

Alkol ve Katalizör Miktarlarının Farklı Katalizörlerle Üretilen Kanola Biyodizelinin Dönüşüm Oranı ve Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Ceyla ÖZGÜR*¹

¹Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü,
Adana

Geliş tarihi: 02.02.2016

Kabul tarihi: 08.03.2016

Özet

Bu deneysel çalışmada transesterifikasyon yöntemiyle farklı katalizör ve alkol miktarlarında sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörleri kullanılarak kanola biyodizeli üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen biyodizel örneklerinin dönüşüm oranı, viskozite, yoğunluk ve soğuk akış özellikleri ölçülmüş ve karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek verim ve en düşük soğuk akış özellikleri NaOH kullanıldığında üretilen biyodizel de %0,75 katalizör oranı ve 6:1 alkol/yağ mol oranında; KOH kullanıldığında üretilen biyodizel için %1,00 katalizör oranı ve 9:1 alkol/yağ mol oranında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kanola biyodizeli, Katalizör, Viskozite, Soğuk akış özellikleri

The Impacts of Alcohol and Catalyst Amounts on Conversion Rate and Fuel Properties of Canola Biodiesel Produced by Using Different Catalysts

Abstract

In this experimental study, it is aimed to produce canola biodiesel from transesterification method with different amounts of catalyst and alcohol/molar ratio by using sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) as catalyst. The conversion ratio, viscosity, density and cold flow properties of produced biodiesel samples were measured and compared. According to the acquired results, the highest yield and the lowest cold flow properties were obtained with 0,75% catalyst concentration and 6:1 alcohol/oil molar ratio for biodiesel production by using sodium hydroxide, 1,00% catalyst concentration and 9:1 alcohol/oil molar ratio for biodiesel production by using potassium hydroxide.

Keywords: Canola biodiesel, Catalyst, Viscosity, Cold flow properties

* Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceyla ÖZGÜR, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Adana. cgunor@cu.edu.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun her geçen gün artması ve teknolojik alanda yapılan gelişmeler enerji tüketiminde artışa yol açmaktadır bu durumda çevre kirliliğinde büyük bir rol oynamaktadır [1]. Fosil kökenli yakıtların hava kirliliğine sebep olması ve fosil yakıt rezervlerinin azalması araştırmacıları alternatif yakıt arayışına itmektedir [2]. Petrol bağımlılığını azaltmak için biyodizel gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının gelişimi çok önemlidir. Biyodizelin en önemli avantajları yenilenebilirliği, yüksek oranda biyolojik bozunabilirliği, yüksek parlama noktası ve düşük emisyon miktarlarıdır [3]. Biyodizelin pek çok avantajı bulunduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. En önemli dezavantajlarından birisi de viskozitesinin ve soğuk akış özelliklerinin dizel yakıtına oranla daha yüksek olmasıdır [4,5]. Biyodizel kanola, soya, palm, pirinç, mikroalg, vb. pek çok yağdan elde edilebilir [6-9]. Transesterifikasyon yöntemi biyodizel üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Transesterifikasyon yöntemi kullanılarak gliserin esaslı triesterlerin alkil esaslı monoesterlere dönüştürülmesi sağlanmış olur.

Transesterifikasyon reaksiyonunda, ucuz olması ve reaksiyona kolay girmesinden dolayı alkol olarak metanol kullanılır. Bu reaksiyonda katalizör olarak asidik, bazik veya enzim katalizörleri kullanılır, bazik katalizörler diğer katalizörlere oranla daha hızlı reaksiyona girdiği için daha çok tercih edilirler [10]. Metil ester dönüşüm miktarını etkileyen en önemli parametrelerden bir diğeri de alkol–yağ molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu, 1 mol gliserid ile 3 mol alkol reaksiyona girerek 3 mol yağ asidi ile 1 mol gliserol oluşturur [11].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çıldır ve Çanakçı [12] çalışmalarında ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve kolza yağından biyodizel üretmişlerdir. Laboratuvar ortamında transesterifikasyon yöntemi kullanılarak katalizör ve alkol miktarının transesterifikasyon reaksiyonu üzerindeki etkisini araştırılmışlardır. Elde edilen

sonuçlara göre esterlerin dönüşüm oranları, gliserin miktarları, kinematik viskoziteleri, yoğunlukları, akma noktaları, asit numaraları ve parlama noktaları ölçülmüştür. Sonuç olarak; ayçiçek, kolza, mısırözü yağlarından elde edilen metil esterlerin, yüksek akma noktasındaki problemin giderilmesinden sonra dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Azcan ve Danişman [13] pamuk yağından sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit katalizörleri eşliğinde metanol ile transesterifikasyonunu incelemiştir. Gerçekleştirilen parametrik çalışmalara bağlı olarak optimum reaksiyon koşulları (reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, katalizör oranı) belirlenmiştir.

