

MİKRODALGA ISITMA İLE HİNT YAĞININ

TRANSESTERİFİKASYONU

Nezihe AZCAN, Anıl YAPRAKÇI

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü,
26470, Eskişehir

e-mail: nazcan@anadolu.edu.tr; avaprakci@hotmail.com

Özet

Biyodizel gibi alternatif yakıtlara talep, çevresel kaygılardan ve fosil kaynakların azalmasından dolayı sürekli artmaktadır. Hintyağı bitkisinin tohumları yüksek yağ içeriğinden dolayı (%47–49), biyodizel üretimi için önemli bitkisel yağ kaynaklarından biridir. Ayrıca, hint yağının alkol içerisinde iyi çözünbilme özelliği, transesterifikasyon reaksiyonunu daha verimli hale getirir. Bu çalışmada, hintyağından mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretiminin parametrik olarak incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Katalizör oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi çeşitli reaksiyon parametrelerinin ürün verimine ve kalitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen biyodizelin metil ester içeriği (safılık değeri) gaz kromatografi analizi ile tespit edilmiştir. Biyodizel verim ve safılık değerleri optimum olarak sırasıyla %95,05 ve %97,57 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hintyağı, mikrodalga, katalitik transesterifikasyon, biyodizel, metil ester

Abstract

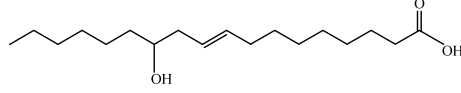
Demands for alternative fuels such as biodiesel are increasing because of decreasing of fossil fuel sources and its environmental concerns. One of the most important vegetable oil source is castor oil seed, because of high oil content of the seeds such as %47-49. The yield of transesterification reaction is too high because Castor oil can be dissolved in alcohol easily. In this study, parametric experiments were done using microwave heating system in order to obtain biodiesel by transesterification reaction of castor oil using KOH as a catalyst. Effect of catalyst ratio, reaction temperature and time on transesterification of castor oil were investigated. Methyl esters content of obtained biodiesel were determined by gas chromatography (GC) analysis. Yield of biodiesel and its methyl esters content were found as 95.05% and 97.57%, respectively.

Key Words: *Castor Oil, microwave, catalytic transesterification, biodiesel, methyl ester*

1. GİRİŞ

Hint yağı bitkisi, anavatamı Hindistan olan ve %45–50 arasında değişen yüksek yağ verimine sahip yenemeyen yağlı tohum bitkisidir. Tropikal iklimlerde yetişen hint yağı bitkisi, botanikte *Ricinus communis* olarak adlandırılır [1;2].

Yağ içeriği %39,6–59,5 arasında değişen hint yağının %90'ını hidroksi yağ asidi olan risinoleik asit oluşturmaktadır (Şekil 1).

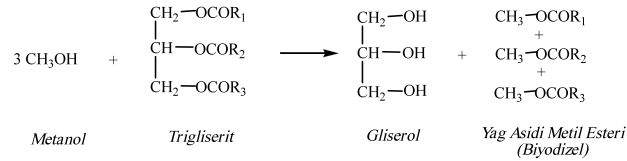


Şekil 1 Risinoleik asidin kimyasal yapısı

Brezilya hint yağının üretiminde dünyada önde gelen ülkeler arasındadır. Ülkemizde endüstriyel olarak pamuk, ayçiçeği, zeytin, mısır, fındık, soya ve kolza bitkilerinden yağ üretimi gerçekleştirilirken, hint yağı üretimi bulunmamaktadır. Ancak ülkemizin iklim koşullarının elverişli olması ve son 5 yılda yağ ithalat değerlerindeki hızlı artış nedeniyle, hint yağı bitkisinin adaptasyon çalışmalarına başlanmıştır [3].

Hint yağı ve türevleri, yağlama, kaplama, naylon ve birçok endüstrinin organik ara maddesi gibi petrol endüstrisinden elde edilen ürünlere alternatif ürünler oluşturabilecek başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir [4]. Bunun yanında yağın transesterifikasyonu ile biyodizel üretimi gerçekleştirilmektedir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, bir alkole (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik ve enzim) varlığında yağ asidi metil esterleri ve gliserine dönüşmektedir [5].



