde verimin daha yüksek çıktığı görülmüştür. Pirincin ısıyı iletme kabiliyeti çeliğe nazaran 1,5 ile 2 defa daha büyüktür [62]. Buna rağmen verim düşük çıkmıştır. Pirinç reaktörün reaksiyon üzerinde inhibitör etkisinin olmuş olabileceğini düşündürsede bunu bir deneye bağlı olarak söylemek zordur.

Literatürde yer alan çalışmalar da katalizör kullanmadan uzun süreli bekleme ile yapılan deneylerde reaksiyonun oluştuğu görülmüş ve bunun çelik reaktörün iç yüzeyinin katalizör görevi gördüğü düşüncesine bağlanmışlardır.

7.2. Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Metil ester verimi yüksek bulunan dört numuneye ait yoğunluk, viskozite ve iyot sayısı Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. Biyodizel numunelerine ait analiz sonuçları

Analizler	Sonuçlar				Standart	
Verim %	81	83,3	83,8	84,5		
Yoğunluk (kg/m ³) 15 °C	890,5	886,6	886,7	890,1	Birimi: kg/m ³ En az 860 En çok 900	EN ISO 3675
Viskozite (mm ² /s) 40 °C	4,65	4,13	4,17	4,41	Birimi: mm ² /s En az 3,5 En çok 5	EN ISO 3104
İyot sayısı	88,48	103,46	101,05	100,51	En çok 120	PR EN 14111

7.2.1. Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yorumlanması

Çizelge 7.9’da verilen deneysel sonuçlar TSE EN 14214 standart değerlerle karşılaştırıldığında, bulunan sonuçların sınır değerler arasında kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar elde edilen ürünün biyodizel olarak adlandırılabilceğini söyleyebiliriz. Deneylerde kullanılan bitkisel yağın yoğunluğu, viskozitesi ve iyot sayısının belirlenmesi ile ilgili çalışma yapılmıştır. Bitkisel yağın yoğunluğu ise 15 °C de yaklaşık 920 kg/m³ olarak kabul edilmiştir [63]. Brito ve arkadaşları [17] ise yapmış oldukları çalışmada taze (ayçiçeği) yağın yoğunluğunu 928 kg/m³, viskozitesini 27,2 cSt ve iyot sayısını 139 olarak vermişlerdir. Ayrıca kullanılmış yağın yoğunluğunu 923 kg/m³, viskozitesini 30,7 cSt ve iyot sayısını 126 olarak belirtmişlerdir. Bulduğumuz sonuçları literatürde rapor edilen çalışmalarla karşılaştırdığımızda uyum içinde olduğunu görmekteyiz. Örneğin Demirbaş [3] yapmış olduğu çalışmada metil ester yoğunluğunu 887-890 kg/m³ ve viskoziteyi 3,59-4,63 mm²/s olarak rapor etmiştir. Bitkisel yağın viskozitesinin ise 27,2-53,6 mm²/s arasında değiştiğini belirtmiştir. Yine başka bir çalışmada Ramos ve arkadaşları ticari zeolitleri kullanmış ve aynı standartlarda NaX zeoliti için viskoziteyi 29,0 mm²/s ve iyot sayısını 129 ve

NaX β zeoliti için ise viskozitesi 4,6 mm²/sn ve iyot sayısını 130 olarak bulmuşlardır [41].

7.3. Gliserin içeriğinin belirlenmesi

Saf gliserine ait IR analiz sonuçları EK-44'de ve saf olmayan gliserine ilişkin IR sonuçları EK-45'de verilmiştir.

7.3.1. Gliserin içeriğinin belirlenmesinin yorumlanması

+4 °C sıcaklıkta bekletilen biyodizel numunelerinin bulunduğu kapalı şişelerin, alt kısmında bir miktar çökelmiş madde oluşumu gözlenmiştir. EK-44 ve EK-45'deki IR analiz sonuçları incelendiğinde oluşan maddelerin spektrumlarının gliserin spektrumları ile uyum içinde olduğunu ve dipte çöken maddelerin gliserin olduğu tahminini güçlendirmiştir. Reaksiyon sonucunda çöken gliserin içinde metanol ve az miktar biyodizel numunesi kalma olasılığı vardır ve bu nedenle bu maddelerin pikleride spektrumda yer almışlardır. Bu doğal sonuç gliserinin saflaştırılmamasından kaynaklanmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde CH₂ , CH ve OH gruplarının gliserol spektrumunun belirlenmesinde etkin olduğu belirtilmiştir. Gliserolün infrared absorpsiyon spektrumunun dalga boyu 2,5 ve 4,5 µm aralığında gözlemlendiğini belirtmiştir [64]. OH piki 3200-3600 cm⁻¹ arasında, alifatik yapıyı belirten CH grubu 3000-2850 cm⁻¹ arası ve yaklaşık 1430 cm⁻¹ asimetrik deformasyona uğramış CH₃ ve CH₂ grup köprülerini tanımlayabilir. 1000-1300 cm⁻¹ bölgeleri tanımlamak zordur [65]. EK-44, EK-45 ve EK-46'da gliserole ait infrared incelendiğinde bulduğumuz sonuçla benzer olduğu ve oluşan farklılığın gliserolün yanında farklı safsızlıkların olmasından kaynaklandığını düşündürmüştür [66].

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyodizel üretiminde dünya genelinde yaygın olarak kullanılan ve üretim şekli ve maliyeti düşük olan transesterifikasyon işlemi seçilmiştir.

Deneyisel çalışmada üzerinde çalışılan parametreler Çizelge 8.1’de verilmiştir. Bu çalışmanın neticesinde verime bağlı optimum çalışma koşulları Çizelge 8.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 8.1. Çalışma parametreleri

Çalışmada kullanılan destek maddeleri	Çalışmada kullanılan katalitik aktif maddeler	Çalışma sıcaklık aralıkları (°C)	Çalışmada kullanılan tanecik boyutları (µm)	Çalışılan süre aralığı (h)	Alkol/yağ	Yükleme yapılan KI derişimi (M)	Kullanılan yağlar	Katalizör miktarı (g)	Çalışmada kullanılan reaktörler
Doğal zeolit (A,B,C), Kireç taşından elde edilen CaO (K), Volkanik Tuf (D), Sentetik zeolit Z-700-, Z-400 (H-G), MCM-41 (E-F)	KI, KOH, NaOH	180-220	250-850	1-13	1,1-5,4	0,35-1	Taze kanola, ayçiçek yağı ve kullanılmış yağ	1-5	Prinç ve çelik

Çizelge 8.2. Optimum çalışma koşullarında en yüksek dönüşüm oranlarının elde edildiği parametre değerleri

Destek maddesi	Katalitik aktif madde	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Tanecik Boyutu (µm)	Destek maddesi hazırlamada ön işlem maddesi	Raksiyon süresi (h)	Alkol/yağ	KI derişimi (M)	Yağlar	Katalizör miktarı (g)	Reaktör
C ve D	KI	220	500	Su ile yıkama	3	1,8	1	Taze ayçiçek yağı	5	Çelik

Yapılmış olan çalışmanın özeti Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2’de verilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

-Tanecik boyutunun artırılması ile verimin düştüğü gözlemlenmiştir. İdeal tanecik boyutunun 500 μm olarak bulunmuştur.

-Sıcaklığın artması ile verimin arttığı gözlemlenmiş ve transesterifikasyonun kinetik mekanizma kontrollü reaksiyon olduğu gözlemlenmiştir.

-Reaksiyon süresinin artması ile verimin arttığı ancak belli bir süreden sonra verimin düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç plomerizasyon reaksiyonunun oluştuğunu düşündürmüştür.

-Kullanılacak destek maddesine uygulanacak ön işlemlerde kullanılacak maddenin verim üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Safsızlıkları uzaklaştırmak için HCl kullanımının uygun olmayacağı bunun yerine saf su ile yıkamanın uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

- Alkol/yağ oranının artırılması ile verimin arttığı tespit edilmiştir. Fakat optimum şartlar üzerinde kullanıldığında verimin düştüğü ve kullanılan katalizöre göre bulunan dönüşüm oranının değiştiği tespit edilmiştir. Alkol/yağ oranı arttığı zaman, alkolün içerisindeki su miktarı nedeniyle ortamdaki su miktarının artması ile reaksiyon tersine döner ve sabunlaşma oluşur. Çünkü alkol buhar fazına geçerken suyu alt kısma verir. Deneysel sonuçlardan birim katalizör başına g alkol/g yağ oranı 1,8 kullanımının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Destek maddesinin morfolojik özellikleri ve gözeneklilik boyutunun verim üzerinde etkili olduğu ve bu yüzden verim üzerinde etkisi tespit edilmiştir. Volkanik tüf ve doğal zeolit (C)’nin destek maddesi olarak kullanıldığı aynı deneysel koşullarda verim daha yüksek çıkmıştır

- Farklı bitkisel yağ kullanımının verim üzerinde çok etkili olmadığı tespit edilmiştir. Bu SYA oranının yüksek olmamasına ve düşük su içerikliliğine bağlı olduğu kanaatine varılmıştır.
- SYA oranı yüksek kullanılmış yağ ile taze bitkisel yağ kullanımı ile elde edilen metil ester dönüşüm oranları arasında düşük oranlarda farklar görülmüştür. Bu sonuç heterojen katalizörler asitlik özelliğini barındırması nedeniyle nötralizasyona gerek kalmadan transesterifikasyon işleminin yapılabileceğini göstermiştir.
- Katalizör miktarının verim üzerinde etkili olduğu görüldü. Katalizör miktarının artması ile verimin arttığı tespit edildi. Aktif grupların artırılması ile verim artmıştır.
- Destek maddesi üzerine ağırlıkça yüklenen KI miktarının artırılması ile verimin arttığı tespit edildi. Ancak ağırlıkça % 1'in üzerine çıkılmamıştır.
- Destek maddesi üzerine farklı yüklenen katalitik aktif maddenin verim üzerinde etkili olduğu tespit edildi. En yüksek dönüşüm oranı KI yükle katalizörle yapılan deney sonucundan elde edilmiştir.
- Deneylerde kullanılan reaktörün verim üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Çelik reaktörün prinç reaktöre göre biyodizel üretimde daha uygun olacağı verim yüzdelere bağlı olarak düşünülmüştür.
- Biyodizel numunelerine ait yapılan analiz sonuçları TS EN 14214 standardı ile karşılaştırılmış ve optimum verilen sınır değerleri arasında kaldığı için bu çalışmada elde edilen ürünün biyodizel olarak adlandırılabilceği düşünülmüştür. Ancak araç yakıtı olarak kullanımı için daha fazla veriye ihtiyaç duyulmaktadır.
- Zamanla, bekleyen biyodizel numunelerinin bulunduğu kapalı şişelerin alt kısmında bir miktar çökelmiş madde oluştuğu gözlenmiştir. Bu numune ile yapılan IR analizi

sonucu saf gliserine ait olduğu düşünölen IR spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca çökme miktarının, metil ester dönüşüm oranı yüksek olan numunelerde daha az oluştuğu tespit edilmiştir.

- Açıkta, oda sıcaklığında ve ışığa maruz bırakılan biyodizel numunelerinin bozulduğu bununda oksitlenmeden kaynaklandığı düşünölmüştür.

Bu çalışma ile ilgili aşağıdaki öneriler yapılmıştır:

Heterojen katalizörlerin en büyük dezavantajı yüksek maliyet ve kompleks hazırlanma metotlarıdır. Doğal destek maddesi kullanımının katalizör maliyetini azaltmaya yardımcı olacağı düşünölmüştür.

Kullanılan destek maddesinin gözenek dağılımı üzerine deneysel çalışmalar yapılmasının uygun olacağı düşünölmüştür.

Yüklemede kullanılacak farklı aktif maddeler üzerinde araştırmaların sürdürölebileceğı düşünölmüştür.

Hazırlanan katalizörün kalsinasyon süresinin uzatılması ile katalizör gözeneklerinin açılması ve aktif etkili yüzeyin artırılması işlemi ile biyodizel dönüşüm oranının yükseleceğı düşünölmüştür. Ancak yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin yapıda bozulmalara sinterleşmeye neden olacağı ve verimi düşöreceğı de unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Fangrui, M., and Milford, A., “Biodiesel production: a review”, **Bioresource Technology**, 70: 1-15 (1999).
- [2] İnternet: Türkiyenin Biyoyakıt Portalı “Biyodizel” <http://www.biyoyakit.net> (2008).
- [3] Demirbas A., “Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics”, **Energy Conversion and Management**, 47: 2271-2282 (2006).
- [4] Tezer E., “Biyoyakıtlar ve Otomotiv Sanayi”, **Biyoyakıtlar ve Biyoyakıt Teknolojileri Sempozyumu**, Bildiriler kitabı”, Ankara, 144 (2007).
- [5] Bajpai D., Tyagi V.K., “Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits”, **Japan oil Chemists Society**, 55 (10): 487-502 (2006).
- [6]. Peterson C.L., Hustrulid T., “Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels”, **Biomass And Bioenergy**, 14 : 91-101, (1998).
- [7] Çildir, O. ve Çanakçı M., “ Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi”, **Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.**, 21: 367-372 (2006).
- [8] Kiss A. A., Dimian A. C. Dimian, Rothenberg G., “Solid acid catalysts for biodiesel production --towards sustainable energy”, **Advanced Synthesis & Catalysis**, 348 : 75–81, (2006).
- [9] Monyem, A., Gerpen, J. V., ve Canakci, M., “The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines”, **ASAE.**, 44: 35-42 (2001).

- [10] Kiss A.A., Omota F., Dimian A.C., and Rothenberg G., “The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation”, *Topics in Catalysis*, 40: 1–4 (2006).
- [11] İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Biyodizel” http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd_teknikoz.html (2008).
- [12] Ölçüm T., “Biyodizel teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, *YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 36 (2006).
- [13] Altuntaş A., “Hardal yağı biyodizelinde depolama süresi ve şartlarının yakıt özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 15 (2006).
- [14] Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N., “Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10: 248-268 (2006).
- [15] Guerreiro L., Castanheiro J.E., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M. and Vital J. “Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes”, *Catalysis Today*, 118: 166-171 (2006).
- [16] Demirbaş A., “Progress and recent trends in biodiesel fuels”, *Energy Conversion and Management*, 50: 14-34 (2009).
- [17] Brito A., Borges M. E., Arvelo R., Garcia F., Diaz M. C., and Otero N.; “Reuse of fried oil to obtain biodiesel: zeolites Y as a catalyst”; *International Journal Of Chemical Reactor Engineering Article*, A1004: 5 (2007).

- [18] Suppes G. J., Dasari M. A., Daskocil E. J., Mankidy P. J. and Goff M. J., “Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts”, ***Applied Catalysis A: General***, 257(2): 213-223 (2004).
- [19] Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T. and Yonemoto T., “Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst”, ***Bioresource Technology***, 98 (2): 416-421 (2007).
- [20] Lotero E., Goodwin J.G., JR., Bruce A., Suwannakarn K, Liu Y., Lopez E., “The catalysis of biodiesel synthesis”, ***Catalysis***, 19: 41-8 (2006).
- [21] Marchetti J.M, Miguel V.U, Errazu A.F., “Possible methods for biodiesel production”, ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 11: 1300-1311 (2007).
- [22] İnternet: Açık Öğretim Fakültesi “Kimyasal reaksiyon hızı” <http://aof.anadolu.edu.tr> (2008).
- [23] Van Gerpen, V.J., Shanks, B., Pruszko, R., Clement, D. and Knothe, G., “Basics of biodiesel production”, ***Biodiesel Production Technology***, NREL/SR-510-36244: 1-22 (2004).
- [24] Körbitz, W., “Biodiesel production in europa and north america, an encouraging prospect”, ***Renewable Energy***, 16: 1078-1083 (1999).
- [25] Hideki, F., Akihiko, K., and Hideo, N., “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”, ***Journal of Bioscience and Bioengineering***, 92: 405-416 (2001).
- [26] Vicente G., Martínez M. and Aracil J. “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, ***Bioresource Technology***, 92 (3): 297-305 (2004).

- [27] Canakci, M., and Gerpen, J.V., "Biodiesel production via acid catalysis", *Transactions of The ASAE*, 42 (5): 1203-1210 (1999).
- [28] Furuta S., Matsushashi H. and Arata K., "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure", *Catalysis Communications*, 5(12): 721-723 (2004).
- [29] Serio M.D., Tesser R., Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M., Santacesaria E., "Synthesis of biodiesel via homogeneous lewis acid catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239: 111-115 (2005).
- [30] Marchetti J.M., Miguel V.U. and Errazu A.F. , Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids", *Fuel*, 86: 906-910 (2007).
- [31] Gerpen J.V., Shanks B., and Pruszko R., "Biodiesel production technology", *Report for the National Renewable Energy Laboratory*, USA-NREL/SR-510: 36244 (2004).
- [32] 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: 315-320 (2004).
- [33] Xie W., Huang X., Li H., "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst", *Bioresource Technology*, 98: 936-939 (2007).
- [34] Li E., Rudolph V., "Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO functionalized mesoporous catalysts", *Energy & Fuels*, 22: 145-149 (2008).
- [35] Xie W. , Li H., "Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255: 1-9 (2006).