Chuah ve arkadaşları [14] yaptıkları çalışmada atık pişirme yağlarından biyodizel üretiminde optimum reaksiyon parametrelerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında alkol/yağ oranını: 1:4-1:7 aralığında, katalist miktarını ağırlıkça %0,5-1,25 aralığında ve reaksiyon sıcaklığını 50-65°C aralığında değiştirmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde en fazla dönüşüm oranı 1:6 molar oranında %1 katalizör miktarında 60 °C de bulunmuştur.

Tomasevic ve Marinkovic [15] çalışmalarında kızartma yağının metanolizini araştırmışlardır. Yağ/alkol oranı, katalizör miktarının, reaksiyon sıcaklık ve reaksiyon süresinin ürün verimini ve saflığını ne şekilde etkilediğini incelemiştir. Elde ettikleri verilerden % 1 potasyum hidroksitle 25°C’de de, 1:6 yağ/alkol molar oranında, 30 dakika reaksiyon süresinde üretilen biyodizelin, dizel motorunda kullanıma uygun bir biyodizel olduğunu bulmuşlardır.

Bu çalışmanın amacı sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörleriyle üretilen kanola biyodizelinin üretimi esnasında katalizör miktarı ve alkol/yağ molar oranının metil ester dönüşüm oranı üzerine etkilerinin incelenmesi ve elde edilen biyodizellerin dizel yakıtına oranla daha yüksek olan viskozite ve soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesidir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada biyodizel transesterifikasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Biyodizel üretiminde hammadde olarak marketten elde edilen kanola yağı, alkol olarak %99,9 saflıkta metil alkol ve katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

3.2. Metod

Yapılan deneysel çalışmada kullanılan biyodizel kanola yağından transesterifikasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Biyodizel üretimi sırasında katalizör olarak yağın kütleye %0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 ve 1,50 oranlarında NaOH ve KOH kullanılmıştır. Ayrıca, alkol/yağ mol oranı 3:1, 5:1, 6:1 ve 9:1 olarak değiştirilmiştir. Biyodizel üretiminde kullanılan yağ, katalizör ve alkol miktarları hassas terazide ölçülmüştür. Metanol ve katalizör ayrı bir cam kaptaki manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım önceden 65°C 'ye ısıtılmış yağ içersine ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Karışım bir saat sürede 800 devir/dakika hızla karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklık 60°C'de sabit tutulmuştur. Ardından karışım bir süre ile ayırma hunisine koyulmuş bu sayede biyodizelin gliserin fazından ayrılması sağlanmıştır. Son olarakta elde edilen biyodizel ılık su ile yıkanmış, 105°C'de bir saat kurutulduktan sonra filtreleme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen biyodizellerin viskozite, yoğunluk, akma noktası, bulutlanma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktaları ölçülmüştür. Biyodizel üretimi ve elde edilen yakıtların yakıt özellikleri Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyodizellerin analizinde KEM DA130 yoğunluk ölçme cihazı, Tanaka AKV-202 kinematik viskozite ölçüm cihazı, Tanaka MPC-102 akma-bulutlanma noktası tayin cihazı ve Tanaka AFP-102 soğuk filtre tıkanma noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Elde edilen biyodizel dönüşüm

oranı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [16]:

$$\%Dönüşüm Oranı = \frac{\text{Gram cinsinden üretilen metil ester miktarı}}{\text{Gram cinsinden reaksiyonda kullanılan yağ miktarı}} \times 100 \quad (1)$$