Şekil 2. Transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında ester verimini etkileyen değişkenler, yağın kalitesi, alkolün yağa göre molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, reaksiyon süresi, katalizör çeşidi ve miktarıdır. Reaksiyon sonucunda gerçekleşen dönüşümün miktarı, oluşan üst fazın gaz kromatografisinde veya ince tabaka kromatografisinde analiz edilmesiyle bulunabilmektedir. Hint yağından biyodizel elde etmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Conceção ve ark. (2007) %90,2 risinoleik asit içeren hint yağının kütlece %20 metanol ve %1 KOH kullanılarak oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak 30 dakikada gerçekleştirilen

transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda %98,0 verim ve %97,7 metil ester içeriğine sahip biyodizel elde etmişlerdir [6].

Oliveria ve ark. (2005) sıcaklık (30-70°C), reaksiyon süresi (1-3 sa), katalizör oranı (%0,5-1,5 a/a) ve etanolün farklı molar oranlarının (1:3-1:9) değişiminin biyodizel verimine etkisini araştırarak optimum koşulları belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalarda hint yağı ve mumsu kısımları giderilmiş soya yağı kullanılmıştır. Hint yağı için 70°C, %0,5 KOH, 3 sa, 1:3 yağ/etanol molar oranı kullanılarak %95,4 verim ve % 96,2 dönüşüm elde edilmiştir [7].

Bu çalışmanın amacı, hint yağından mikrodalga ısıtma kullanılarak biyodizel eldesinin incelenmesi, saflaştırılan ürünlerin gaz kromatografisi (GC) ile tanımlanması hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

Deneysel çalışmalarda kullanılan metanol (%99,8 saflıkta), HCl (%37 a/a), KOH, silika jel Merck'den, hint yağı ise ticari bir firmadan sağlanmıştır. Hint yağı % 87,23 risinoleik, %5,54 linoleik, % 3,75 oleik, % 1,55 stearik, % 1,39 palmitik ve % 0,55 linolenik asit içermektedir.

2.2. YÖNTEM

Hint yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesi mikrodalga ısıtma sistemi (Milestone Start S) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hint yağından biyodizel eldesi için gerçekleştirilen çalışmalarda 6:1 metanol/yağ molar oranı sabit tutularak; katalizör (KOH) oranı (%0,5, %1,0, %1,5), sıcaklık (40°C, 50°C, 60°C, 70°C) ve reaksiyon sürelerinin (3, 5, 7, 9 dakika) transesterifikasyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda, öncelikle katalizör alkol içerisinde çözülmüş ve daha sonra yağın üzerine ilave edilip, mikrodalga ünitesinde geri soğutucu altında belirlenen sıcaklık ve sürede reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda buz banyosu içerisine alınan karışım soğuduktan sonra 2000 rpm hızında 10 dakika santrifüjlenerek metil ester ve gliserol fazlarının ayrılması sağlanmıştır. Gliserol fazını ayırmak için üst faz seyreltik HCl çözeltisi ile muamele edilmiş üst faz alınarak döner buharlaştırıcı ile alkol ve suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak silika jel ile karıştırılıp süzülerek ortamda kalan katalizör uzaklaştırılmıştır.

2.2.1. GAZ KROMATOĞRAFİ ANALİZİ

Biyodizelin ester içeriği; 1 µL enjeksiyon hacmiyle DB-5HT (15 mL x 0,32 mm ID x 0,10 µm film kalınlığı) kapiler kolon kullanılarak 250°C'de, 60:1 split oranında gaz kromatografi cihazı (Agilent 6890N) ile analizi gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklık programı ise 50°C başlangıç sıcaklığından sonra 15°C/dk ile 180°C'ye, 7°C/dk ile 230°C'ye, 10°C/dk ile 370°C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta ise 20 dk beklenmiştir. FID dedektör sıcaklığı ise 380°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır.