- [36] Leclercq E., Finiels A. and Moreau C., “Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1161-1165 (2006).
- [37] Trakarnpruk W. , Porntangjitlikit S., “Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties”, *Renewable Energy*, 33 (7): 1558-1563, (2008).
- [38] Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology*, 100: 696–700 (2009).
- [39] Marchetti J.M., Errazu A.F., ” Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid”, *Fuel*, 87: 3477–3480 (2008).
- [40] Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., “A Comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil”, *Renewable Energy*, 34: 1145–1150 (2009).
- [41] Ramos M.J., Casas A. , Rodríguez L. , Romero R., Pe´ rez A. “Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies”, *Applied Catalysis A: General*, 346: 79–85 (2008).
- [42] Hanh H.D., The Dong N. , Okitsu K., Nishimura R, Maeda Y., “Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field”, *Renewable Energy*, 34: 766–768 (2009).
- [43] Zeng J., Du W., Liu X., Liu D., Dai L., “Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of

vegetable oils for biodiesel production”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 43: 15-18 (2006).

[44] ALBAYRAK M., “Batı Anadolu, Trakya, Kapadokya Yöresi Zeolitleri Mineralojik Veri Kitabı”, *MTA Raporu*, 67-78-83 (2008).

[45] Köseçavuş M., “Volkanik tüften anortit sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 39 (2007).

[46] Lin W., Cai Q., Pang W., Yue Y., Zou B., “New mineralization agents for the synthesis of MCM-41”, *Microporous and mesoporous materials*, 33: 187-196 (1999).

[47] Szegedi A., Pal-Borbely G., Meretei E., Konya Z., Horvath Z.E., Biro, L.P. and Kiricsi I., “Synthesis and characterization of spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154 (2004).

[48] İnternet: Ege Biyoteknoloji A.Ş. “Biyodizel”
<http://www.egebiyoteknoloji.com/tr/icerik.php?id=39> (2008).

[49] İlgen O., Dinçer İ., Yıldız M., Alpt Ekin E., Boz N., Çanakçı M., Akın A.N., “Investigation of biodiesel production from canola oil using Mg-Al hydrotalcite catalysts”, *TÜBİTAK*, 509-514 (2007).

[50] Xie W., Huang X., “Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst”, *Catalysis Letters*, 107:1-2 (2006).

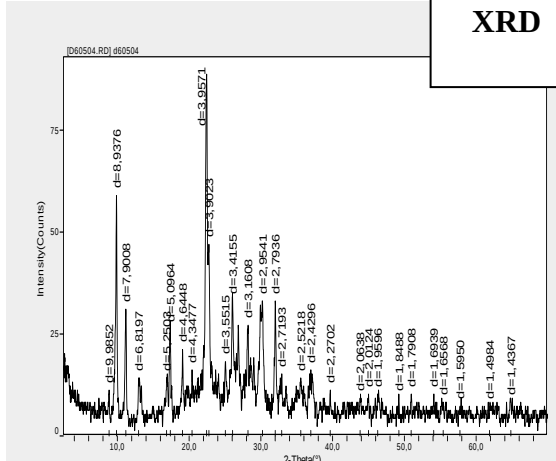
[51] Vyas A.P. Subrahmanyam N. and Patel P.A., “Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst”, *Fuel*, 88 (4): 625-628 (2009).

- [52] Georgogianni K.G., Katsoulidis A.P., Pomonis P.J., Kontominas M.G., “Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts”, *Fuel Processing Technology*, Baskıda (2009).
- [53] ÇANAKÇI M., ÖZSEZEN A.N., “Evaluating Waste Cooking Oils As Alternative Diesel Fuel”, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 18: 81-91 (2005).
- [54] Çanakçı M., “The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks”, *Bioresource Technology*, 98 (1): 183-190 (2007).
- [55] Kusdiana D., Saka S., “Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment”, *Bioresource Technology*, 91 (3): 289-295 (2004).
- [56] Yan S., Salley O. S., Simon Ng K.Y., “Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 353: 203–212 (2009).
- [57] Lou W-Y, Zong M-H., Duan Z-Q., “Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts”, *Bioresource Technology*, 99: 8752–8758 (2008).
- [58] Carmo Jr. A.C., Souza L.K.C, Carlos E.F. Costa C.E.F., Longo E., Zamian J.R., Rocha Filho G.N., “Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41”, *Fuel*, 88: 461–468 (2009).
- [59] Kouzu M., Yamanaka C., Hidaka J., Tsunomori M., “Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”, *Applied Catalysis A: General*, Baskıda (2009).

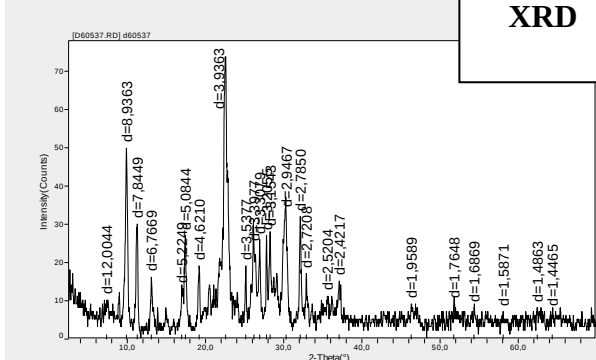
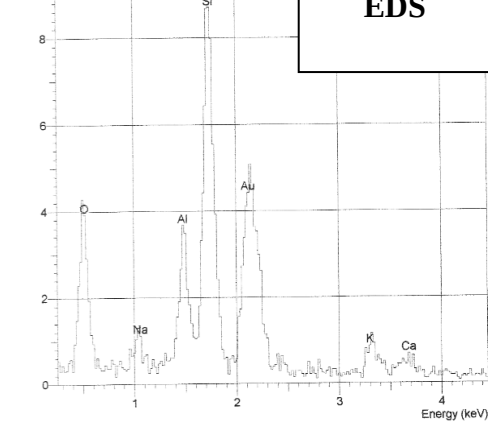
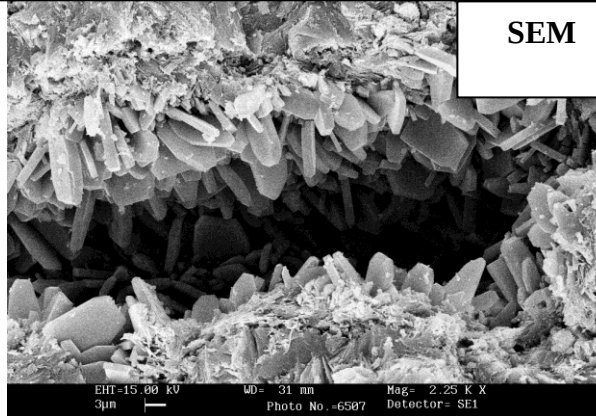
- [60] Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., “Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, 116 (1): 61-66 (2006).
- [61] Benjapornkulaphong S., Ngamcharussrivichai C., Bunyakiat K., “Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil”, *Chemical Engineering Journal*, 145: 468–474 (2009).
- [62] İnternet: İstanbul Teknik Üniversitesi “Makine Fakültesi”
www.mkn.itu.edu.tr/~dikicioglu/dersnotleri28022005.htm (2009)
- [63] İnternet: Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği “Bitkisel ve Hayvansal Yağlar”
<http://www.tobb.org.tr/organizasyon/sanayi/sanayi/grup3115.php> (2008).
- [64] Jackson S.N., Kim J.K., Murray K.K., “Particle formation by infrared laser ablation of glycerol: implications for ion formation”, *Rapid Communications In Mass Spectrometry*, 20: 1299–1304, (2006).
- [65] İnternet: “California State University, Stanislaus, Department of Chemistry”
<http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/quickir.htm> (2009)
- [66] İnternet: “NIST Chemistry WebBook”
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>, (2009)

EKLER

EK-1. Doğal Zeolit A'ya Ait Özellikler

Enli Ocak (A) X(yukarı):12865 Y(sağa) :14579 K20b1 Enli Madencilik Ocağı						Klinoptilolite,Amorf Malzeme					
											
A.Z 8.65	pH 8.50	Na ₂ O 0.5	MgO 1.0	Al ₂ O ₃ 11.8	SiO ₂ 71.0	P ₂ O ₅ K0.1	K ₂ O 4.2	CaO 2.1	TiO ₂ 0.1	MnO K0.1	Fe ₂ O ₃ 1.2
d gr/cm ³ 2.37	F ppm K1500	Sc ppm K20	V ppm K15	Cr ppm K60	Co ppm K50	Ni ppm K30	Cu ppm K30	Zn ppm 37	Rb ppm 245	Sr ppm 620	Y ppm K15
Zr ppm 157	Nb ppm K20	Ba ppm 155	La ppm K40	Pb ppm 44	Nd ppm K20	Yb ppm K15	Th ppm 27	U ppm K15	SO ₃ % 0.05	Cl % 0.02	
Seramik Hammadesi Olarak Ön Teknolojik İnceleme Orijinal rengi ve durumu : Açık yeşil İri parçalar halinde Suda dağılma :yok Plastiklik :yok Seyreltik asitle reaksiyon :yok Pişme rengi ve durumu : 1150 °C : Kahverengi erime						Ağartma Yeteneği Tayini Orijinal Numunenin Ağartma Yeteneği (g Numune/ g Tonsil) : >3,5 Tras Olarak Kullanımının İncelenmesi 7 Günlük Eğilmeden Çekme Dayanımı (kgf/cm ²) : 0 7 Günlük Basınç Dayanımı (kgf/cm ²) : 5 Fiziksel Özellikler (Parça halindeki numunede) Birim Hacim Ağırlığı (g/cm ³) : 1,291 Porozite (%) : 16.2 Hacimce su emme(Görünür porozite) (%) : 34 Kütlece su emme (%) : 26					
Kedi Kumu Olarak İnceleme Çamurlaşma (mudding down) : yok Su Emme (%) : 44.6											
Kağıt Sanayiinde Kullanım ve Dolgu Maddesi Olarak İnceleme Beyazlık (%) : 86.4 Aşındırma (mg/100 g) : 100 Yağ Emme (ml/100 g) : 48											

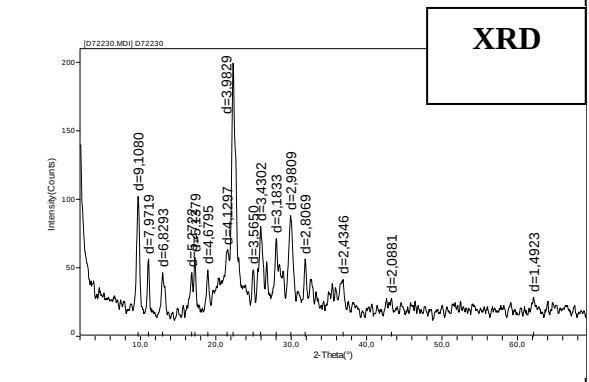
EK-2. Doğal Zeolit B'ye Ait Özellikler

Kır.7 (B) X(yukarı):11875 Y(sağa):13168 K20b1 Kıranköv		Höyländit-Klinoptilolit, Amorf Madde		XRD							
				SEM							
											
A.Z 3.51	pH 7.88	Na ₂ O 1.8	MgO 0.3	Al ₂ O ₃ 13.5	SiO ₂ 73.5	P ₂ O ₅ K0.1	K ₂ O 4.0	CaO 1.8	TiO ₂ 0.1	MnO K0.1	Fe ₂ O ₃ 1.2
d gr/cm ³ 2.25	F ppm K1500	Sc ppm K20	V ppm 11	Cr ppm K60	Co ppm K50	Ni ppm 34	Cu ppm K30	Zn ppm 33	Rb ppm 162	Sr ppm 165	Y ppm 19
Zr ppm 124	Nb ppm K20	Ba ppm 205	La ppm K40	Pb ppm 64	Nd ppm K20	Yb ppm K10	Th ppm 25	U ppm K10	SO ₃ % 0.02	Cl % 0.02	B % 0.08
Seramik Hammadesi Olarak Ön Teknolojik İnceleme Orijinal rengi ve durumu :İri parçalar halinde-açık yeşil Suda dağılma :yok Plastiklik :yok Seyreltik asitle reaksiyon :yok Pişme rengi ve durumu : 1150 °C :Açık kırmızı kahverengi -erime 1300 °C :- 1430 °C :-						Ağartma Yeteneği Tavini Orijinal Numunenin Ağartma Yeteneği (g Numune/ g Tonsil) : >2,5 Aktifleştirilmiş Numunenin Ağartma Yeteneği (g Numune/ g Tonsil) : >2,5					
Kedi Kumu Olarak İnceleme Çamurlaşma (mudding down) : yok Su Emme (%) : 40,0						Tras Olarak Kullanımının İncelenmesi 7 Günlük Eğilmeden Çekme Dayanımı (kgf/cm ²) : 3 7 Günlük Basınç Dayanımı (kgf/cm ²) : 25 Fiziksel Özellikler (Parça halindeki numunede)					

EK-2. (Devam) Doğal Zeolit B'ye Ait Özellikler

<u>Kağıt Sanayiinde Kullanım ve Dolgu Maddesi Olarak İnceleme</u> Beyazlık (%) : 66,3 Aşındırma (mg/100 g) : 161 Yağ Emme (ml/100 g) : 55	Birim Hacim Ağırlığı (g/cm³) : 1,53 Porozite (%) : 32,0 Atmosfer basıncı altında su emme Hacimce (%) : 32,1 Kütlece (%) : 22,7
--	---

EK-3. Doğal Zeolit C'ye Ait Özellikler

Ro-Ma (C) X(yukarı):5308 Y(sağa):11182 Rota Madencilik						Klinoptilolit.					
											
A.Z %	pH	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	Fe ₂ O ₃ %
9.65	8.45	0.2	1.5	11.1	71.5	K0.1	2.2	2.7	0.1	K0.1	1.1
d gr/cm ³	F ppm	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm
2.43	K1500	K20	K15	K60	K50	K30	K30	38	128	587	25
Zr ppm	Nb ppm	Ba ppm	La ppm	Pb ppm	Nd ppm	Yb ppm	Th ppm	U ppm	S %	Cl %	
133	K20	389	K40	36	22	K15	32	K15	0.01	0.06	
Seramik Hammadesi Olarak Ön Teknolojik İnceleme Orijinal rengi ve durumu : Krem rengi İri parçalar halinde Suda dağılma :yok Plastiklik :Plastik Seyreltik asitle reaksiyon :yok Pişme rengi ve durumu : 1150 °C :Açık sütü kahverengi sinter 1300 °C : Yeşil erime						Ağartma Yeteneği Tayini Orijinal Numunenin Ağartma Yeteneği (g Numune/ g Tonsil) : 2.9 Tras Olarak Kullanımının İncelenmesi 7 Günlük Eğilmeden Çekme Dayanımı (kgf/cm ²) : 5 7 Günlük Basınç Dayanımı (kgf/cm ²) : 5 Fiziksel Özellikler (Parça halindeki numunede) Birim Hacim Ağırlığı (g/cm ³) : 1,394 Porozite (%) : 19 Hacimce su emme (Görünür porozite) (%) : 36 Kütlece su emme (%) : 26					
Kedi Kumu Olarak İnceleme Çamurlaşma (mudding down) : yok Su Emme (%) : 38.6											
Kağıt Sanayiinde Kullanım ve Dolgu Maddesi Olarak İnceleme Beyazlık Testi (%) : 89.44 Aşındırma Testi (mg/100 g) : 65 Yağ Emme (ml/100 g) : 48											

EK-4. Niğde yöresine ait volkanik tüfün özellikleri

Element	Dimension	Değer
Na ₂ O	%	3,48
MgO	%	1,134
Al ₂ O ₃	%	11,92
SiO ₂	%	64,69
P ₂ O ₅	%	0,0291
SO ₃	%	0,00075
Cl	%	0,2506
K ₂ O	%	2,99
CaO	%	3,041
TiO ₂	%	0,2021
V ₂ O ₅	%	0,0041
Cr ₂ O ₃	%	0,00132
MnO	%	0,0542
Fe ₂ O ₃	%	1,57
Co	ppm	18
Ni	ppm	5,4
Cu	ppm	6,7

EK-5. Ticari zeolit Z-400'e ait özellikler

ZEOCHEM ADSORBENTS**ZEOCAT Z-400**

Sodium aluminosilicate, zeolite			OTHER NAMES
Beads in various sizes			SHAPE
ZEOCAT Z-400 is a highly hydrophobic, organophilic adsorbent which can be used as a VOC and/or an odour controlling adsorbent in various industries			DESCRIPTION
ZEOCAT Z-400 is hydrophobic and therefore strongly selective for the adsorption of all kinds of VOC/odours based on organic compositions. It effectively can adsorb a whole range of hydrocarbons, solvents and toxic organic compounds down to very low levels even in the presence of water.			FIELDS OF APPLICATION
Bulk Density (tapped) (DIN/ISO 787) 1.2 - 2.0, 2.0 - 3.0 and 2.5 - 5.0 mm beads Equilibrium adsorption capacity of toluene (@ 25°C & 0.5 p/po) Colour Crush Strength 1.2 - 2.0 mm beads 2.0 - 3.0 mm beads 2.5 - 5.0 mm beads Surface Area Thermal Stability Solubility (in H ₂ O and Organics)	units		TYPICAL PROPERTIES
	kg/m ³	760	
	lbs/ft ³	47.4	
	wt %	10	
		tan	
	N [lbs]		
		14 [3.15]	
		36 [8.1]	
		71 [16]	
	m ² /g	400	
	° C	800	
	° F	1472	
		insoluble	
Unlimited time in tightly closed packaging in cool, dry conditions			STORAGE
Steel drums of 25 kg, 140 kg steel drums, 600 kg bigbags NOTE: size 2.5-5 mm steel drums of 100 kg net			PACKING
ZEOCAT Z-400 is non-toxic - safety datasheet is available on request			TOXICITY
1318-02-01 Zeolite			CAS REGISTRY NO.