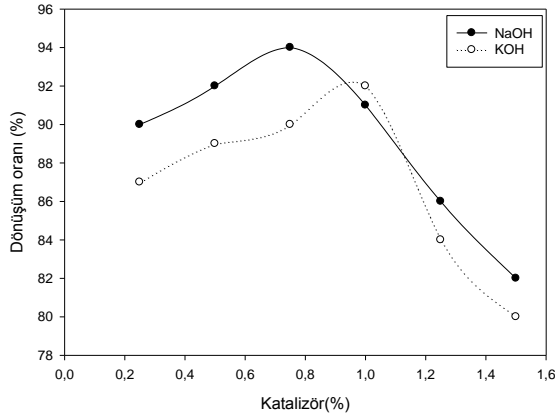
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörleri kullanılarak farklı katalizör ve alkol miktarlarında elde edilen kanola biyodizelinin dönüşüm oranı, viskozite, yoğunluk ve soğuk akış özellikleri ölçülmüştür.

4.1. Katalizör Miktarının Transesterifikasyona Etkisi

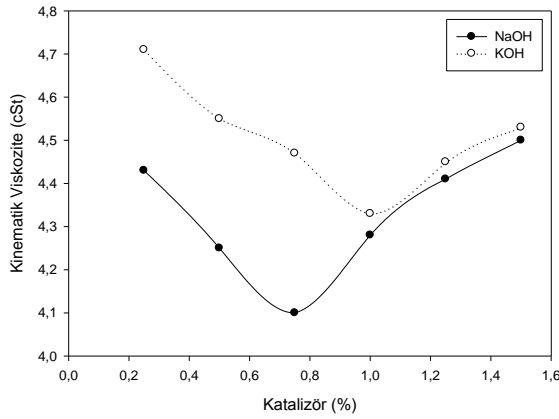
Deneyler esnasında katalizör miktarı yağın kütleye % 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 ve 1,50 oranlarında değiştirilmiş olup, alkol/yağ oranı 6:1, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve reaksiyon süresi 60 dakikada sabit tutulmuştur. Şekil 1'de NaOH ve KOH katalizörleri ile üretilen kanola yağı biyodizelinin % dönüşüm oranlarının katalizör miktarları ile değişimi verilmiştir. Elde edilen verilere göre NaOH katalizörü için maksimum %94, KOH katalizörü için maksimum %92 olduğu belirlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan katalizör miktarı %0,25'den %1,00 oranına arttıkça biyodizel dönüşüm oranlarında artış gözlemlenmiştir. Bu da reaksiyon içerisinde katalizör bulunmasının reaksiyon oranını arttırdığının güçlü bir kanıtıdır. Ne var ki %1 katalizör miktarından sonra dönüşüm oranlarında önemli bir düşüş görülmektedir. Bunun nedeni de %1'den yüksek miktarda katalizör oranında sabunlaşmanın meydana gelmesi ve bu sebeple biyodizel verimin azalması olarak yorumlanmaktadır [14,17]. Şekil 2'de NaOH ve KOH katalizörleri ile üretilen kanola biyodizellerinin % katalizör miktarları göz önünde bulundurularak viskozitelerindeki değişim verilmiştir. Elde edilen verilere göre KOH kullanımında %1,00 katalizör oranında ve NaOH kullanımında ise %0,75 katalizör oranında en

Alkol ve Katalizör Miktarlarının Farklı Katalizörlerle Üretilen Kanola Biyodizelinin Dönüşüm Oranı ve Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisi



Şekil 1. Katalizör miktarının dönüşüm oranı üzerine etkisi

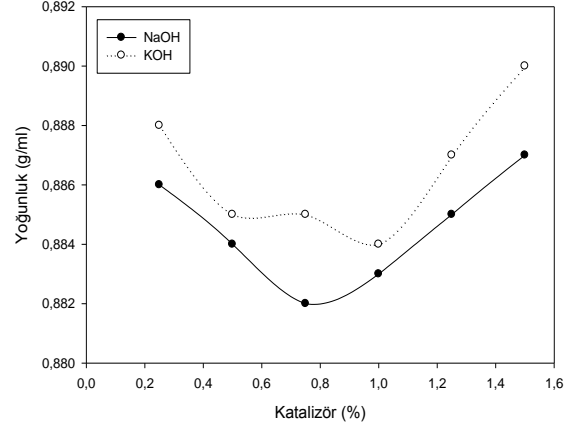
düşük viskozite değerleri ölçülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde biyodizel veriminin artmasının viskoziteyi azalttığı gözlemlenmiştir ve optimum katalizör miktarından sonra sabunlaşmanın meydana gelmesi biyodizel verimini azalttığından dolayı viskozitenin artışına sebep olmaktadır [5,17].