Biyodizel, GC analizi için öncelikle sililleme işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem için 50 µg numune, 90 µL piridin ve 50 µL N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra üzerine 4 mL heptan ilave edilip karışım analize hazır hale getirilmiştir [8]. Metil esterleri formundaki biyodizelin ester, mono, di ve trigliserit içeriği GC analizi ile belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen biyodizel numunelerinin; bağıl yoğunluk, viskozite, ester içeriği ve kalorifik değeri belirlenerek, kalitesi saptanmıştır. Biyodizelin viskozitesi Brookfield DVII+Pro viskozimetresi kullanılarak 40°C sıcaklıkta belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR

Hint yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonunda 50°C sıcaklık ve 5 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verim ve saflığı üzerindeki etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 50°C sıcaklık ve 5 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verim ve saflık değerlerine etkisi

Katalizör Oranı (%)	Biyodizel Verimi (%)	Ester İçeriği (%)
0,5	96,95	93,22
1,0	95,05	97,57
1,5	94,85	98,08

Katalizör oranının ürün verimine etkisi incelendiğinde %1,0 KOH kullanılarak en uygun verim ve saflık ($\geq 96,5$) değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Hint yağının mikrodalga ünitesinde transesterifikasyonunda %1,0 katalizör oranı en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Bu katalizör oranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 2. %1 katalizör oranı, 5 dk reaksiyon koşullarında sıcaklığın biyodizel verim ve saflık değerlerine etkisi

Sıcaklık, (°C)	Biyodizel Verimi, (%)	Ester İçeriği, (%)
40	91,76	96,17
50	95,05	97,57
60	95,43	97,17
70	94,82	96,99

Farklı sıcaklıklarda %1,0 KOH kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucu en uygun çalışma sıcaklığının 50°C olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada %95,05 biyodizel verimine ulaşırken ester içeriğinin %97,57 olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2).

50°C sıcaklık, %1,0 KOH katalizör kullanılarak farklı sürelerde yapılan çalışmaların sonucu Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 50°C, % 1 KOH reaksiyon koşullarında sürenin biyodizel verim ve saflık değerlerine etkisi

Süre, (dk)	Biyodizel Verimi, (%)	Ester İçeriği, (%)
3	94,17	97,14
5	95,05	97,57
7	95,09	97,43
9	94,96	96,10

Belirlenen reaksiyon koşullarında 5 dakika reaksiyon süresinin en uygun değer olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3).

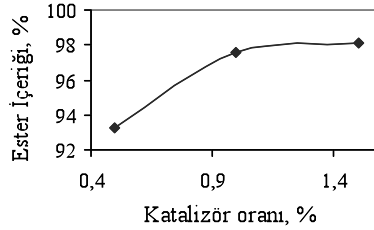
%1 KOH, 50°C, 5 dk reaksiyon koşullarında ester içeriği %97,57 olan biyodizel ve %0,5 KOH, 50°C, 5 dk reaksiyon koşullarında dönüşümü %93,22 olan biyodizel örneklerinin bazı yakıt özellikleri belirlenmiş olup yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Elde edilen biyodizelin bazı yakıt özellikleri

Özellikler	Metil Ester İçeriği %97,57	Metil Ester İçeriği %93,22	Kaynaklar		
			[9]	[6]	[10]
Bağıl Yoğunluk, 25°C	0,9638	0,917	0,9268	0,9245	0,960
Viskozite, 40°C (mm ² /s)	13,33	14,62	15,98	13,75	-
Parlama Noktası (°C)	-	-	190,7	120	260
Ester İçeriği (%)	97,57	92,58		97,7	
Kalorifik değer (J/g)	35593	35170	37900,8	-	39500

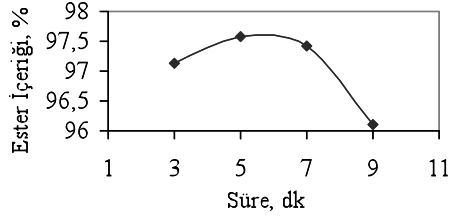
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Şekilde 3’de görüldüğü gibi katalizör oranı %0,5 ile % 1,0 arasında değiştiğinde ester içeriği hızla artmakta, daha da arttırıldığında ester içeriğinde kayda değer bir artışın olmadığı görülmektedir.



Şekil 3. 50°C sıcaklık ve 5 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının ester içeriğine etkisi

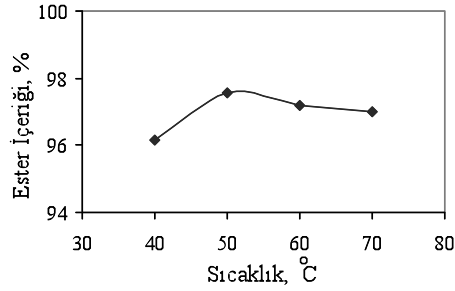
Reaksiyon süresinin biyodizel verim ve ester içeriğine etkisi (%1 KOH, 50°C) Şekil 4’te verilmektedir.