E-ZEOCAT Z-400 rev. 6.8.2004/vH

All information contained in this data sheet is given in good faith
but without warranty or guarantee of any kind whatsoever, whether implied or expressed.

EK-6 . Ticari zeolit Z-700'e ait özellikler

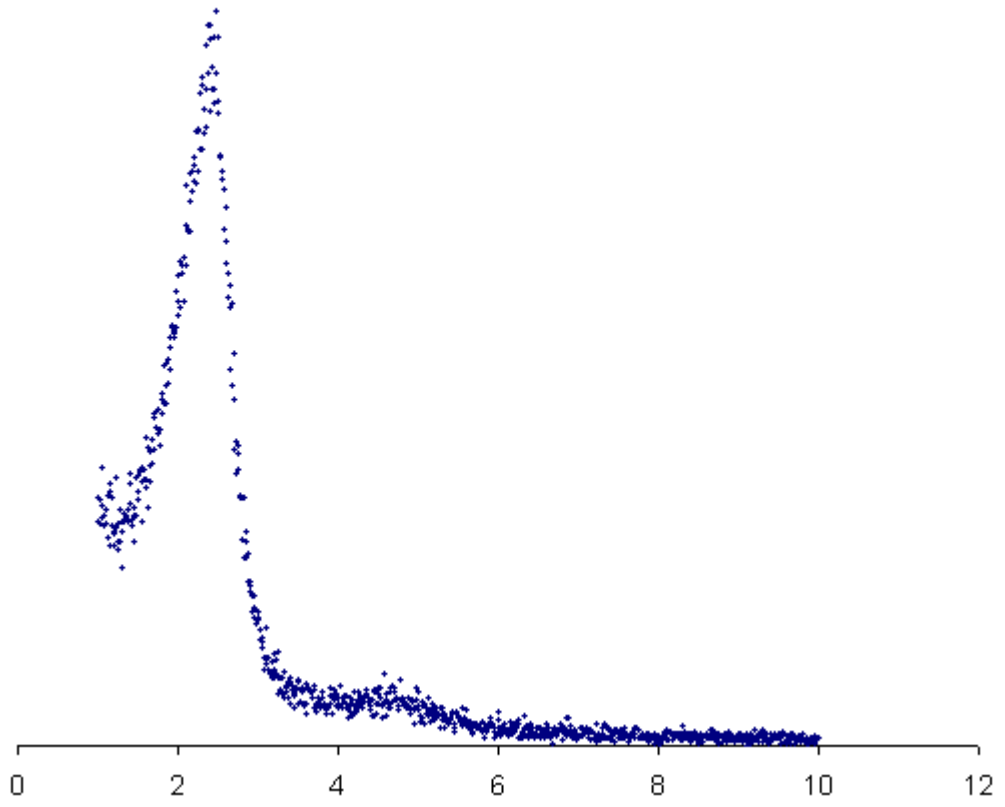
ZEOCHEM ADSORBENTS**ZEOCAT Z-700**

Sodium aluminosilicate, zeolite			OTHER NAMES
Beads in various sizes			SHAPE
ZEOCAT Z-700 is a highly hydrophobic, organophilic adsorbent which can be used as a VOC and/or an odour controlling adsorbent in various industries			DESCRIPTION
ZEOCAT Z-700 is hydrophobic and therefore strongly selective for the adsorption of all kinds of VOC/odours based on organic compositions. It effectively can adsorb a whole range of hydrocarbons, solvents and toxic organic compounds down to very low levels even in the presence of water.			FIELDS OF APPLICATION
Bulk Density (tapped) (DIN/ISO 787) 3.2 - 5.0 mm beads Equilibrium adsorption capacity of toluene (@ 25°C & 0.5 p/po) Colour Crush Strength 3.2 - 5.0 mm beads Surface Area Thermal Stability Solubility (in H ₂ O and Organics)	units		TYPICAL PROPERTIES
	kg/m ³	500	
	lbs/ft ³	31.2	
	wt %	19	
		tan	
	N [lbs]	49 [11]	
	m ² /g	650	
	° C ° F	800 1472	
		insoluble	
Unlimited time in tightly closed packaging in cool, dry conditions			STORAGE
Steel drums of 25 kg, 90 kg steel drums, 400 kg bigbags			PACKING
ZEOCAT Z-700 is non-toxic - safety datasheet is available on request			TOXICITY
1318-02-01 Zeolite			CAS REGISTRY NO.

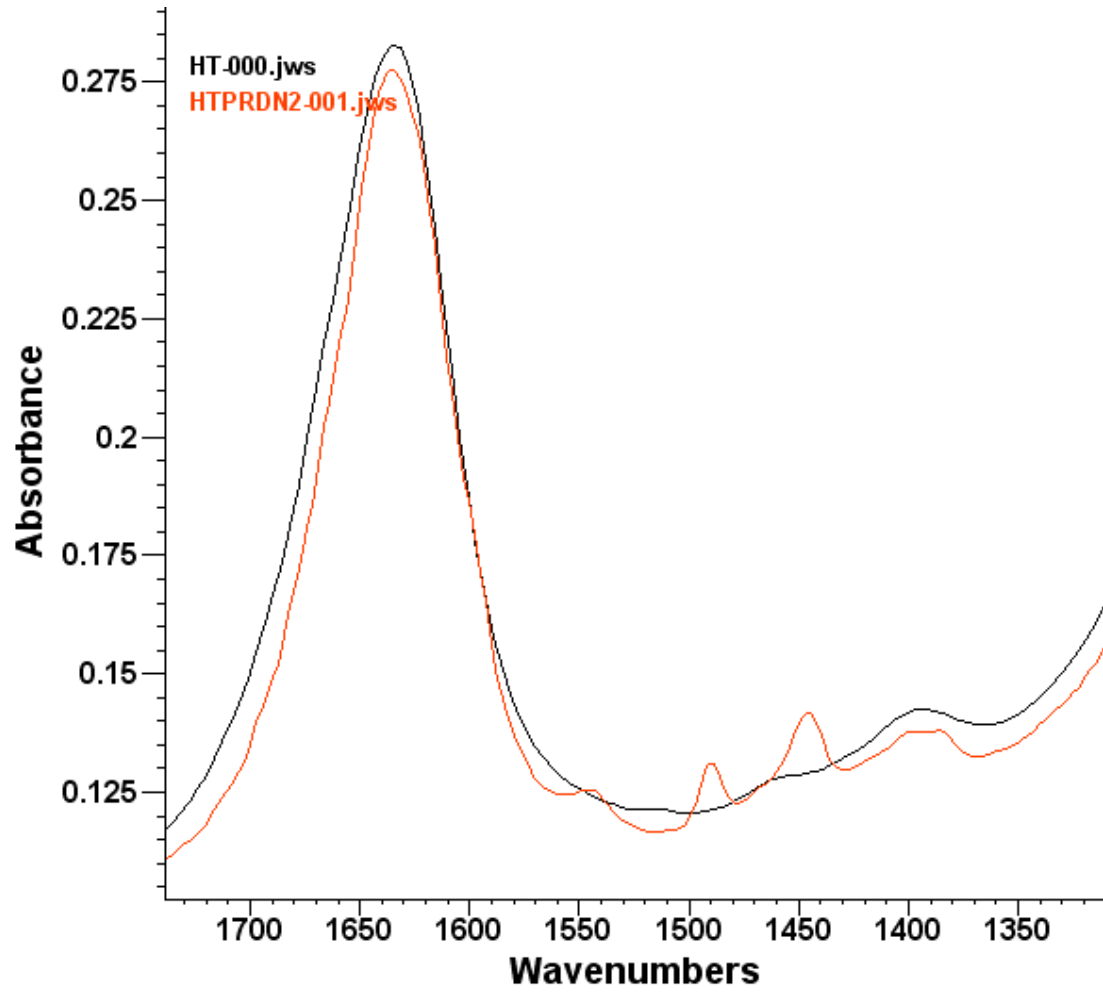
E-ZEOCAT Z-700-280503-AV

All information contained in this data sheet is given in good faith
but without warranty or guarantee of any kind whatsoever, whether implied or expressed.

EK-7. MCM-41 (F) maddesinin XRD sonucu



EK-8. MCM-41 (F) maddesinin IR sonucu



EK-9. MCM-41'in yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments

©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808
g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.64880e-02	180.5423	2.1607e-01
7.22440e-02	200.8717	3.1017e-01
9.87320e-02	220.2388	3.9798e-01
1.46404e-01	261.0854	5.2562e-01
1.96035e-01	322.7335	6.0451e-01
2.59568e-01	360.6897	7.7765e-01
3.01400e-01	365.1437	9.4537e-01

BET summary

Slope = 2.676
Intercept = 1.111e-01
Correlation coefficient, r = 0.995064
C constant = 25.1

Surface Area (MCM-41) = 1249.46 m²/g (F)

EK-10. MCM-41'in yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: off Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Å Eff. cell stem diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/mol Cross Section: 16.200 Å²/mol Liquid Density: 0.808
g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.88010e-02	150.3502	2.7303e-01
7.16380e-02	166.0593	3.7180e-01
9.84320e-02	180.9834	4.8267e-01
1.49812e-01	209.7844	6.7206e-01
1.96292e-01	245.3106	7.9660e-01
2.46892e-01	299.7955	8.7493e-01
2.96083e-01	323.1348	1.0415e+00

BET summary
Slope = 3.007
Intercept = 1.687e-01
Correlation coefficient, r = 0.991400
C constant = 18.8

Surface Area (MCM-41) = 1096.62 m²/g (E)

EK-11. Deneylerde kullanılan ayçiçek ve kanolayağlarının özellikleri

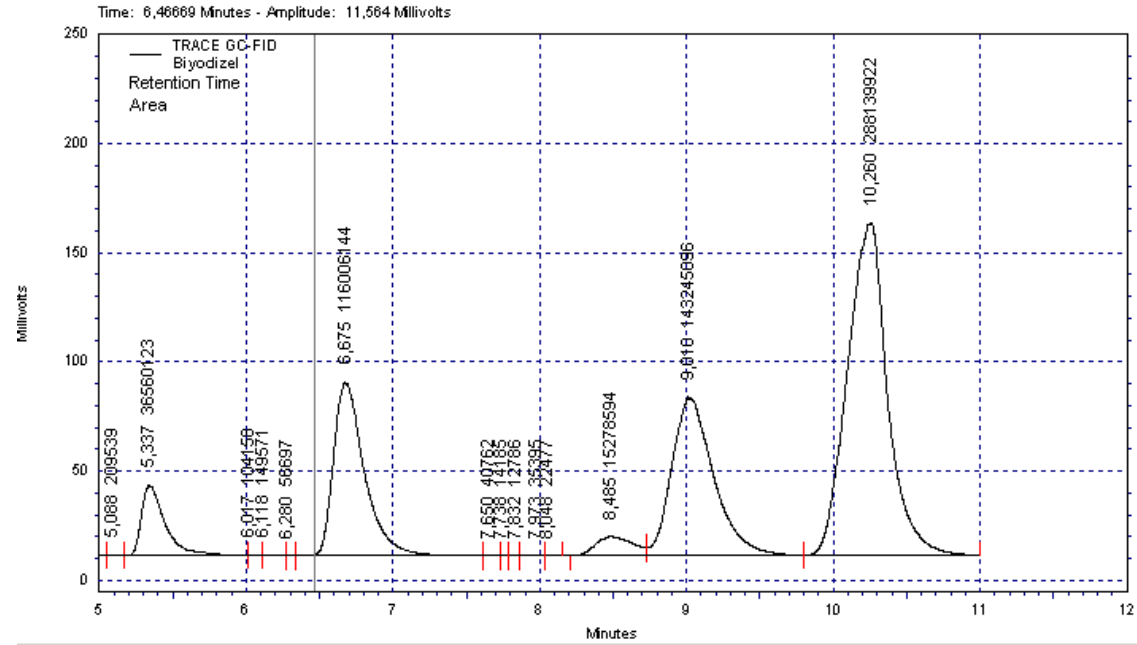
Kullanılan ayçiçek yağının özellikleri

Enerji Değeri	819 kcal/3367 kJ	
Protein	0	gr
Yağ	91	gr
Tekli Doymamış Yağ Asitleri	24,9	gr
Çoklu Doymamış Yağ Asitleri	55,8	gr
Doymuş Yağ Asitleri	10,3	gr
Kolesterol	0	gr
Karbonhidrat	0	gr

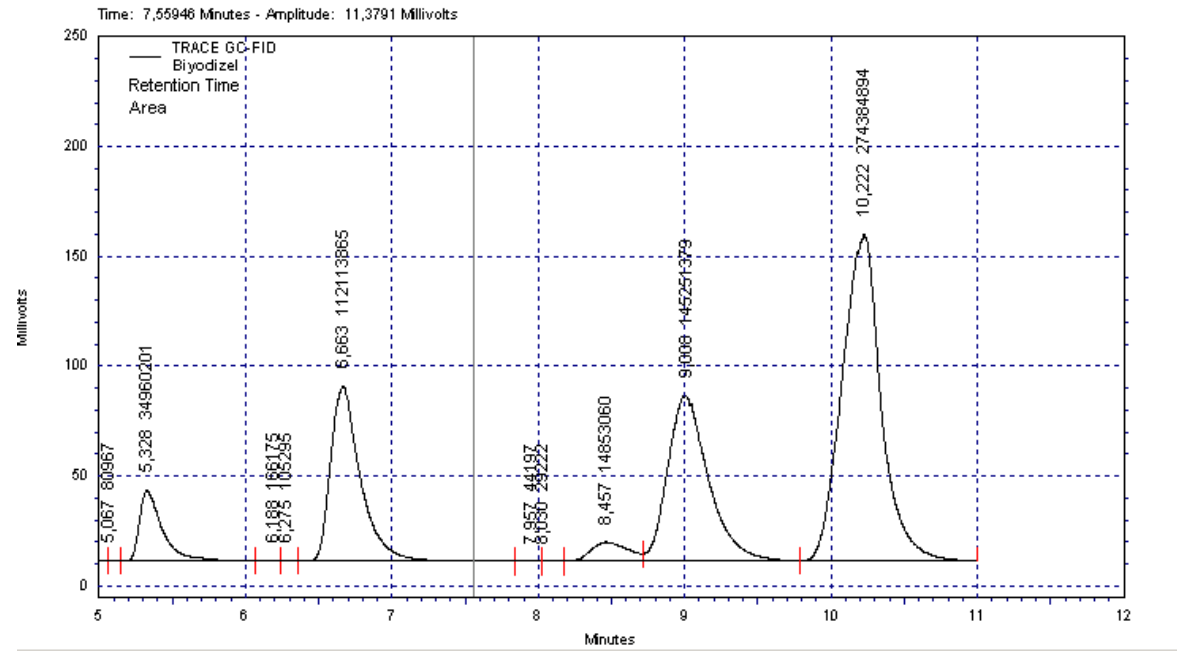
Kanola yağının özellikleri

Trans Yağ Asileri	0	gr
Protein	0	gr
Doymamış Yağ	89	gr
Tekli Doymamış Yağ Asitleri	62	gr
Çoklu Doymamış Yağ Asitleri	27	gr
Doymuş Yağ Asitleri	11	gr
Kolesterol	0	gr
Karbonhidrat	0	gr

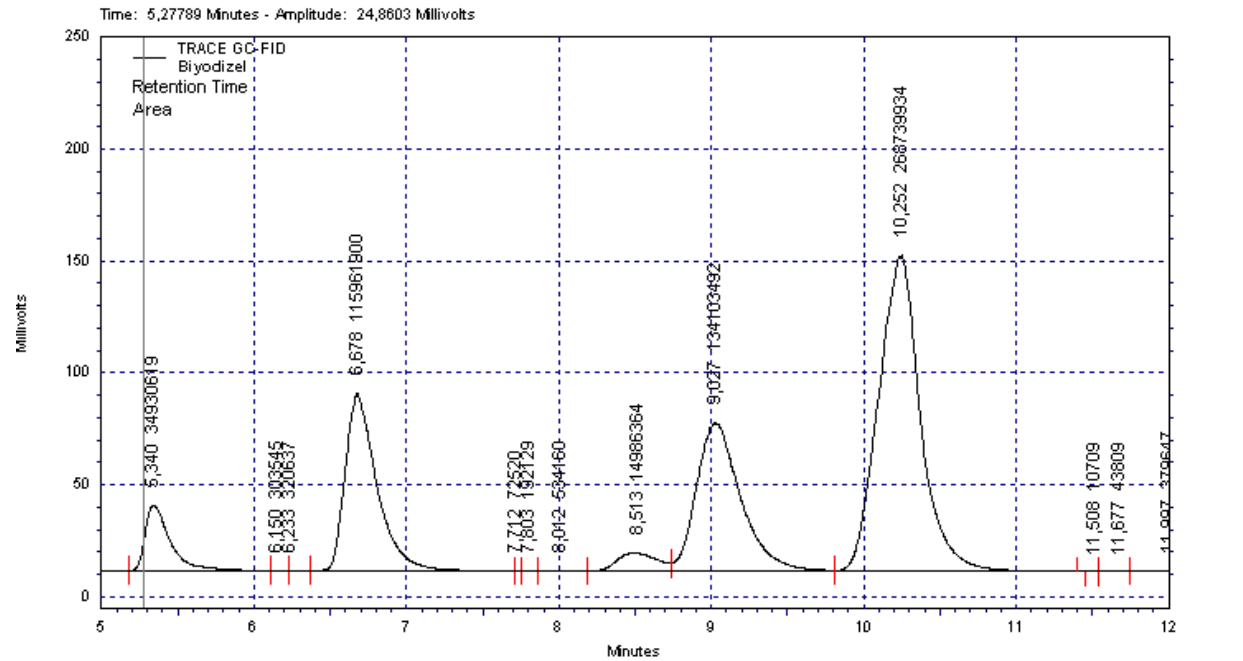
EK-12. Gaz kromatografi çıktısı (Verim %83,3)