Şekil 2. Katalizör miktarının kinematik viskozite üzerindeki etkisi

Şekil 3'de görüldüğü üzere düşük katalizör miktarlarında yoğunluk düşük iken katalizör miktarı arttıkça yoğunluğun arttığı belirlenmiştir. KOH kullanımında %1,00 katalizör oranında 0,884 g/ml, NaOH kullanımında ise %0,75

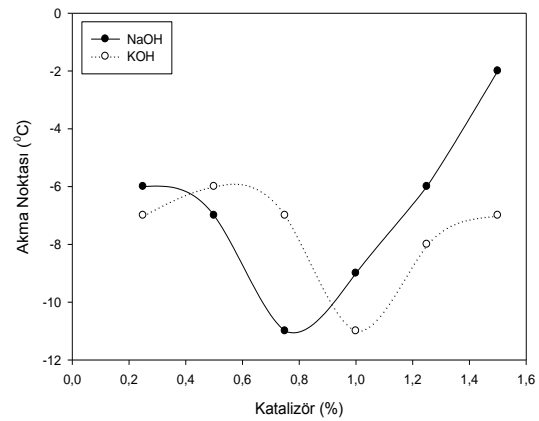
katalizör oranında 0,882 g/ml ile en düşük yoğunluk değerleri elde edilmiştir.



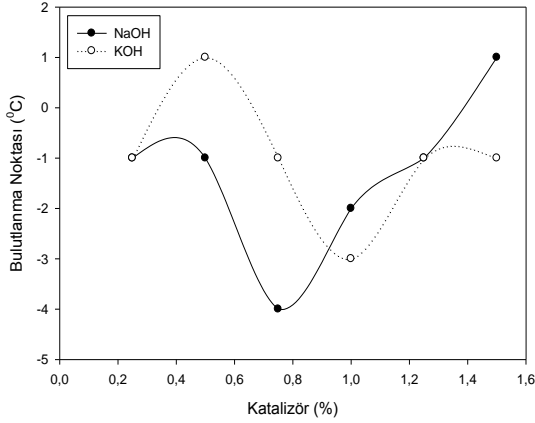
Şekil 3. Katalizör miktarının yoğunluk üzerindeki etkisi

Katalizör miktarının soğuk akış özellikleri üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 4, 5 ve 6 incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça soğuk akış özelliklerinin düştüğü optimum katalizör miktarına geldikten sonra ise soğuk özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir.

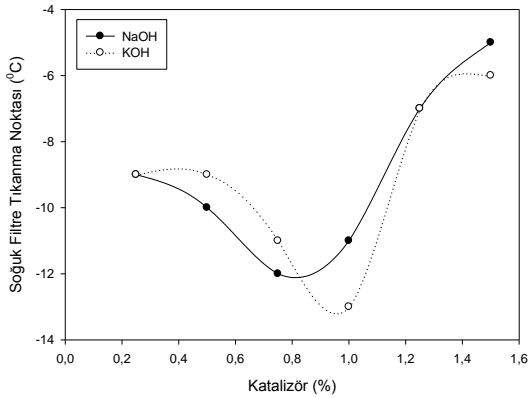
Özellikle katalizör miktarı %1,25 ve 1,50'de soğuk akış özelliklerinde önemli bir ölçüde artış görülmüş olup bunun nedeni yüksek katalizör oranlarında reaksiyonun tamamlanmamasıdır [18].