Şekil 4. 50°C, % 1 KOH reaksiyon koşullarında reaksiyon süresinin ester içeriğine etkisi

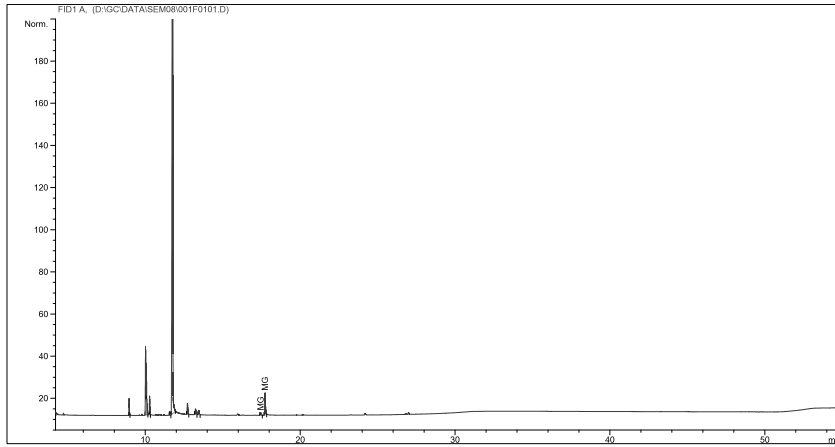
Şekilde görüldüğü gibi reaksiyon ilk beş dakikada ester içeriği artış gösterip daha sonra azalma olmaktadır.

Sıcaklık artışına bağlı olarak biyodizelin ester içeriğinde artışın olduğu daha sonra hafif bir azalma olup bu değer in sabit kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Ester içeriğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Belirlenen uygun koşullarda (%1 KOH, 50°C, 5 dk) %95,05 verim ve %97,57 ester içeriğine sahip biyodizelin GC analizi sonucunda elde edilen kromatogram Şekil 6 da görülmektedir.



Şekil 6. %1 KOH, 50°C, 5 dk reaksiyon koşullarında elde edilen biyodizel kromatogramı

Elde edilen biyodizel verimi, ester içeriği ve yakıt özellikleri açısından yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür (Çizelge 4).

4. KAYNAKLAR

1. Kirk-Othmer, (1979). "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons Inc., New York, A.B.D., Vol. 5, pp. 1-15
2. Ogunniyi, D.S., (2006). "Castor Oil: A vital industrial raw material", Bioresource Technology 97, pp. 1086-1091
3. T.U.İ.K., "Türkiye İstatistik Kurumu", (2007), Hint yağının son 10 yıllık ithalat ve ihracat değerleri
4. Schneider, R. C. S., Baldissarelli, V. Z., Trombetta, F., Martinelli, M. and Caramao E. B., (2004). "Optimization of gas chromatographic-mass spectrometric analysis for fatty acids in hydrogenated castor oil obtained by catalytic transfer hydrogenation", Analytica Chimica Acta, Vol. 505, pp. 223-226
5. Kothe, G., Krahl, J. Gerpen, J.V. (2005), "The Biodiesel Handbook", U.S. Department of Agriculture, Department of Biological and Agricultural Engineering and University of Applied Sciences, A.B.D., pp. 27
6. Conceição, M.M., Candeia, R.A., Silva, F.C., Bezerra, A.F. et al., (2007). "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel", Renewable and sustainable energy reviews, Vol. 11, pp. 964-975

7. Oliveria, D., Luccio, M., Faccio, C. et al., "Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol.121-124, pp. 553–560
8. Shareef, A., Angove, M. J., Wells, J. D., (2006). "Optimization of Silylation using N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide, N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and N-(tert-butyl dimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide for the determination of the estrogens estrone and 17 α -ethinylestradiol by gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography A, Vol. 1108, pp. 121-128
9. Barajas, C., (2005). "Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather", Proceedings of International Conference on Renewable Energies and Power Quality (Zaragoza), pp. 41 – 42
10. Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S., (2008). "Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock", Vol. 33, pp. 1646-1653