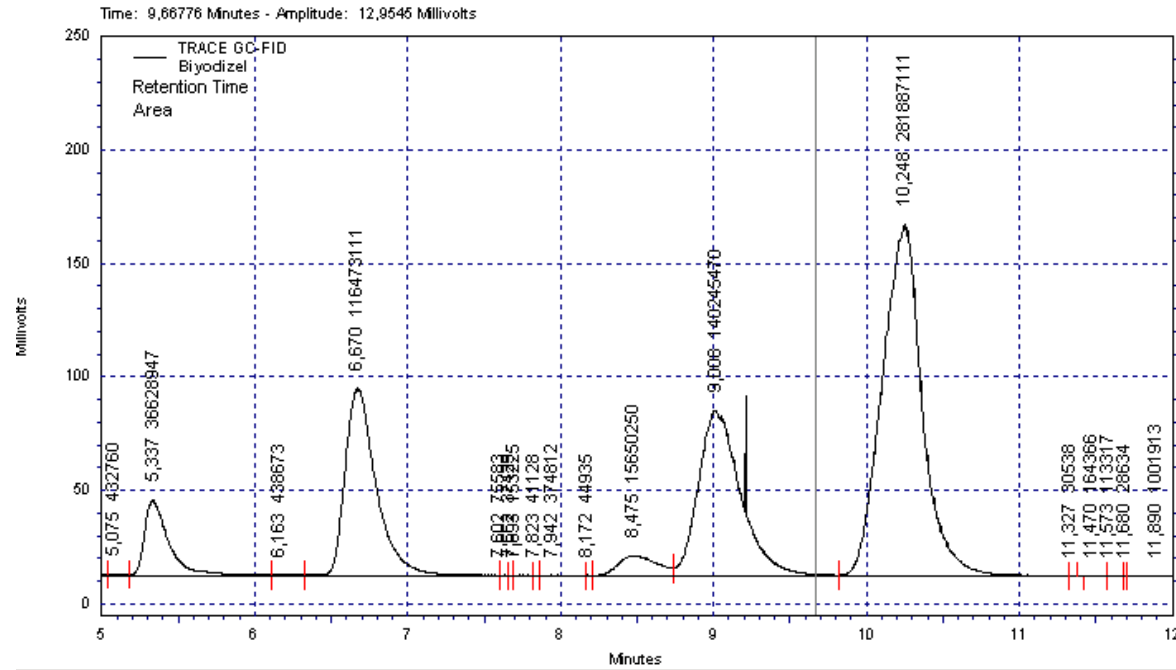
EK-13. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 83,8)



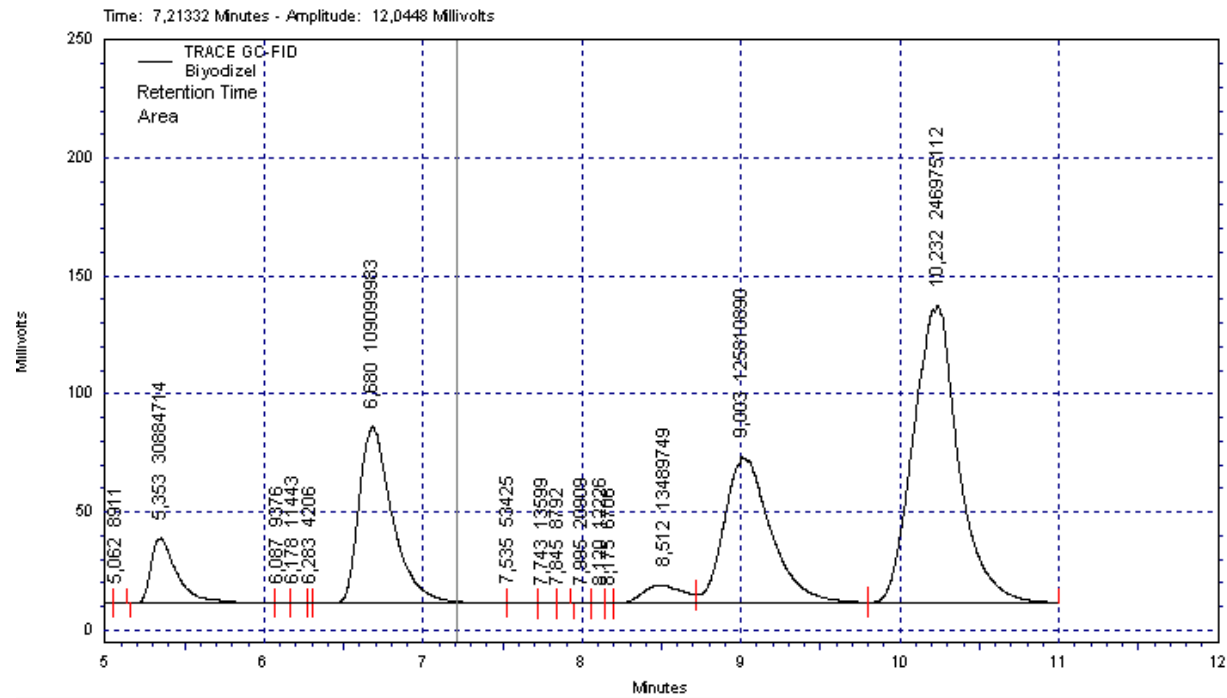
EK-14. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 78)



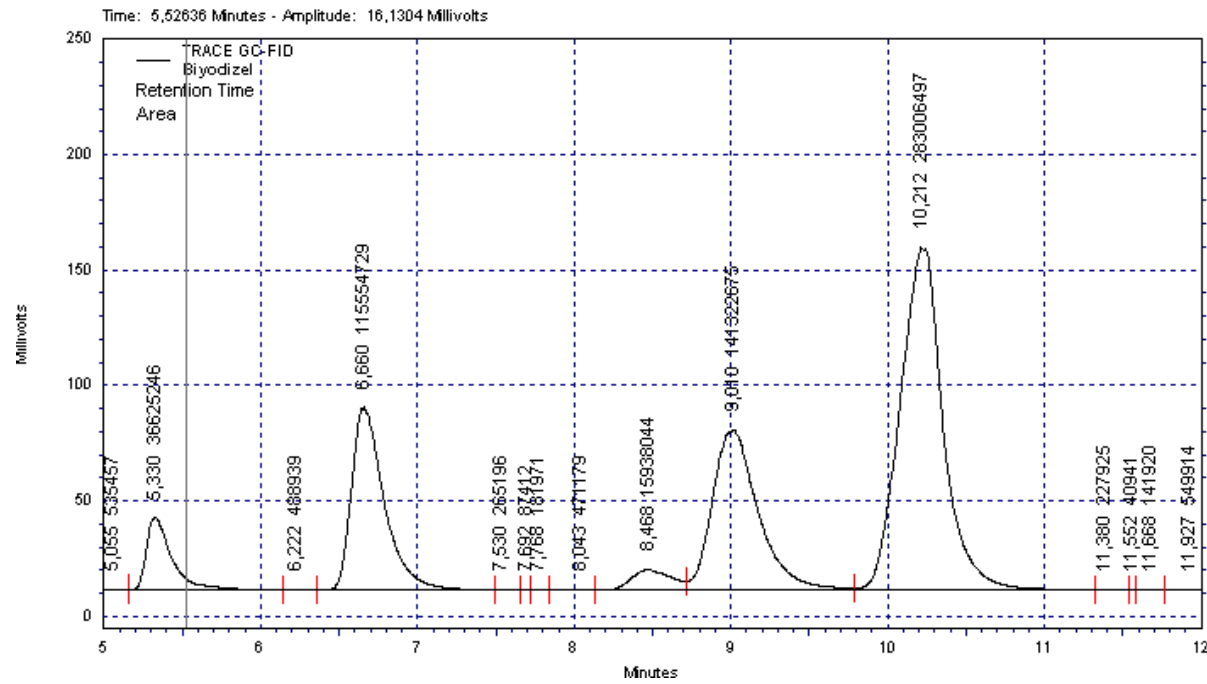
EK-15. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 81)



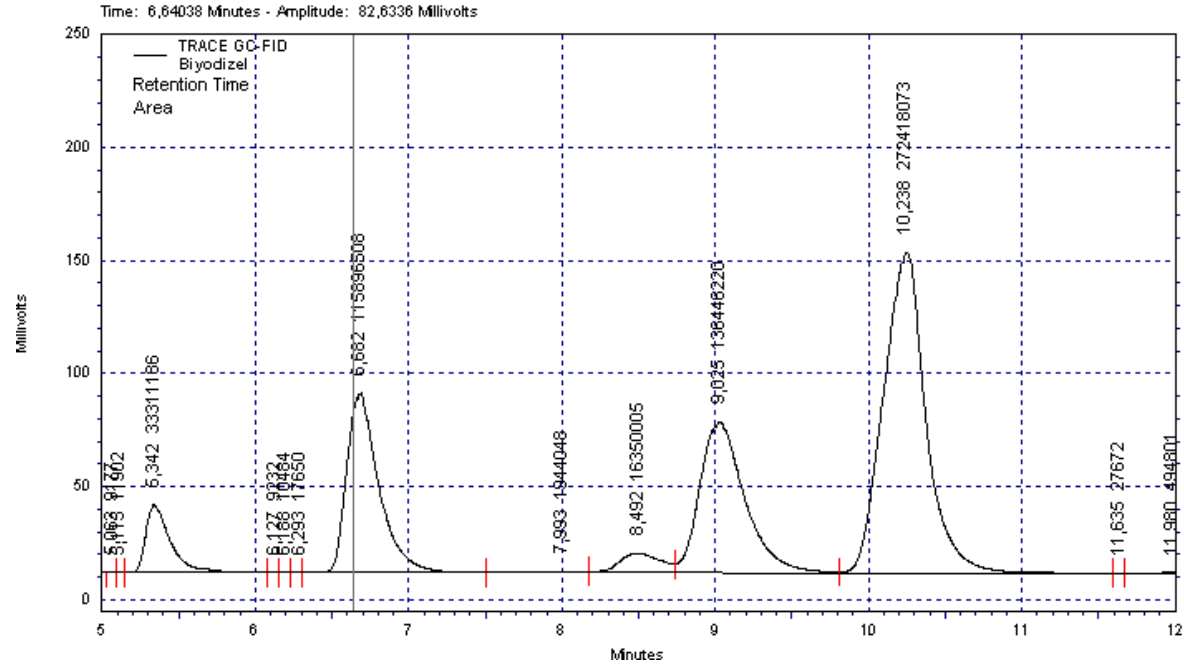
EK-16. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 76,5)



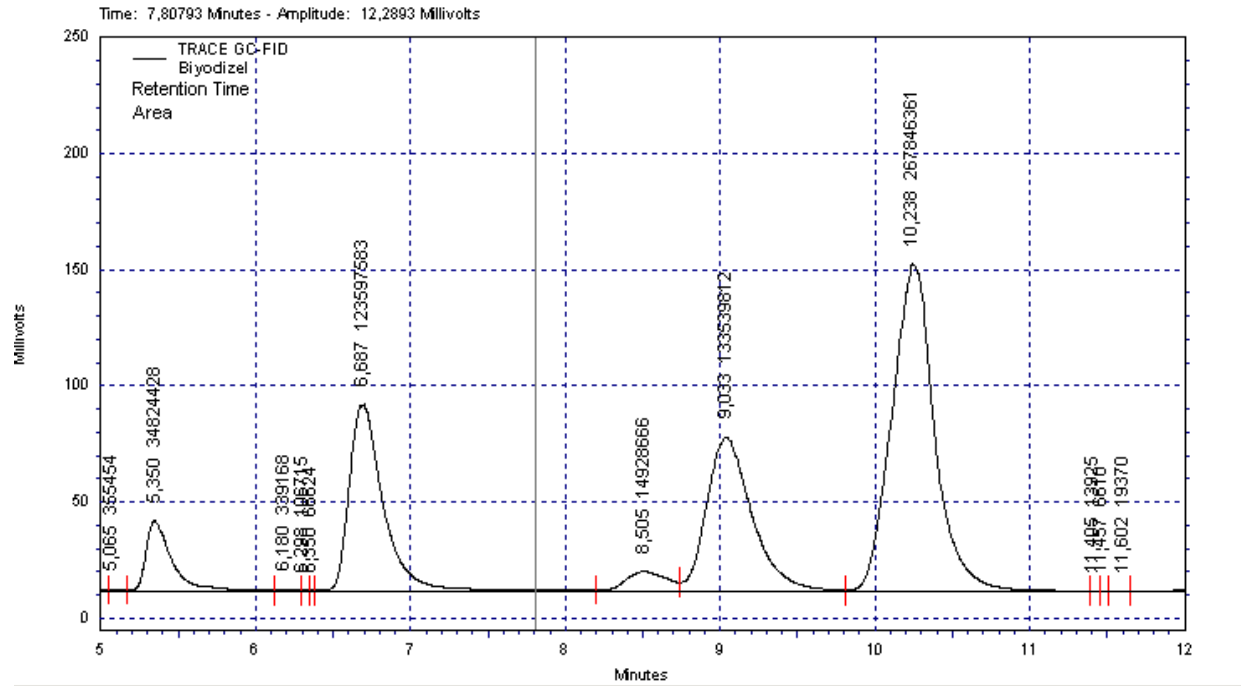
EK-17. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 84,5)



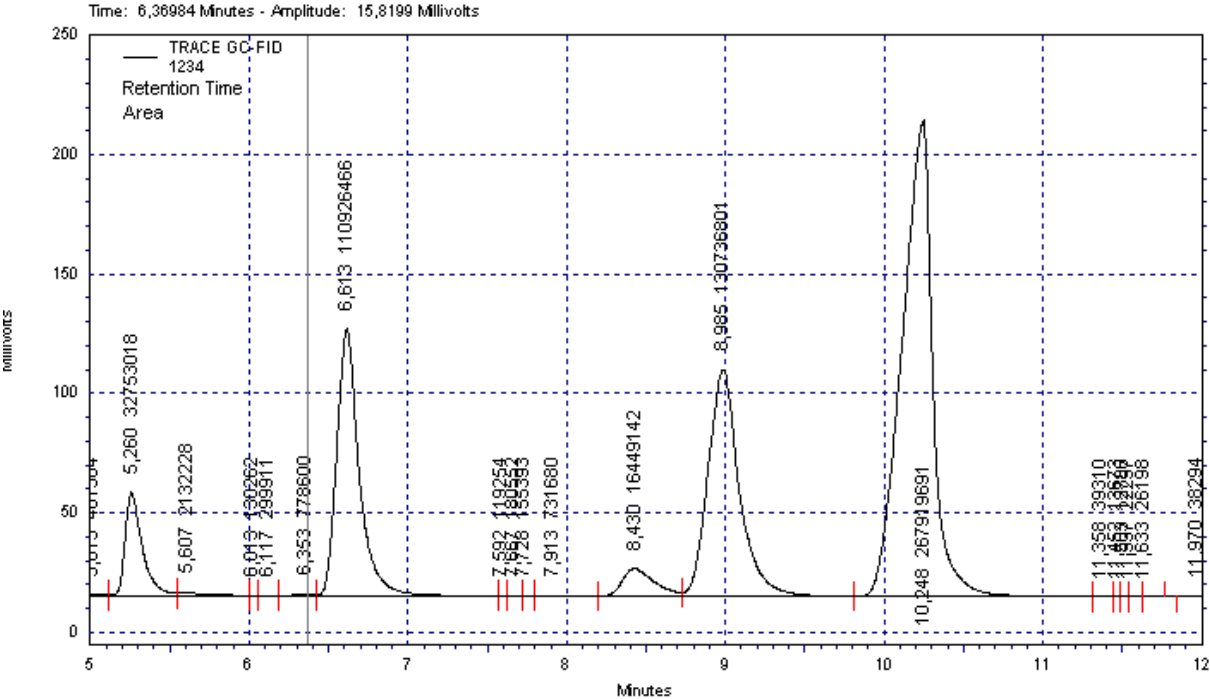
EK-18. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79)