Şekil 4. Katalizör miktarının akma noktası üzerindeki etkisi



Şekil 5. Katalizör miktarının bulutlanma noktası üzerindeki etkisi

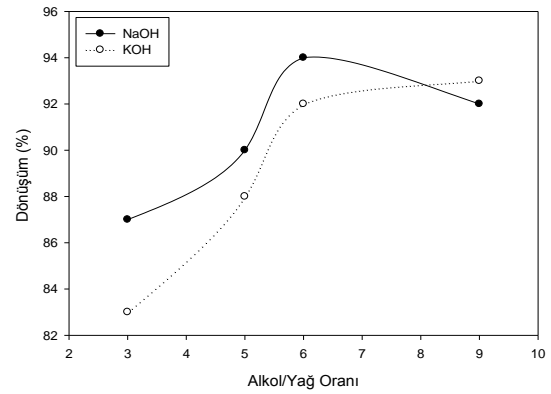


Şekil 6. Katalizör miktarının soğuk filtre tıkanma noktası üzerindeki etkisi

4.2. Alkol/Yağ Oranının Transesterifikasyona Etkisi

Metil ester dönüşümünü etkileyen en önemli etkenlerden bir tanesi de alkol/yağ molar oranıdır [14]. Yapılan çalışmada alkol/yağ oranı 3:1, 5:1, 6:1 ve 9:1 oranlarında değiştirilmiş olup, katalizör miktarı NaOH katalizörü için % 0,75 oranında, KOH katalizörü için %1,00 oranında, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve reaksiyon süresi 60 dakikada sabit tutulmuştur. Şekil 7'de NaOH ve KOH katalizörleri ile üretilen kanola yağı biyodizelinin

% dönüşüm oranlarının alkol/yağ oranı ile değişimi verilmiştir. Şekil 7 incelendiği zaman NaOH katalizörü için maksimum dönüşüm miktarı 6:1 alkol/yağ oranında %94 olarak, KOH katalizörü için maksimum dönüşüm miktarı 9:1 alkol/yağ oranında %93 olarak belirlenmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonunda fazla miktarda alkol kullanıldığında ester faz ile gliserin fazın ayrıştırılması zor olduğundan çözünürlük içerisinde bir miktar gliserin kalır. Çözelti içerisinde gliserin kalması reaksiyonun yönünü de düşer [5,19].

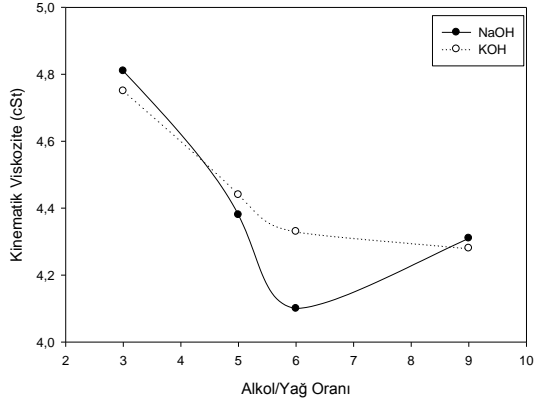


Şekil 7. Alkol/yağ oranının dönüşüm oranı üzerine etkisi

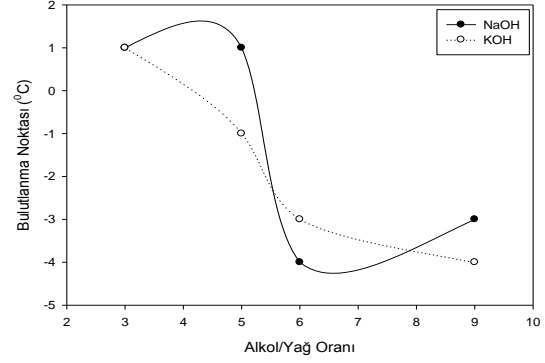
Şekil 8 ve Şekil 9'da alkol/yağ oranının NaOH ve KOH katalizörleri ile üretilen kanola biyodizellerinin viskoziteleri ve yoğunlukları üzerindeki değişimleri verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde optimum alkol/yağ oranına ulaşılan kadar kinematik viskozitenin azaldığı, daha sonra arttığı belirlenmiştir. NaOH katalizörü için 6:1 mol oranında 4,1 cSt, KOH katalizörü için 9:1 oranında 4,28 cSt ile en düşük kinematik viskozite değerlerine ulaşılmıştır.

Alkol/yağ oranının soğuk akış özellikleri üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 12'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon içerisindeki alkol oranı arttıkça soğuk akış özelliklerinde bir yükseliş görülmektedir. En düşük soğuk akış özellikleri 6:1 ve 9:1 alkol/yağ molar oranlarında saptanmıştır.