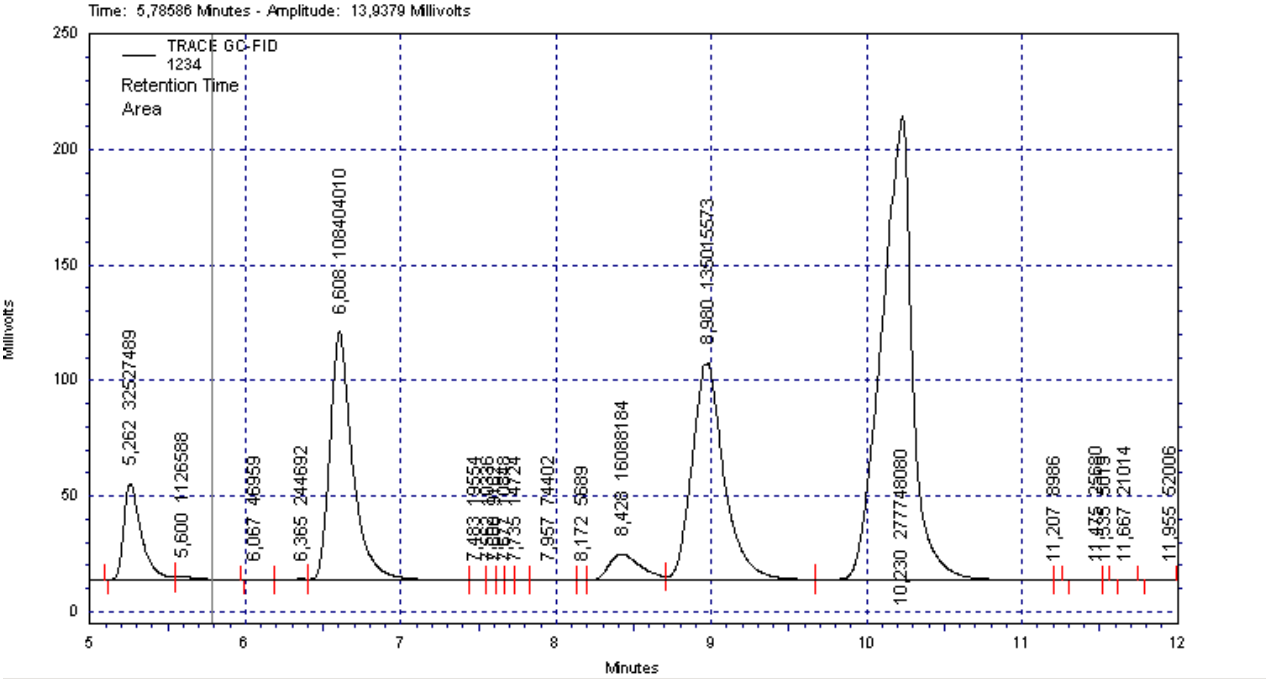
EK-19. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 73)



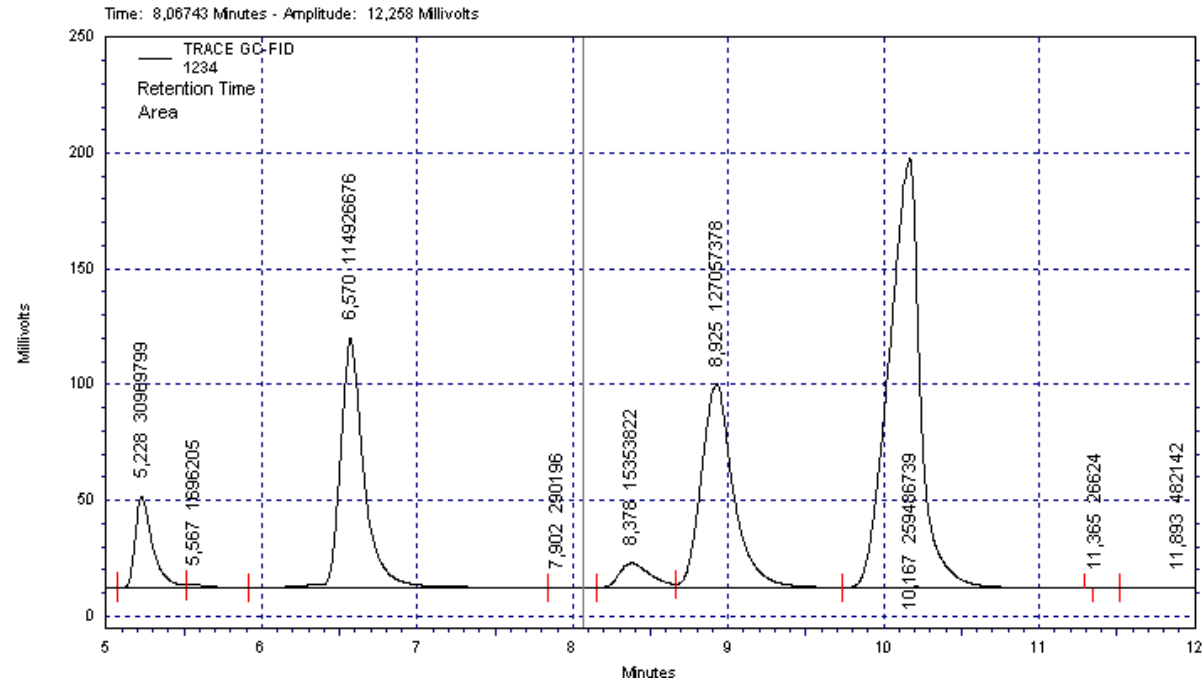
EK-20. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,7)



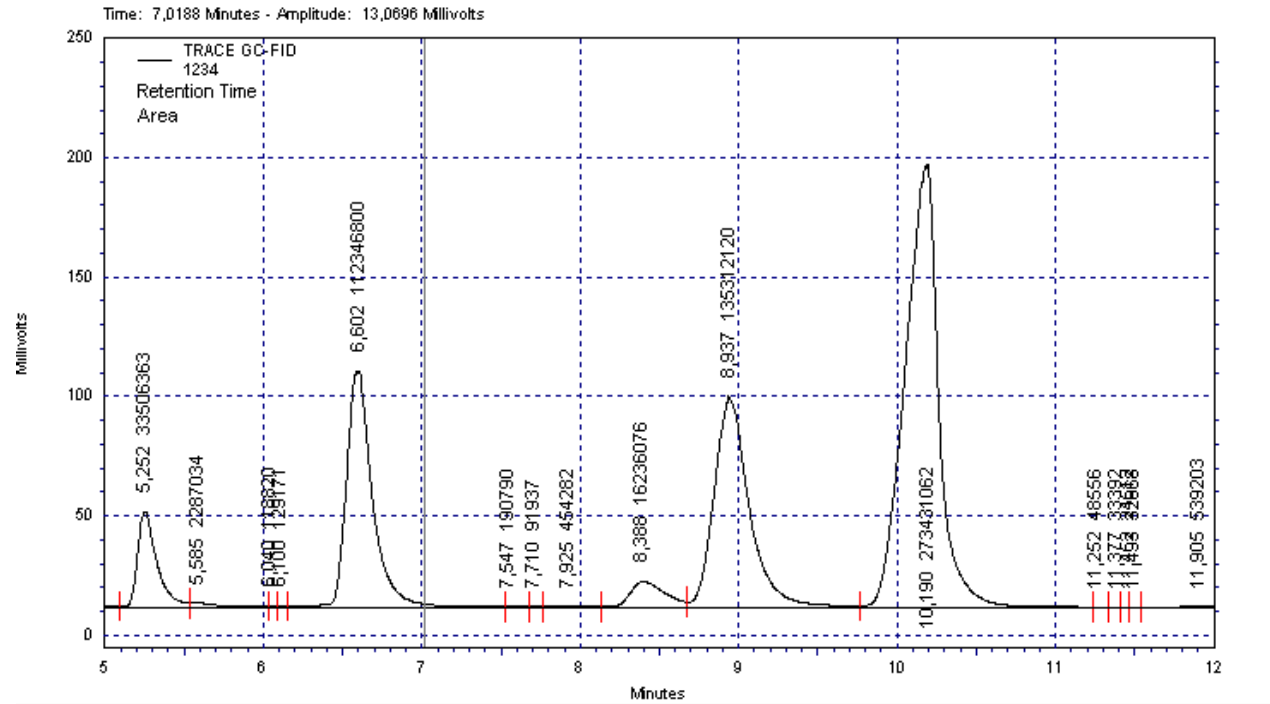
EK-21. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 84,3)



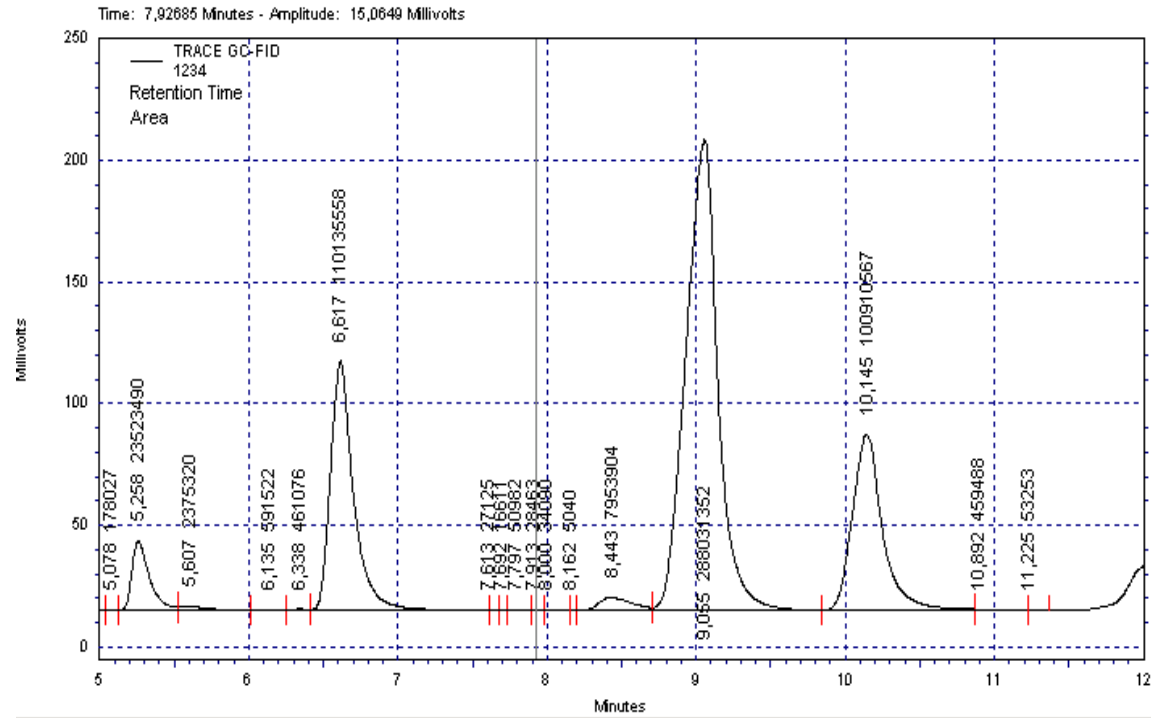
EK-22. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 73,3)



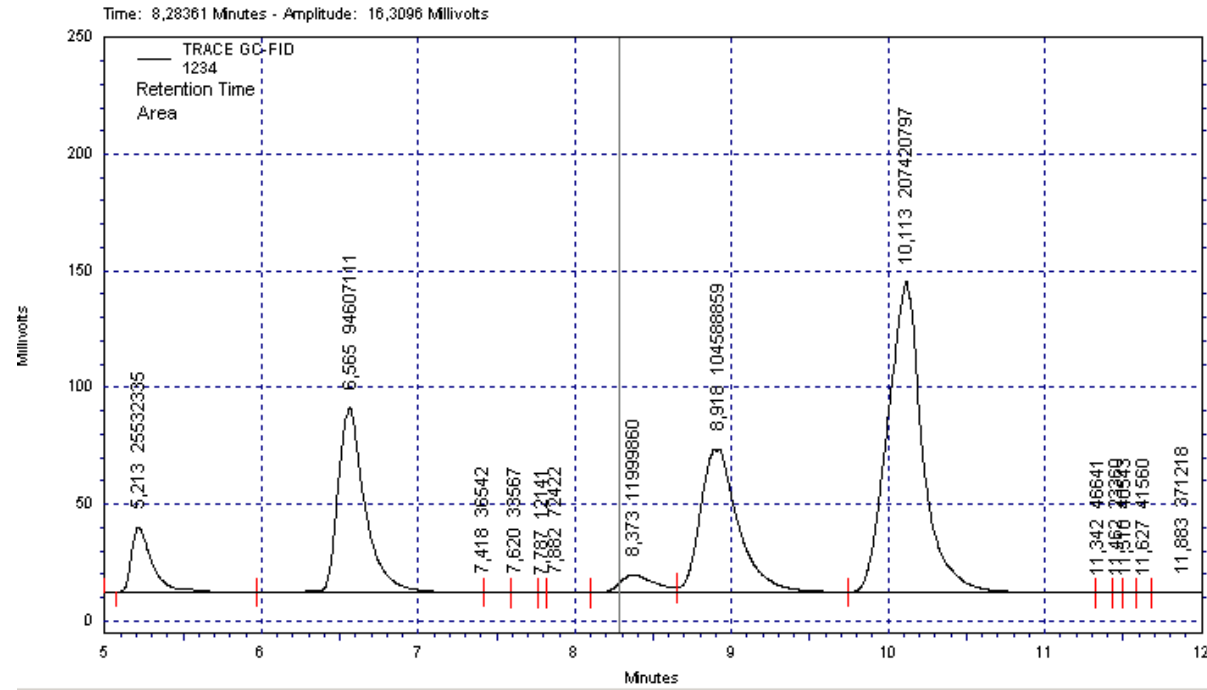
EK-23. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,8)



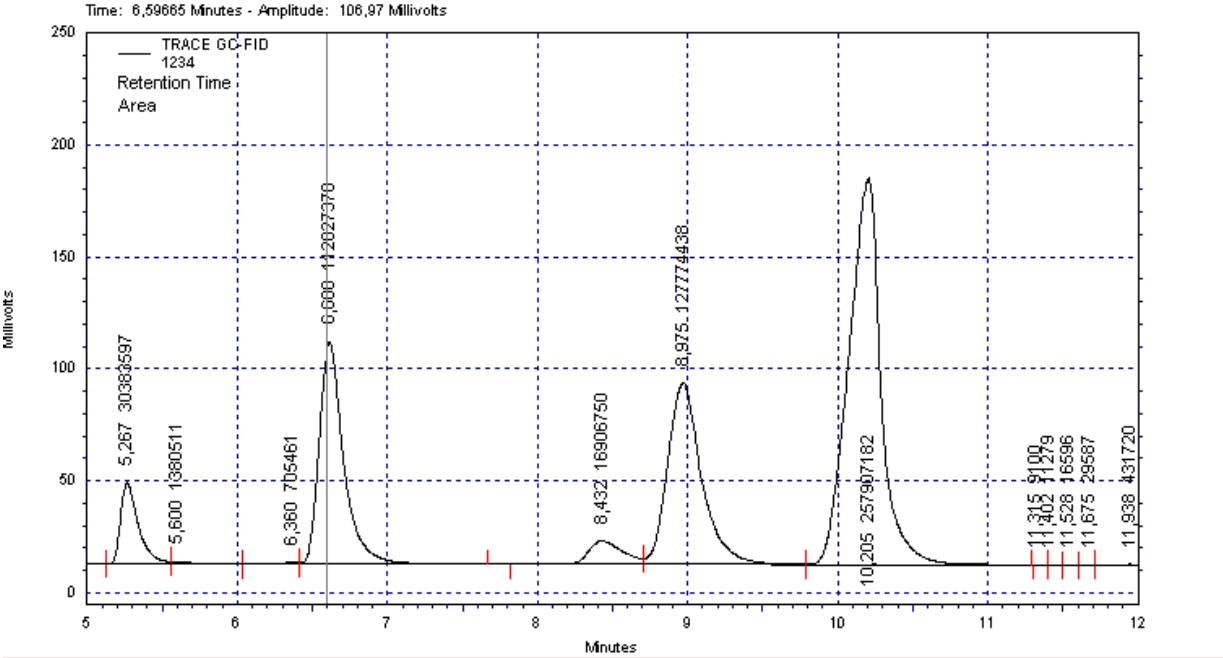
EK-24. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 80,3)



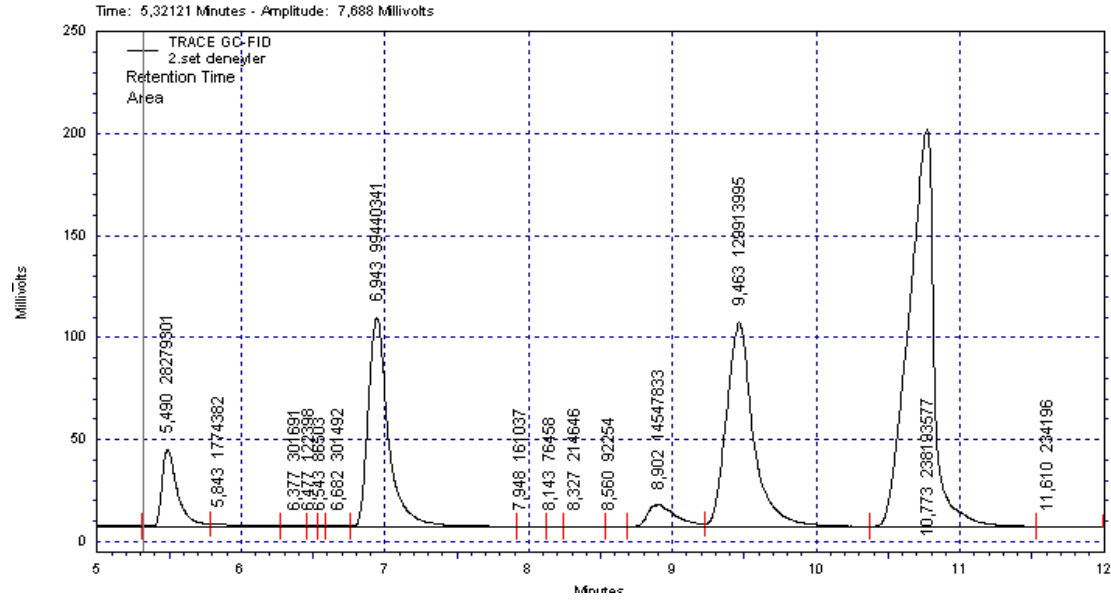
EK-25. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 71,9)



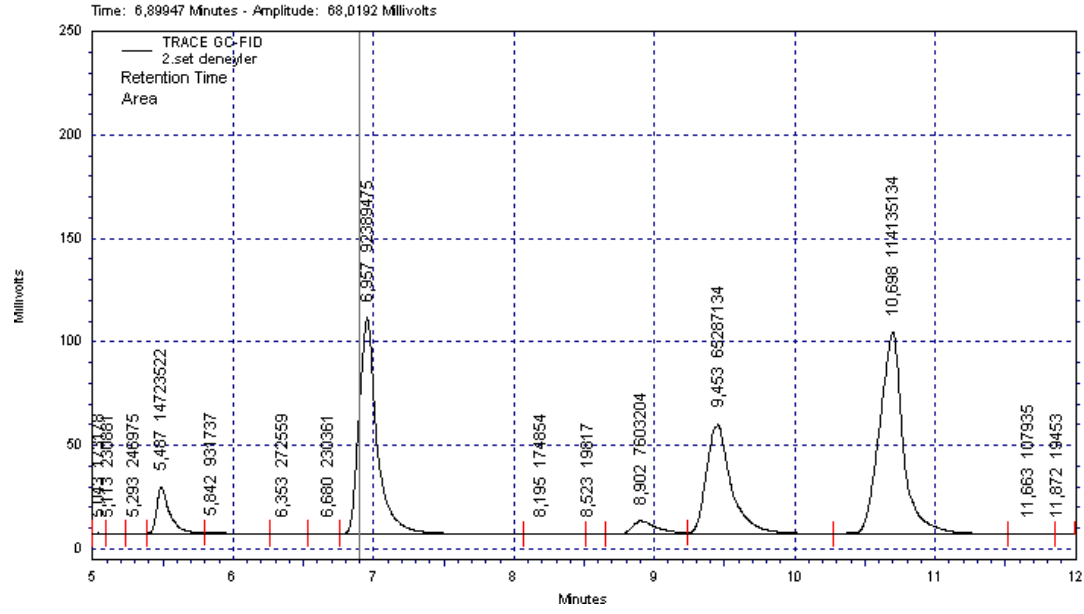
EK-26. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 76,2)



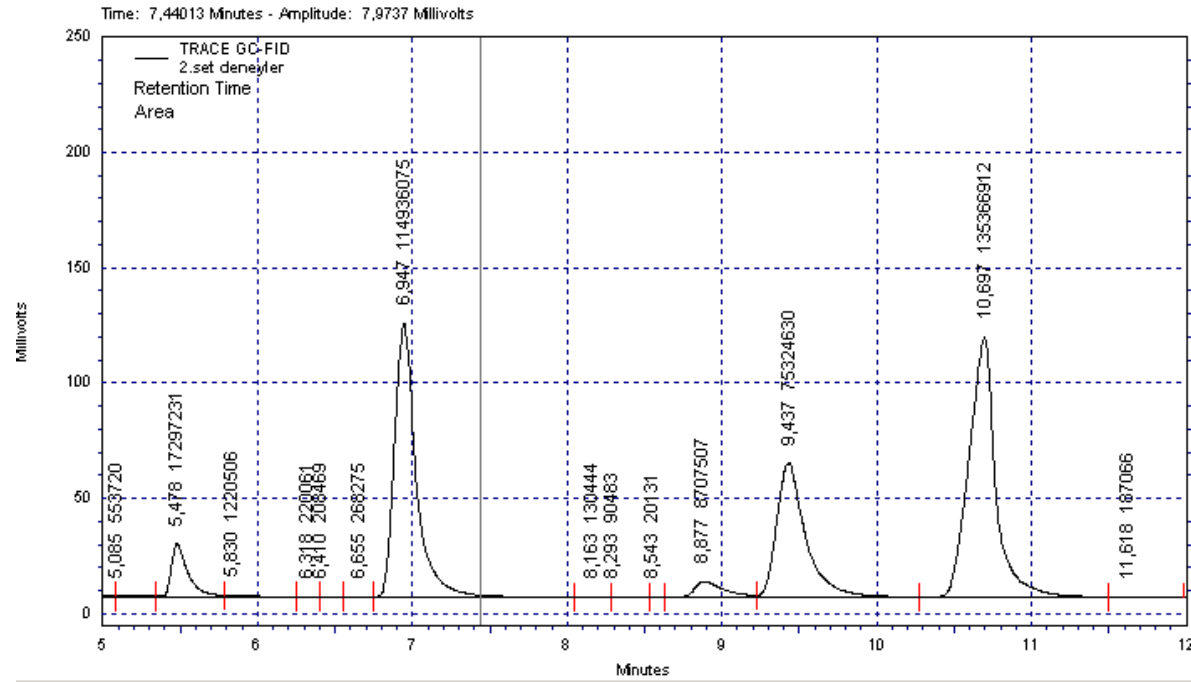
EK-27. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79,8)



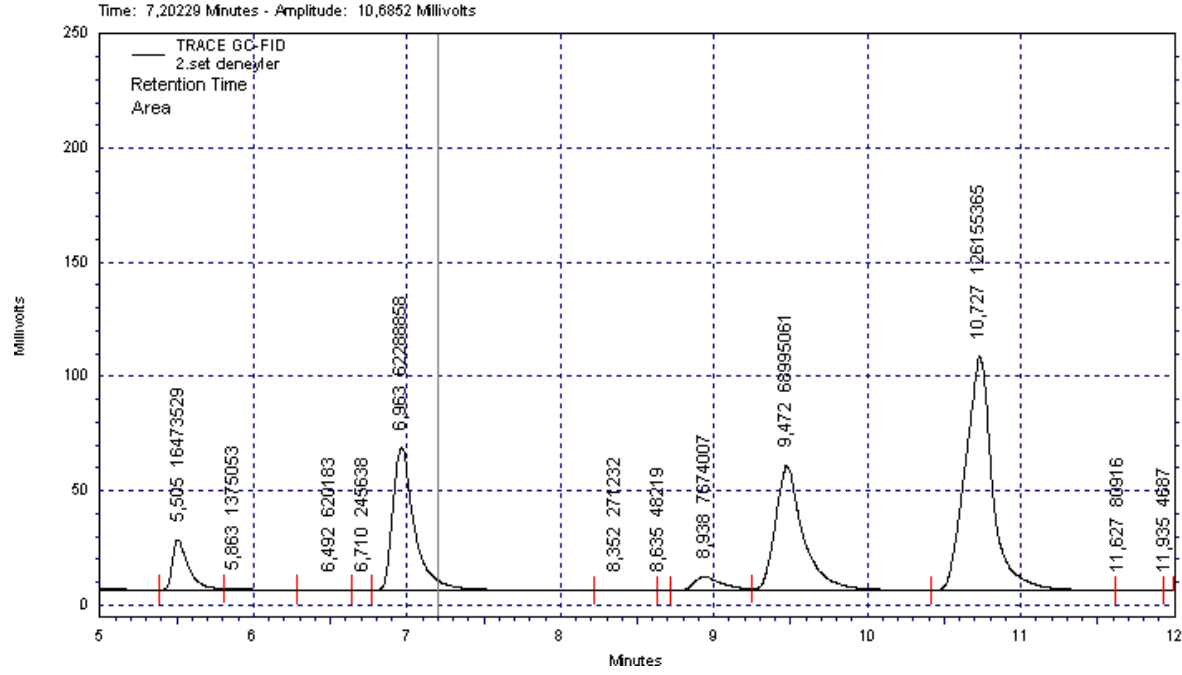
EK-28. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 43,6)



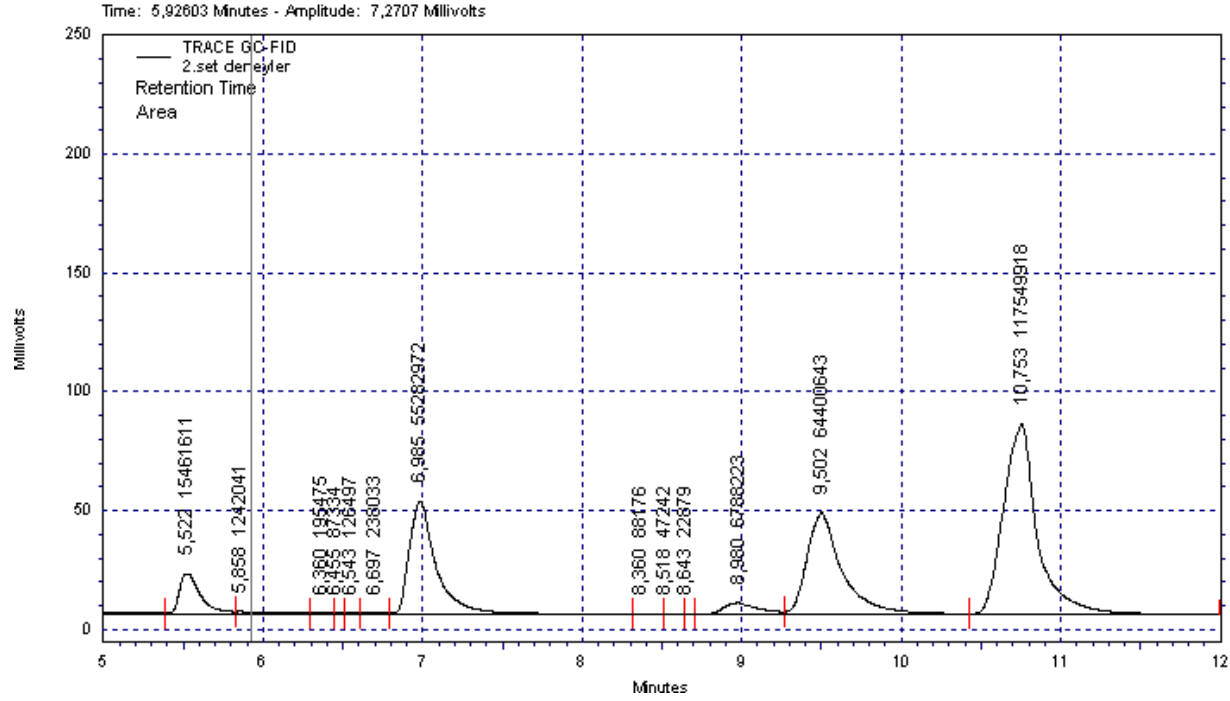
EK-29. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 40,6)



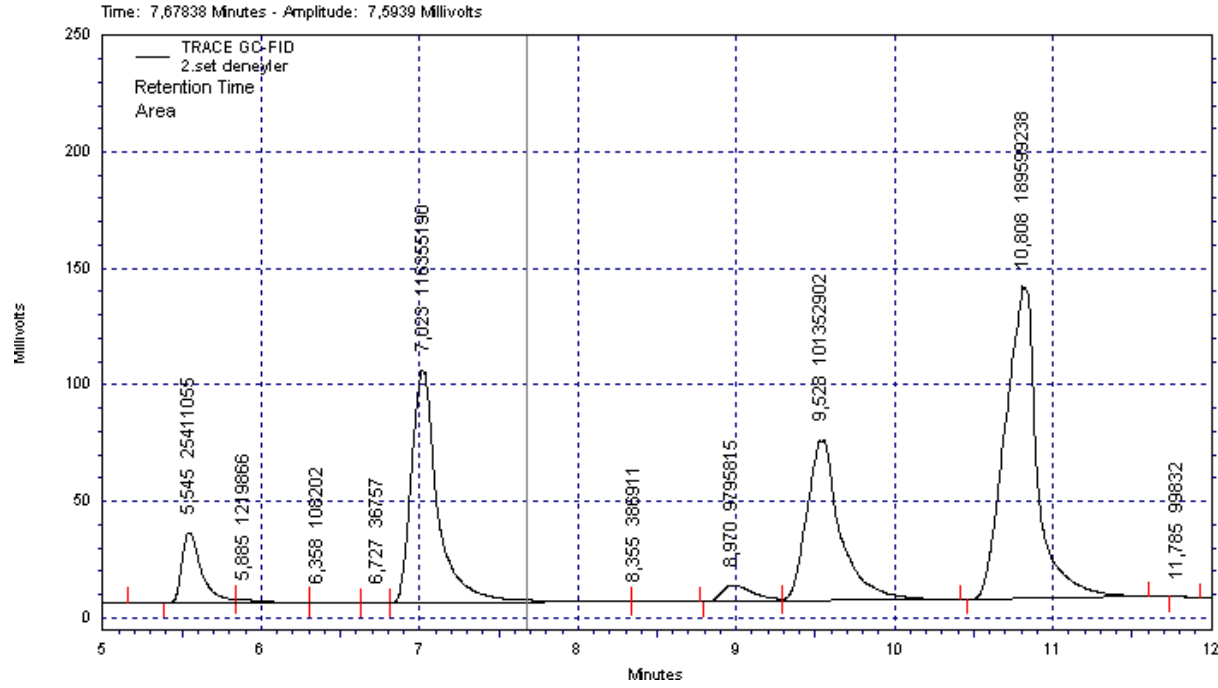
EK-30. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 69,1)



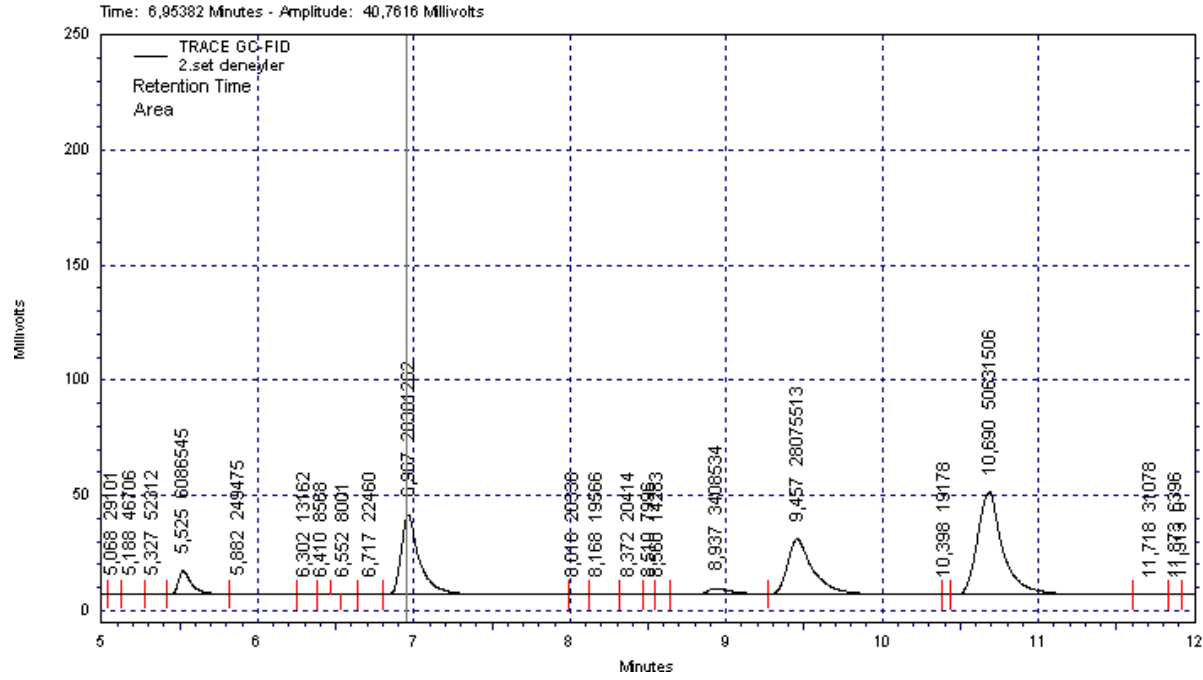
EK-31. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 72,1)



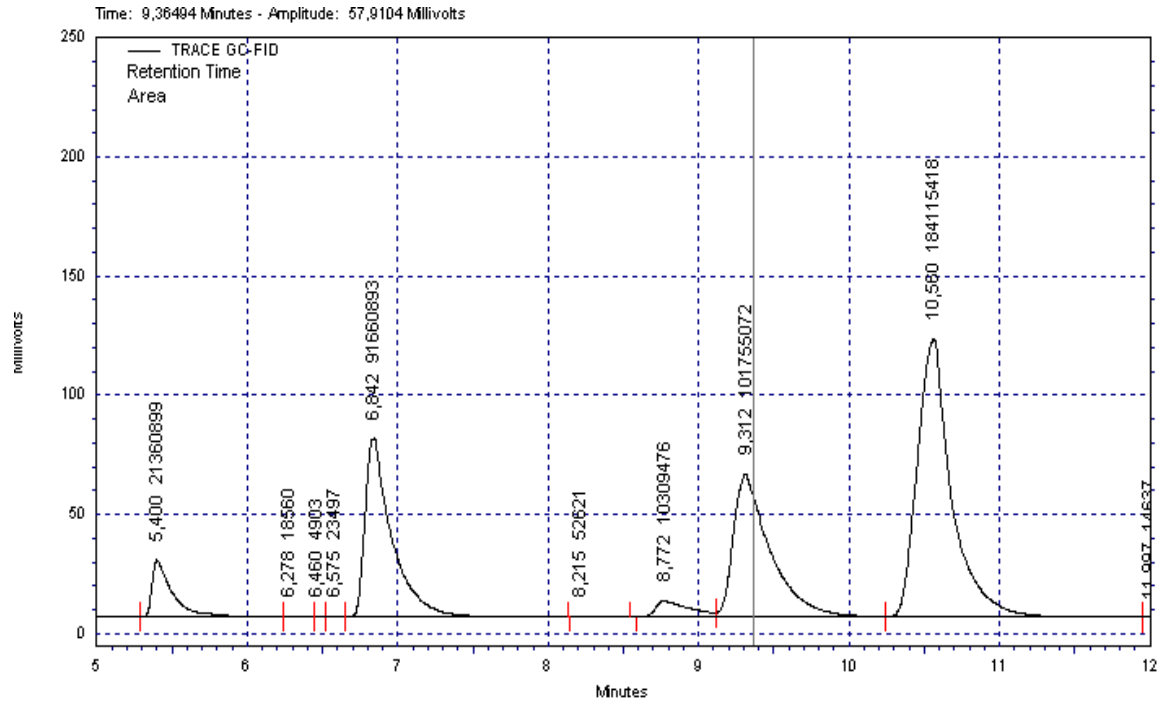
EK-32. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 56)