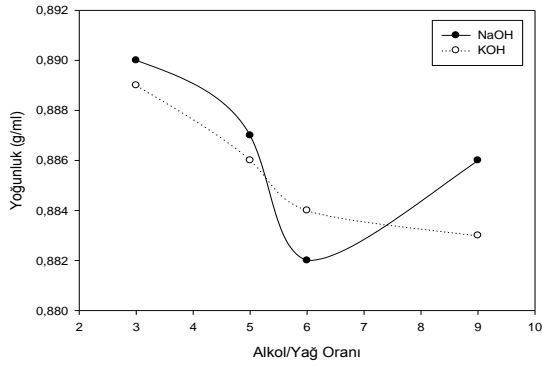
Alkol ve Katalizör Miktarlarının Farklı Katalizörlerle Üretilen Kanola Biyodizelinin Dönüşüm Oranı ve Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisi



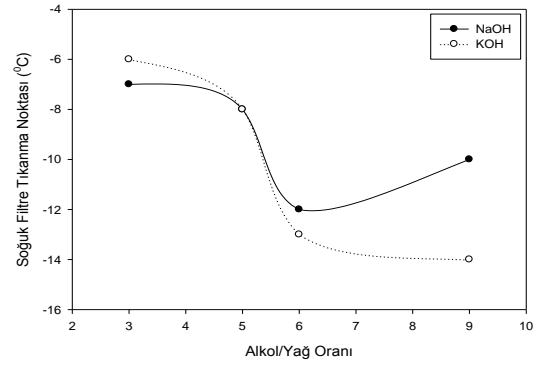
Şekil 8. Alkol/yağ oranının kinematik viskozite üzerindeki etkisi



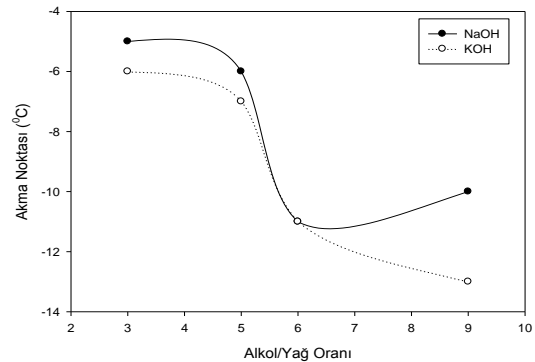
Şekil 11. Alkol/yağ oranının bulutlanma noktası üzerindeki etkisi



Şekil 9. Alkol/yağ oranının yoğunluk üzerindeki etkisi



Şekil 12. Alkol/yağ oranının soğuk filtre tıkanma noktası üzerindeki etkisi



Şekil 10. Alkol/yağ oranının akma noktası üzerindeki etkisi

5. SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmada farklı katalizörlerle üretilen kanola biyodizelinin üretim sürecinde katalizör miktarının ve alkol/yağ molar oranının metil ester dönüşüm oranı ve yakıt özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

En yüksek metil ester dönüşüm oranı NaOH katalizörü kullanılarak üretilen biyodizel için %0,75 katalizör oranı ve 6:1 alkol/yağ mol oranında %94; KOH katalizörü kullanılarak üretilen biyodizel için %1,00 katalizör oranı ve 9:1 alkol/yağ mol oranında %93 olarak ölçülmüştür.

Transesterifikasyon yöntemiyle NaOH katalizörü kullanılarak üretilen biyodizel için en düşük viskozite değeri %0,75 katalizör oranı ve 6:1 alkol/yağ mol oranında; KOH katalizörü kullanılarak üretilen biyodizel için %1,00 katalizör oranı ve 9:1 alkol/yağ mol oranında elde edilmiştir.

En düşük soğuk akış özelliklerini veren katalizör ve alkol miktarlarında NaOH katalizörü ile üretilen biyodizel için akma noktası -11, bulutlanma noktası -4 ve soğuk filtre tıkanma noktası -12 olarak, KOH katalizörü ile üretilen biyodizel için de akma noktası -13, bulutlanma noktası -4 ve soğuk filtre tıkanma noktası -14 olarak ölçülmüştür.