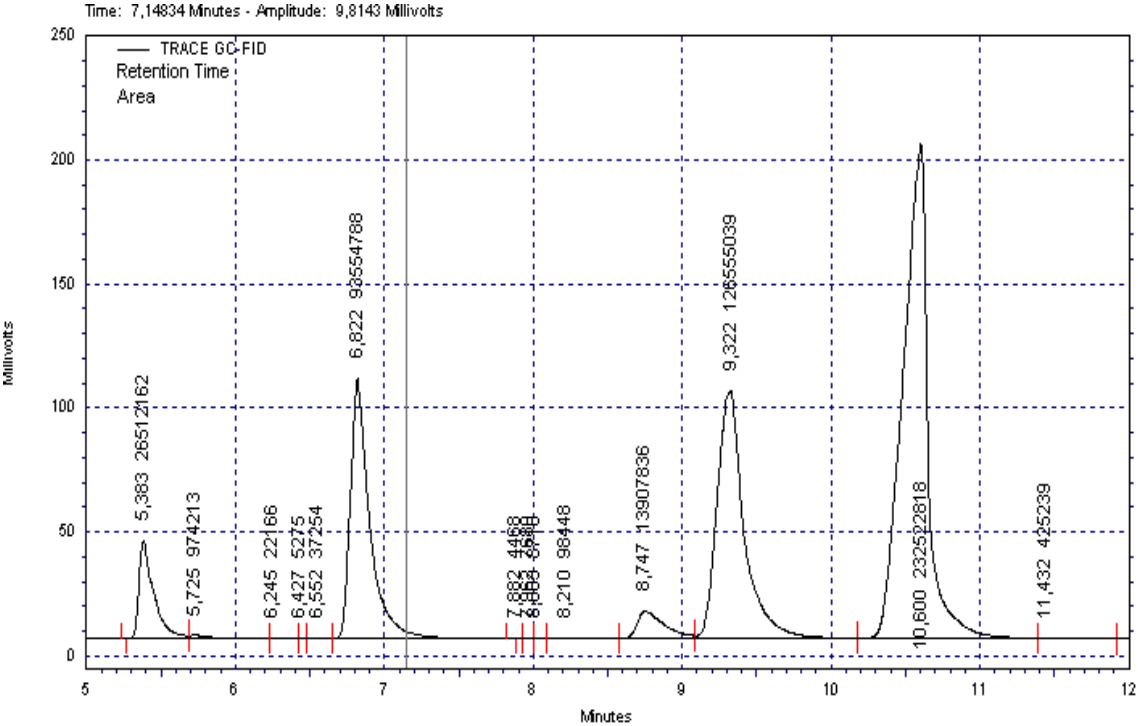
EK-33. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 61,9)



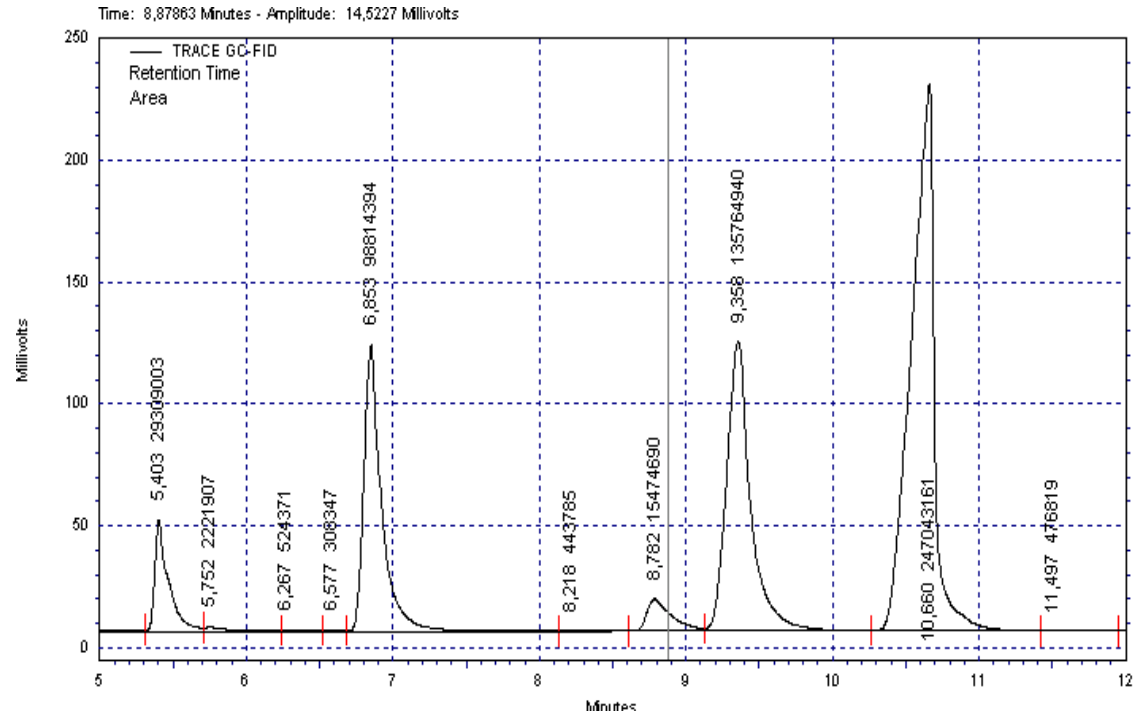
EK-34. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 68,7)



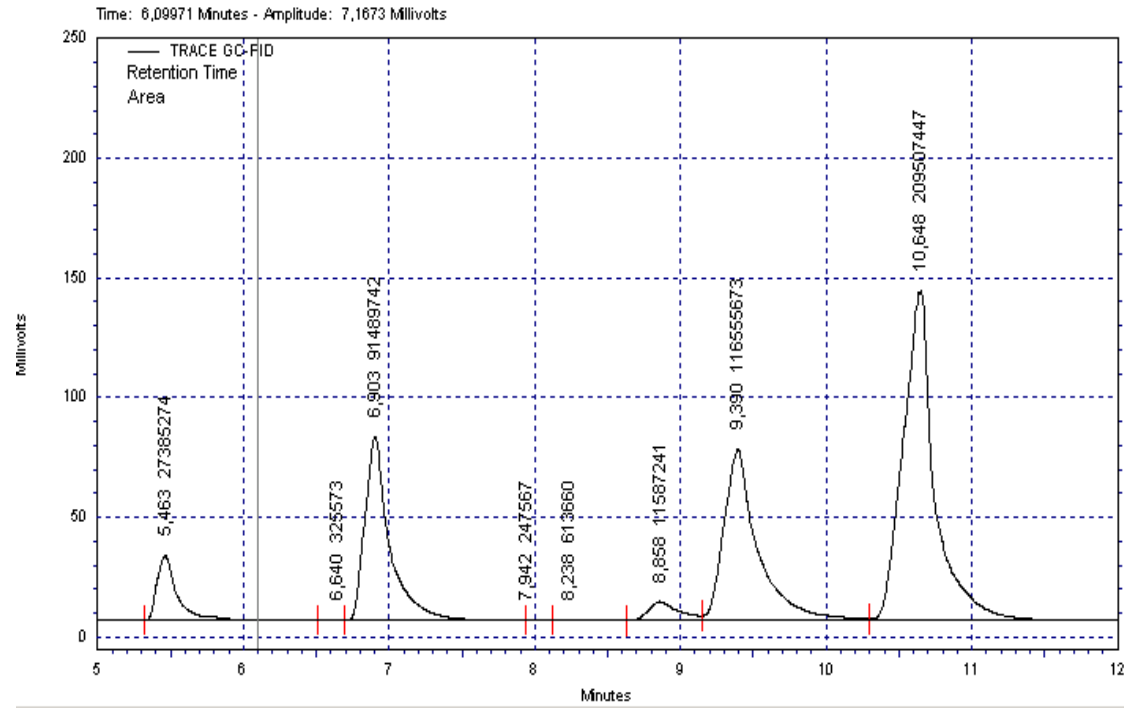
EK-35. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 79,6)



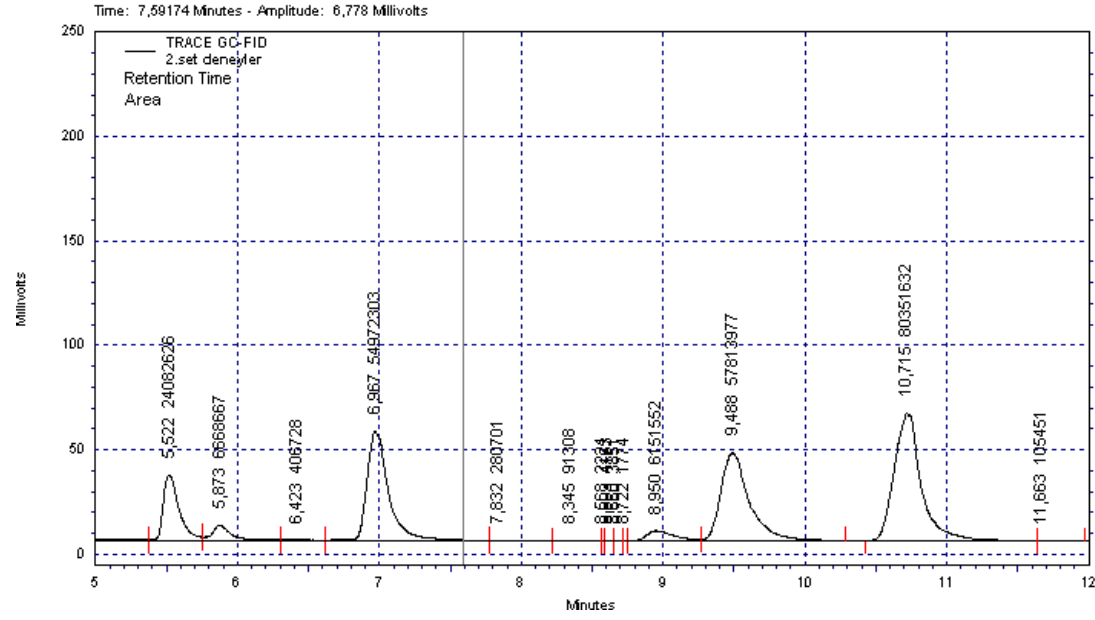
EK-36. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 81,7)



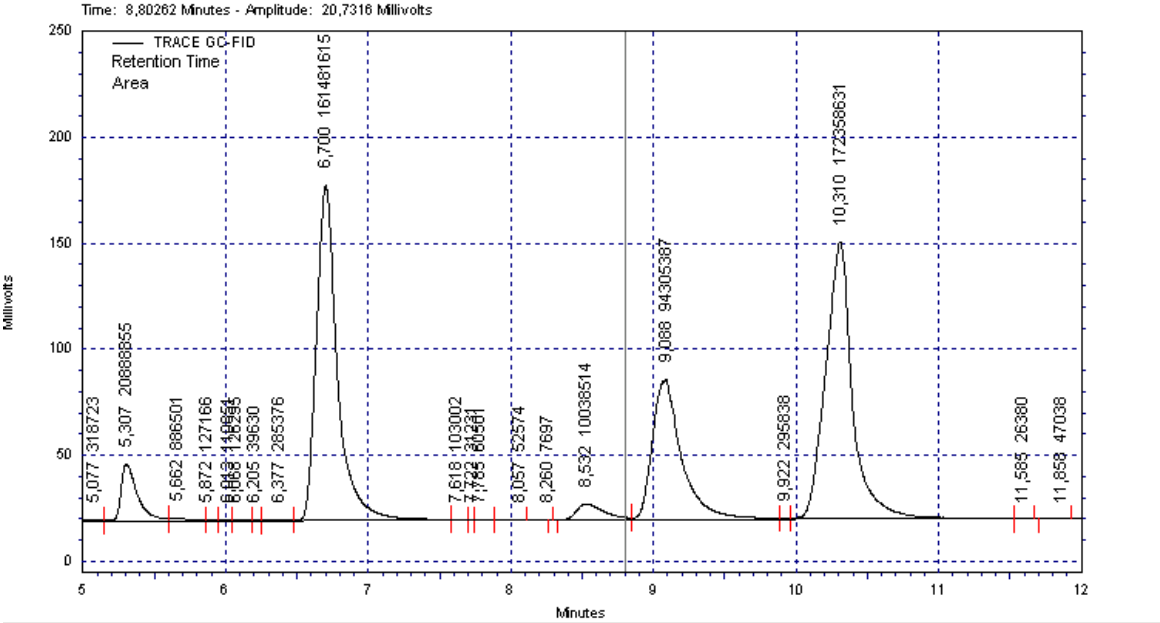
EK-37. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 77,4)



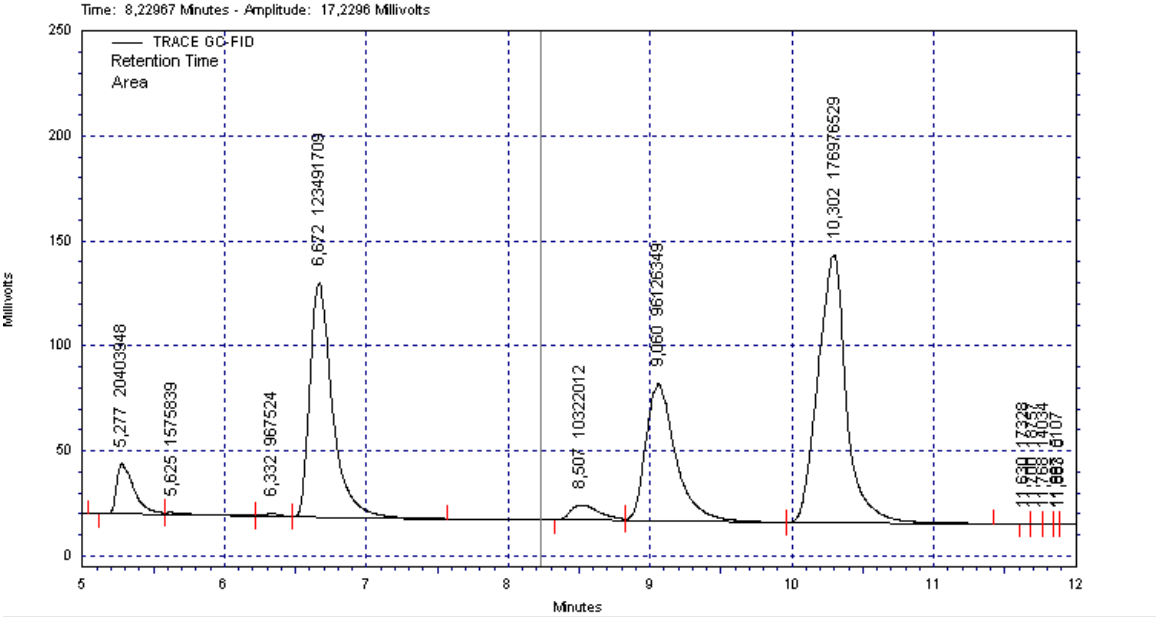
EK-38. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 61,6)



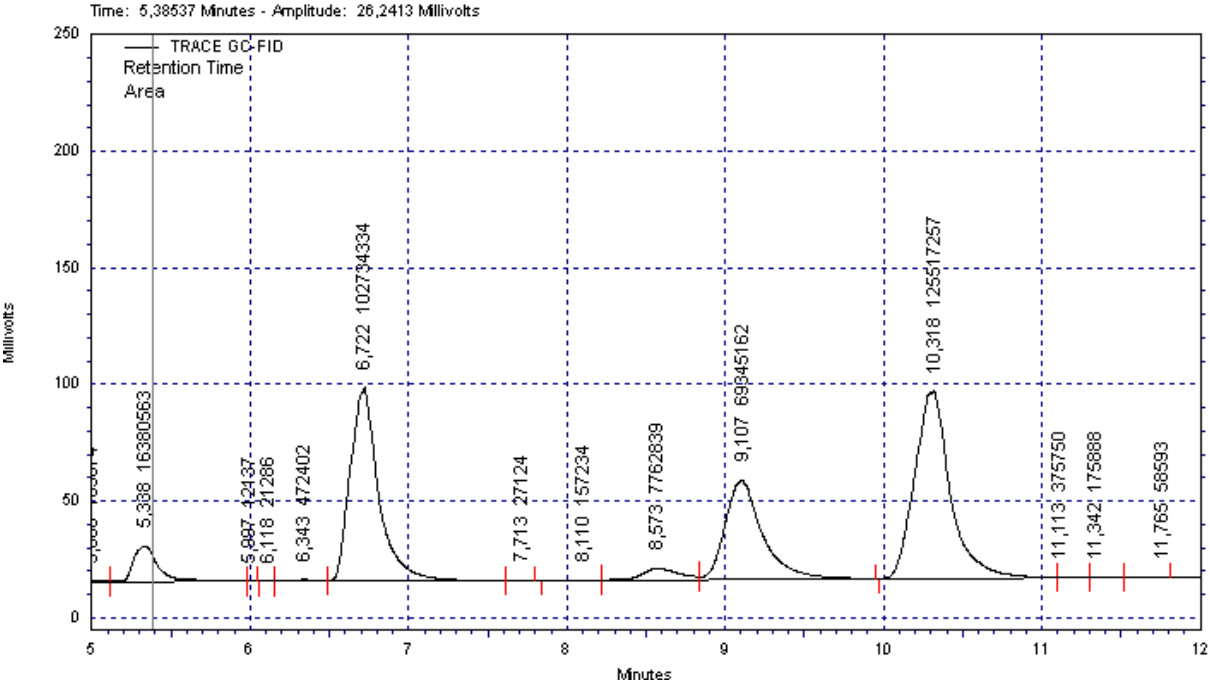
EK-39. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 35,6)



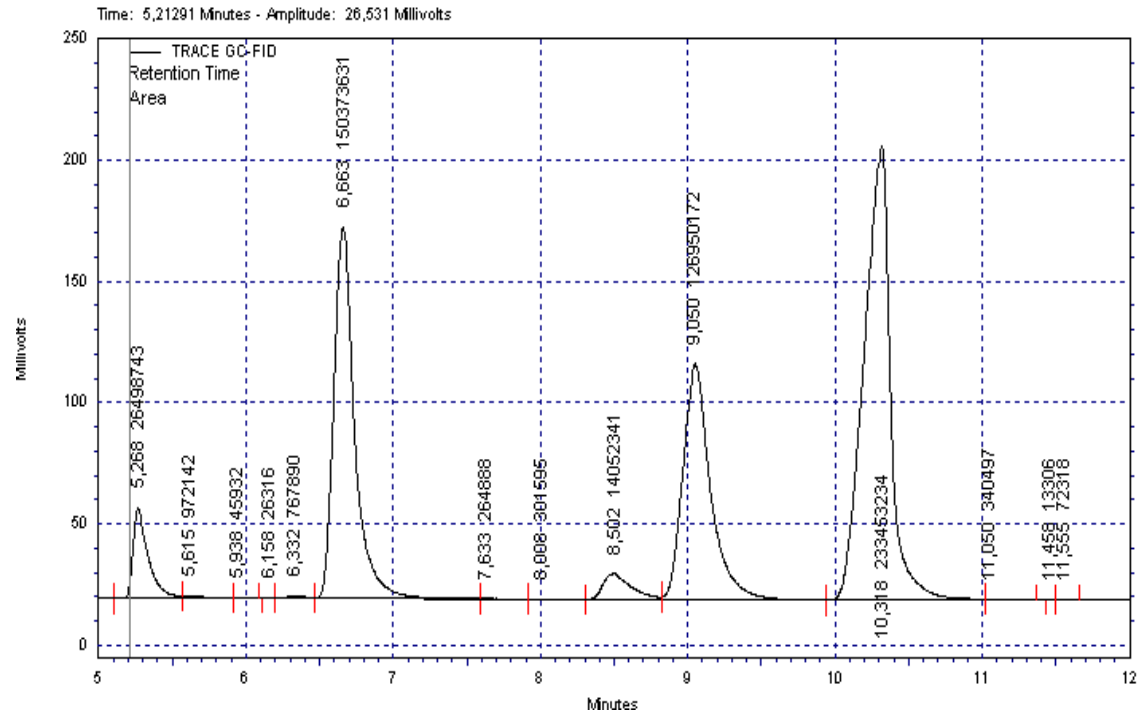
EK-40. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 49,2)



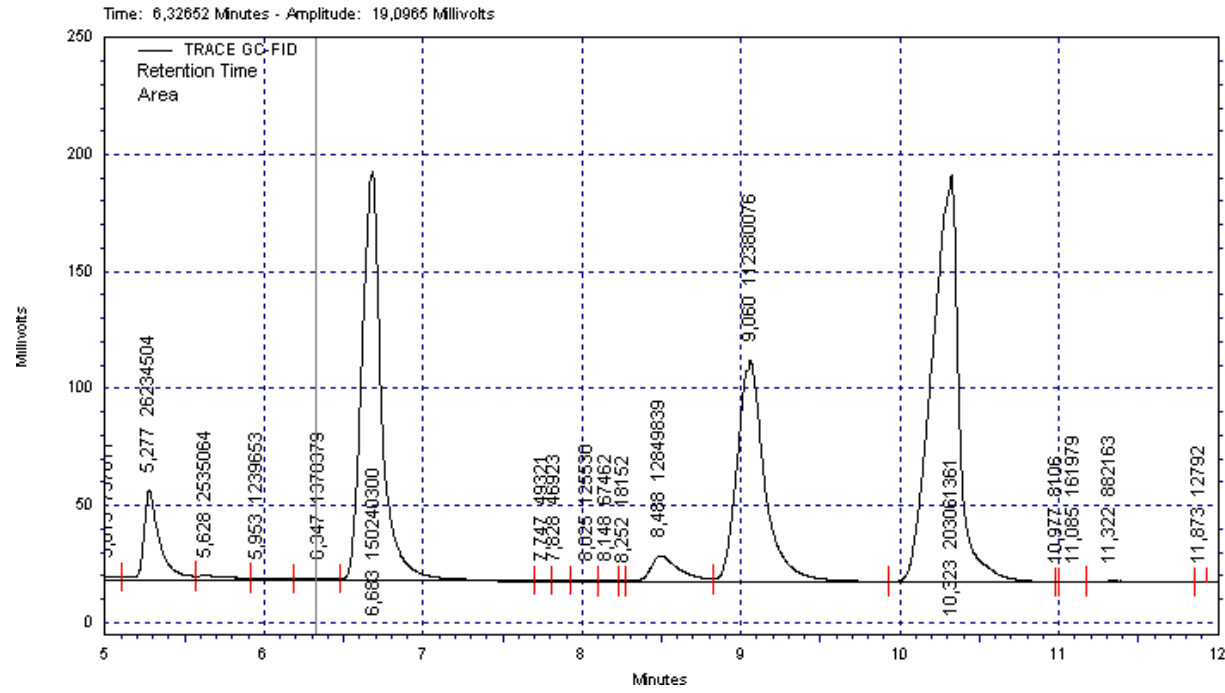
EK-41. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 41,9)



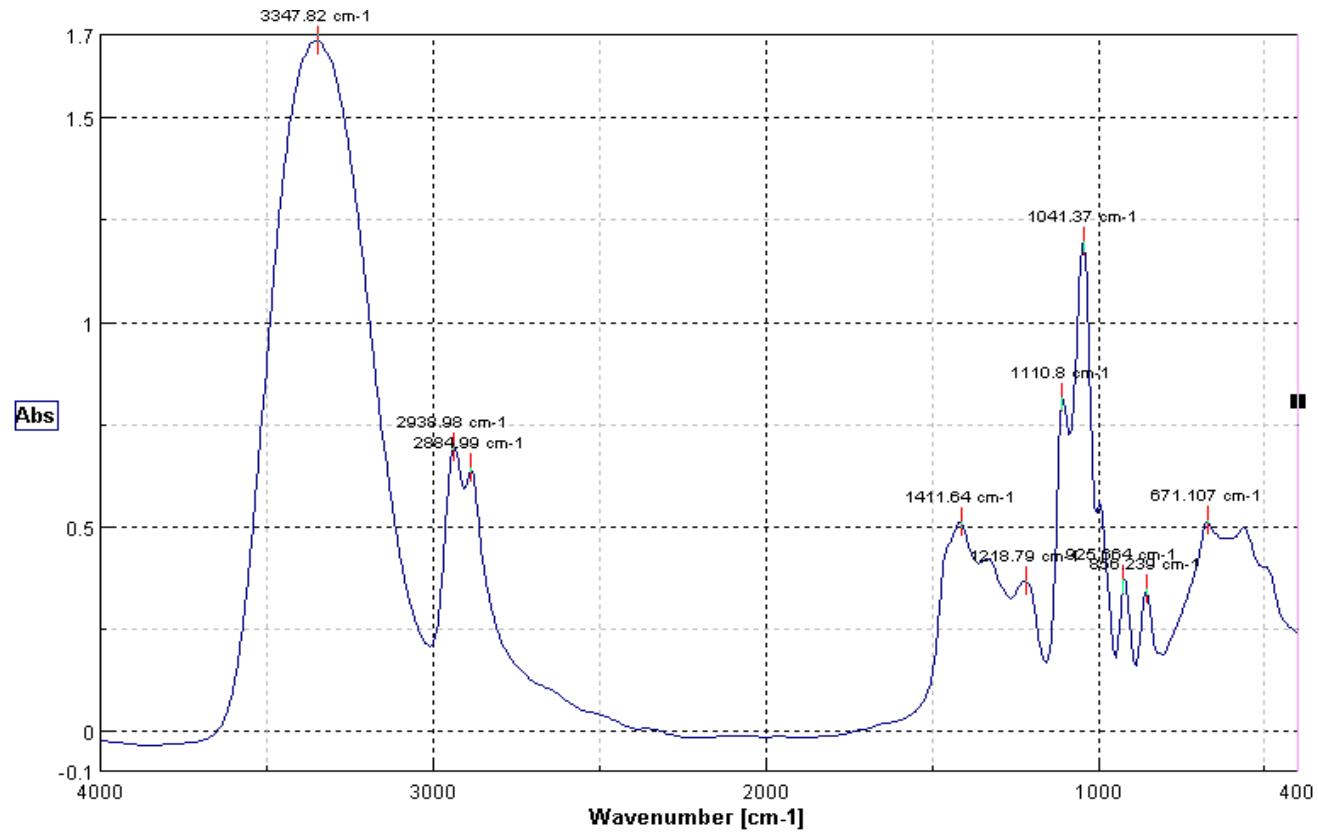
EK-42. Gaz kromatografi çıktısı (Verim % 52,1)



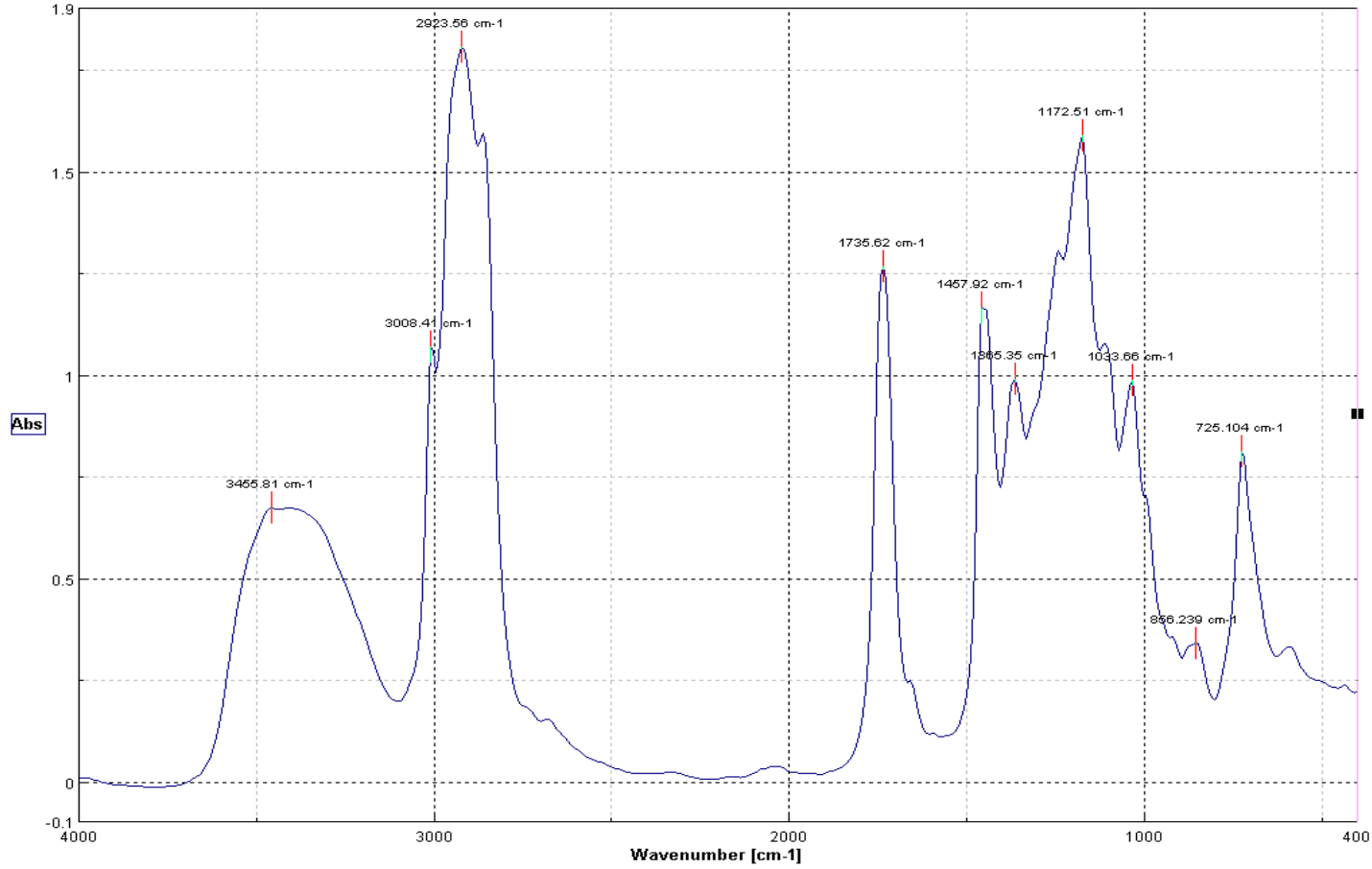
EK-43. Gaz kromatografi çıktısı (Verim %47,1)



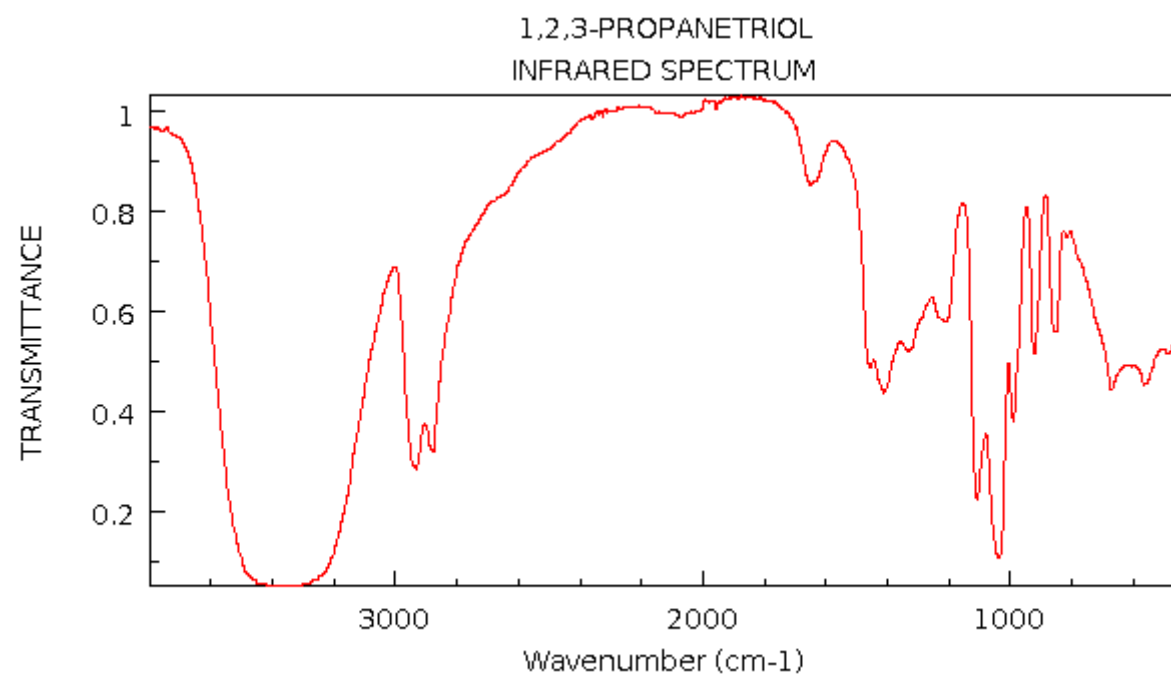
EK-44. Saf gliserin IR sonuçları



EK-45. Biyodizel numunelerinin alt kısmında oluşan madde IR grafiği



EK-46. Gliserolün IR grafiği



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BARTAN Ayfer
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.06.1978 Malatya
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 591 21 69
 Faks :
 e-mail : ayfbartan@hotmail.com

Eğitim

Derece

Lisans

Lise

Eğitim Birimi

İnönü Üniversitesi/ Kimya Müh.

Hacıahmet Akıncı Lisesi

Mezuniyet tarihi

2000

1996

İş Deneyimi

Yıl

2001-2009

Yer

Kamu Sektörü

Görev

Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, kitap okuma ve doğa yürüyüşü