6. KAYNAKLAR

1. Çelik, M., Solmaz, H., Yücesu, H.S., 2015. Pamuk Metil Esterine N-Heptan Katkısının Motor Performansı ve Yanma Karakteristiklerine Etkilerinin İncelenmesi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 30(3):361-369.
2. Aktaş, A., Sekmen, Y., 2008. Biyodizel ile Çalışan bir Dizel Motorda Yakıt Püskürtme Avansının Performans ve Egzoz Emisyonlarına Etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 23(1):199-206.
3. Shah, M., Ali, S., Tariq, M., Khalid, N., Ahmad, F., Khan, M.A., 2014. Catalytic Conversion of Jojoba Oil into Biodiesel by Organotin Catalysts, Spectroscopic and Chromatographic Characterization, Fuel, 118:392-397.
4. Boshui, C., Yuqiu, S., Jianhua, F., Jiu, W., Jiang, W., 2010. Effect of Cold Flow Improvers on Flow Properties of Soybean Biodiesel, Biomass and Bioenergy, 34:1309-1313.
5. Gülüm, M., Bilgin, A., Çakmak, A., 2015. Sodyum Hidroksit (Naoh) ve Potasyum Hidroksit (KOH) Kullanılarak Üretilen Mısır Yağı Biyodizellerinin Optimum Reaksiyon Parametrelerinin Karşılaştırılması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 30(3):503-511.
6. Valente, O.S., Silva, M.J., Pasa, V.M.D., Belchior, C.R.P., Sodre, J.R., 2010. Fuel Consumption and Emissions from a Diesel Power Generator Fuelled with Castor Oil and Soybean biodiesel, Fuel, (89):3637-3642.
7. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A., 2008. Basic Properties of Palm Oil Biodiesel-Diesel Blends, Fuel, 87:2069-2075.
8. Evangelista, J.P.C., Chellappa, T., Coriolano, A.C.F., Fernandes Jr., V.J., Souza, L.D., Araujo, A.S., 2012. Synthesis of Alumina Impregnated with Potassium Iodide Catalyst for Biodiesel Production from Rice Bran Oil, Fuel Processing Technology, 104:90-95.
9. Tüccar, G., Aydın, K., 2013. Evaluation of Methyl Ester of Microalgae Oil as Fuel in a Diesel Engine, Fuel, 112:203-207.
10. Karabaş, H., 2013. Ayçiçek Yağı Biyodizelinin Ester Dönüşüm Oranı Üzerine Etkili Olan Parametrelerin Optimizasyonu, Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 10(1):1-5.
11. Kafadar, A.B., 2010. Yağlardan Biyodizel Eldesine Etki Eden Faktörlerin Araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.
12. Çıldır, O., Çanakçı, M., 2006. Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 21, No 2, 367-372.
13. Azcan, N., Danışman, A., 2006. Pamuk Yağından Transesterifikasyon ile Biyodizel Eldesi. Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 5-8 Eylül.
14. Chuah, L.F., Yusup, S., Aziz, A.R.A., Bokhari, A., Klemeš, J.J., Abdullah, M.H., 2015. Intensification of biodiesel synthesis From Waste Cooking Oil (Palm Olein) in a Hydrodynamic Cavitation Reactor: Effect of Operating Parameters on Methyl Ester Conversion, Chemical Engineering and Processing, 95:235-240.
15. Tomasevic, A.V., Marinkovic, S.S.; 2003. Methanolysis of Used Frying Oils, Fuel Process Technology, 81:16.
16. Altaie, M.A.H., Janius, R.B., Rashid, U., Yap, Y.H.T., Yunus, R., 2015. Cold Flow and Fuel

- Properties of Methyl Oleate and Palm-Oil Methyl Ester Blends, *Fuel*, 160:238–244.
17. Gülüm, M., Bilgin, A., 2014. Çeşitli Üretim Parametrelerinin NaOH Kullanılarak Üretilen Mısır Yağı Biyodizelinin Bazı Yakıt Özelliklere Etkisi, 7. Otomotiv Teknolojileri Kongresi, Bursa, 26-27 Mayıs.
 18. Rasimoglu, N., Temur, H., 2014. Cold Flow Properties of Biodiesel Obtained from Corn Oil, *Energy*, 68:57-60.
 19. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., 2006. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-a Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10:248-268.